



ТИББИЁТ ОЛИЙ БИЛИМГОХЛАРИ  
ТАЛАБАЛАРИ УЧУН

ЎҚУВ АДАБИЁТИ

А. Ғ. МАХСУМОВ,  
И. М. ПРИМУҲАМЕДОВ

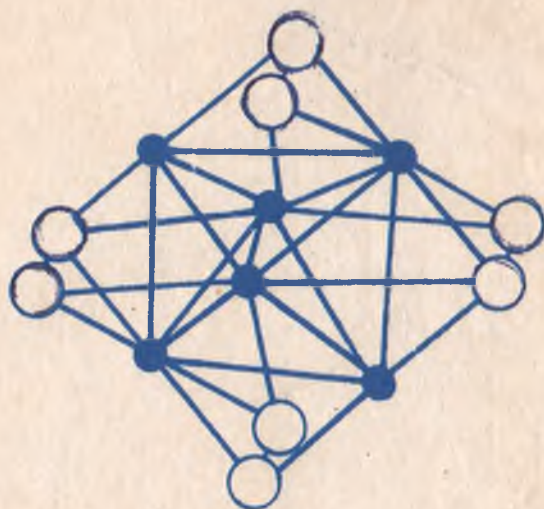
---

---

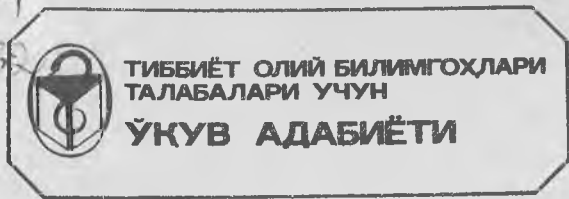
# БИООРГАНИК КИМЁ

---

---



28.03.29.73  
57.04  
11.32



**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

Ўзбекистон Республикаси  
Тиббиёт олий билимгоҳлари  
1993

266728

масб-  
нинг  
аник  
хори  
ивоб  
  
ник  
кда  
лар  
тик  
имё  
ник  
ни-  
бу  
ни  
ро-  
н-  
ор  
а-  
  
н  
р-  
г  
с  
н  
г  
-  
а  
д

УДК 17.5  
28.072

Рецензент кимё фанлари доктори, профессор Қ. А. АСКАРОВ

**Махсумов А. Ғ., Примухамедов И. М.**  
М 32 Биоорганик кимё: Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги тиббиёт билим  
гоҳларининг талабалари учун дарслик. — Т.: Иби Сино номидаги нашриёт,  
1992. — 432 б. — (Тиббиёт олий билимгоҳлари талабалари учун. Ўқув адабиёти).

Мазкур дарсликда органик бирикмалар тузилишининг назарий асослари ва реакцияларга қодир-  
лиги изчиллик билан баён қилинган. Биоорганик кимё булажак шифокорларни ҳаётини жарасларининг  
молекуляр асослари билан ташиштириш билан бир қаторда талабаларга доривор воситалар вазифа-  
сини бажарадиган тайайгина органик бирикмаларнинг таснифи, тузилиши ва хоссаларини ўргатади.  
Дарслик тиббиёт олий билимгоҳларининг кўп сонли талабаларига мувожазланган.

Г. Автордош.  
Махсумов А. Ғ., Примухамедов И. М.. Биоорганическая химия.

ББК 28.072я73

1705000000—009  
М ————— 87—92  
М354(04) — 92  
ISBN 5—638—00571—4

©А. Ғ. Махсумов, И. М. Примухамедов,  
1993

## СУЗ БОШИ

Тиббиёт фанининг янада ривожланиши, шифокорларнинг касб-корлик мутахассислигига бўлган ҳозирги замон талабларининг ошиши 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 қобилиятлари изчил рақ 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 ҳаётий жараёнларнинг молекуляр асоси билан таништириши, уларга кимёвий тафаккур қилиш қобилиятини 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 тушунчаларни анчагина чуқурроқ тушунтириш, органик бирикмаларнинг хоссалари уларнинг электрон ва фазовий тузилишига боғлиқлиги ҳақидаги гоҳи қуре 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 механизмига катта эътибор қилинган, атомлар ёки атомлар гуруҳи ўзаро таъсирининг электрон механизмлари ҳақида тушунчалар келтирилган, органик кимёнинг қонуниятлари, асосан биологик аҳамиятга эга бўлган моддалар ва тиббий дорилар мисолида баён қилинган.

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



(ИК-, УБ-, ПМР-, ЭПР- ва масс-спектрометрия) лар ҳақида қисқача маълумотлар берилган.

Қўлёзmani кўриб чиқиб берган фойдали маслаҳатлари учун муаллифлар ЎзССР да хизмат кўрсатган фан арбоби, биология фанлари доктори профессор К. Ҳ. Ҳожиёв, 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 дориншunosлик 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 ўртокларга ўз миннатдорчиликларини билдирадлар.

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

*Муаллифлар*

## КИРИШ

Биоорганик кимё — ҳаётий 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 ҳаётий жараёнларда маълум вазифани ўтайдиган юқори молекуляр бирикмалардир. Биополимерларга пептидлар ва оксиллар, полисахаридлар, нуклеин кислоталар киради. Кўпинча липидларни ҳам биополимерларга киритилади. Бунинг сабаби шуки, липидларнинг ҳам 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 ҳаётий 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. Бирок, 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 аноганик

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. Ўсимликлардан олинadиган моддалар
2. Хайвонлардан олинadиган моддалар
3. Минерал моддалар

Кейинчалик ўсимлик ва хайвонлардан олинadиган моддаларни бирлаштириб органик моддалар деб аташ расм бўлди (Берцеллус, 1806).

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

Бу даврда кимёда виталистик (латинча *vita* сўзи «хаёт», *lis* эса «куч» демакдир) назария ҳукм сурар эди. Бу назарияга биноан органик бирикмалар ўсимлик ва хайвон организмда қандайдир «хаётлий куч» таъсирида вужудга келади, шундай экан органик моддаларни сунъий усуллар билан олиш мумкин эмас деб таъриф қилинар эди. Бу идеалистик таълимот органик кимё фанининг ривожланишига тўсқинлик қилди. Аммо кўп ўтмай бу нотўғри назарияга зарба берилди. 1824 йили Берцеллуснинг шогирди, немис шифокори ва кимёгари Вёлер лаборатория шароитида дициан ( $C \equiv N$ )<sub>2</sub> газидан ўсимлик 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 Берцеллуснинг виталистик назариясига қакшатқич зарба бўлиб тушди.

Кейинрок янада мураккаброқ органик бирикмалар синтез қилиб олинди. Масалан, 1845 йили немис кимёгари Кольбе сирка кислотани, 1854 йили француз кимёгари Бертело ёғни, 1861 йили рус олими А. М. Бутлеров оддий чумоли альдегидидан накарсимон моддани ҳосил қилди. Бу синтезлар «хаётлий куч» ҳақидаги реакцион идеалистик таълимотга ҳал қилувчи зарба берди ва шу билан органик кимё фанининг ривожланишига катта йўл очилди.

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

Аммо эришилган бу ютуқларни, далилларни умумлаштириб тушунигириб берадиган ва кейинги тадқиқотлар учун назарий асос бўлиб хизмат қиладиган гоё ҳали йўқ эди. Органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси деб аталувчи бундай назарияни Қозон дорилфунунининг 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 сифатли янги маълумотлар олишга имкон берди.

Хозирги органик кимёда қатор мустақил йўналишлар, масалан элемент-органик, юкори молекуляр, гетероҳалкали, табиий бирикмалар кимёси шаклланди. Улар ичда табиий бирикмалар кимёси алоҳида ўрни тутади, чунки биоорганик кимё табиий бирикмалар кимёси асосида вужудга келди ва биологик фаол моддалар синтези билан бойиди.

Таркибда пропаргил қисмини сақловчи органик моддалар биологик фаол моддалар бўлиб, улар бактерицид, гербицид, рентгеноконтраст, замбуруғларга қарши, шамоллашга қарши, камқонликка қарши, аритмикликка қарши, склеролитикликка қарши ҳамда гипотензивлик хоссаларини 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. Бинобарин уларни бирлаштирадиган, умумлаштирадиган ва кимёнинг келажак ривожланишига йўл очиб берадиган назария керак эди. Бу назарияни, юкорида айтиб ўтганимиздек, рус олими 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 бирикиш 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 миқдори ва кимёвий тузилишига боғлиқ». Ушбу назариядан келиб чиқадики худосалар қуйидагилардан иборат:

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

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

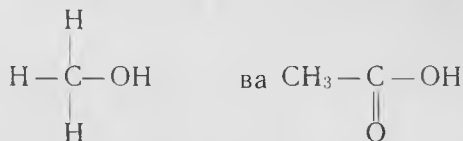
Углерод атомларининг занжирлари очик ёки ҳалқали ҳолда бўлиши, бир-бири билан бирикаётганда эса биттадан, иккитадан ва учтадан мойиллик бирлиги сарфланиши мумкин.

2. Моддаларнинг кимёвий хоссалари молекуланинг таркибига ва кимёвий тузилишига боғлиқ. Кимёвий тузилишнинг бу қондаси изомерия ҳодисасини 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 акс эттирадиган формула билан ифодалаш мумкин.

5. Молекула таркибига кирган функционал гуруҳининг 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 қурулланган 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 ҳисса қўшдилар.

Органик бирикмаларнинг хоссаси уларнинг электрон ва фазовий тузилишига ҳам боғлиқ эканлиги энди бизга маълум. Шунга кўра 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.

Табий 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

қолиш 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 умумилмий 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 мазмуни 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. Кўпинча бу атама модда алмашинуви ва энергия маъносига ҳам қўлланади. Метаболизм жараёнида ўсимлик ва ҳайвонлар ҳужайралари, туқималари ҳамда органларида ҳосил бўладиган моддалар метаболитлар дейилади. Метаболитлар организмга хос 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 киради. 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. Кўпинча уларни биокатализаторлар деб ҳам аталади.

# І ҚИСМ

## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШ АСОСЛАРИ

### І 606

#### ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ ВА НОМЛАР МАЖМУИ. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ

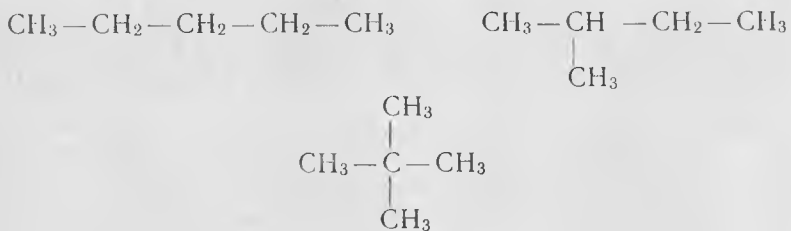
Органик бирикмаларнинг ҳаддан ташқари кўлиги ва хилма-хиллиги улар учун аниқ илмий тасниф бўлишини талаб қилади. Ҳозирги вақтда органик бирикмаларнинг сони ўн млн дан ортиқни ташкил этади.

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

#### ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ УГЛЕРОД ҚОВУРҒАСИ БЎЙИЧА ТАСНИФИ

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

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

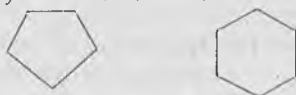


Бу гуруҳга ёғлар ҳам кирганлиги учун илгари уларга ёғ қатори бирикмалари деган ном берилган эди ва бу ном ҳозирда ҳам ишлатилади.

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

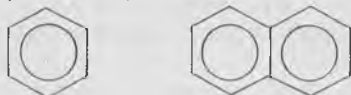


а) Тўйинган ҳалқали бирикмалар

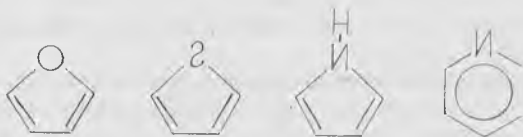


б) ароматик бирикмалар

б) Ароматик бирикмалар



3. Гетероҳалқали бирикмалар. Бу синфга молекуласида угле-роддан бошқа элемент атомлари (гетероатом) ҳам бўладиган ҳалқасимон бирикмалар киради. Одатда гетероатом ролини азот, олтингурут 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 — «ОН» функционал гуруҳ бўлса модда спирт, карбоксил — «СООН» функционал гуруҳ бўлса модда кислота, амин — «NH<sub>2</sub>» функционал гуруҳ бўлса модда асос хусусиятига эга бўлади ва хоказо. 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 алмашилиши натижаси-да янги синф бирикмалари олинади. Шунга кўра органик бирикмалар қуйидаги синфларга бўлинади:

1. Углеводородлар

2. Галогенли ҳосилалар — углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг галогенга алмашилишидан 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, нитробиркмалар, аминокислоталар, азобирикмалар ва диазобирикмалар киради.

Кейинги бобларда ҳар қайси синфга оид бирикмаларни алоҳида-алоҳида кўриб 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 имкониятини 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, қамиш шақари ва бошқалар шулар жумласидандир. Баъзи ҳолларда моддалар мутлақо тасодифий ном билан аталар эди. Моддаларнинг бу номлари тарихий ёки тасодифий номлар деб аталиб, уларнинг кўпчилиги 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 кўп 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 ифодаладиган рационал (латинча сўз ratio — ақл, идрок) номлар мажмуи яратилди. Рационал номлар мажмуи

(РН) бўйича ҳар қандай органик бирикма шу бирикмани ўз ичига оладиган гомологик қатор биринчи намояндасининг ҳосиласи деб қаралади. Масалан, этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ — $\text{C}_3\text{H}_8$  алканларнинг гомологик қаторига киради ва шу қаторнинг биринчи намояндаси 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 фақининг, шу жумладан органик кимёнинг, тез суръатлар билан ривожланиши мураккаб тузилган органик бирикмалар сонининг йил сайин ошиб боришига олиб келди. Нативада 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 намояндаларининг 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 қоидалари 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 нуқсонлар, камчиликлар бўлганлиги сабабли бу номлар мажмуи кенг тарқалмади ва кўпчилик томондан эътироф этилмади.

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

Ушбу дарсликда биз органик бирикмаларни аташда, асосан, ИЮПАК қоидалари қабул қилган раціонал, 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 ҳосил бўлади. Масалан, алканларнинг дастлабки иккита гомологлари — метан ва этандан биттадан водород атоми чиқариб юборилса, бир валентли радикаллар — метил  $\text{CH}_3$  — ва этил  $\text{C}_2\text{H}_5$  — ҳосил бўлади. Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  дан битта водород атоми чиқариб юборилса, фенил радикали  $\text{C}_6\text{H}_5$  —, 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 ҳосил бўлади ва ҳоказо.

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

$\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_3$  дан ацетонил  $\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_2$  — радикали, бензой

кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$  дан бензоил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C(=O)—}$  радикали ҳосил

қилинади.

**Бошланғич тузилиш** — помланаётган бирикманинг асосида ётадиган қимёвий тузилишдир. Масалан, очик халқали бирикмаларда асосий углерод занжири, карбоҳалқали ва гетероҳалқали бирикмаларда эса халқа бошланғич тузилиш деб қаралади. Умуман олганда бошланғич тузилиш — бирикманинг энг қўн 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 қоидаларида ўринбосарли ва радикал-функционал номлар мажмуи кенг ифодаб 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 (қўш ва уч боғлар) ифодаладиган 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 қолдиги бўлмаган баъзи бир характеристик гуруҳлар

Гуруҳлар	Олд қўшимча
— Br, — I, — F, — Cl	Бром, йод, фтор, хлор
— OR	Алкокси
— SR	Алкилтио
— NO <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> H	сульфо—	сульфон кислота (сульфо-кислота)
—(C)≡N	—	—нитрил
—(C) $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	оксо—	—аль
>(C)=O	оксо—	—он
—OH	окси—	—ол
—SH	меркапто—	—тиол
—NH <sub>2</sub>	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 халқали тузилишни) аниқлаш.

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

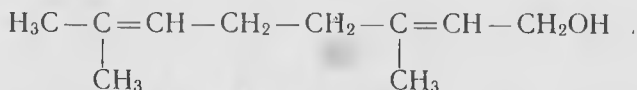
4. Бошланғич тузилиш ва катта характеристик гуруҳ номларини аниқлаш. Бошланғич тузилишнинг тўйинганлик даражаси қуйидаги сўз ясовчи қўшимчалар билан ифодаланади: **ан** — углерод занжири-

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

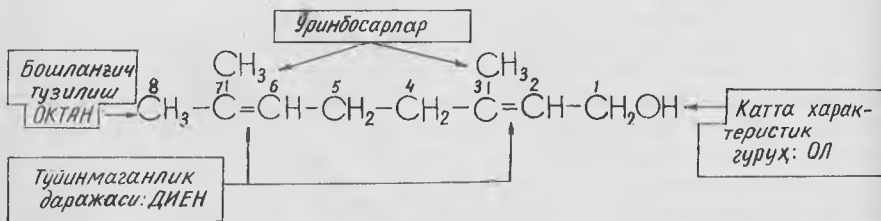
### 5. Ўринбосарларни номлаш.

Бирикмаларни номлашда ҳар бир ўринбосарнинг ва ҳар қайси каррали боғнинг ҳолати шу ўринбосар бириккан углерод 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 қўпайтирувчи олд қўшимчалар қўйилади. Ниҳоят, яна шуни айтиб ўтишимиз лозимки, радикаллар ва катта бўлмаган функционал гуруҳларнинг номларини алфавит тартибида номланганда, ўринбосар олдидаги олд қўшимчанинг бош ҳарфи эмас, балки ўринбосар номининг бош ҳарфи ҳисобга олинади. Масалан, «диэтил» алфавит тартибда «метил» дан кейин туради.

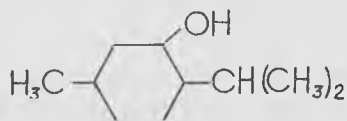
Органик бирикмаларни юқоридаги қоидаларга риоя қилган ҳолда номлашга бир неча мисоллар келтираемиз. **1-мисол.** Ишчи асал-арилар овқат кидириш ва бошқа асал-ариларни чақирриш мақсадида оз миқдорда гераниол деб аталадиган моддани ажратиб чиқарадилар. Бундай моддалар феромонлар дейилади. Қуйидаги тузилишга эга бўлган гераниолни ўринбосарли номенклатура бўйича номлай-миз:



Тузилиш формуласидан кўришиб турибдики гераниол молекуласининг таркибига иккита қўш боғ ва катта характеристик гуруҳ бўлган **ОН** — гуруҳи киради (2-жадвалга қаранг). Саккизта углерод 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.



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

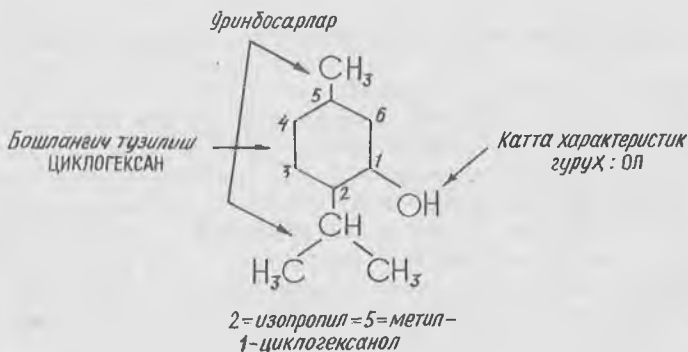


Бу бирикмани ўринбосарли номенклатура бўйича номлаймиз.

Бу бирикмада катта характеристик гуруҳ гидроксил-ОН дир. Бошланғич тузилиш — циклогексан ҳалқасидир. 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:



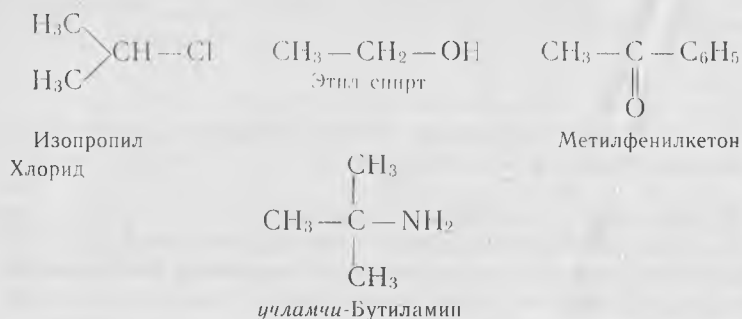
### РАДИКАЛ-ФУНКЦИОНАЛ НОМЛАР МАЖМУИ

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.

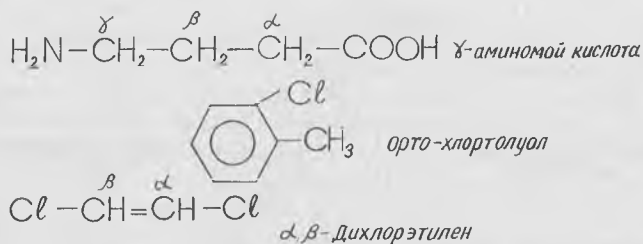
Т.Г.П.И.  
266-528



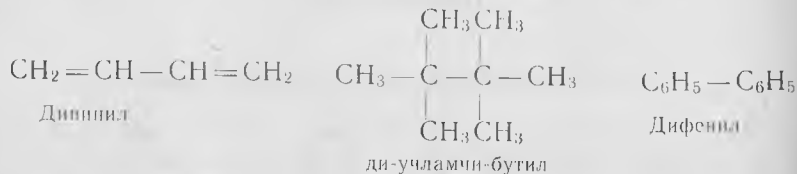
Агар органик бирикма фақат битта функционал гуруҳ сакласа, бундай модданинг номи углеводород радикали ва функционал гуруҳ номларининг қўшилишидан ҳосил бўлади. Масалан:



Мураккаб бирикмаларни аташда, худди ўринбосарли номлар мажмуидаги каби, бошланғич тузилиш тонилади. Бирок бу ерда бошланғич тузилишни таълаш ихтиёрий — тривиял 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ва бошқалар билан белгиланади. Масалан:



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



Юқорида баён этилган номлар мажмуи органик бирикмаларнинг аниқ синфлари ва уларнинг айрим намоянчаларини номлашни

Урганишда доимий қўлланма бўлиб хизмат қилади. Номлар мажмуининг умумий коидаларини билиш шифокорлар учун катта ва муҳим аҳамиятга эга, чунки кўп сонли дори моддаларнинг номи шу коидалар асосида тузилади. Шифокорларнинг кундалик фаолияти ва дори моддалар билан чамбарчас боғлангандир.

## И б о б

### ОРГАНИК БИРИҚМАЛАРНИ АЖРАТИБ ОЛИШ ВА УРГАНИШНИНГ БИОТИББИЁТ ТАҲЛИЛИ УЧУН АҲАМИЯТЛИ БЎЛГАН УСУЛЛАРИ

#### ОРГАНИК БИРИҚМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШINI АНИҚЛАШДА ҚЎЛЛАНАДИГАН ФИЗИҚ-КИМЁВИЙ 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 реакцион 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, инфрақизил 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, нетролей эфир, бензин, бензол, дихлорэтан, хлороформ кабилар ишлатилади.

Бирор ўсимликдан ёки хайвон 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 ҳажмининг  $2/3$  қисмидан ошиб кетмаслиги керак. Сўнгра ажраткич воронканинг оғзи қопқоғи билан ёпилади ва аста-секин чайқатилади. Эритувчининг чайқалиши натижасида, ажраткич воронка ичида ҳосил бўлган босим воронканинг жўмрагини юқорига қаратган ҳолда очиб чиқариб юборилади, сўнгра аралашма, яна чайқатилади ва яна жўмракни очиб ҳаво 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 қопқоғи 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 ҳайдаш қолбасига филтрланади ва эритувчи сув ҳаммомида ҳайдаб олинади. Ҳайдаш қолбасида қолган модда маълум ҳароратда ҳайдаш ёки кристаллантириш 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 ҳайдаб олинади. Қолбада қолган керакли модда эса ҳайдаш ёки қайта кристаллаш билан тозаланади.

Органик эритувчиларда қийин эрийдиган каттик моддаларни экстракция қилиш кўн 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 олинмоқда.

**Хроматографиялаш.** Тозалашнинг янги усуллариға хроматографиянинг хилма-хил турлари қиради. 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 ҳодисаси билан бирга бошқа физикавий ва кимёвий ҳодисалар ҳам рўй беради. Масалан, адсорбцион хроматографияда ионалмашиниш жараёни, тақсимланиш хроматографиясида эса сурилмайдиган суюқликни ушлаб турувчи сифатида олинган адсорбентнинг хусусиятига қараб моддаларнинг ютилиши ва поналмашиниш жараёнлари содир бўлади. Ҳозирги вақтда кенг қўлланилаётган қоғозда ва юпка қатламда хроматографиялашда тақсимланиш процесси билан бирга адсорбция жараёни ҳам содир бўлади.

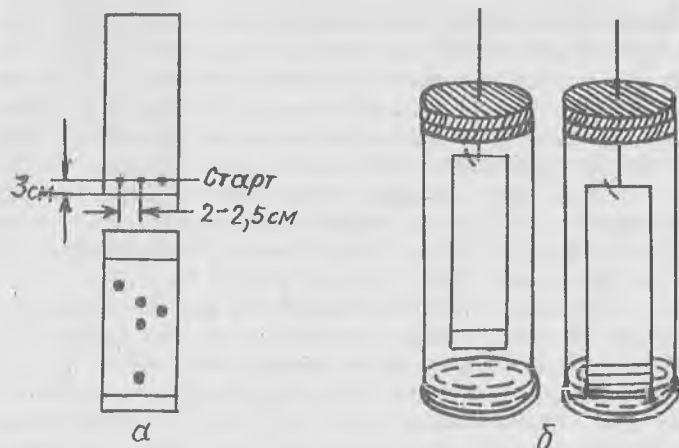
Хроматографияда адсорбент сифатида алюминий оксид, силикагель, гиллмоя кукуни, крахмал, целлюлоза кукуни, активлантирилган ўғитмир, полиамид ва бошқалар ишлатилади.

Ўсимлик ва ҳайвон организмда жуда кам миқдорда учрайдиган турли моддалар: дармондорилар, пигментлар, антибиотиклар, глюкозидлар, алкалоидлар ва бошқаларни ажратиб олишда тақсимланиш хроматографиясидан кенг фойдаланилмоқда.

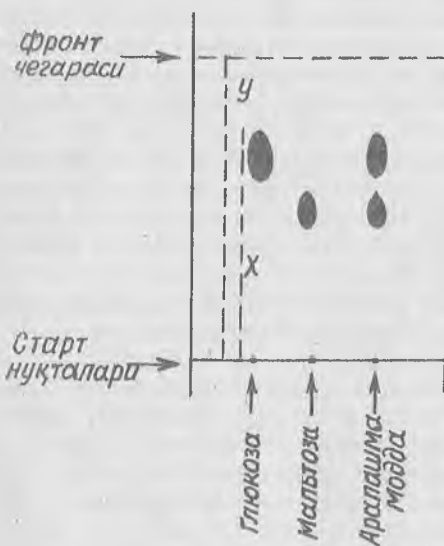
Тақсимланиш хроматографияси бўлинаётган араланимадаги таркибий қисмларнинг ўзаро бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик ўртасидаги тақсимланиш коэффициентининг турлича бўлишига асослангандир. Тақсимланиш хроматографияси ҳам ўз навбатида қоғозда, юпка қатламда ва устун-найда хроматографиялаш турларига бўлинади.

*Қоғозда тақсимланиш 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 килинган 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 қиршишига қараб турлича ва ҳар хил нисбатда тайёрланади. Масалан, аммонооксилоталар 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 баландликкача ютарилгач, 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 о-толуидин ва 0,5 г салицил кислотанинг 10 мл этанолдаги эритмаси билан ишланганда углеводлар аралашмасининг ҳар бир таркибий қисми бўялган доғларни тасвир қилади (2-расм).



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



2-расм. Карбонсувлар хроматограммаси

**Юпка қатламли хроматография** қоғозда тақсимланиш хроматографиясига ўхшашдир. Бунда моддаларнинг хроматографияси юпка қатламга эга бўлган адсорбентлар (алюминий оксид, силикагель, целлюлоза, полиамид ва хоказо) да олиб борилади. Бу усулнинг афзаллиги қисқа вақт ичида модданинг тозалигини аниқлаш ва соф ҳолда ажратиб олишдир. Шунинг учун ҳам кейинги вақтларда бу усул сунъий ва табиий моддаларни текширишда кенг қўлланилмокда.

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

$$R_f = \frac{X}{Y}$$

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

Органик моддаларни ўрганишнинг кейинги боскичида соф ҳолда тартибланган бирикмалар сифат ва миқдорий таҳлил қилинади. Нативада текшириლაётган 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 текширилган модданинг молекуляр оғирлигини билиш керак. Молекуляр эмпирикни аниқлашнинг турли усуллари бор:

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

2. Крносоник усул — модда музлаш ҳароратининг пасайишига асосланган.

3. Эбулиоскопик усул — модда қайнаш ҳароратининг ошишига асосланган.

Ҳозирги вақтда моддаларнинг молекуляр оғирлигини аниқлашда масс спектрометриядан кенг фойдаланилмоқда.

Юқоридаги усуллар билан текшириლაётган модданинг молекуляр оғирлиги топилагач, у эмпирик формула бўйича ҳисобланган оғирлик билан солиштирилади ва модда молекуласидаги элементларнинг атом сонни, яъни молекуляр формула аниқланади.

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

## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШINI АНИҚЛАШДА ҚЎЛЛАНАДИГАН КИМЁВИЙ УСУЛЛАР

Тузилишни аниқлашнинг кимёвий усуллари ҳозиргача уз аҳамиятини йўқотгани йўқ. Кимёвий усуллардан фойдаланиб сифат реакциялари ёрдамида функционал гуруҳлар топилади ва углерод ковалентининг 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 (Толленс реактиви) кумушни ва миснинг тартратли комплексидан (Фелинг реактиви) мисни қайтариш қобилиятидир.

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

Биоорганик бирикмаларнинг асосида ётадиган углерод ковурга-сининг тузилишини аниқлаш учун углерод-углерод боғлари узилди ва қиссаш мумкин бўлган кичикроқ бирикмаларга ўтказилади. Углерод-углерод боғларни узиб молекулани парчаш 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 ТУЗИЛИШINI АНИҚЛАШДА ҚўЛЛАНИЛАДИГАН ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

Ўсимлик ва ҳайвон организмларидан жуда оз миқдорда ажратиб олинган 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-жадвал

Электромагнит спектр соҳалари \*

Тўлқин узунлиги, $\lambda$	$10^{-3}$ 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 радио тўлқинлар	
Қузатилаётган ютилиш 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 орттиб бориши тартибида жойлаштирилса, электромагнит спектр соҳалари ҳосил бўлади.



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

Қунида 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—760 нм) соҳалардаги нурнинг ютилиши билан боғлиқ. Ультрабинафша нурлар — УБ органик модда эритмасидан ўтказилганда у ёки бу спектр диапазондаги тўлқин узунлиги соҳасида нур интенсивлигининг кучсизланиши рўй беради. УБ-нурларни кўз билан кўриб бўлмаслиги тўфайли нур интенсивлигининг кучсизланишини, яъни ютилиш спектрини ҳосил қилиш учун махсус аппаратлар ишлатилади. Масалан, УБ-спектр олиш учун кварцли спектрограф керак, чунки шунда ультрабинафша нурларни ютади.

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

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

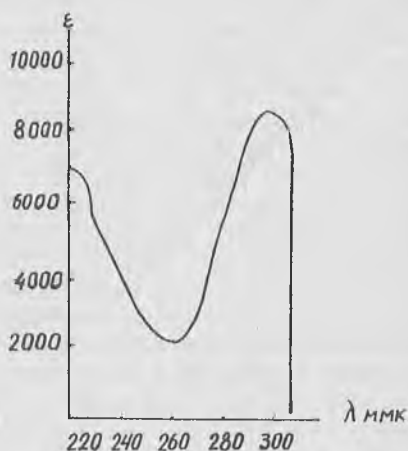
УБ-спектроскопияда абсорбцион эгри чизиқларни тузиш учун, ҳақиқатда, абсцисса ўкига тўлқин узунлиги (ёки тўлқин сони), ординага ўкига эса ютилишни таърифловчи экстинкция қиймати қўйилади:

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

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 тўфайли у энг осон кўзгаладиган электронлар ва умумлашмаган электронлар жуфтнинг кўчишини



3-расм. Кофеининг УБ — спектри

кўрсатади. Умумлашмаган электронлар жуфти ёки  $\pi$ -электронларга эга бўлган атомлар гуруҳи мазкур модда спекترینинг 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-жа д в а л

Баъзи бир хромофор гуруҳлар ва уларга мос келадиган ютилиш максимумлари

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

Хар 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 саклаган бирикмаларда ҳам батохром силжишни кузатиш мумкин. Агар оддий қўш боғнинг ютилиш спектри 175—200 нм бўлса,  $\pi$ -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  $C_6H_5-NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5-NH_3]^+ Cl^-$  бензол ҳалқаси учун хос бўлган соҳа қисқа тўлқин узунликлари томон силжийди. Бундай силжишни гипсохром силжиш дейилади.

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

УБ-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 некада модданинг бир хил шароитда олинган УВ-спектрлари таърифланади.

2. Молекулада водород боғланишлар бор-йўқлиги аниқланади.

3. УВ-спектрскопиядан фойдаланиб, иккита водороди алмашининг бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларнинг жойлашиш тартибини аниқлаш мумкин.

4. Ютилиш интенсивлиги ёки оптик зичлик модда концентрацияга пропорционал бўлганлиги учун УВ-спектрскопия фармацевтик қимёда бирикмаларнинг миқдорини аниқлашда ҳам қўлланилмолади.

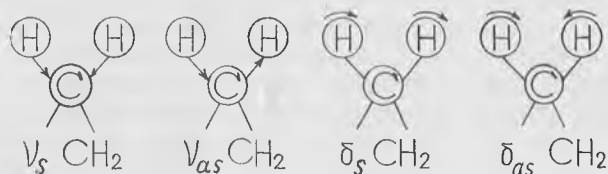
### ИНФРАҚИЗИЛ (ИК)-СПЕКТРОСКОПИЯ

Моддага электромагнит нурлар таъсир эттирилганда молекуланинг энергияси ортади ва модда «ҳаяжонланган» ҳолатга ўтиб кетади. 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 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 табиғатига 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. Ўшанқача 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 эслатиб ўтамизки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь моменти даврий ўзгариб турсагина молекула спектрнинг ИК 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  $\nu$  ҳарфи билан белгиланади. Валент бурчакларининг ўзгариши билан ҳаракатланадиган тебранишларни деформацион тебранишлар дейилади ва  $\delta$  ҳарфи 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  $\nu_s$  ҳамма C-H боғлар бир вақтда қисқариб, бир вақтда чўзилади. Асимметрик тебранишларда эса  $\nu_{as}$  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.

ИҚ-спектроскопияда ордината ўкига қуйидаги катталиклардан бири жойлаштирилади:  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$  ўтказилган (ёки ютилмаган) нур

фоизи;  $\frac{I_0 - I}{I} \cdot 100$  ютилиш фоизи. Абсцисса ўкига 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  $\text{см}^{-1}$  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

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

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

### 5 - ж а д в а л

#### Турли синф органик бирикмаларининг характерли частоталари

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

Шу тарзда  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{>C=O}$  каби атомлар гурухига тўғри келадиган тўлқин сони ёки бошқача айтганда нур частотаси аниқланади. Бу частоталар турли бирикмаларда кам ўзгаради ва **характерли частоталар** дейилади. 5-жадвалда ИҚ-спектрлардаги ютилишнинг баъзи бир характерли частоталари келтирилган.

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

Шуни ҳам эслатиб ўтиш керакки, тебранишлар частотаси ( $\nu$ ) молекуладаги бир-бирига нисбатан тебранаётган атомлар ёки гурухлар ўртасидаги боғнинг мустаҳкамлигига, шунингдек шу атом ва гурухларнинг массасига боғлиқ. Енгил водород атоми тутувчи  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  каби гурухларнинг тебранишларига мувофиқ келадиган максимумлар нисбатан юқори частотали соҳа ( $3600-2800 \text{ см}^{-1}$ ) да жойлашган. Агар водород атоми радикал ёки галоген билан алмаштирилса, ютилиш максимуми киска частотали соҳа томон силжийди.

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

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

Келтирилган пропион кислота пропаргил эфирининг ИҚ-спектрда барча гурух ва боғлар учун хос бўлган ютилиш соҳалари бор. Масалан  $\equiv\text{C}-\text{H}$  боғнинг валент тебраниши  $3300 \text{ см}^{-1}$  да кучли ютилиш соҳасини беради.  $2140 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш эса  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  боғнинг валент тебраниши билан изоҳланади,  $1750-1755 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш соҳаси  $-\text{C}=\text{O}$  гурух борлигини кўрсатади.



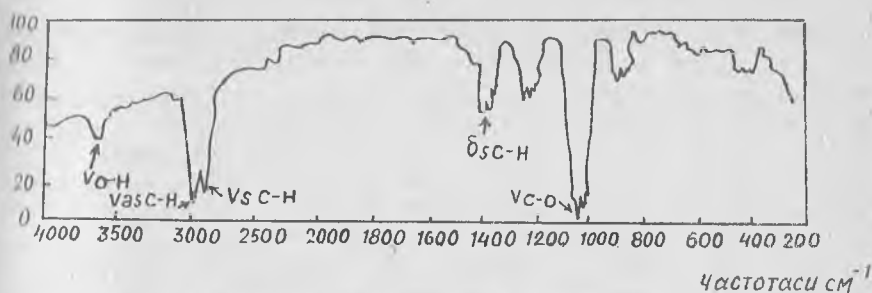
$1170-1180 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  боғнинг валент тебраниши билан боғлиқ.  $-\text{CH}_2$  ва  $\text{CH}_3$  — гурухларнинг носимметрик ва симметрик валент тебраниши  $2950-2990 \text{ см}^{-1}$  ва  $2883 \text{ см}^{-1}$  да намоён бўлади. Булардан ташқари,  $=\text{CH}_2$  — гурухларнинг ҳархил деформацион тебраниши  $1100-1300 \text{ см}^{-1}$  да намоён бўлади.

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

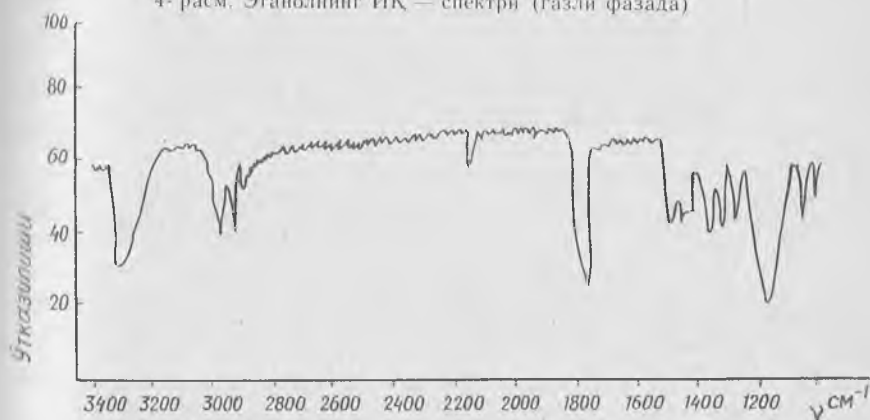
1. Синтез қилинган моддани шу модданинг асл нусхаси билан таққослаш;

2. Спектрда мавжуд характерли частоталарга қараб, бирикмада тегишли функционал гурухлар ёки боғлар борлиги ҳақида 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 пропангил 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 мувофиқ 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.

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



## ЭЛЕКТРОН ПАРАМАГНИТ РЕЗОНАНСИ — ЭПР ВА ПРОТОН МАГНИТ РЕЗОНАНСИ — ПМР УСУЛЛАРИ.

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 магнитга компенсация қилинмаган заррачалар — электронлар (ЭПР) ёки ядролар (ЯМР) билан ўзаро таъсир этиши натижасида содир бўлади.

Иккинчи, 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 микдорини 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.

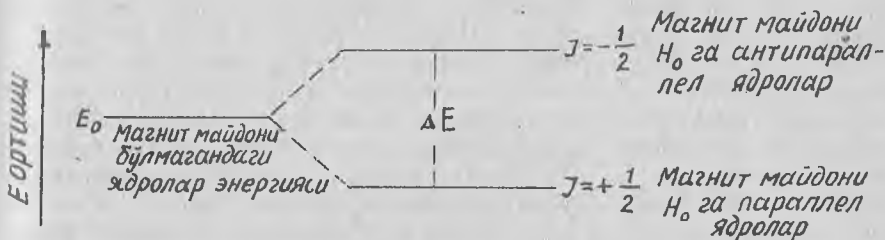
ЯМР ёки ПМР ҳодисасини биринчи бўлиб 1946 йили АҚШ да Перселл ва Блох, Англияда эса Роллин кузатдилар. Аммо ЯМР нинг органик кимёда қўлланиш имкониятлари фақат 1953 йили кўрсатиб берилди ва шу вақтдан бошлаб ЯМР усули тез суръатлар билан ривожланиб бормоқда. ЯМР усули, кўпинча, оддий кимёвий усуллар 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  $^1\text{H}$ ) сақлаган молекулаларни ўрганиш учун қўлланади, чунки фақат ядрогаги протонлар сони ток бўлгандагина у магнитга бартараф қилинмаган бўлади ва магнит майдонига қўйилганда маълум шароитда унга йўналтирилган

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

Ҳар қандай микрозаррача, 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 қизиқлари ташқи майдон ( $H_0$ ) куч қизиқлари бўйича ёки унга қарама-қарши йўналишда бўлади. Шунга мос равишда бу йўналишлар (поғоналар) турли энергия билан характерланади (6-расм).



6-расм. Магнит майдонида ядролар энергетик поғоналарининг ажралиши.

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

Мувозанатда турган ана шу системага электромагнит тўлкинлар таъсир этирилса, бу тўлкинлар энергияси юқори ва қуйи поғоналар энергияларидаги фарқ  $\Delta E$  га мос келган вақтда резонанс ҳодисаси кузатилади. Резонанс натижасида қуйи поғонадаги ядролар  $\Delta E$  га барабар энергияни ютиб, юқори поғонага ўтадилар, бошқача айтганда ядролар спини тесқарисига ўзгаради. Резонанс ҳар иккала поғонада ядролар сони барабарлашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач ядролар тақсимооти 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 махсус

кучайтиргич оркали автоматик ёзув асбобида чуққисимон 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 майдониининг турли кучланишида ПМР сигналларини беради. Бунга сабаб шуки, турли протонларни турлича қўшни атомлар ядроси ураб 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 қўшиқлари ва электрони бўлмаган протоннинг абсолют резонанс сигналинини аниқлаш қийин. Шунинг учун аниқланаётган модда протонлари сигналининг ўрни бирор эталон модда протонларининг сигнаliga нисбатан белгиланади. Эталон модда иложи борица битта кучли сигнал бериши ва кўпчилик протонлар сигналидан четда жойлашиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан  $[(CH_3)_4Si]$  жавоб беради ва шунинг учун ҳам у халқаро эталон сифатида қабул қилинган. Одатда тетраметилсилан — ТМС сигналининг спектрдаги ўрни ноль рақами билан белгиланиб қолган сигналлар ўрни ана шу нолга нисбатан герцларда ўлчанади. Сигналларнинг сон қиймати кучсиз майдон томон ошиб боради. Бу шкалани  $\delta$  (дельта) шкала дейилади. Кўпинча ТМС сигналининг 10 га тенг деб ҳам олинади. У ҳолда резонанс сигналининг сон қиймати кучсиз майдонга ўтган сари камайиб боради. Бу шкалани  $\tau$  (тау) шкала деб аталади. Ҳар шкала шкала уртасида оддийгина боғланиш бор бўлиб,  $\tau = 10 - \delta$  тарзида ифодаланади. Демак, кучсиз майдонда резонанс берувчи протоннинг кимёвий силжининг  $\delta$  шкалада катта,  $\tau$  шкалада эса кичик қиймат мувофиқ келади. Протон магнит резонанси учун, асосан,  $\delta$  шкала қабул қилинган.

Турли лабораторияларда ишчи частоталари (40, 60 ёки 100 Мгц) бир-биридан фарқ қиладиган ЯМР-спектрометрлардан фойдаланилади. Кимёвий силжини ЯМР-спектроскопияда қўлланадиган радиочастоталарга мос келади ва шунинг учун ҳам кимёвий силжишларнинг герцларда ифодаланган қиймати ҳар хил спектрометрларда турлича бўлади. Бундай бўлмаслиги учун кимёвий силжининг қиймати **миллион улушлар** (м.у.) да ифодаланади. Миллион улушлар нисбий қиймат бўлиб, герцларда ифодаланган сигнал частотасини спектрометрнинг мегагерцларда ифодаланган иш частотасига бўлиш йули билан аниқланади. Масалан, метилен гурӯҳи протони кимёвий силжининг 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.)

Модомики, протон сигналининг ўрни яқин турган қўшнисининг табиатига боғлиқ экан, протон сигналининг кимёвий силжиш қийматига қараб уни қуршаб турган қўшни атом ёки атомлар гуруҳи ҳақида маълумот олиш мумкин. Аниқ тузилишга эга бўлган жуда кўп органик бирикмалар спектрларидан кимёвий силжиш қийматлари топилиб, жадваллар тузилган. Ана шу жадваллар асосида янги, тузилиши номаълум модда спектри таҳлил этилади ва шу модда протонларини қуршаб турган атом ёки функционал гуруҳлар аниқланади. Қуйидаги жадвалда турли протонларнинг кимёвий силжишлари келтирилган.

### 6 - ж а д в а л

#### Баъзи бир протон турлари кимёвий силжишининг қиймати

Протон тури	Кимёвий силжиш қий- мати δ м.у.	Протон тури	Кимёвий силжиш қий- мати δ м.у.
$R-CH_3$	0,9	$R-CH_2-Br$	2,5—4,0
$R-CH_2-R$	1,3	$R-O-H$	3,4—4,0
$R_3 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH$	1,5	$Ar-H$	6,0—8,5
$R_2=CH_2$	4,6—5,9	$R-C-H$	9,0—10
$R-C \equiv C-H$	2,0—3,0	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	10,5—12

Хулоса қилиб шуни таъкидлаш керакки, ПМР-спектрлардаги кимёвий силжишларни таҳлил қилиш қуйидаги муҳим маълумотларни беради:

1. ПМР-спектрадаги сигналлар гуруҳининг сони бўйича ҳар хил протон турларининг сони аниқланади.
2. Кимёвий силжишнинг қийматига қараб протонларнинг табиати аниқланади.
3. Ҳар бир гуруҳ сигналларнинг майдонига қараб тенг қийматли протонларнинг сони аниқланади.

Биз юқорида этанолнинг ПМР-спектрини келтириб, унда уч тур протонларга мос равишда уч хил сигналлар гуруҳининг мавжудлигини кўрсатиб ўтган эдик. Этанолнинг метил гуруҳидаги учта протон магнит ҳолати жиҳатдан ўзаро тенг қийматли, яъни бир хил қуршовга ҳамда экранланиш доимийсига эга бўлиб, бошқа протонларга нисбатан кўпроқ экранланган. Шунинг учун  $CH_3$  гуруҳи протонларига тегишли сигнал кучли майдонда, стандарт сигналга яқин жойда намоён бўлган.  $CH_2$  гуруҳининг иккала протонининг ҳам магнит ҳолати бир хилда бўлиб, уларнинг электрон булути қўшни жойлашган электрооакцептор кислород атоми таъсирида бирмунча сийраклашган (дезэкраниланиш). Шунга кўра  $CH_2$  гуруҳи протонларига оид сигнал  $CH_3$  гуруҳи протонлари сигналидан чапроқда (кучсизроқ майдонда) жойлашган. Гидроксил —  $OH$  гуруҳдаги водород атоми электрон булути ўзига тортувчи кислород атомига бевосита бирикканлиги сабабли унинг электрон булути кўпроқ

сийраклашган, бинобарин бу протоннинг сигнали  $\text{CH}_3$  ва  $\text{CH}_2$  гуруҳи сигналларидан чапда (кучсиз майдонда) жойлашган.

Бу уч тур сигналлар майдони, юқорида келтирилган атомлар гуруҳининг ҳар бирида битта, иккита ва учта протон мавжудлигига мос ҳолда 1:2:3 нисбатда бўлади. Бу майдонлар спектрда интеграл эгри чизик билан ифодаланган (7-расм).



7-расм. Этанолнинг ПМР — спектри. Кимёвий силжишлар ТМС га нисбатан  $\delta$  шкалада берилган

**Спин-спин таъсир ёки сигналларнинг ажралиб кетиши.** ПМР-спектрни мукаммал таърифлаш учун биз протонга спектрометр магнит майдонидан ташқари қўшни протон магнит майдони ҳам таъсир этишини ҳисобга олишимиз керак. Қўшни протонлар таъсирида спектрдаги сигналларнинг ажралиб кетишига **спин-спин таъсир** дейилади. Бундай таъсир натижасида ҳосил бўладиган спектрдаги дублет (иккита чўкки), триплет (учта чўкки), кватрет (тўртта чўкки) ва ҳоказолар умумий қилиб **мультиплет** деб аталади. ПМР-спектрдаги сигналларнинг ажралишидан ҳосил бўлган чўккилар сони ёки, бошқача айтганда, мультиплетлик даражаси ( $M$ ) қўшни гуруҳдаги протонларнинг сонига боғлиқ. Мураккаб бўлмаган ҳолларда айти протонларидан ҳосил бўлган чўккилар сони, яъни мультиплетлик даражаси  $M = n + 1$  бўлади. Бу ерда  $n$  — қўшни гуруҳдаги протонларнинг сони. Чунончи, этанолнинг ПМР-спектрида  $\text{CH}_2$  гуруҳи резонанс сигнали тўртта чўккига бўлинган, чунки  $\text{CH}_2$  гуруҳи учта водородга эга бўлган  $\text{CH}_3$  гуруҳи билан боғланган ( $3 + 1 = 4$ );  $\text{CH}_3$  гуруҳи сигнали эса учта бўлинган, чунки у иккита водородга эга бўлган  $\text{CH}_2$  гуруҳи билан боғланган ( $2 + 1 = 3$ ).

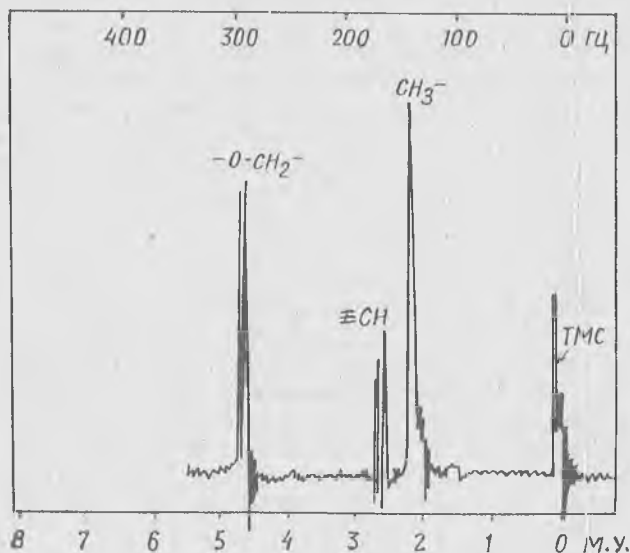
Эътибор берилса, спин-спин таъсир кимёвий силжиш қийматига таъсир қилмайди. Турли протонларнинг силжиши уларнинг

нишанли частотасида кузатилаверади, лекин бу частота энди дублет, триплет ва кватретнинг ўртасига тўғри келади.

Мультиплет чўққилари 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,  $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & CH - HC & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{matrix}$  тузилишидаги 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 фақат органик бирикмалар тузилиши тўғрисидаги маълумот берибгина қолмай, балки атом ёки атомлар гуруҳининг фазовий жойлашуви, конфигурацияси ҳақида ҳам тушунча беради.

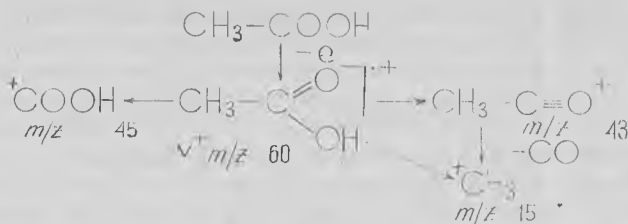
**Масс-спектрометрия.** Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланадиган муҳим физикавий усуллардан яна бири масс-спектрометриядир. Бу усул оптик ва радиоспектроскопик усуллардан тубдан фарқ қилади. Масс-спектрометрия газ ҳолатидаги моддани масс-спектрометр деб аталадиган асбобда чуқур вакуумда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

Одатда электронлар оқими энергияси 40—60 электрон-вольт (эв.) атропоида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги боғларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилаётган электронлар таъсирида модддан 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. Молекулаларининг 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 чизиқларининг ҳар бири маълум массани билдириб, бу катталиқ  $m/z$ —массанинг зарядга нисбати сифатида қабул қилинган. Бу қиймат ионнинг спектрда қайси нуктада жойлашини белгилайди. Масалан, сирка кислотга  $CH_3COOH$  нинг спектридаги  $M^+$  60  $m/z$ , унинг фрагмент ионлари эса 43  $m/z$ , 45  $m/z$  қийматларда кўринади (9-расм).

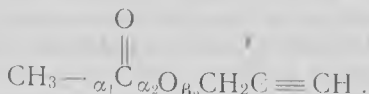
Молекуляр ва фрагмент ионларнинг ҳосил бўлишини куйидагича ифодалаш мумкин:

Масс-спектрни стандарт кўрinishга келтириш учун спектрда-

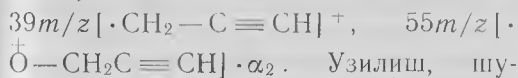


ни энг юкори чўққини 100% — асосий сигнал деб қабул қилиб, қолган чўққиларни шунга нисбатан ҳисобланади. Расм кўринишида олинн учун абсцисса ўқиға  $m/z$  қийматларини ошиб бориши, ордината ўқиға эса тегишли ионлар баландинининг (заряд қуввати-нинг) % қийматлари қизиб чиқилади (9-расм).

10-расмда сирка кислота пропаргил эфирининг масс-спектри келтирилган. Сирка кислота пропаргил эфирини электрон зарбға бекарор бўлганлиги учун молекуляр ион  $M^+$  98 $m/z$  нинг интенсивлиги (жадаллиги) жуда оз (0,1—3%). Сирка кислота пропаргил эфирининг масс-спектрида мураккаб эфир гуруҳи билан боғлиқ бўлган қуйидагича тарчаланишни куриш мумкин:



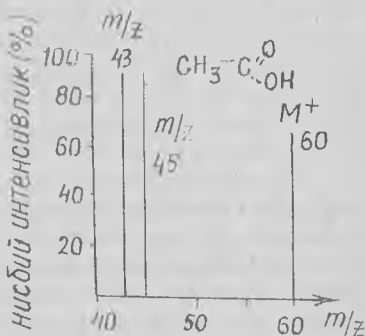
Масалан, метиленокси гуруҳ томонида  $\alpha_2$  ва  $\beta_2$  узилишлар қуйидаги қисмларни беради:



Узилиш, шунингдек, 43 $m/z$  [ $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$ ] қисмининг ҳосил бўлиши билан боради.

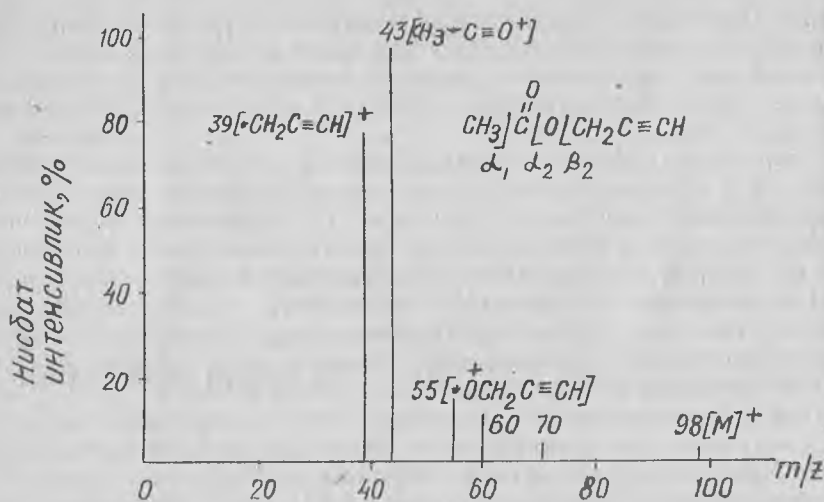
Масс-спектрометрия модданин молекуляр массасини аниқлашга, изотоплар сақлаган аралашмаларни таҳлил қилишга, иккита модданин бир хиллигини исботлашга, моддаларнинг тузилиши хақида хулоса чиқаришга имкон беради.

Масс-спектрометрия, айниқса боиққа физикавий усуллар: ИҚ-ва УБ- спектрофотометрия, ЯМР-спектрометрия ва ҳоказолар билан биргалиқда катта натижалар беради. Бу усулнинг афзаллиги яна шундаки, у жуда кам, одатда миллиграммининг ўндан бир улуши, баъзан эса 20—50 мкг микдордаги моддани текширишга имкон яратади.



9-расм. Сирка кислотанин стандарт кўринишға келтирилган масс-спектри



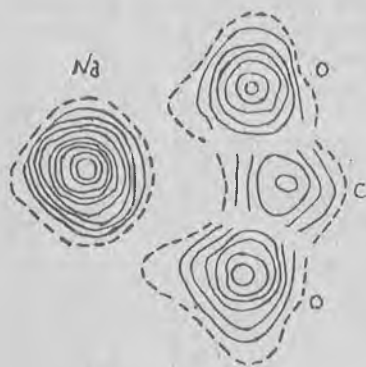


10-расм. Сирка кислота пропаргил эфирининг масс-спектри

#### РЕНТГЕНТУЗИЛИШ ТАХЛИЛ УСУЛИ

Рентгентузилиш тахлил усули кристалл ҳолатда бўлган бирикмалардаги атомларнинг фазовий жойланишини ўрганадиган 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 тарқатилади. Модда орқали тарқалган нурлар тутами — дифракцион нурлар фотонленкада турли



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

даражада қорайган доғлар йигиндиси ҳолида қайд қилинади. Бу рентгенограмма деб аталади. Одатда рентгенограммалар айланма шаклида жойлашган қорамтир ва оқимтир ҳалқалардан иборат бўлади. Қорамтир ва оқимтир ҳалқаларнинг ўзаро жойлашуви, шунингдек рентгенограмманинг турли ерларида фотопленканинг қорайиш интенсивлиги (тарқалган нурлар интенсивлигига мос ҳолда) кристаллдаги атом ва молекулаларнинг фазовий жойлашувига боғлиқдир.

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

нинг харитаси тузилади. Уларда электрон зичлиги бир хил бўлган нукталар туташ чизиқларга бирлаштирилади (11-расм).

Электрон зичлигининг харитаси асосида атомлараро масофалар, пилент бурчаклар ҳисоблаб топилади ва молекуланинг фазовий ҳуснаси тузилади.

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

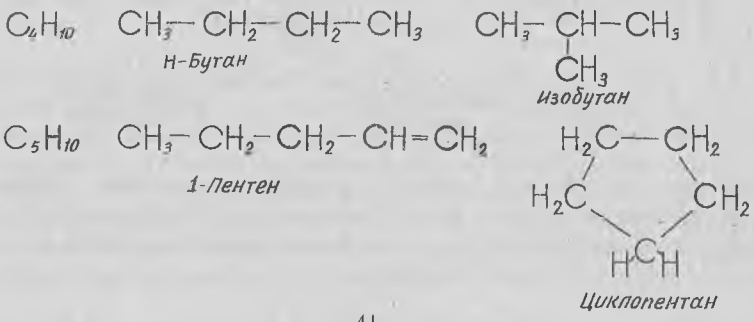
### III б о б.

#### ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ

Органик бирикмаларнинг фазовий тузилишини фазовий кимё урганади. 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 ҳар хил тузилишли бирикмалар тўғри келиши мумкин. Бу ҳодиса *изомерия* деб, бир хил таркибли ҳар 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 жойлашиши 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:



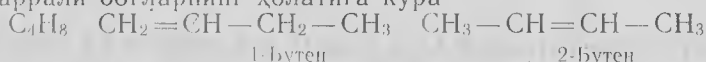
n-Бутан ва изобутан бир хил молекуляр формула  $C_4H_{10}$  га эга, улардаги кимёвий боғнинг табиати ( $\sigma$ -боғлар) ҳам бир, бироқ атомлар орасидаги боғларнинг кетма-кетлиги билан фарқланади. 1-Пентен ва циклопентанларнинг таркиби бир хил  $C_5H_{10}$ , ammo улар ҳам атомлараро боғларнинг кетма-кетлиги,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

Тузилиш изомерлар қатор гуруҳларга бўлинади:

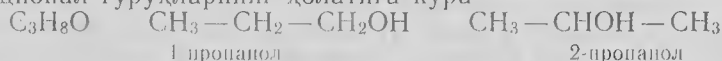
1. **Занжир** изомерияси (юқорида кўриб ўтилган бутан ва изобутан).

2. **Ҳолат** изомерияси:

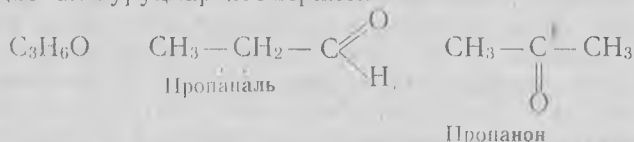
а) каррали боғларнинг ҳолатига кўра



б) функционал гуруҳларнинг ҳолатига кўра



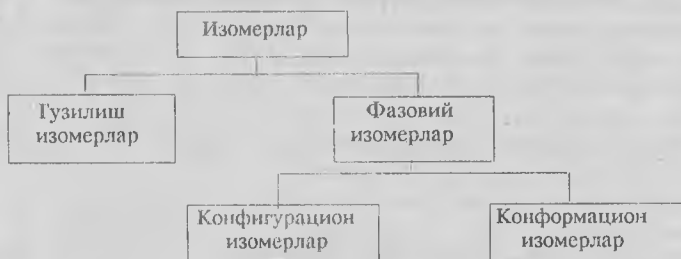
3. Функционал гуруҳлар изомерияси



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

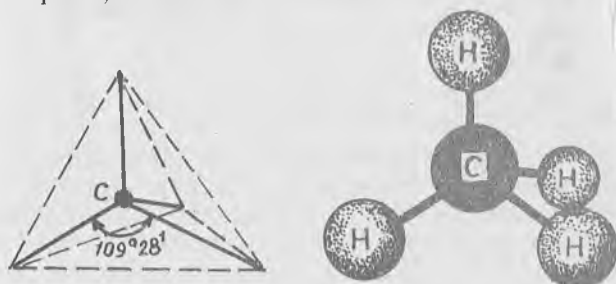
Фазовий изомерлар молекуладаги атомлар ёки атомлар группасининг фазовий жойланиши билан тафовут қилинади. Фазовий кимёда фазовий тафовутларни тасвирлаш учун иккита энг муҳим тушунчалар — **конфигурация** ва **конформациялардан** фойдаланиди.

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



Фазовий кимёнинг асосида **углерод атомининг тетраэдрик конфигурацияси** ҳақидаги Вант-Гоффнинг (1874) гипотезаси ётади. Бу гипотеза рентгенография ва электронография каби замонавий усуллар билан тулиқ 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 қабул қилинган. Метан  $\text{CH}_4$  углерод (IV)-хлорид  $\text{CCl}_4$  каби молекулаларда углерод атомининг фазовий нусхаси тўғри тетраэдр бўлади (12- расм).



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

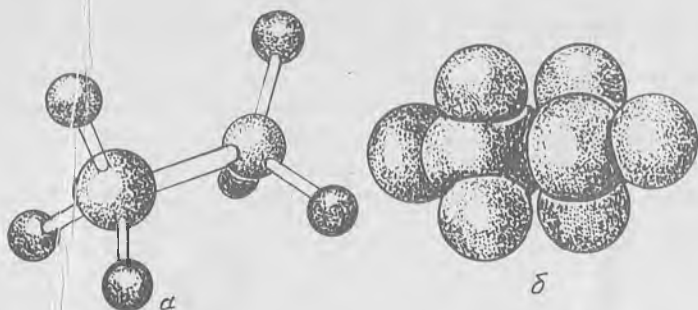
Углерод атоми билан бириккан ўринбосарлар бир хил бўлмаган ҳолларда валент бурчаклар нормал ҳолатдан бир неча градусга ёғиши мумкин. Масалан, метилхлорид  $\text{CH}_3\text{Cl}$  да углерод атоми тетраэдрик конфигурацияга эга бўлса ҳам,  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  даги валент бурчак  $111^{\circ}$  га тенг бўлади. Тўйинган углеводородларда углерод атомлари орасидаги валент бурчаклар  $111^{\circ}$ — $113^{\circ}$  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. Тушунтириш 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 қаторда атомлар шакли, атомлараро масофалар ҳам ақс эттирилган, 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 ақс эттириш билан бирга жуда эгилувчан бўлиб, валент бурчакларининг озгина ўзгаршини ҳам кўрсатишга имкон беради.

Молекуляр нусхалар макромолекуларнинг фазовий тузилишини ўрганишда айниқса фойдалидир.

Молекуланинг фазовий тузилишини текисликда (коғозда) ифодалаш учун **фазовий кимёвий** формулалардан фойдаланилади. Фазовий кимёвий формулаларнинг қуришишларидан бири перспектив формулалардир. Ундан ташқари, энантиомерларни текисликда ифодалаш учун **Фишернинг тасвирий** формулаларидан, конформациони 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 жойлашиши билан фарқланади. Бунга молекулаларнинг ҳар хил конфигурацияга ёки ҳар хил конформацияга эга бўлиши сабаб бўлади. Атомларнинг молекула ичида фазода бир ёки бир неча  $\sigma$ -боғлар атрофида айланнишдан ҳосил бўладиган молекулаларнинг турли ҳолатларига **к о н ф о р м а ц и я** деб аталади. Бинобарин конформацион изомерлар (конформерлар) — бу фазовий изомерлар бўлиб, улар орасидаги фарқ молекуланинг айрим

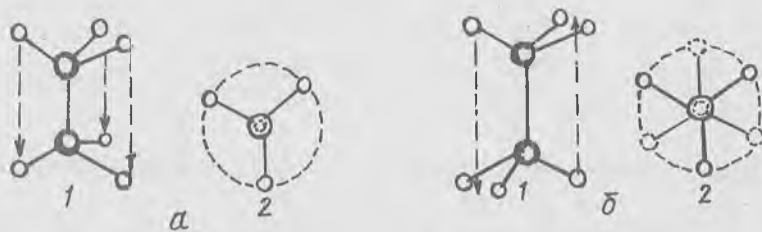
қисмларини оддий боғ атрофида айланиши натижасида келиб чиқади. Конформацион изомерларга этаннинг тўсилган ва тўхтатилган конформациялари, циклогексаннынг *кресло* ва *қайиқ* шакллари мисол бўлади. Конформацион изомерларни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди, улар фақат физикавий усуллар ёрдамида аниқланади.

### ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

Тўйинган углеводородларнинг гомологик каторида этандан бошлаб оддий углерод-углерод  $\sigma$ -боғи атрофида эркин айланиш имконияти пайдо бўлади. Бундай эркин ҳаракат қилишнинг сабаби айланиш жараёнида боғ ҳосил қилувчи  $sp^3$ -гибрид орбиталларнинг қопланиш даражасининг ўзгармаслигидир. Шундай айланиш натижасида бурилаётган углерод атомларидаги ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиши ўзгаради. Бунда вужудга келган бурилиш бурчаги торсион бурчак дейилади. Торсион бурчакнинг қийматига боғлиқ 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 беқарор фазовий ҳолат намоён бўлади (14-расм, а). Бу конформациянинг беқарорлигига 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-нусхаларининг ён томондан кўрилиши; 2-юқоридан кўрилиши

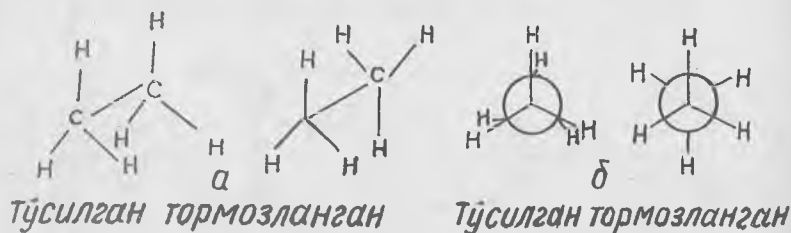
ларга, пировардида эса энг баркарор конформацияга ўтади. Бу ҳолатда битта метил гуруҳнинг водород атоми бошқа метил гуруҳнинг иккита водород атомлари ўртасида турибди деб фараз қилиш мумкин (14- расм, б). Баркарор конформацияда битта метил гуруҳнинг водород атомлари бошқа метил гуруҳ водород атомларидан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

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

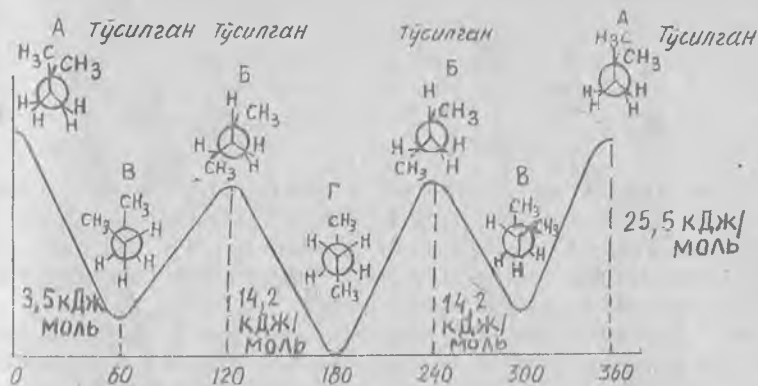
Термодинамик ва спектроскопик усуллар билан тўсилган ва тўхтатилган конформацияларнинг бир-бирига айланиш энергияси топилган, у 3 ккал/моль ёки 12 кДж/моль га тенг. Бу қиймат энергия нисбатан кичик бўлганлиги учун хона ҳароратида ҳам «а» ва «б» конформациялар бир-бирига ўта олади. Ана шунинг учун ҳам 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 Питцер 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, узокдагиси эса айлана (доира) билан тасвирланади. Ҳар бир углерод атомининг учта валентлиги чизиқчалар кўринишида тасвирланади. Бунда яқин турган углерод атомининг валентликларини тасвирлайдиган чизиқчалар айлана марказидан тарқалса, узокда жойлашган углерод атомининг валентликларини ифодалайдиган чизиқчалар 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 вап-



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



16-расм. n-Бутан потенциал энергиясининг C—C боғ атрофида бурилиш бурчаги билан боғлиқлиги

дер-ваальс радиусларининг йиғиндисини а тенг масофага жойлашганда вужудга келадиган кучланиш **ван-дер-ваальс** кучланиш деб аталади. Этан ва пропан молекуласидаги уричбосарлар (H ва CH<sub>3</sub>) ҳажми кичик бўлгани учун уларда ван-дер-ваальс кучланиш пүк деб қаралади. Аммо бундай кучланиш бутанда пайдо бўлади, чунки унинг молекуласида иккита CH<sub>3</sub> грушалар бор.

Тўрт ва ушлан ортиқ углерод атомига эга бўлган углеводородалар ва бошқа органик бирикмалар, фақат водород атомиининг хиёма-хил фазовий ҳолатига эмас, балки углерод занжирининг ҳар хил шаклига боғлиқ бўлган турли конформацияларда бўлиши мумкин. n-Бутаниннинг марказий C—C боғи атрофида 360° га тулик айланилганда олтига 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 гухтатирилган ёки *анти*- (Г) ва бурилган ёки *гаши*- (Б, Е) конформациялар дейилади. Бу икки барқарор ҳолат конформацион изомерлар бўлиб, уларнинг энергияларидаги фарқ 3,5 кДж/моль га тенг. Бурилган шаклларнинг узи иккита ва улар бир-бирининг кўзгудаги акси бўлгани учун энантиомерлар деб ҳам аталади. *Анти*-ва *гаши*-конформациялар диастереомерлар дейилади.

Расмда келтирилган конформациялардан иккитаси (А ва В, Д) тўсилган конформациялардир. А конформацияда иккита метил гуруҳ, В, Д конформацияларда эса CH<sub>3</sub> ва H бир-бирига инебатан тўсилган ҳолатда турибди. Шунинг учун тўсилган конформация А энг кўп энергияга эга.

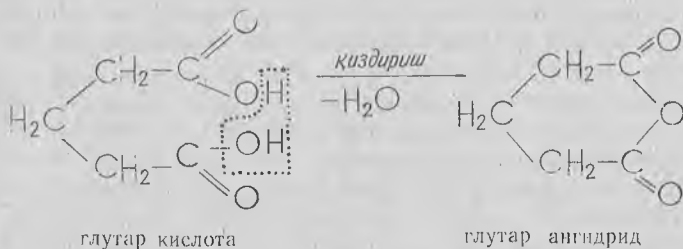
Узун углерод занжирларида бурилиш бир неча C—C боғлар атрофида содир бўлиши мумкин. Шу туфайли углерод занжирини турли конформацияларга эга бўлиши мумкин. Шулардан киекичкенмон (а), муфтазам эмас (б) ва эгри-бурги (в) конформацияларини кўрсатиши мумкин:





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

Эгри-бугри конформацияда бир-биридан узоқ жойлашган углерод атомлари қисқичсимон 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 олиниши мумкин. Масалан, глутар кислота қиздирилганда, ундаги карбоксилларнинг фазода яқин жойлашганлиги туфайли, осонлик билан сув молекуласини йўқотади ва ҳалқали глутар ангидридга айланади:



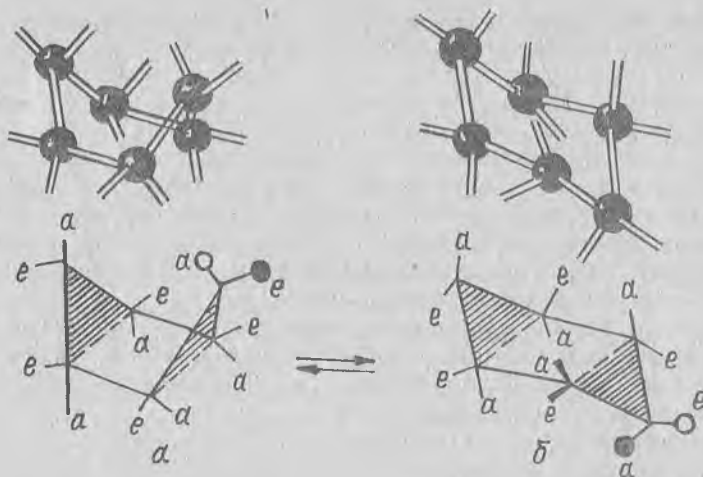
Ҳалқали ангидридлар, эфирлар, амидлар ва бошқа ҳалқали ҳосилалар вужудга келишига олиб келадиган ички молекуляр реакциялар органик кимёда анчагина кенг тарқалган. Бу термодинамик турғун бўлган беш ва олти аъзоли ҳалқаларнинг осон ҳосил бўлиши билан боғлиқдир.

### ҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ

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

**Циклогексан конформацияси.** Олти аъзоли яси 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  $C_2$  — 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.

роқ тургун бўлганлиги учун оддий шароитда фақат циклогексан молекулалари 1-фоизигина қайиқ конформацияда бўлади. Қайиқ конформацияга эга бўлган молекулаларда ўзаро бир-бирдан қочнишга 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 ҳароратида циклогексан молекулаларининг 99 фоизи кресло конформациясида бўлади.

Ҳар иккала конформацияда циклогексан молекуласидаги 12 та углерод-водород боғи икки гуруҳга бўлиш мумкин. Булардан олтитаси циклогексан ҳалқасининг ён томонларига йўналган бўлиб, *эквиаториал* 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 эквиаториал боғлар бўлар экан.

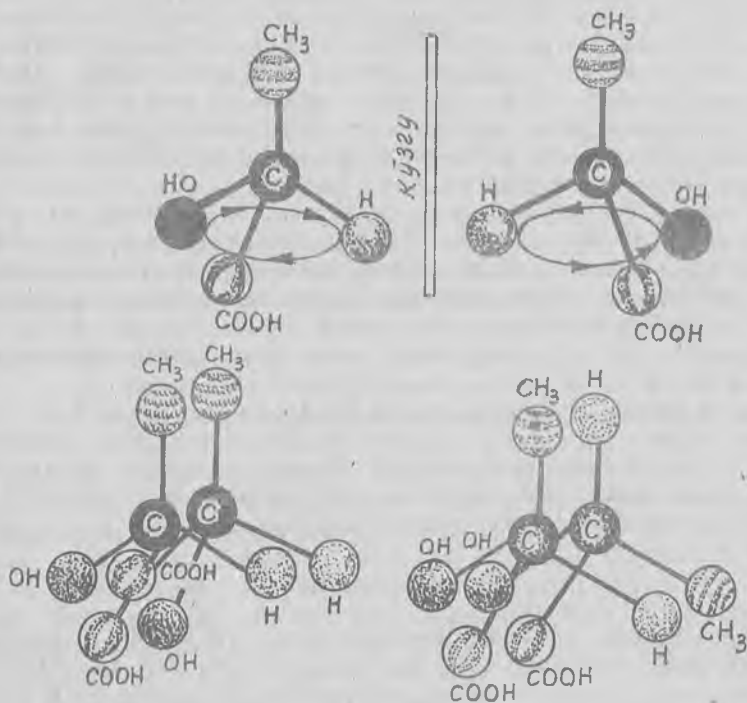
Конформацион таҳлил органик кимёда катта аҳамиятга эга. Бирикмаларнинг хоссалари уларнинг молекула тузилиши, кўпинча, шакли билан боғлиқ. Атом оддий боғлар атрофида бурилганда молекуланинг шакли ҳам ўзгаради. Демак, бирикманинг хоссаларини ифодалаш учун унинг конформациясини билиш зарур.

### 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 эги 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 англатади, 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 қулоқ ва ҳоказо. 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 тushунчадир.

Молекуланинг хираллигини аниқлаш учун, аввало, шу молекула ва унинг кўзгудаги аксининг пушхасини тузиш, сунгра 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, пушхаларни тузмасдан ҳам, фазовий



Хираль молекулалар

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

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

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

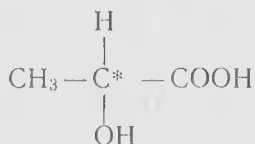
#### БИТТА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРЛАР

Сут кислота (2-оксипропан кислота)  $CH_3-C^*HON-COON$  битта хираллик маркази сақлаган табиий фазовий изомерлар жуфтига анъанавий мисол бўлади. Сут кислота биричи 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 хоказоларда учрайди.

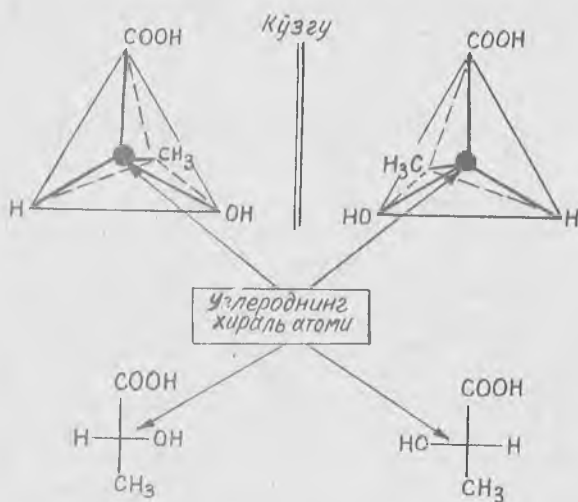
Бирмунча кейинроқ, 1804 йилда швед кимёгари И. Берцелиус сут кислотага ўхшаш модданинг мускул тўқималарида мавжудлигини аниқлади. 1832 йилда немис олими Ю. Либих бу моддаи мускул тўқималаридан ажратиб олди ва унга **гўшт-сут кислота** деб ном берди. Гўшт-сут кислота таркиби ва тузилишига кўра ачиган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

Ниҳоят, шакар моддалар маҳсус микроорганизм (*Bacillus acidilaevo-lactici*) ёрдамида бижғитилганда сут кислотанинг учинчи хили олинди ва у **маҳсус сут кислота** деб аталди. Маҳсус сут кислота қутбланган 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 кислоталарининг физикавий хоссаидаги бу фарқни оптик изомерия ёрдамида батафсил тушунтирилади. Сут кислота формуласидан кўришиб турибдики, унинг молекуласида карбоксил, водород, метил группа ва гидроксил билан боғланган асимметрик углерод атоми бор:



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



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

Изомерларнинг ҳар иккала нусхаи 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 парса ва унинг кўзгудаги тасвири сингари ўхшашлиги билан изоҳланади. Ҳар иккала изомер оптик фаолликка эга бўлиб, улар ёруғлик нурунинг қутбланиш текислигини маълум бурчакка — бири унгла, иккинчиси чапга буради.

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

Энантиомерлар бир-бирига жуда ўхшаш бўлса-да, айнан бир хил эмас, чунки бир изомернинг молекуляр нусхаси ҳамма функционал гуруҳлари билан иккинчи изомер нусхасининг 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 неча тасвир (проекция) олинishi мумкин. Шунинг учун тетраэдрни жойлаштириш қоидаларига риоя қилиш керак. Масалан, оксикислоталар (шунингдек аминокислоталар, галогенкислоталар) да тетраэдр шундай жойлаштириладики, бунда карбоксил группа тетраэдрнинг юқорисида, кузатувчи томонга қараган горизонталь қиррада эса водород атоми ва гидроксил (шунингдек амино гуруҳ, галогенлар) жойлашган бўлади.

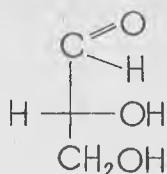
Тетраэдрнинг марказида жойлашган асимметрик углерод атоми тасвирда шу углеродни карбоксил билан боғлаб турган вертикаль чизикнинг горизонталь чизик билан кесишган нуктасида жойлаштирилади ва символ билан белгиланмайди. Горизонталь чизикда кузатувчи томонга қараган ўринбосарлар, вертикаль чизикнинг юқорисида карбоксил группа, 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 кўришиб турибдики, асимметрик углерод атомига бириккан водород ва гидроксил турлича жойлашгандир. Бу эса сут кислота тасвирий формулаларининг бир-бирдан фарқ қилишини кўрсатади. Бундан ташқари, водороддан бошлаб карбоксил группа орқали гидроксил группа томон стрелка ўтказилганда уларнинг бир-бирига қарама-қарши йўналганлигига амин бўламиз.

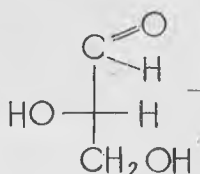
Хўш, қайси бир тасвирий формулага ўннга бурувчи изомер — гўшт-сут кислота, қайси бирига чапга бурувчи изомер — махсус сут кислота тўғри келади?

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

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

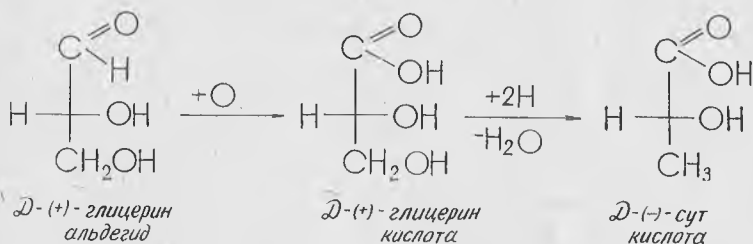


*D-(+)-глицерин альдегид*



*L-(-)-глицерин альдегид*

Оптик фаол моддани глицерин альдегид билан таққослаш у ёки бу кимёвий ўзгартиш ёрдамида амалга оширилади, масалан *D*-глицерин альдегид *D*-сут кислотага айлантирилади:

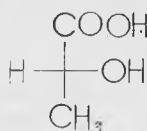


*D-(+)-глицерин альдегид*

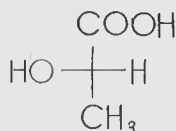
*D-(+)-глицерин кислота*

*D-(-)-сут кислота*

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



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



*L-(+)-сут кислота*  
(гүшт-сут кислота)

Сут кислота учинчи турнинг, яъни оптик фаол эмас ачиган сут кислотанинг тузилишини *L*. 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 урибосарларнинг ҳақиқий жойланишини аниқлаш имконияти фақат замонавий физик-кимёвий усуллар, жумладан рентгенузлини таҳлил усули вужудга келгандан кейин яратилди. Абсолют конфигурацияси аниқланган биринчи бирикма (+)-вино кислота бўлди.

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

Юкорида кўриб ўтганимиздек, М. А. Розанов ана шундай эталон 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 номлар мажмуининг белгилари бўлиб қолди. Ҳозирги вақтда молекуласида хираллик маркази бўлган бирикмалар *D*-ва *L*-фазовий кимёвий қаторларга бўлинди. Агар Фишернинг тасвирий формуласида —ОН, —NH<sub>2</sub>, 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.



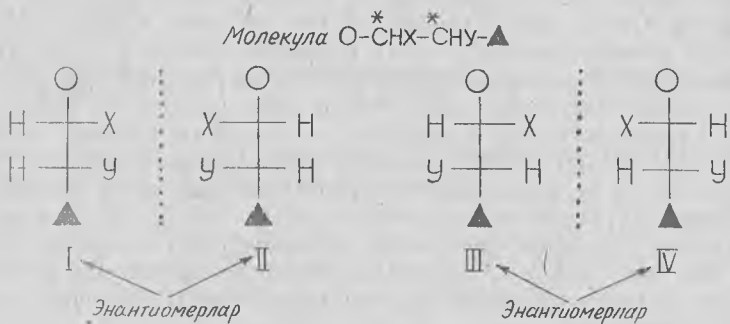
## БИР НЕЧА ХИРАЛЛИК МАРКАЗИ САҚЛАГАН ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРЛАР

Кунгина 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 куйидаги Вант-Гофф формуласи бўйича ҳисобланади:

$$N = 2^n$$

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

Иккита хираллик марказига эга бўлган молекула учун куйидаги фазовий изомерлар бўлиши мумкин:



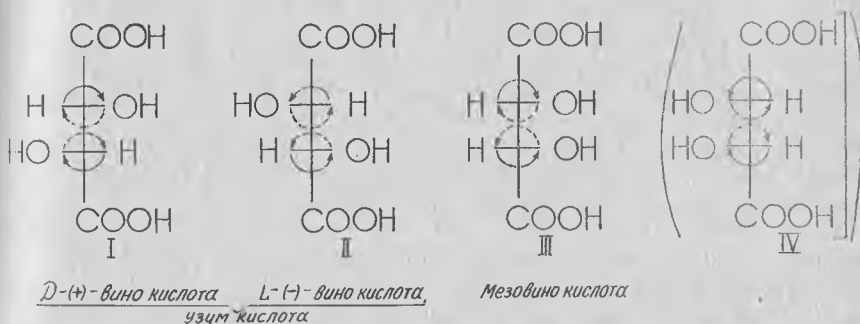
Бунда I ва II энантиомерлар бир хил физикавий ва кимёвий хоссаларга эга бўлиб, фақат қутбланган нур сатҳини буриш бурчагининг ишораси билан фарқланади: бири қанча градусга ўнгга бурса, иккинчиси шунча градусга чапга буради. Худди шунга ўхшаш III ва IV энантиомерлар ҳам бир хил хоссага эга бўлган ҳолда фақат буриш 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 узаро 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  $\sigma$ -боғлар орқали боғланган ўринбосарларнинг фазовий жойлашгани кўриб чиқиётганлиги учун улар  $\sigma$ -диастереомерлар дейилади.

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

рацияси бир хил, иккинчисиники (хираллик марказлари кўп бўлганда — қолганлариники) қарама-қарши бўлади. Хираллик марказларининг ўрғиб бориши билан  $\sigma$ -диастереомерларнинг сони ҳам кўпайиб боради.

Иккита хираллик маркази сақлаган бирикмаларнинг вакили вино кислота  $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}-\text{COOH}$  дир. Юқоридаги формулага кўра вино кислота икки жуфт энантиомерлар ва иккита рацемат (хаммаси 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.

Манхур француз биокимёғари Луи Пастер узум кислотанинг хоссаларини ўрганиш борасида узум кислотанинг қўшалок — аммоний-натрий тузи ҳосил қилган кристаллар бир хил бўлмай, бир-бирига худди нарса ва унинг кўзгудаги тасвири сингари ухшаш эканлигига эътибор берди. У ҳар икки турдаги кристалларни ажратиб олди. Маълум бўлдики, бир турдаги кристаллар эритмаси қутбланган нур текислигини унга, бошқа турдаги кристаллар эритмаси эса чапга бузар 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 микдордаги 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

киламиз. Вишо кислота энантиомерларини *D*-ва *L*-қаторга ажратганда «гидроксикислота қалити» қондасига риоя қилиниб, бунга биноан «юкоридаги» хираль углерод атомининг конфигурацияси эътиборга олинган.

Фазовий изомерларни юкоридаги тасвирий формулалар орқали ифодалаш Э. Фишер томонидан тавсия этилган бўлиб, бу формулаларда горизонталь ва вертикаль чизиқларнинг кесишиш нуктаси хираль углерод атомини ифодалайди.

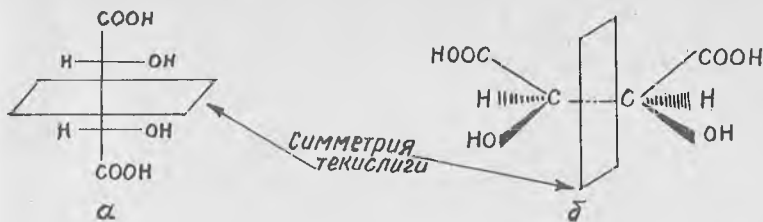
III ва IV формулалар ўзаро фарк қилмайди, чунки IV формулани қозғош сатҳида, шу сатҳга перпендикуляр бўлган ўқ атрофида  $180^\circ$  га бурилса, IV формуланинг гуруҳлари III формула гуруҳларига мос тушади. Шунинг учун ҳам фақат I, II ва III формулалар устида тўхталиб ўтамиз. Учала формулада ҳам хираль углерод атомлари водород, карбоксил ва гидроксил гуруҳлар билан бириккандир. Уларнинг бириктириш тартибини шартли равишда водород атомидан карбоксил орқали гидроксилга томон соат стрелкаси йўналишида белгилаб, бундай бириктиришда кутбланиш текислигини ўнгга, аксинча йўналишида эса чапга буради деб фараз қилайлик. У ҳолда 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 гидроксилларининг хираль углерод атомларига бириктириш I формуладаги каби, аммо йўналиши тесқари. 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. Натижанда мода иккита хираль углерод атоми сақласада, оптик фаолликка эга бўлмайди. Демак, III формула мезовино ёки антивино кислота формуласидир. Мезовино кислота — хираллик марказлари сақлаган, аммо симметрия текислигининг мавжудлиги туфайли ахираль бўлган молекулаларга мисолдир (20- расм). Мезоформаларнинг мавжуд бўла олиши хираль марказларнинг мавжудлиги молекуланинг хираль бўлиши учун бирдан-бир ва етарли шарт эмас деган фикрни тасдиқлайди.

Шунинг айтиши керакки, узум кислотани оптик антиподларга ажратиш мумкин, мезовино кислотани эса оптик антиподларга ажратиш мумкин эмас, чунки унинг ҳар бир молекуласи фаол эмас.

Нихоят, шунинг 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  $\sigma$ -диастереомерлардир.

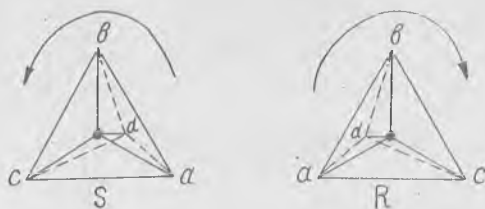
Икки ва ундан ортиқ хираль углерод атомлари сақлаган модда фазовий изомерларининг ҳар бири учун битта оптик антипод мавжуд бўлиб, қолган фазовий изомерлар унга нисбатан  $\sigma$ -диастереомерлар ҳисобланади. Масалан, учта хираль углерод атомлари сақлаган модда фазовий изомерларининг сони  $2^3=8$  га тенг бўлиб, ҳар бир фазовий изомер битта оптик антиподга ва олтига  $\sigma$ -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 услуби ёрдамида вино кислота энантиомерларининг абсолют конфигурациясини ўрганиб, ҳақиқатда ҳам Э. Фишернинг тахмини тўғрилигини, яъни I ва II конфигурацияси формулалар мос равишда *D*-(+)-ва *L*-(-)-вино кислоталарнинг абсолют конфигурацияси эканлигини исботлади.

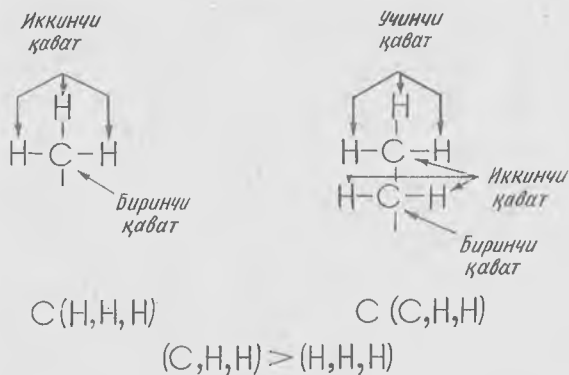
1956 йили Р. С. Кан, К. Ингольд ва В. Прелоглар *D*- ва *L*-системани янги *R*- ва *S*-системага ўзгартишни таклиф қилдилар, чунки бу система молекулаларнинг фазода жойлашишини тўла кўрсатади, яъни абсолют конфигурацияни ифодалайди. *R* ва *S* белгилари латинча «*rectus*» (ўнг) ва «*sinister*» (чап)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



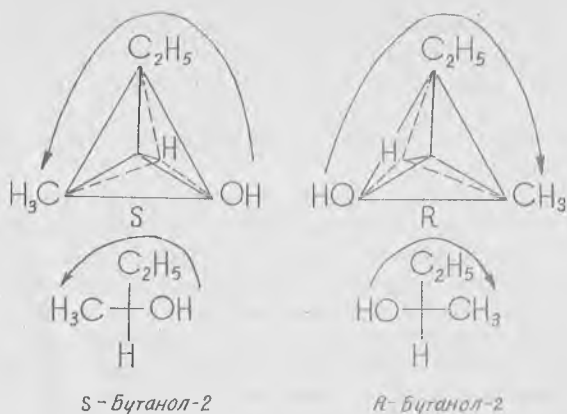
Бутанол-2 да хираллик маркази билан Н, С, С, О, яъни Н, СН<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, ОНлар бириккан. Кўриниб турибдики, хираллик маркази билан бириккан ўринбосарларнинг (СН<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>) биринчи каватидаги атомларнинг тартиб рақами бир хил. Ана шундай ҳолларда ўринбосарларнинг катталигини аниқлаш учун иккинчи каватдаги элементларнинг атом тартиб рақамлари ҳисобга олинади ёки ўринбосарларнинг катталиги махсус жадвал ёрдамида аниқланади.



Иккинчи каватдаги катталиқни ҳисобга олинса С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> гуруҳ СН<sub>3</sub> гуруҳга нисбатан катта эканлиги маълум бўлади. Бинобарин ўринбосарлар катталиқнинг камайиши тартибида қуйидагича жойлашади:



Энди бутанол-2 нинг тетраэдрик нусхаларида энг кичик ўринбосар (H) ни кузатувчининг кўзидан энг узокка, қолган ОН, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, СН<sub>3</sub> гуруҳларни катталиқнинг камайиши тартибида стрелка билан бириктирилади. Сўнгра бу нусхаларнинг тасвири қоғоз текислигига туширилса 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 рақами кўрсатилади. Масалан, ўнгга бурувчи вино кислотанинг конфигурацияси 2 ( $R$ ), 3( $R$ )(+)-вино кислота деб белгиланади.

#### РАЦЕМАТЛАРНИ ЭНАНТИОМЕРЛАРГА АЖРАТИШ

Табиий маибалар биоорганика ва биокимёнинг ҳар хил оптик фаол бирикмаларга бўлган эҳтиёжини қондира олмайди. Шу туфайли керакли алоҳида энантиомерларни олиш учун амалда рацематларни энантиомерларга ажратиш усулларидан фойдаланилади.

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

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

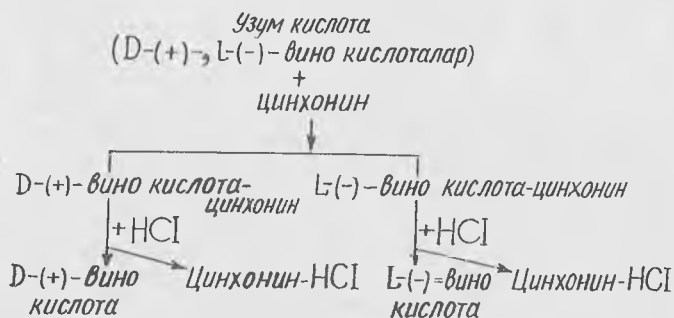
**1. Механикавий усул билан ажратиш.** Рацемат моддаларнинг тузлари маълум шароитда икки хил шаклга эга бўлган кристаллар ҳосил қилади. Бу кристаллар бир-бирига нисбаган нарса ва унинг кўзгудаги тасвири каби шаклга эга бўлади. Бундай кристалларни ташқи кўришига қараб механикавий усул билан, яъни пицет ёрдамида ажратиш мумкин. 1848 йили Л. Пастер шу усулни қўллаб узум кислота 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 туғилади. Масалан, узум кислота

эритмасида яхши ривожланадиган сиёҳ замбуруги *D*-(+)-вино кислотани истеъмол қилади ва маълум вақт ўтгач эритмада факатгина *L*-(-)-вино кислота қолади. Бу усулда энантиомерлардан бири йўқотилади, шунга қарамай 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 қараб ажратилади. Масалан, узум кислотани оптик фаол цинхонин алкалоиди иштирокида оптик антиподларга ажратишни кўрайлик.

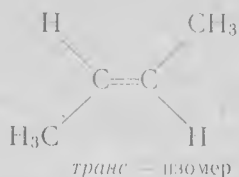
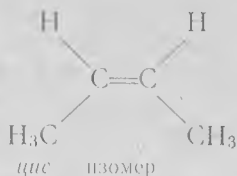
Узум кислота (*D*-(+)- ва *L*-(-)- вино кислоталар аралашмаси) цинхонин билан икки хил туз ҳосил қилади. Ҳосил булган тузлар энди энантиомерлар бўлмайди, улар бир-бирига нисбатан диастереомер бирикмалардир. Бу тузларнинг эрувчанлиги бир-биридан фаркланиши туфайли улардан бири кристаллга туширилади ва 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:



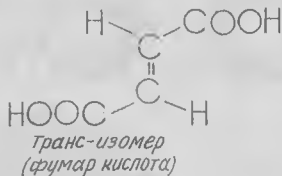
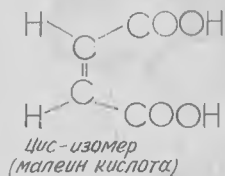
Ҳозирги вақтда рацематларни энантиомерларга ажратишда хроматографик усуллар ҳам қўлланилмоқда.

#### ҚУШ БОҒ САҚЛАГАН БИРИКМАЛАР ҚАТОРИДАГИ ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРИЯ. $\pi$ -ДИАСТЕРЕОМЕРИЯ ЕКИ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЯ.

Диастереомериянинг бу тури алкенлар, тўйинмаган бир ва икки асосли кислоталар учун ҳосил.  $\pi$ -Диастереомерлар  $\pi$ -боғ сақлаган фазовий изомерлардир. Қўш боғ тутган углерод атомларидаги бир хил ўринбосарлар  $\pi$ -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 холида бўлади:



Цис-транс изомериянинг вужудга келишининг сабаби  $\pi$ -боғ итрофида уни узмай туриб эркин айланишнинг мумкин эмаслигидир. Цис-транс изомерлар молекуласида атомлар бир хил кетма-кетликда боғланган, ammo улар ўрибосарларнинг 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 olmayди. Демак, цис-транс изомерлар бир-бирига нисбатан диастереомерлар, аниқроғи  $\pi$ -диастереомерлардир. Масалан, бутендикислота  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  иккита  $\pi$ -диастереомер — маленин (цис-изомер) ва фумар (транс-изомер) кислоталар кўринишида бўлади:



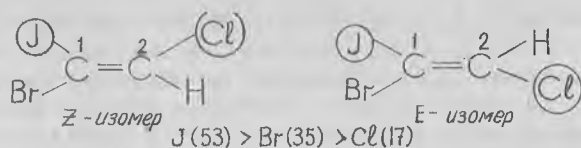
Кротон (транс-изомер) ва изокротон (цис-изомер)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$  олеин (цис — изомер) ва элаидин (транс — изомер)  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  кислоталар ҳам  $\pi$ -диастереомерларга мисол бўла олади.

Қуйида келтирилган 21-расмда баъзи бир органик моддалар молекулаларининг Стюарт буйича нусхалари келтирилган.

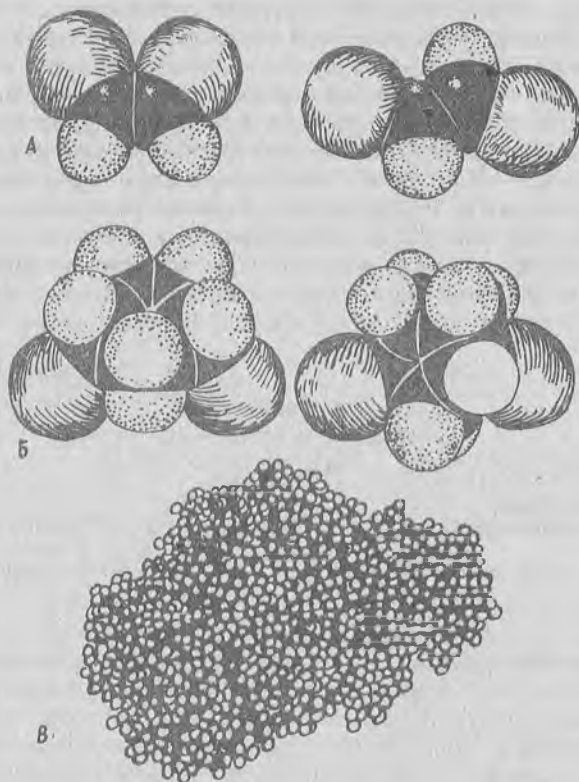
$\pi$ -Диастереомерларни белгилаш учун узок вақт давомида цис-ва транс-олд қўшимчаларидан фойдаланиб келинди. Бирок, қўш боғ билан боғланган углерод атомларида ҳар хил ўрибосарлар бўлганда белгилашнинг бу усулидан фойдаланиб бўлмайди. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда  $\pi$ -диастереомерларни белгилаш учун *E*, *Z* — системадан фойдаланилади. Бу система ўрибосарларнинг катталигини аниқлашга асосланган бўлиб, катталик ўз навбатида, ўрибосарлардаги атомлар тартиб рақамини аниқлаш билан топилади.

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





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



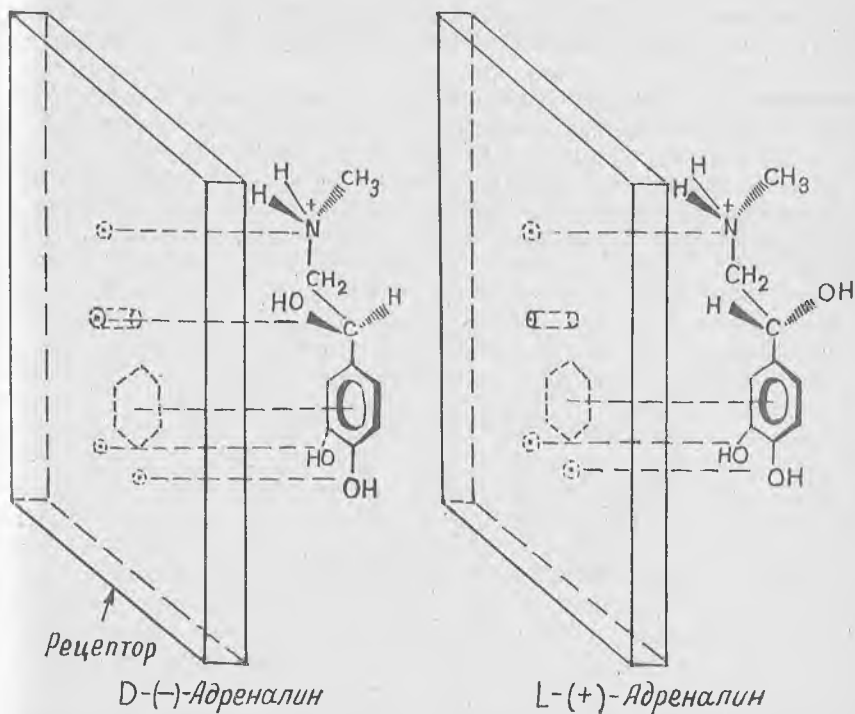
21-расм. Органик моддалар молекулаларининг Стюарт бўйича нуسخалари. А — дихлорэтаннинг *цис* — ва *транс* — изомерлари; Б. 1,3-дихлорциклопентанинг *цис* — ва *транс* — изомерлари; В. миоглобин

### БИРИҚМАЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ТУЗИЛИШИ БИЛАН УЛАРНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИ ОРАСИДАГИ БОҒЛИҚЛИК

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

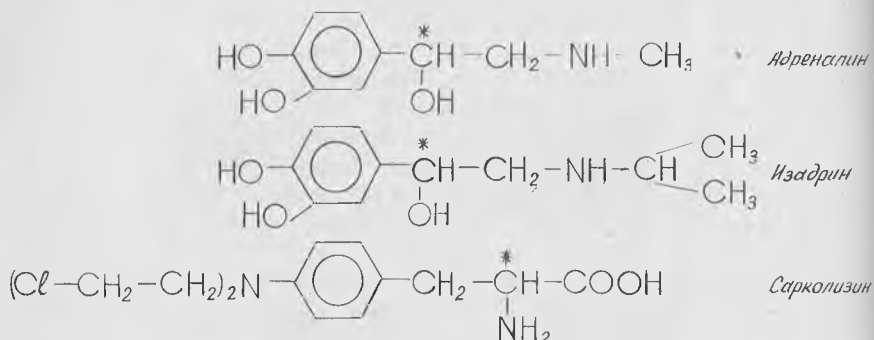
энантиомерлар хираль реагентлар билан ўзаро таъсирланганда реакция бир хил кетмайди.

Инсон ва ҳайвон организмида 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 қарама-қарши бўлган иккинчи энантиомер рецептор билан кам бирикади ва бинобарин унинг фармакологик таъсири бўлмайди ёки кучсиз ифодаланади. Масалан, гормонал таъсирга эга бўлган адреналин энантиомерларидан *D*-(-)-адреналин кучли фармакологик активликни намоён қилади (22-расм, а). *L*-(+)-адреналин молекуласида  $\text{OH}$  — гуруҳ фазода бошқача, қарама-қарши 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.

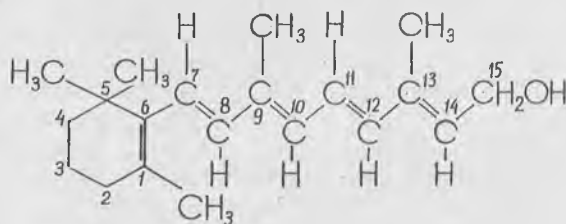


22-расм. Адреналин энантиомерларининг рецептор билан ўзаро таъсирланганининг схематик тасвири.

Бундай ходиса кимёвий тузилиши жиҳатдан адреналинга яқин бўлган катор дори моддалар учун хосдир. Масалан, изадрин ўзининг чанга бурувчи энантиомерига нисбатан 800 марта кучлироқ бронхларни кенгайтирувчи таъсир кўрсатади. Ўсимталарга қарши ишлатиладиган дори модда — сарколизин чанга бурувчи энантиомер, ўнга бурувчи сарколизин эса умуман фармакологик фаол эмас.

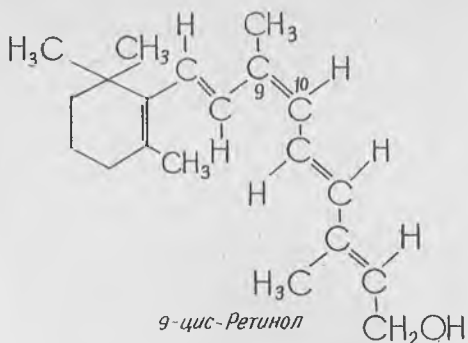


Юқорида биологик фаоллик билан фазовий тузилиш орасидаги боғлиқликни энантиомерлар мисолида кўриб чиқилди. Энди шу боғлиқликни  $\pi$ -диастереомерлар мисолида кўриш мумкин. Тиббиётда қўлланиладиган А дармондори — ретинол молекуласидаги қўш боғларнинг ҳар бирида ўринбосарлар *транс*-ҳолатда жойлашган\*. Ретинол кўриш жараёнида иштирок этади, у айниқса шабқурликда зарур модда ҳисобланади. Ретинолнинг  $\pi$ -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, холос.



А<sub>1</sub> 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.

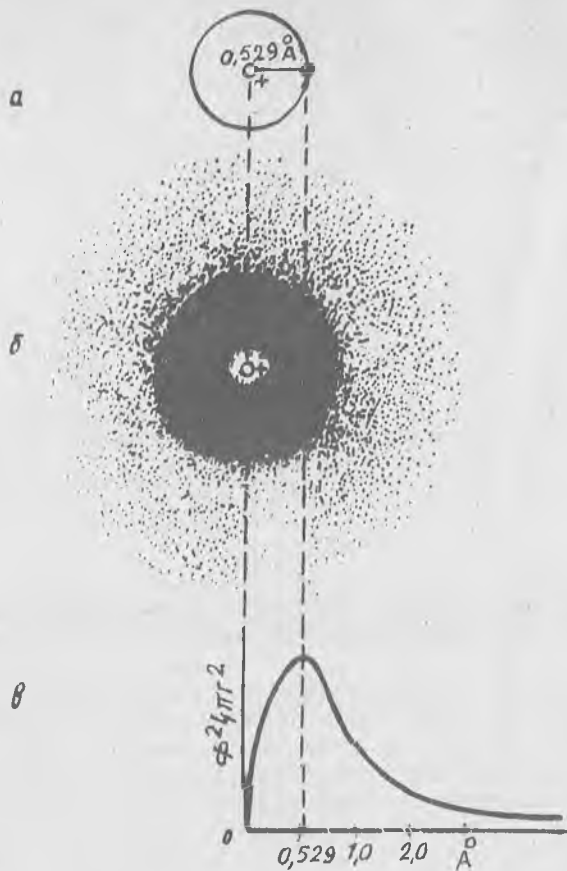
#### IV б о б.

### КИМЁВИЙ 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 тушуничаларни тубдан ўзгартириб юборди. Бор назарияси бўйича водород атоми мусбат зарядланган ядродан иборат бўлиб, унинг атрофида айланма орбита бўйлаб  $0.529 \text{ \AA}$  ( $0.0529 \text{ нм}$ ) радиусда нуқтали заряд кўринишида электрон айланиб юради дейилса, квант механикаси нуқтаи назаридан водород атомининг тузилиши бошқача: электрон жуда катта тезлик билан ҳаракат қилади. Бундай ҳаракат қилганда электрон гўё атом ядросини маълум масофада ўраб турувчи манфий электрон булутини ҳосил қилади. Бундай булутнинг зичлиги бир хил эмас: электроннинг бўлиш эҳтимоллиги кўн 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 инсбатан  $0.529 \text{ \AA}$  ( $0.0529 \text{ нм}$ ) масофада максимумга етади, сўнгра эса аста-секин камаяди. 23-расмда водород атомининг Бор назарияси бўйича тузилиш тасвири ва унинг замонавий квант-механика манзараси эгриликлари таққосланган.

Маълумки электрон бир вақтнинг ўзида ҳам заррача, ҳам тўлқин-



23-расм. Водород атоми тузилишининг Бор буйича тасвири (а), унинг замонавий тушунчага кўра тузилиш тасвири (б) ва электрон zichлигининг атом ядроси орасидаги масофага боғлиқлик графиги (в). Бу графикнинг абсциссалар ўқида атом маркази орасидаги масофа  $A$  да, ординатаалар ўқида эса электрон будути zichлигини фойдаловчи кийматлар  $\psi^2 4\pi R^2$  куйилган.

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

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

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

талнинг шаклини белғилайди.  $l=0$  бўлганда АО шар шаклига эга бўлади ва у  $s$ -орбитал деб аталади.  $l=1$  бўлганда АО гантелсимон (саккиз рақамига 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 қуйидаги икки қийматнинг:  $+\frac{1}{2}$  ёки  $-\frac{1}{2}$  бирига тенг бўлади.

Атом орбиталлар электронлар билан тўлдирилганда қуйидаги учта асосий қоидаларга риоя қилинади:

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

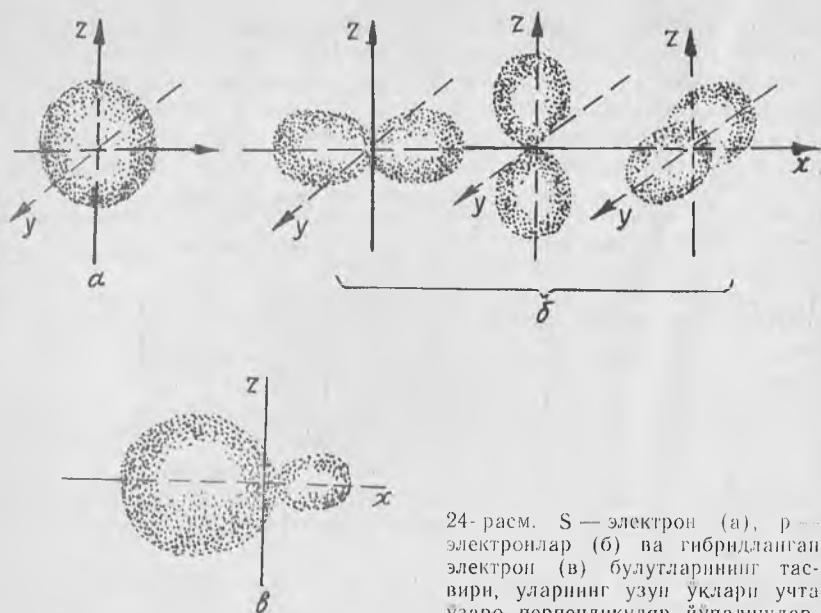
**2. Паули нуқтаи назари.** Паули нуқтаи назарига кўра, атомда иккита мутлақо бир хил ҳолатдаги электронларнинг бўлиши мумкин эмас. Улар ё электрон булутининг шакли, ё электрон зичлигининг тақсимланиши, ё фазода жойлашишининг турлича бўлиши билан фарқланиши шарт. Битта АО да фақат иккита қарама-қарши спинли электронлар бўлади.

**3. Гунд қоидаси.** Электронлар АО да жуфт спинли электронлар энг кўп сақланиб 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 таъсирланиб бир хил энергияли гибрид орбиталларни ҳосил қилади деб фараз қилинади. Органик қимёда углерод атомининг гибрид орбиталлари деган тушунчадан кенг фойдаланилади.

Маълумки, углерод атоми кўзғолган ҳолатда ташқи электрон қаватида 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 булутни 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 йўналиб жойлашади, чунки бундай жойлашишда уларнинг ўзаро таъсирлани-



24-расм.  $s$  — электрон (а),  $p$  — электронлар (б) ва гибридлиган электрон (в) булуғларининг тасвири, уларнинг узун уқлари учта узаро перпендикуляр йўналишларда ётади.



25-расм. А.  $s$  — ва  $p$  — орбиталлардан углерод гибрирд 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 гибридлиниши  $sp^3$  ёки тетраэдрик гибридлиниш деб аталади. Тетраэдрик гибридлинишга эга бўлган углерод «углерод атоми биринчи валентлик ҳолатида» дейилади. Углерод атомлари ўзаро боғланганда (масалан, этан молекуласининг ҳосил бўлиши) уларнинг гибрирд орбиталлари бири-бирини қоплайди ва  $\sigma$ -боғни ҳосил қилади. Углерод атомиининг гибрирд орбиталлари ва водород атомларининг  $1s$ -орбиталлари ўзаро қопланиб углерод билан водород орасидаги  $\sigma$ -боғларни ҳосил қилади (25-расм, Б).

Қўш ва уч боғ тутган бирикмаларда углерод АО ларининг гибридлиниши бошқачароқ. Масалан, этилен молекуласида ҳар бир углерод атомининг тўртта валент электронларидан битта  $s$ -электрон

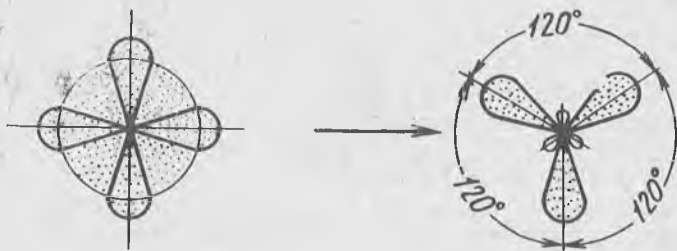
ва иккита  $p$ -электрон гибридланишда иштирок этади. Натижада учта бир хил гибрид орбитал ҳосил бўлади. Ҳар бир углерод атомида биттадан  $p$ -электрон, биттадан  $p$  — АО) ўзгармасдан «соф» ҳолда қолади 17- жадвал).

7-жадвал

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  $120^\circ$  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.



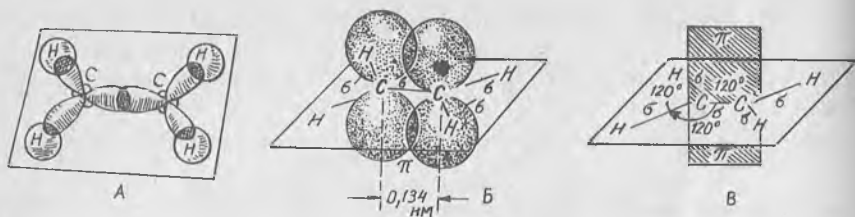
26- расм.  $sp^2$  — гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши

$sp^2$ -гибридланган иккита углерод атоми бир-бири билан боғланганда гибрид орбиталлар бир-бирини қоплайди, натижада  $\sigma$ -боғ ҳосил бўлади (27- расм, А). Этилен молекуласида бир текисликда жойлашган бундай  $\sigma$ -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  $\pi$  (пи)-боғ деб аталади. Этилен молекуласидаги  $\sigma$ - ва  $\pi$ -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  $\pi$ -боғ  $\sigma$ -боғга нисбатан





27- расм. Этилен боғларининг тузилиш тасвири

бўшроқ бўлади. Шунга карамай, бундай боғланиш вужудга келгач атомлар бир-бирига янада кўпроқ яқинлашади. Этан молекуласидаги углерод атомлари ядролари орасидаги масофа  $1.54 \text{ \AA}$  ( $0.154 \text{ нм}$ ), этилен молекуласида эса  $1.34 \text{ \AA}$  ( $0.134 \text{ нм}$ ) га тенг.

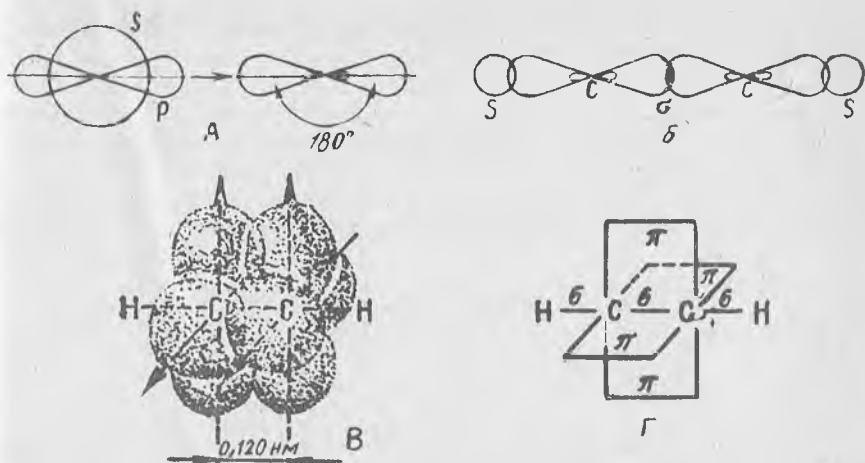
Ацетилен  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  даги каби уч боғларда гибридланиш битта  $s$ - ва битта  $p$ -электронлар (хаммаси бўлиб иккита атом орбитал) ҳисобига содир бўлади. Бундай гибридланиш  $sp$ -гибридланиш ёки дигональ гибридланиш дейилади.  $sp$ -гибридланиш ҳолатидаги углерод атоми «учинчи валентлик ҳолатда» деб аталади. Ҳосил бўладиган иккита бир хил гибрид орбитал бир-бири билан  $180^\circ$  бурчак остида жойлашади (28- расм, А) Бу гибрид орбиталлардан ацетилен молекуласи ҳосил бўлишида улар  $\sigma$ -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  $\pi$ -боғни ҳосил қилади (28- расм, В, Г). Демак, ацетилен молекуласидаги углерод атомларини бириктирувчи учта боғнинг бири  $\sigma$ -боғ, қолган иккитаси эса  $\pi$ -боғдир:  $\sigma$ -боғ гибридланган  $sp$ -электронлардан,  $\pi$ -боғлар эса гибридланмаган «соф»  $p$ -электрон ( $p-\text{АО}$ ) 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 ( $\sigma$ )- ва пи ( $\pi$ )-бўлишини ва уларнинг электрон назариясини юқорида кўриб чиқдик. Энди ковалент боғларнинг таърифлари устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Ковалент боғнинг таърифларидан бири унинг **қутблилигидир**. Боғнинг қутблилиги кўшни атомлар орасида электронлар булути зичлигининг нотекис тақсимланиши ҳисобига вужудга келади. Бир-бири билан боғланган атомлар электроманфийликлари орасидаги фарқ қутббликнинг вужудга келишига сабабчи бўлади. Бу фарқ қанча катта бўлса боғнинг қутблилиги шунча катта бўлади. Боғнинг қутблилигини билиш муҳим аҳамиятга эга, чунки қутбли молекулалар гетеролитик нарчаланишга 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.  $sp$  — гибридланиши ва ацетилен молекуласининг электрон тузилиши

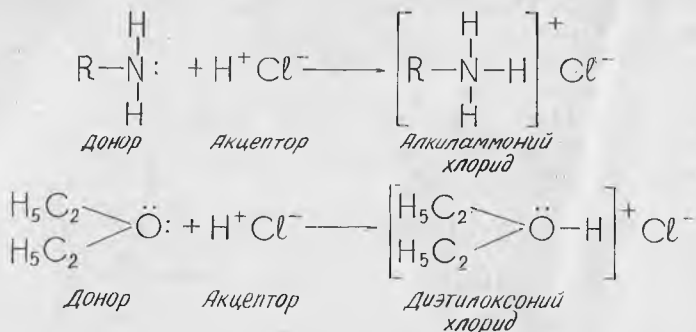
**Валент бурчакларнинг қиймати** ҳам ковалент боғ табиатини баҳолашнинг бири бўлиб,  $AO$  ларнинг  $sp^3$ -гибридланишида углерод атомининг валент бурчаклари  $109^\circ, 28'$ ,  $sp^2$ -да  $120^\circ$ ,  $sp$ - да  $180^\circ$  га тенг.

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

Боғнинг **қутбланувчанлиги** ҳам ковалент боғ табиатини баҳолашнинг биридир. Боғнинг қутбланувчанлиги — ташки магнит майдони, шунингдек бошқа таъсирлашаётган заррача таъсирида боғнинг қутблилигини ўзгартиш қобилиятидир. Қутбланувчанлик электронларнинг ҳаракатчанлиги билан аниқланади. Электронлар ядродан қанчалик узоқда жойлашса, улар шунчалик ҳаракатчан бўлади. Қутбланувчанлиги жихатидан  $\pi$ -боғ  $\sigma$ -боғга нисбатан усту туради, чунки  $\pi$ -боғнинг энг юкори электрон зичлиги боғланаётган ядролардан узоқроқда жойлашади. Қутбланувчанлик бирикмаларнинг реакция қобилиятини қутбlilikка нисбатан кўпроқ даражада белгилайди.

Ковалент боғнинг кўринишларидан бири координацион боғдир. Баъзи атомларда эркин, лекин умумлашмаган электронлар жуфти бор. Масалан, бирламчи амин молекуласидаги азот атомида битта, диэтил эфир молекуласидаги кислород атомида иккита умумлашмаган эркин электронлар жуфти бор. Бирламчи аминга ёки диэтил эфирга протон  $H^+$  таъсир эттирилса, электронидан ажралган

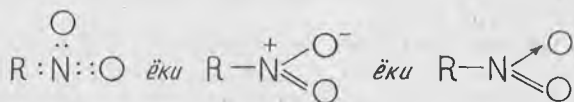
водород атомининг азот ёки кислород атомининг эркин электронлар жуфтига бирикиши содир бўлади:



Бир молекуланинг эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўладиган боғ координацион боғ дейилади. Эркин электронлар жуфтини берган атом ёки ионлар донор, иккинчиси эса акцептор дейилади. Шунинг учун ҳам бу боғланиш яна донор-акцептор боғланиш деб ҳам юритилади.

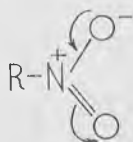
**Ярим кутбланган боғланиш.** Ярим кутбланган боғланиш — ковалент ва электровалент боғлар йиғиндисидан иборат боғланишдир. Ярим кутбланган боғни кўпинча кучли кутбланган ковалент боғланиш ҳам деб юритилади. Бу боғ ҳам координацион боғ каби бир атом (донор)нинг эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади,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

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

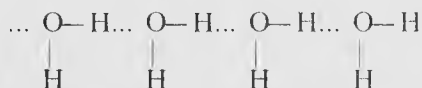


Нитрогуруҳнинг бу тузилиш формуласига кўра азот билан бириккан кислород атомининг бири қўш боғ билан, иккинчиси эса ярим кутбланган боғ билан боғлангандир. Бу эса нитробирикмаларнинг кутбланганлигини кўрсатади.

Кейинги текширишлар аслида нитрогуруҳдаги ҳар иккала кислород атомлари ўзаро тенг манфий зарядга эга эканлигини, бу эса электронларнинг қуйидагича силжиши ҳисобига бўлишини кўрсатди:

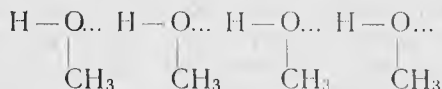


**Водород боғланиш ҳақида тушунча.** Водород атомининг ўлчами бошқа атомларнинг ўлчамига қараганда анча кичик. Шунинг учун ҳам у электроманфийлиги юқори бўлган атом (N, O, F)лар билан боғланганда молекула таркибидаги атомларнинг электрон қаватларига жуда яқинлашиши мумкин. Бунда водород атоми билан электроманфийлиги юқори бўлган атом (N, O, F) ўртасида ўзига хос боғ вужудга келади. Бундай боғланиш **водород боғланиш** дейилади. Масалан, сувда водород боғланишнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Водород боғланиш тасвирий тарзда учта нукта билан ифодаланади.

Водород боғланишнинг вужудга келишининг мажбурий шартларидан бири электроманфий атом ёнида ҳеч бўлмаса биттагина эркин электронлар жуфтининг бўлишидир. Бу эркин электронлар жуфтга водород боғланишни ҳосил қилувчи водород атоми тортилади. Масалан, метил спиртда водород боғланишнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



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

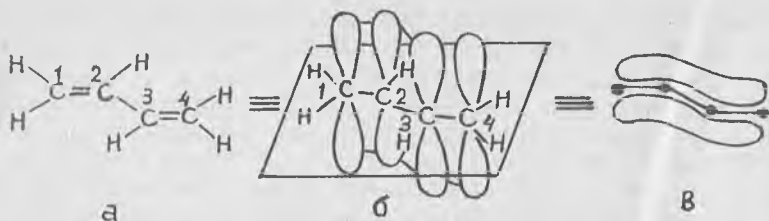
Бирикмаларнинг эрувчанлиги, учувчанлиги, қайнаш температураси каби катор катталиклар водород боғланишнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Бу боғлиқликнинг баъзи бирлари билан спиртларнинг ва карбон кислоталарнинг хоссаларини ўрганиш жараёнида танишамиз.

## ОРГАНИК МОЛЕКУЛАЛАРДАГИ АТОМЛАРНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

### Очик занжирли ўзаро таъсирлашган системалар

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

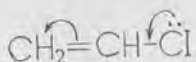
Очик занжирли ўзаро таъсирлашган системаларга оддий мисол қилиб 1,3-бутадиенни кўрсатиш мумкин (29-расм, а). Электронларнинг дифракциясини текшириш усули 1,3-бутадиен молекуласи-



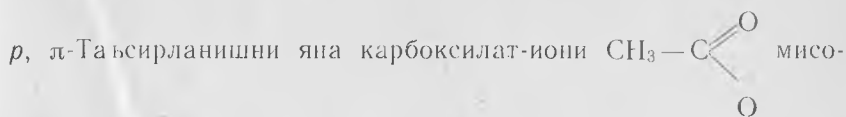
29-расм. Бутадиен — 1,3 пинг атом — орбитал — пухаси. Тушунтириш матида берилган.

даги  $\sigma$ -боғлар битта текисликда ётишни кўрсатди. Ҳамма углерод атомлари  $sp^2$ -гибридланган ҳолатда бўлади. Ҳар бир углерод атомининг гибридлашмаган  $p_z$ -орбитали  $\sigma$ -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 қопланади (29-расм, б). C—2 ва C—3  $p_z$ -АО ларининг қўшимча қопланиши ҳисобига қўш боғларнинг ўзаро таъсирланиши содир бўлади. Ўзаро таъсирланишнинг бу тури  $\pi$ ,  $\pi$ -таъсирланиш дейилади, чунки  $\pi$ -боғларнинг орбиталлари ўзаро қопланади. Ўзаро таъсирланиш патижасида электронлар тенг тақсимланган  $\pi$ -система вужудга келади (29-расм, в).

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



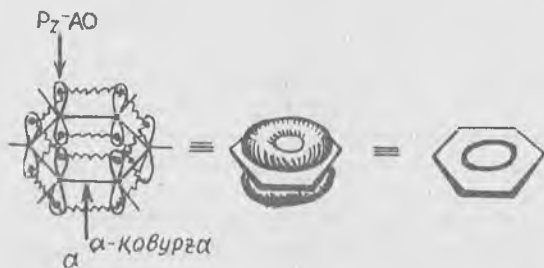
Ўзаро таъсирланиш энергетик жиҳатдан фойдали жараён, чунки  $\pi$ -боғлар электронларининг қайтадан тақсимланишида энергия ажралиб чиқади. Ўзаро таъсирлашган системалар ҳаммавақт камроқ энергия сақлайди, яъни ажратилган қўш боғлар тутган шунга ўхшаш системаларга нисбатан ички энергияси кам. Шу туфайлики ўзаро таъсирлашган системалар **юқори термодинамик тургунликка эга**. Термодинамик тургунлик даражасини микдоран топиш учун ҳамма тўпланган  $\pi$ -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  $\pi$ -боғларнинг тақсимланиши ҳам кучаяди, таъсирланиш энергияси ва бирикманинг термодинамик тургунлиги ҳам ошади. Ўзаро таъсирлашган полиенлардан табиатда энг кўп тарқалгани каротиноидлар (каротинлар, А дармондориси, ретиналь) дир.



лида;  $\pi$ ,  $\pi$ -таъсирланишни эса  $\alpha$ ,  $\beta$ -тўйинмаган карбонилли бирик-  
маларда кўриш мумкин.

### ЕПИК ЗАНЖИРЛИ УЗАРО ТАЪСИРЛАШГАН СИСТЕМАЛАР

$\pi$ ,  $\pi$ -ва  $p$ ,  $\pi$ -таъсирланиш фақат очик занжирли бирикмалардаги-  
на эмас, балки халқали бирикмаларда ҳам мавжуддир. Узаро  
таъсирлашган кўш боғлар тутган халқали бирикмалар ичида  
ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари ўзларининг  
хусусий хоссалари билан ажралиб туради. Ароматик углеводородлар  
электрон тузилишининг ўзига хослиги беизолнинг атом-орбиталь  
пучхасида 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 кўпни  $p_z$ -АО билан тенг даражада қоплашини  
мумкин, ҳолос. Шундай қоплашни натижасида электронлар қайта



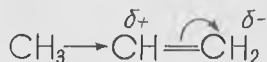
30-расм. Бензолнинг атом-орбиталь пучхаси. Тушун-  
тириш матида берилган

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

Бензол юқори термодинамик тургуиликни намоён қилади.  
Бензолнинг ҳақиқий молекуласи унинг гидрогенланиш иссиқлигини  
ёки ҳосил бўлиш энергиясини назарий ҳисоблаганда кутилган

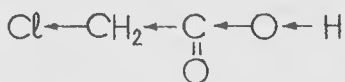
атомининг индуктив таъсири 0 га тенг деб қабул қилинган (C—H боғи амалда қутбланмаган деб қаралади).

Индуктив таъсир мусбат (+1) ва манфий (−1) бўлади. Атом ёки атомлар гуруҳи электрон булутларини ўзидан углерод атоми томон силжитса индуктив таъсир мусбат (+1) бўлади. Масалан: CH<sub>3</sub>—



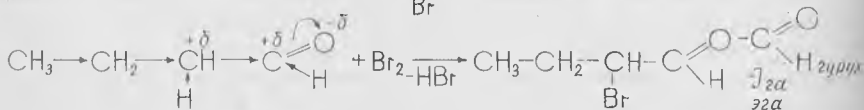
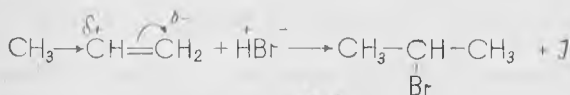
гуруҳ +1 га эга.

Аксинча, атом ёки атомлар гуруҳи электронлар жуфтини ўзига тортса, индуктив таъсир манфий (−1) бўлади. Масалан: Cl атоми



−1 га эга.

σ-Боғ электрон zichлигининг силжиши, яъни индуктив таъсир тўғри, π-боғ электрон булутининг силжиши эса эгик стрелкалар билан белгиланади. Индуктив таъсир органик бирикмаларда жуда кўп учрайди. Бирикмаларнинг хоссалари, органик реакцияларнинг бориш механизмлари каби қатор муҳим масалалар индуктив таъсир билан боғлиқ.



**Мезомер таъсир.** Атомлар ўзаро таъсирининг π-боғлар бўйича узатилиши. Мезомер таъсир — ўринбосар электрон таъсирининг π-боғлар қатори бўйича узатилишидир. Мезомер таъсир (M) одатда олдий ва қўш боғлар навбатлашиб келадиган бирикмаларда ҳамда қўш боғ тутган углерод билан боғланган атом ўзида умумлашмаган электронлар жуфти тутган ҳолларда кузатилади. Масалан:

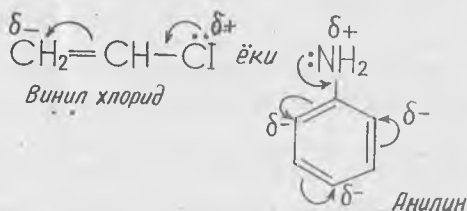


Бу ерда X =  $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{NH}_2$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{HOR}$ ,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  ва  $\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}$

бошқа галогенлар, шунингдек  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  ва бошқалар.

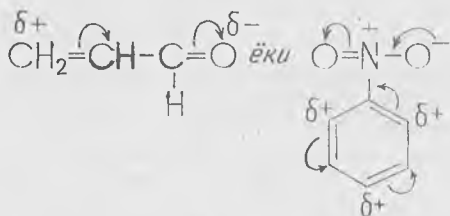
Мезомер таъсир яна ўзаро таъсирланиш эффекти деб ҳам аталади. Мезомер таъсир вужудга келишининг асосий шарты молекулада ёки  $\pi$ ,  $\pi$  ёхуд  $p$ ,  $\pi$ -таъсирланишнинг мавжудлигидир.

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 булути зичлигини ўзига тортадиган ўринбосарлар манфий мезомер таъсир (-M) намоён қилади. Масалан:



Бундай ўринбосарларга тўйинмаган группа  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  лар ёки мусбат зарядланган атомлар киради.

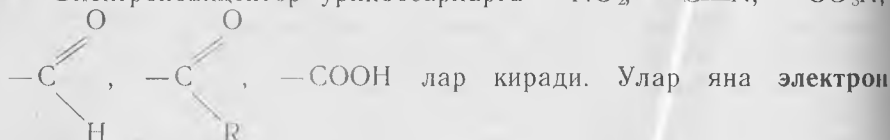
Умуман олганда, молекулада электрон зичликнинг тақсимланишига ўринбосарларнинг таъсирини баҳолашда индуктив ва мезомер таъсирларнинг натижавий таъсирини ҳисобга олиш керак. Ўринбосарлар натижавий таъсири бўйича молекуладаги электрон зичликни ошириши ёки камайтириши мумкин. Шунга кўра, улар электрон доно-донор ва электроноакцептор ўринбосарларга ажратилади.

Электронодонор ўринбосарларга  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{CH}_3$  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 жуфтini бензол ҳалқаси томон силжитади. Бу эса бензол ҳалқасидаги электронлар булутини зичлигини, айниқса, *орто*- ва *пара*- ҳолатдаги электронлар булутини зичлигини оширади (юқоридаги 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 тортади. Натижада бензол ҳалқасидаги электронлар булутининг зичлиги камаяди, айниқса, *орто*- ва *пара*-ҳолатларда электрон булутининг зичлиги энг кам бўлиб қолади (юқоридаги нитробензолнинг формуласига қаранг).

## Ҳ о б.

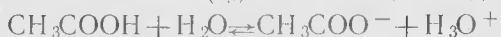
### ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТАЛИ ВА АСОСЛИ ХОССАЛАРИ

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 nisбатан аниқланади. Кислоталик микдоран протоннинг кислотадан асосга кўчиш реакциясининг мувозанат константаси ( $K$ ) билан баҳоланади:



Сирка  
кислота  
асос

Ацетат - ион  
(янги асос)

Гидроксоний  
иони  
(янги кислота)

Бу реакциянинг мувозанат константаси

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

Сувнинг концентрацияси ўзгармас,  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  кўпайтмаси **кислоталик константаси** деб аталади ва  $K_a$  каби белгиланади. Шундай қилиб, кислоталик константаси  $K_a$  куйидаги 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-ўзидан тушунарлики,  $pK_a$  нинг қиймати қанча кичик бўлса, кислота шунча кучли бўлади.

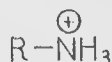
Кислотали марказ (протон боғланган атом)нинг табиатига қараб Бренстед кислоталари тўртта асосий турга бўлинади:

**ОН-кислоталар.** Уларга карбон кислоталар, спиртлар, феноллар

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

**SH-кислоталар.** Уларга тиоллар, тиофеноллар киради.

**NH-кислоталар.** Уларга алифатик ва ароматик аминлар, кислота



амидлари ва имидлари ҳамда аммоний ионлари киради.

**СН-кислоталар.** Уларга углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари киради.

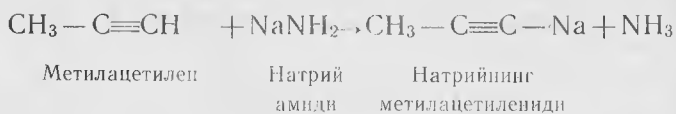
Карбон кислоталардан ташқари кўпчилик органик бирикмалар анчагина кучсиз кислотали хоссаларга эга ( $pK_a > 15$ ) ва уларни одатдаги индикаторлар ёрдамида аниқлаб бўлмайди.

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 турғуни карбон кислота

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

ган мезомер таъсир туфайли бу анионда маъфий заряд кайтадан тақсимланган, яъни у иккала кислород атомлари орасида баравар тақсимланган ва иккала углерод-кислород боғининг узунлиги бир хил бўлиб қолган. Шундай қилиб, карбон кислоталар ўзидан протонни ажратиб етарли даражада турғун, энергетик жиҳатдан эса фойдали шаклга, яъни карбоксилат-ионга айланади. Карбон кислоталарининг 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 гибридланишининг ўзгариши ва электроманфийликнинг кўпайиши билан боғлиқ ҳолда 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 кислоталикнинг кўпайишини таъминлайди.

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

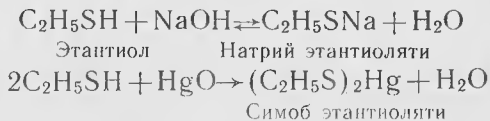
Маълумки, Бренстед кислоталарининг, масалан спиртлар  $ROH$  ва тиоллар  $RSH$  нинг, кучини қиёсий баҳолаш учун улар анионлари  $RO^-$  ва  $RS^-$  нинг турғунлиги таққосланади. Олтингуғуртнинг электроманфийлиги (2,5) кислородники (3,5) дан кичик, бироқ олтингу-

## Баъзи бир Бренстед кислоталари учун рКа пинг қиймати

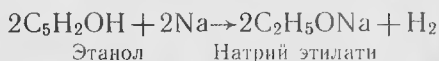
Кислоталар турлари	Кислоталар		рКа (сувли эритма)
	Номи	Формуласи	
ОН-кислоталар	Чумоли кислота	H—COOH	3,7
	Сирка кислота	CH <sub>3</sub> —COOH	4,7
	Триметилсирка кислота	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—COOH	5,0
	Монохлорсирка кислота	Cl—CH <sub>2</sub> —COOH	2,8
	Сут кислота	CH <sub>3</sub> —CHОН—COOH	3,9
	Ацетосирка кислота	CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>2</sub> —COOH	3,6
	Оксалат кислота	HOOC—COOH	1,2*
	Бензой кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —COOH	4,2
	Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —ОН	9,9
	<i>n</i> -Крезол	CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —ОН	10,1
	<i>n</i> -Нитрофенол	O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —ОН	7,1
	Сув	H—ОН	15,7
	Метанол	CH <sub>3</sub> —ОН	16,0
	Этанол	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —ОН	18,0
	<i>учламчи</i> -Бутил спирт	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—ОН	19,0
Этиленгликоль	HO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —ОН	15,1*	
SH-кислоталар	Сульфид кислота	HSH	7,0*
	Этантиол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —SH	10,5
NH-кислоталар	Аммиак	H <sub>2</sub> NH	33,0
	Ацетамид	CH <sub>3</sub> —CO—NH—H	15,1
	Пиррол	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N—H	15,0
CH-кислоталар	Метан	H <sub>3</sub> C—H	40,0
	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —H	37,0
	Ацетилен	HC≡C—H	25,0
	Ацетон	CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>2</sub> —H	20,0
	Хлороформ	Cl <sub>3</sub> C—H	15,7

\* Диссоциациянинг биринчи константаси келтирилган.

гуртнинг кутбланувчанлиги юкори. Шу туфайли олтингугурт атомида манфий заряд кўпроқ даражада қайтадан тақсимланган ва меркапид-ион RS<sup>-</sup> алкоксид ион RO<sup>-</sup> га нисбатан турғунроқ. Бинобарин, тиоллар спиртларга қараганда кўпроқ кислотали хоссага эга. Шунинг учун ҳам тиоллар ишқорларнинг сувли эритмалари, оксидлар ва гидроксидлар билан тиолятлар ёки меркапидлар ҳосил қилади:

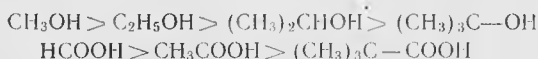


Худди шу шароитда спиртлар, анчагина кучсиз кислоталар сифатида, фақат ишқорий металллар таъсиридагина алкохоллар хосил қилади:



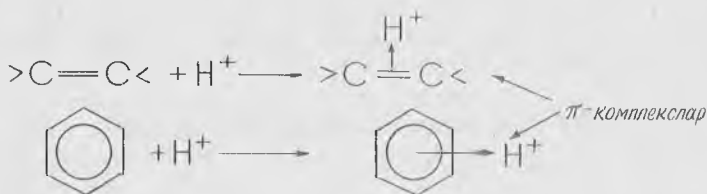
Шундай қилиб, юқорида кўриб чиқилган бир хил радикал сақлаган Бренстед кислоталари кислоталик хоссасининг ортиши бўйича қуйидаги тартибда жойлашади: СН-кислоталар < NH-кислоталар < OH-кислоталар < SH-кислоталар

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 акцепторидир. Протон билан ковалент боғ хосил 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 асосларига** бўлинади. π-Асосларга алкенлар, алкадиенлар ва аренилар 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-комплексе деб аталадиган заррачанинг хосил бўлишига олиб келади:

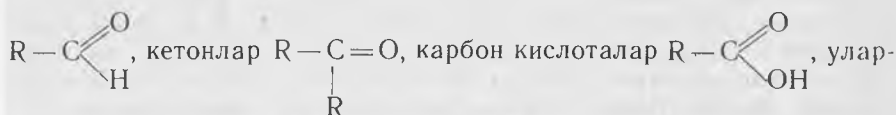


π-Комплексларда протон қўш боғлар орқали боғланган углерод атомларидан бирортаси билан ҳам асосий боғ билан боғланмаган.

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

а) **аммоний асослари** (асосли марказ)  $-\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{N}}}-, =\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-, \equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$  Бу тур асосларга очик занжирли ва ароматик қатор бирламчи  $\text{RNH}_2$ , иккиламчи  $\text{R}_2\text{NH}$  ва учламчи  $\text{R}_3\text{N}$  аминлар, азотетинлар  $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}$ , нитриллар  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  ва гетероҳалқали азот сақловчи бирикмалар киради.

б) **оксоний асослари** (асосли марказ.)  $-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-, =\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$  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)  $-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-$  Бу тур асосларга тиоспиртлар  $\text{RSH}$ , тиоэфирлар  $\text{RSR}$  киради.

Кислоталиликни микдоран баҳолашда  $\text{pK}_\text{a}$  қийматидан фойдаланилганидек, асослиликни микдоран баҳолаш учун  $\text{pK}_\text{BH}^+$  қийматдан фойдаланилади.  $\text{pK}_\text{BH}^+$  қиймат 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, ammo асосли марказда ҳар хил давр элементлари тутган бирикмаларнинг асослилигини гетероатомнинг қутбланувчанлиги белгилайди. Шунга кўра, сульфоний асослари оксоний асосларига нисбатан кучсиз.

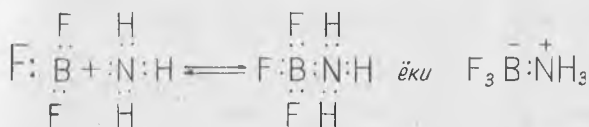
## ЛЬЮИС КИСЛОТАЛАРИ ВА АСОСЛАРИ

Ж. Льюис кислота ва асосларнинг атомнинг ташқи электрон қобиғларининг 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 шерисига бериб ковалент боғ ҳосил қила оладиган атом, молекула ёки иондир. 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 ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  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  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ ,  $\pi$ -боғ ёки ўзаро таъсирлашган  $\pi$ -боғлар системасини сақлаган бирикмалар кирadi. Ҳамма Льюис асослари нуклеофил реагентлардир.

Льюис кислотаси билан асосининг ўзаро таъсирланишига мисол қилиб аммиак билан  $\text{BF}_3$  орасидаги реакцияни кўрсатиш мумкин:



$\text{BF}_3$  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  $\text{BF}_3$  — 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 кислоталик янги ва кенг маънони билдиради. Бренстед назарияси бўйича фақат протонли кислоталар қамраб 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 этилкатион  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (Льюис кислотаси) ва йодид-ион  $\text{I}^-$  (Льюис асоси) дан ташкил топган комплекс сифатида кўрсатиш мумкин. Бинобарин, этилйодиднинг кўпгина реакцияларини йодид-ионнинг бошқа Льюис асослари ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ) га ёки этилкатионнинг бошқа Льюис кислоталари ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) га алмашилиши деб тасниф қилиш мумкин.

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




### ҚАТТИҚ ВА ЮМШОҚ КИСЛОТА ҲАМДА АСОСЛАР

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

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

9-жадвал

Қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар

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

Юмшоқ асослар — электроманфийлиги кам, қутбланувчанлиги юқори, 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.

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

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

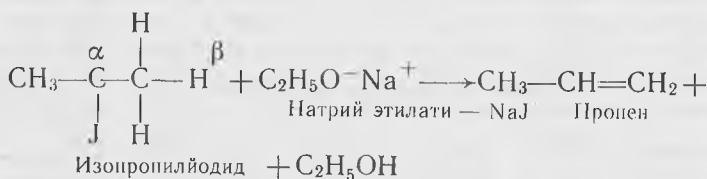
«Қаттиқ» ва «юмшоқ» кислоталар ва асослар тушунчаси кучли ва



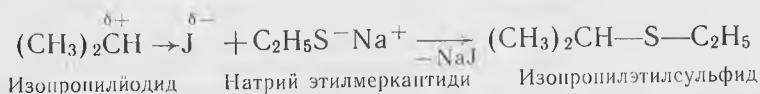
кучсиз кислоталар ва асослар тушунчаси билан тенг қийматли эмас. Бу кислота ва асосларнинг иккита бир-бирига боғлиқ бўлмаган табиатининг таърифидир.

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

ҚЮКА нуктаи назарини куйидаги мисол билан изохлаш мумкин. Изопропилйодидга натрий этилати таъсир эттирилганда қаттиқ асос бўлган этоксид-иони  $C_2H_5O^-$  асосан  $\beta$ -ҳолатда жойлашган протон — қаттиқ 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 алмашиниши билан боради:



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

## VI б о б.

### ЭЛЕКТРОН НУҚТАИ НАЗАРИДАН ҚИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ВА РЕАГЕНТЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

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

## РЕАКЦИЯ МЕХАНИЗМИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Бирикманнинг кимёвий реакцияга кириб, у ёки бу тезликда таъсирлангани унинг реакция қобилияти дейилади. Реакцияга киришадиган модда **субстрат**, унга таъсир қилаётган бирикма (реакцион заррача) — **реагент** деб аталади.

Ўзаро таъсирлашаётган модда ташки электрон қобилидаги электронлар тақсимотининг ўзгариши билан борадиган жараёнлар **кимёвий реакция** дейилади. Янги, кичикроқ энергияли ва, бинобарин **турғунроқ** системалар ҳосил қилишга интилиш кимёвий реакцияларнинг ҳаракатлантирувчи кучидир. Қонкрет реакциянинг йўналиши дастлабки бирикмалардаги электрон зичликнинг тақсимланиши (статик омил) ва мумкин бўлган оралик заррачаларнинг нисбий турғунлиги (динамик омил) билан аниқланади.

Қўпчилик 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 қамол топиши оқибатида ойдинланиши ва ҳатто ўзгариши мумкин.

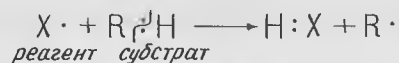
Органик реакциялар механизмини аниқлаш — жуда мураккаб вазифа. Уни ҳал қилиш учун ҳозирги замон билими даражасида оралик босқичлар ва оралик моддалар (интермедиатлар) ҳақида, ўзаро таъсирлашаётган заррачалар табиати ҳақида, боғлар узилиши ва ҳосил бўлишининг табиати ҳақида ва, ниҳоят, дастлабки ҳолатдан 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 реакция марказидаги, яъни у ёки бу ўзгариш содир бўлаётган атомдаги ўзгариш тушунилади. Реакцион марказга ҳужум қилаётган реагентлар уч турли — радикал, электрофил ва нуклеофил бўлиши мумкин.

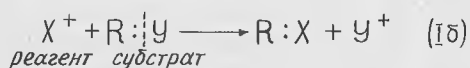
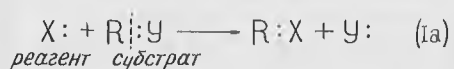
Электрон назария бўйича кимёвий реакция механизми деганда ковалент боғнинг мумкин бўлган узилиш усуллари тушунилади. Ковалент боғ икки усул билан узилиши мумкинлигидан бу тип реакциялар икки хил — гомолитик ва гетеролитик механизмда боради. Гомолитик (ёки радикал) механизмда реакция дастлабки моддалар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



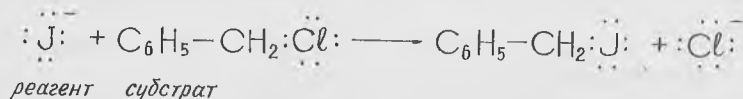
Бу реакцияда янги боғ ҳосил бўлишида реагент ва субстратнинг ҳар иккаласидан биттадан электрон катнашади. Бунда X атом ёки эркин радикал бўлади (радикал X да ҳамавакт жуфтлашмаган битта электрон бўлади).

Радикал реакциялар (белгиси R) ёруғлик, юкори температура, эркин радикаллар таъсирида тезлашади, улар қутбланмаган эритувчиларда 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 молекуладаги электронлар жуфти ҳисобига янги ковалент боғ ҳосил бўлади. Ионлар мусбат ва манфий бўлиши туфайли гетеролитик реакциялар куйидагича икки хил бориши мумкин:

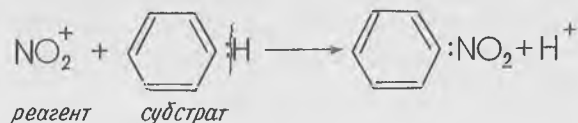


1a реакцияда реагент X молекула ёки анион бўлишидан қатъи назар ўз электрон жуфти ёрдамида углерод атоми билан бирикади. Бунда Y (анион ёки нейтрал молекулага айланишидан қатъи назар) ўз электрон жуфти билан ажралиб чиқади, масалан:



Бу реакцияда реагент янги боғ ҳосил қилиш учун электронлар жуфтини 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 қатъи назар янги боғ ҳосил қилиш учун электрон бермасдан бирикади. Бунда бензолнинг нитроланишини мисол қилиб келтириш мумкин:



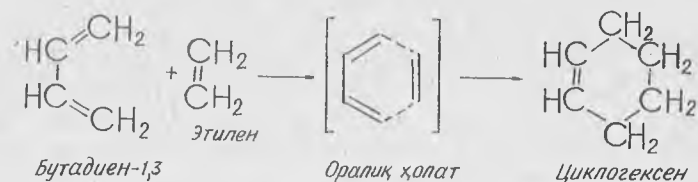
Бу реакцияда янги боғ ҳосил қилиш учун реагент электронлар жуфтини бермайди. Бундай реагент электрофил реагент, реакция эса электрофил реакция (белгиси E) дейилади. Металл катионлари,  $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , қўш боғли мусбат зарядга эга бўлган углерод ато-

ми  $\overset{\delta+}{=C}=\overset{\delta-}{O}$  ҳамда тез қутбланувчи моддалар ( $J_2$ ,  $Bg_2$  ва

ҳоказо) 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 карбкатион  $R_3C^+$  лар ва карбанион  $R_3C^-$  лар иштирок этади.

Мувофиқлашган реакцияларда, радикал ва ионли реакциялардан фарқли равишда, собик 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.

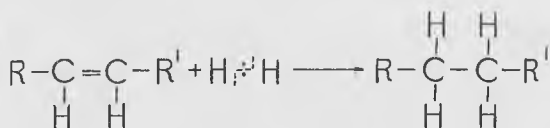
2. Кимёвий реакциялар ўрин олиш (белгиси S), бирикиш (белгиси A), ажралиш (белгиси E), қайта гуруҳланиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига бўлинади. Ажралиш реакциялари ян: элиминация реакциялари деб ҳам аталади.

Ўрин олиш, бирикиш, ажралиш реакциялари юкорида 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 бўлинди (латинча «substitutio» — алмашилиш, ўрин олиш).

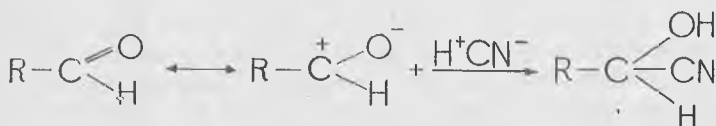
Тўйинган углеводородлар учун радикал ўрин олиш ( $S_R$ ), ароматик углеводородлар учун — электрофил ўрин олиш ( $S_E$ ), спиртлар ва галогенли ҳосилалар учун эса нуклеофил ўрин олиш ( $S_N$ ) реакциялари характерлидир.

**Бирикиш** реакцияларида тўйинмаган молекуладаги  $\pi$ -боғ узилиб, молекулага иккита атом ёки атомлар гуруҳи бирикади. Тўйинмаган

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



Цианид кислотанинг альдегидларга бирикиши нуклеофил бирикиш ( $A_N$ )га мисол бўла олади:



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

**Қайта гуруҳланиш реакциялари.** Қайта гуруҳланиш жараёнида баъзи атом ёки атомлар гуруҳи молекуланинг бир қисмидан бошқа қисмига 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 реакцион 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.

Органмик бирикмаларни баён этиш жараёнида энг кўп ўрганилган баъзи бир реакцияларнинг механизми тўғрисида тўхталиб ўтамыз.

## II ҚИСМ

# ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ БИОЛОГИК МУҲИМ СИНФЛАРИ

### VII Б О Б

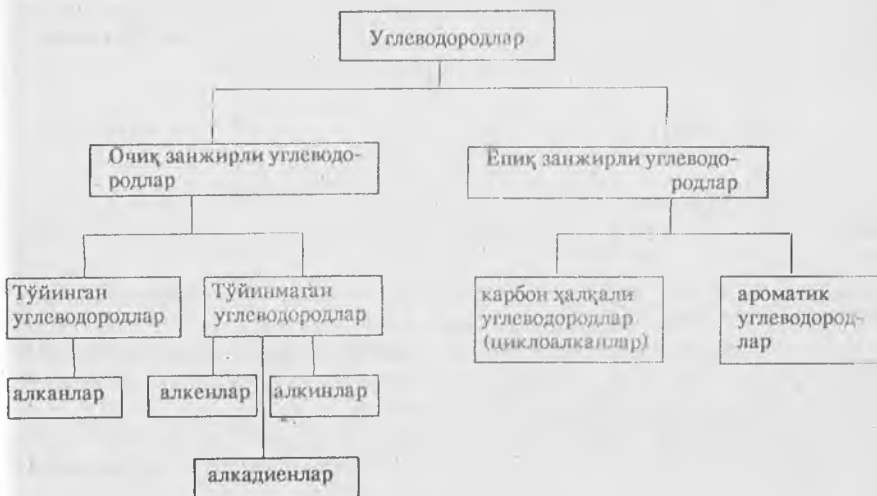
## УГЛЕВОДОРОДЛАР

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 фарқланади.

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

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

Схема 1. Углеводларнинг таснифи

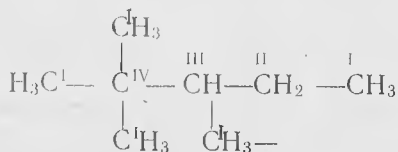


**АЛКАНЛАР. ЦИКЛОАЛКАНЛАР.  
ТУЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН РАДИКАЛ УРИН ОЛИШ  
(S<sub>R</sub>) РЕАКЦИЯЛАРИ**

Алканлар — алифатик углеводородлар бўлиб, уларнинг молекуласида углерод атомлари ўзаро ҳамда водородлар билан оддий боғлар (σ боғлар) билан боғланган. Алканларнинг биринчи вакили метан (СН<sub>4</sub>) бўлиб кейинги вакили (этан) ундан — СН<sub>2</sub> гуруҳга фарк қилади. (10- жадвал). Жадвалдан кўриниб турибдики, алканларнинг ҳар бир вакили ўзидан олдинги ва кейинги вакилидан — СН<sub>2</sub> гуруҳ билан фарк қилиб, С<sub>n</sub>Н<sub>2n+2</sub> формулага эгадир. Кимёвий хоссалари жиҳатдан ўхшаш бўлиб, молекулаларининг таркиби жиҳатдан бир-биридан бир ёки бир неча — СН<sub>2</sub> гуруҳ билан фаркланувчи бирикмалар қатори *гомологик қатор* дейилади. Гомологик қатордаги моддалар эса *гомологлар* деб аталади.

Алканларнинг изомерияси углевод ковурғасининг 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, гексаннинг 5 та, гептаннинг 9 та, октаннинг 18 та, понаннинг 35 та изомери бор.





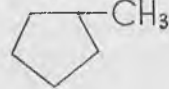

**Углерод атомининг турлари ва углеводород радикаллари.** Органик бирикмалар молекуласидаги, жумладан алканлар молекуласидаги ҳар бир углерод атоми ўзи билан бевосита боғланган бошқа углерод атомларининг сонига қараб бирламчи (C<sup>I</sup>), иккиламчи (C<sup>II</sup>) учламчи (C<sup>III</sup>) ва тўртламчи (C<sup>IV</sup>) 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 ниҳоят тўртта углерод атоми билан боғланган бўлса тўртламчи углерод атоми дейилади. Масалан:



Алканларнинг молекуласидан битта водород атоми чиқариб юборилганда углеводород радикаллари ҳосил бўлади ва улар С<sub>n</sub>Н<sub>2n+1</sub> умумий формула билан ифодаланади. Уларнинг номи тегишли алкан номидаги **ан** қўшимчасини ил қўшимчасига алмаштириш билан ҳосил қилинади (II- жадвал).

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

## Тўйинган углеводородлар ва уларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суяқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C
<b>Алканлар</b>			
Метан	$\text{CH}_4$	-182,5	-162
Этан	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	-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	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-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
<b>Циклоалканлар</b>			
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
$\text{CH}_3-$	Метил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	<i>Иккиламчи</i> — пропил (изопропил)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<i>Иккиламчи</i> — бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>Учламчи</i> — бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	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
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} - \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	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 қисқача АІҚ билан белгиланади.

Циклоалканлар — углерод ва водороддан ташкил топган, молекуласида углерод атомлари ўзаро  $\sigma$ - боғлар орқали боғланган ҳалқали тузилган углеводородлардир. Уларнинг умумий формуласи  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  дир. Ўринбосар тутмаган циклоалканлар бир неча метилен ( $\text{CH}_2$ ) гуруҳларидан иборат ҳалқаларга эга бўлади ва шунинг учун ҳам яна **полиметилен углеводородлари** дейилади.

Циклоалканларнинг алоҳида намояндаларини аташ учун шунча углерод сақлаган алканнинг номи олдига «цикло» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан, энг оддий циклоалкан —  $\text{C}_3\text{H}_6$  циклопропан,  $\text{C}_4\text{H}_8$  — циклобутан деб аталади ва ҳоказо.

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

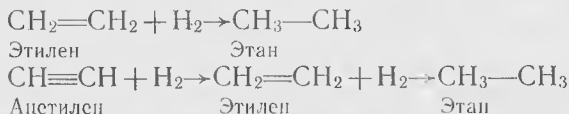


(C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>), оддий, ҳалқали циклоалканларга (C<sub>5</sub>—C<sub>7</sub>), ўрта ҳалқали циклоалканларга (C<sub>8</sub>—C<sub>11</sub>) ва катта ҳалқали циклоалканларга (C<sub>12</sub> ва ундан юкори) бўлинади. Улардан кичик ва оддий ҳалқали циклоалканлар амалий аҳамиятга эга (10- жадвал).

**Алканлар ва циклоалканларнинг табиатда учраши ва олиниш усуллари.** Алканлар табиатда кенг тарқалган. Уларнинг қуйи намояндалари ер қобиғидан чиқадиган табиий газларнинг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Нефть ҳам алканларнинг асосий табиий манбаи ҳисобланади.

Циклоалканлар табиатда алканларга нисбатан кам тарқалган. Табиатда асосан Қавказ неfty таркибида кўп миқдорда беш ва олти аъзоли циклоалканлар ва уларнинг гомологлари учрайди. Алканлар ва циклоалканларнинг алоҳида намояндаларини табиий манбалардан соф ҳолда ажратиш олиш кўп меҳнат талаб қиладиган қийин ишдир. Шунинг учун уларни олишнинг кўпгина сунъий усуллари ҳам ишлаб чиқилган. Қуйида биз шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. **Алканларни тўйинмаган углеводородлардан катализатор иштирокида гидрогенлаш усули билан олиш.**

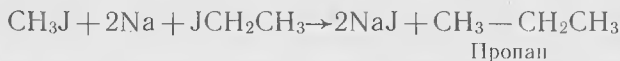


Ушбу гидрогенлаш реакцияси катализатор иштирокида боради. Катализатор сифатида Фокин (палладий, платина), Сабатье ва Сандеран (никель ва температура), Рений (никель ва алюминий қотишмаси) катализаторлари ишлатилади.

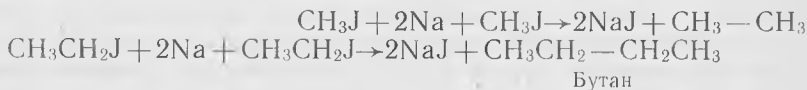
2. **Моногалогенли ҳосилаларга натрий метали таъсир эттириб алканлар олиш (Вюрц реакцияси).** Бу усул классик усул бўлиб, биринчи марга француз олими Вюрц томонидан таклиф этилган. Ушбу реакция йодалкилар билан осон боради:



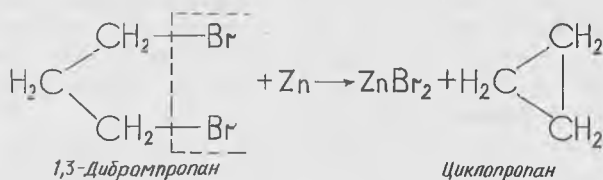
Агар реакцияга икки хил галогенли ҳосила (масалан CH<sub>3</sub>J ва CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>J) киритилса, у ҳолда асосий маҳсулот билан бирга қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Асосий маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келадиган реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади:



Бунда қўшимча маҳсулотлар қуйидаги реакциялар натижасида ҳосил бўлиши мумкин:

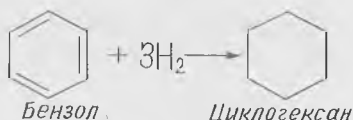


3. Алканларнинг дигалогенли ҳосилаларидан циклоалканлар олиш. Ҳар хил углерод атомларида галоген сақлаган дигалогенли ҳосилаларга спиртли эритмада рух кукуни таъсир эттирилса циклоалканлар ҳосил бўлади:



Бу усул кичик ҳалқали циклоалканларни олиш учун қулай, оддий ҳалқали циклоалканлар бу усулда кийинчилик билан ҳосил бўлади.

4. Циклогексан ва унинг ҳосилаларини ароматик углеводородларни гидрогенлаш билан олиш.



Бу усулда ҳам катализатор сифатида никель, платина ёки палладий қўлланилади.

**Алканлар ва циклоалканларнинг физикавий хоссалари.** Алканларнинг гомологик қаторида углерод атомларининг сони ўзгариши билан уларнинг физикавий хоссалари ҳам ўзгаради. Бу ўзгариш диалектик материализмнинг «микдор ўзгаришларининг сифат ўзгаришларига ўтиш» қонунининг тўғрилигини исботлайди. Молекуласи таркибида углерод атомлари сони 1 дан 5 гача бўлган алканлар одатдаги шароитда газ ҳолидаги моддалар, углерод атомларининг сони 5 дан 16 гача бўлганлари — суюкликлар, углерод атомларининг сони 16 ва ундан юқори бўлган алканлар эса қаттиқ моддалардир (изомерлардан ташқари) (10-жадвал).

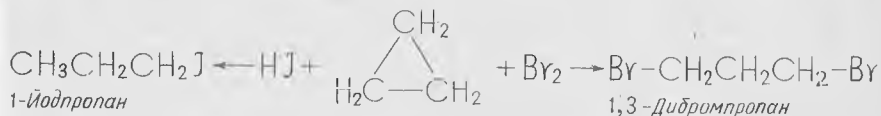
10-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, гомологик қаторда углерод атомлари сонининг ортиши билан нормал занжирли алканларнинг суюқланиш ва қайнаш ҳароратлари ошиб боради. Тармоқланган занжирли изомерларнинг қайнаш ҳароратлари нормал занжирли изомерларнинг қайнаш ҳароратларидан пастроқ бўлади.

Циклопропан ва циклобутан оддий шароитда — газ, циклопентан-циклооктан — суюқлик ва, ниҳоят, юқори молекулали намояндалари — қаттиқ моддалардир. Суюқ циклоалканлар сувда эримайди, кўнгина кутбсиз эритувчиларда яхши эрийди. Циклоалканларнинг қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари тегишли алканларникидан юқори бўлади.

**Алканлар ва циклоалканларнинг кимёвий хоссалари.** Алканлар ва циклоалканларда фақат  $sp^3$  — гибридланган углерод атомлари

бўлади. Бу бирикмалар учун кутбланмаган С—С  $\sigma$ -боғлар ва деярли кутбланмаган С—Н боғлари хос. Углерод-углерод ва углерод-водород боғлар етарли даражада мустаҳкам бўлиб, электрофил ёки нуклеофил реагентлар таъсирида гетеролитик парчаланмишга учрамайди. Шу туфайли алканлар ва циклоалканлар кўпчилик гетеролитик реакцияларга нисбатан инерт бирикмалардир. Улар учун фақат С—Н боғининг узилиши билан борадиган радикал ўрин олиш ( $S_R$ ) реакциялари хосдир. Радикал реакцияларда юкори 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 кучланишга эга бўлгани учун, алканлар ва оддий циклоалканлардан фарқли равишда, тўйинмаган бирикмаларни эслатади ва осонлик билан бирикиш реакцияларига киришади. Чунончи, циклопропан уй ҳароратидаёқ галогенларни ва водородгалогенидларни бириктириб олади. Бунда реакциялар ҳалқанинг узилиши билан боради:



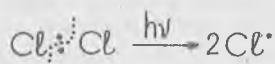
Энди алканлар ва оддий, ўрта ҳамда юкори ҳалқали циклоалканлар учун хос бўлган ( $S_R$ ) билан танишиб чиқамиз.

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.



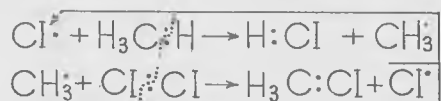
Реакция давом эттирилса метан ва циклогексанинг қолган водород атомлари ҳам бирин-кетин хлор атомларига ўрин алмашилади.

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



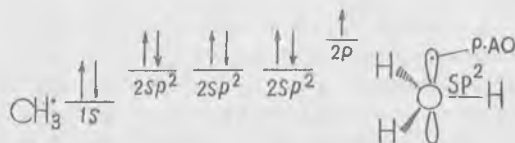
Жуфтлашмаган электрон тутган хлорнинг эркин радикали, бошқа эркин радикаллардек, реакцияга киришиш қобилияти жуда юкори бўлган заррачадир. Янги кимёвий бор ҳосил қилиш учун хлор

радикали бошқа атом ва молекулалар билан тўқнашиши 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 кирилади ва ҳоказо. Бу реакция радикал занжирли реакция дейлади.

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 қуйидагича ёзиш мумкин:

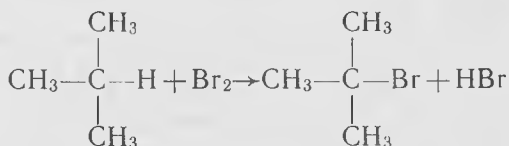


Органик эркин радикалларнинг юқори реакция қобилияти уларнинг ташқи электрон қаватлариши турғун октетгача тўлдиришга интилиши билан тушунтирилади.

Тенг қийматли бўлмаган водород атомлари сақлаган алканлар галогенланганда галогенга алмашинган маҳсулотлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу маҳсулотлар микдорининг 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 C — H боғларнинг узилиш энергиясининг қиймати билан боғлиқ. *Учламчи* C — H боғнинг узилиш энергияси 381 кДж/моль га, *иккиламчи* C — H боғники 393,5 кДж/моль га, *бирламчи* C — H боғники эса 406 кДж/моль га тенг. Шунинг учун ҳам *учламчи* радикаллар *иккиламчи*, *иккиламчи* радикаллар эса *бирламчи* радикалларга нисбатан осон ҳосил бўлади.

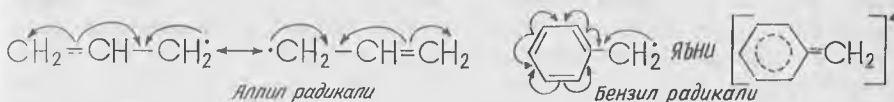
Радикал реакцияларнинг йўналишини белгилайдиган бошқа омилларга радикал реагентнинг табиати ва ҳарорат киради. Чунончи, хлор радикали юқори ҳароратда ҳаддан ташқари фаол бўлиб, у хоҳлаган C — H боғнинг водородини тортиб олади. Шунинг учун ҳам изобутан хлорланганда *бирламчи* — изобутил хлорид,

*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:

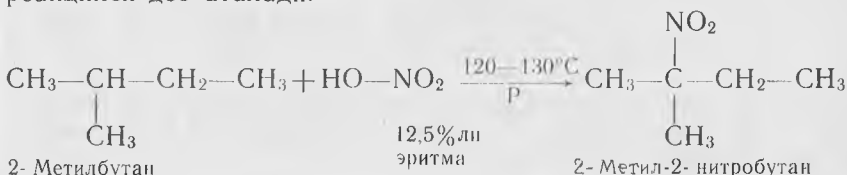


Реакциянинг молекуладаги мумкин бўлган бир неча реакция марказлардан бири бўйича осонроқ бориши региоселективлик деб аталади.

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

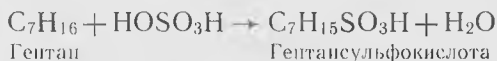


**2. Нитролаш реакцияси.** Оддий шароитда концентранган нитрат кислота алканлар билан реакцияга киришмайди, юқори ҳароратда эса уларни оксидлайди. Бу реакция шароитини рус олими М. И. Коновалов (1888 йил) аниқлади. Шунинг учун ҳам бу реакция Коновалов реакцияси деб аталади.



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 алкансульфокислота тузлари сунъий ювиш воситаси сифатида ишлаб чиқарилади.

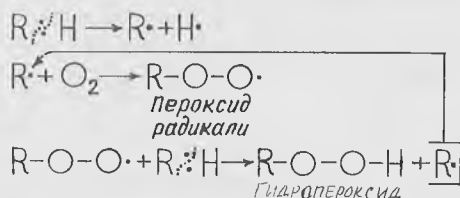
Юкорида айтиб ўтилганидек, алканлар ва циклоалканларда нитролаш ва сулфолаш реакциялари ҳам радикал ўрин олиш механизми билан боради.

**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:

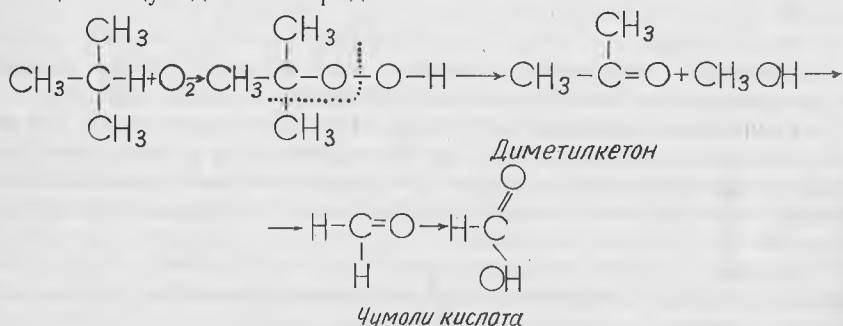


Бу усул катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, нефтдан юкори молекулали ёғ кислоталар олишда қўлланилади.

Қуйи алканлар жуда қийин оксидланади. Шунинг учун ҳам оксидланиш жараёни, одатда, молекуляр кислород таъсирида турли катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Оксидланиш радикал механизм бўйича боради. Алканлар оксидланганда аввал органик гидронероксидлар ҳосил бўлади. Сунгра 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:

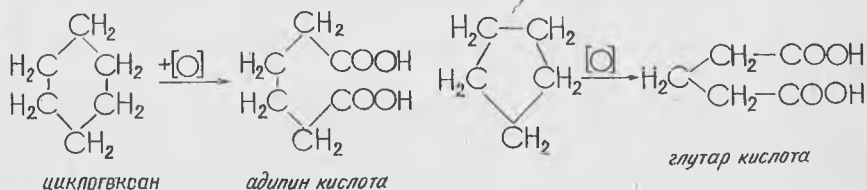


Натижада кетон ва тўйинган органик кислота ҳосил бўлади.

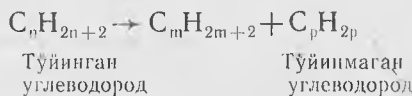
Саноатда ана шу усул ёрдамида алканлардан альдегид, кетон ва кислоталар олинади.

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

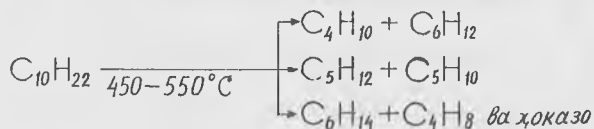
Кучли оксидловчилар (нитрат кислота, катализатор иштирокида ҳаво кислороди) таъсирида қиздирилганда циклопентан ва циклогексан оксидланади. Бунда ҳалқа узилиб, молекуласидаги углерод атомлари сони оксидланган циклоалкан углерод атомлари сонига тенг бўлган икки асосли карбон кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:



**5. Алканларга юқори ҳароратнинг таъсири.** Агар алканлар  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  да қиздирилса уларнинг йирик молекулалари нисбатан кичик — тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар молекуласига парчаланadi:



Бу ўзгаришни Крекинг жараёни дейилади.



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

Техникада углеводородларни  $550\text{--}650^\circ\text{C}$  да парчалаш 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 парчаланганидан ҳосил бўлади ва ичак газлари таркибида бўлади. Табиий газ таркибида кўп миқдорда (98 % гача метан бор ва у ёқилги ҳамда кимёвий хом ашё сифатида кенг қўлланилади.

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

Вазелин (*Vaselinum*) — тиббиётда қўлланиладиган препарат бўлиб, суртма дорилар тайёрлашда асос сифатида қўлланилади. У ўз молекуласида 12 тадан 25 тагача углевод 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 — юқори алканларнинг табиий аралашмасидир. Озокерит тоғ жинсларидан ажратилиб тозалангандан сўнг тиббиётда парафин каби физиотерапияда ишлатилади. Бундан ташқари, озокерит парафинга нисбатан юқори суюқлашиш ҳарорати-га 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 Балиқли қўлидан келтириладиган даволовчи лойдан фойдаланиш мумкин. Бу лой иссиқлик сақлашидан ташқари, ўзига хос кимёвий таркибга эга, у таркибида углевод атомларининг сони 30 дан зиёд бўлган углеводородларни сақлайди. Юқорида келтирилган усул, яъни организмга иссиқлик таъсир этиш усули билан невралгия, неврит, радикулит, остеохондроз, простатит, гинекологик касалликлар, артроз ва бошқаларни даволаш мумкин.

### ТҲЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

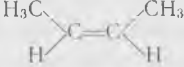
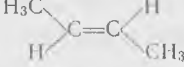
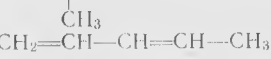



Тўйинмаган углеводородларда электрофил бирикмиш реакциялари ( $A_1$ ).

Тўйинмаган углеводородлар молекуласида углевод 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 намоянчаси этилен  $CH_2=CH_2$  днр.



## Тўйинмаган углеводородлар

Айрим намоиядалари		Физикавий хоссалари	
Ўринбосарли номлар мажмуиси бўйича номи	Тузилиш формуласи	Суюқлашни харорати, °C	Қайлаш харорати
<b>Алкенлар</b>			
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
<b>Алкинлар</b>			
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
<b>Алкадиенлар</b>			
1,2 — Пропадиеи	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-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		-87,5	42
<b>Циклоалкенлар</b>			
Циклопентен		-93	46
1,3 — Циклопентадиен		-85	42
Циклогексен		-104	83

Молекуласида битта уч боғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар алкинлар деб аталади. Улар ҳам кимёвий хоссалари ўхшаш ва таркиби бир-биридан бир ёки бир неча  $\text{CH}_2$  гуруҳга фарқ қиладиган гомологик қаторни ҳосил қилади. Алкинлар  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  умумий формулага эга бўлиб, биринчи намоиядаси ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  дир.

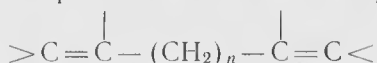
Молекуласида иккита қўш боғ сақлаган тўйинмаган углеводоро-

родлар алкадиенлар дейлади. Қўш боғларнинг жойлашишига қараб алкадиенлар қуйидаги уч турга бўлинади:

1. Кумулятив қўш боғли диенлар. Бу тур диенларда иккала қўш боғ ҳам битта углерод атомига бириккан бўлади. Уларнинг биринчи намояндаси аллен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  деб аталгани учун, кўнинча, кумулятив қўшбоғли диенлар аллен углеводородлар деб ҳам аталади.

2. Қонъюгирланган диенлар ёки оралатма қўш боғли диенлар. Бу тур диенларда иккита қўш боғ орасида битта оддий боғ жойлашган бўлади. Уларнинг биринчи намояндаси дивинил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  дир.

3. Ажратилган қўш боғли диенлар. Бу тур диенларда иккита қўш боғ икки ва ундан ортик оддий боғ билан ажратилган бўлади:



**Тўйинмаган углеводородларнинг тузилиши, изомерияси ва номлар мажмуиси.** Тўйинмаган углеводларнинг тузилиши, изомерияси ва номлар мажмуиси 12- жадвалда келтирилган.

Алкен ва алкинларни рационал номлар мажмуида аташ учун алкенлар этиленнинг, алкинлар эса ацетиленнинг ҳосиласи деб

қаралади. Масалан,  $\text{CH}_3-\overset{1}{\text{C}}\text{H}=\overset{2}{\text{C}}\text{H}-\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3$  тузилишли алкен

метилэтилен деб аталса,  $\text{CH}_3-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}\text{H}-\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3$  тузилишли алкин

метилизопропилацитилен деб юритилади.

Бу тўйинмаган углеводородларни ўринбосарли номлар мажмуида алканлар сингари аталади, факат алканлардаги **ан** қўшимча алкенларни аташда **ен** қўшимчага, алкинларни аташда эса **ин** қўшимчага алмаштирилади. Молекуладаги углерод занжири қўш боғ ёки уч боғ яқин турган томондан рақамлар билан белгиланади ва қўш боғ ёки уч боғнинг ўрни рақам билан кўрсатилади. Занжир тармоқланган бўлса, у ҳолда қўш боғ ёки уч боғ саклаган энг узун занжир **асосий занжир** деб олинади. Сўнгра асосий занжирга бириккан радикалларнинг ҳолати кўрсатилиб номланади ва ниҳоят занжирдаги қўш боғ ёки уч боғнинг ўрни рақам билан асосий занжир номидан олдин ёзилади. Шунга кўра юқоридаги метилэтилен ўринбосарли номлар мажмуида 2- пентен метилизопропилацитилен эса 4- метил- 2- пентин деб аталади.

Ўринбосарли номлар мажмуи билан аталганда алкадиенлар ҳам алканларнинг ҳосиласи деб қаралади, қўш боғларнинг ўрни қўш боғ тутган углерод атомининг рақами билан кўрсатилади ва алканларнинг номи охиридаги **-н** ўрнига **диен** қўшимчаси қўшиб ўқилади. Масалан,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  1,2-пропадиен;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  эса 1,3-бутадиен деб аталади. Баъзан алкадиенлар рационал номлар

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.

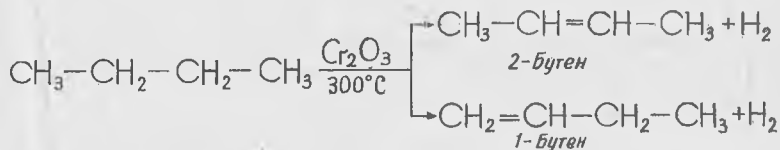
12- жадвалдан кўрииб турибдики, тўйинмаган углеводородларнинг изомерияси углерод занжирининг тузилишига, занжирдаги қўш боғ ёки уч боғнинг ҳолатига ҳамда атом ёки атомлар гуруҳининг фазода  $\pi$ -боғ текислигига нисбатан қандай жойлашганлигига ( $\pi$ -диастереомерия) боғлиқдир.

**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  $\text{C}_6$  дан  $\text{C}_{13}$  гача углерод сақлаган алкен молекулалари бўлиши аниқланган.

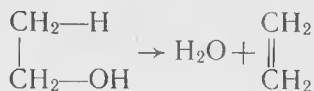
Тўйинмаган углеводородлар, аксарият, сунъий усуллар билан ҳосил қилинади.

1. **Алканларни крекинглаш усули** билан алкенларни олиши 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 ( $300\text{---}600^\circ\text{C}$ ) дегидрогенлаб ҳам олинади.

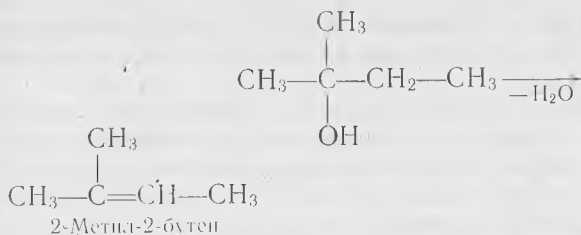


3. **Спиртларни дегидратлаш орқали алкенларни олиш.** Бу усул алкенлар олишнинг энг қулай ва оддий усули ҳисобланади:

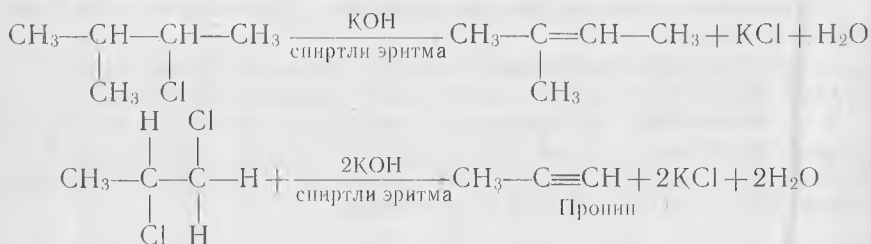


Бу усулда сувни тортиб олувчи моддалар сифатида  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  дан фойдаланилади.

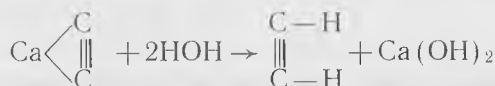
Дегидратланиш жиҳатдан спиртлар бир-биридан кескин фарк қилади. Учламчи спиртлар осон, иккиламчи спиртлар кийинрок, бирламчи спиртлар эса анча кийин дегидратланади. Спиртлардан сувнинг ажралиши Зайцев қондасига бўйсунди. Бу қондага кўра, спирт дегидратланганда сув гидроксил гуруҳ ҳамда водороддан ҳосил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



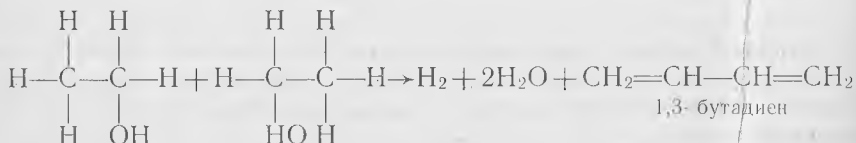
4. Алкенлар ва алкинларни галогенли ҳосилалардан олиш. Моногалогенли ҳосилаларга ўувчи ишқорларнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилганда водород галогенид ажралиб алкен ҳосил бўлса, дигалогенли ҳосилалардан алкин ҳосил бўлади:



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



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



Тўйинмаган углеводородларнинг физикавий хоссалари. Алкенларнинг дастлабки уч намояндаси — этен, пропен ва бутенлар одатдаги шароитда газ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  дан бошлаб  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$  гача суюқлик, ундай юқори намояндалари эса қаттиқ 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.

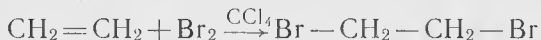
Алкинлар намояндаларидан этин, пронин ва бутин-1 оддий шароитда газ моддалардир.  $C_3H_8$  дан  $C_{15}H_{28}$  гача бўлгани суюқлик, ўн олти ва ундан ортик углерод атоми сақлаган алкинлар эса қаттик моддалардир. Алкинларнинг қайнаш ва суюқланиш ҳароратларининг ўзгариш қонуниятлари худди алкан ва алкенлар гомологик қаторларининг ўзгаришига ўхшашдир.

Алкадиенларнинг дастлабки намояндалари — 1,2-пропадиен; 1,2-бутадиен; 1,3-бутадиен: оддий шароитда газ моддалардир. Кейинги намояндалари — 2-метил-1,3-бутадиен; 1,2-пентадиен; 1,3-нентадиен; 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  $\pi$ -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 ташқари, тўйинмаган углеводородлар оксидланиш (II) ва полимерланиш (III) реакцияларига ҳам киришади.

### I. Бирикиш реакциялари.

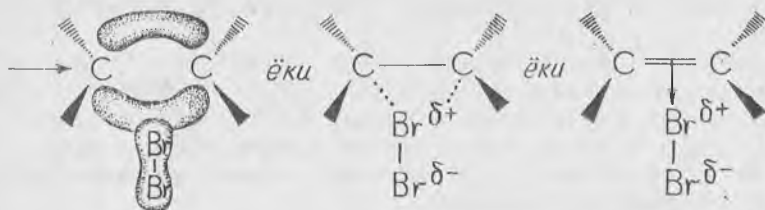
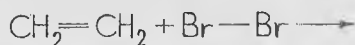
1. **Тўйинмаган углеводородларга галогенларнинг бирикиш реакцияси.** Оддий шароитда бром кутбсиз эритувчиларда алкенларга осон бирикади:



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



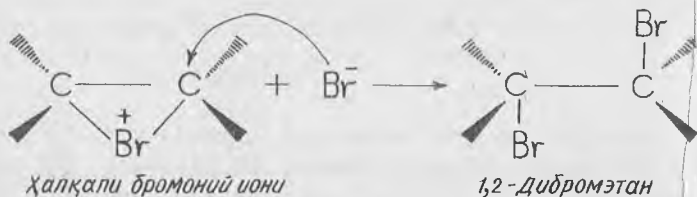
*π-комплекс (тасвирлашнинг турли усуллари)*

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:

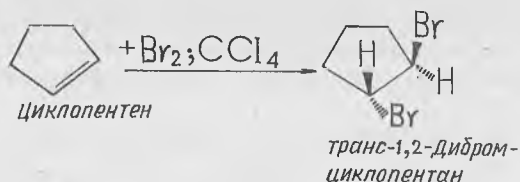


Карбкатионлар — мусбат зарядланган углерод атомида валент электронлар секстетини сақлаган бекарор интермедиатлардир.

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:

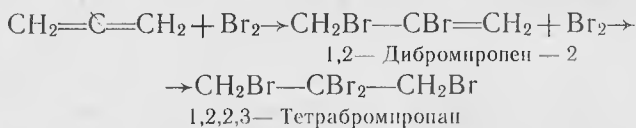
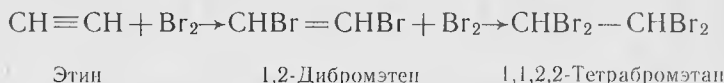


Циклопентен бромланганда *транс*-1,2-дибромциклопентан ҳосил бўлади:

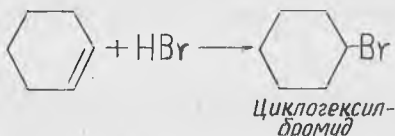
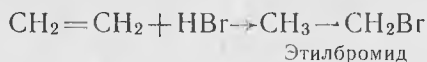


*транс* — Бирикиш бу жараённинг ҳақиқатан ҳам бир неча босқичда боришини тасдиқлайди, акс ҳолда реакция бир босқичда бориб, *цис* — бирикиш содир бўлиши керак эди.

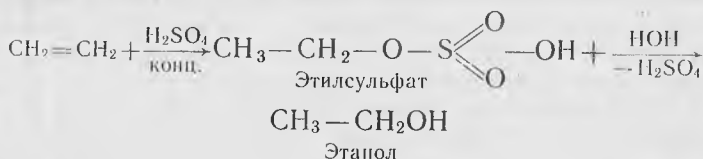
Алкинлар, туташган ва ажратилган диенлар ҳам галогенларни худди алкенлар каби бириктириб олади. Бунда бирикиш икки босқичда бориб, дастлаб бир молекула, кейин эса иккинчи молекула галоген бирикади. Масалан:



**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:

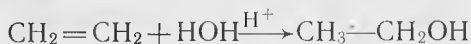


Алкенларга концентранган сульфат кислота бирикканда аввал сульфат кислотанинг нордон эфири ҳосил бўлади. Сўнгра мураккаб эфир гидролизланиб спиртга айланади:



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

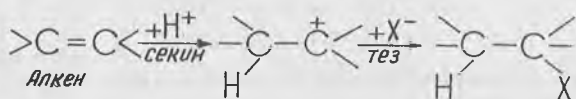
Бу реакция спиртлар олиш усулларида бирийдир.



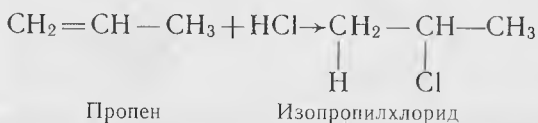
Юқорида кўриб ўтилган реакциялар **гетеролитик электрофил механизм** бўйича кечади. Агар водород галогенид, сульфат кислота ва сувни умумий ҳолда  $\text{HX}$  деб белгиласак, унда юқоридаги реагентларда электрофил заррача сифатида энг оддий электрофил — протон  $\text{H}^+$  бўлади. Юқоридаги реакциялар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

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

б) Олинган карбкатионга анион  $\text{X}^-$ нинг нуклеофил ҳужуми ва охириги маҳсулотнинг ҳосил бўлиши:

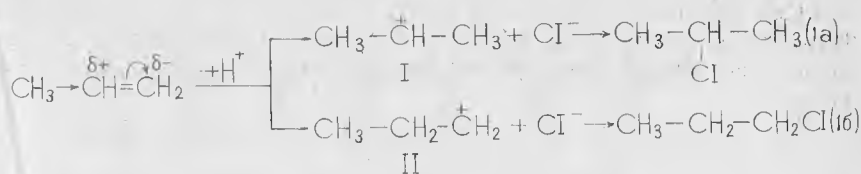


Агар тўйинмаган углеводород носимметрик бўлса, у ҳолда  $\text{HX}$  типидagi реагент (сув, водород галогенид, сульфат кислота) ларнинг бирикиши В. В. Марковников қоидаcига (1869 й.) бўйсунadi. Бу қоидага кўра,  $\text{HX}$  тўйинмаган бирикмалар билан реакцияга киришганда водород атоми қўш боғ ёки уч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



В. В. Марковников қоидасини электрон нуктаи назаридан куйидагича 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  $\pi$ -электронлар кутбланади. Бу метилен гуруҳ  $=\text{CH}_2$  углеродида қисман манфий, метин гуруҳ  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  углеродида эътибор қилинганда манфий заряд ҳосил бўлишига олиб келади.



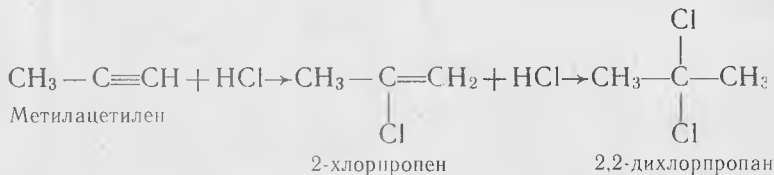


Пропеннинг реакцияга киришмаган молекуласида электрон зичликнинг ана шундай тақсимланиши статик омил дейилади. Шундай қилиб, статик омил электрофил хужумнинг охирги метилен гуруҳга йўналишини осонлаштиради (I а реакция). Бу реакцияда иккиламчи карбкатион I ҳосил бўлади.

Пропен молекуласидаги метил гуруҳнинг мусбат индукцион таъсири натижасида метил гуруҳ —  $\text{C}=\text{C}$  углероди ҳам оз бўлсада манфий зарядга эга бўлиб қолган. Шунинг учун ҳам электрофил заррача  $\text{H}^+$  метил гуруҳ —  $\text{C}=\text{C}$  углеродига ҳам қисман бирикади. Бунда бирламчи карбкатион II ҳосил бўлади (I б реакция).

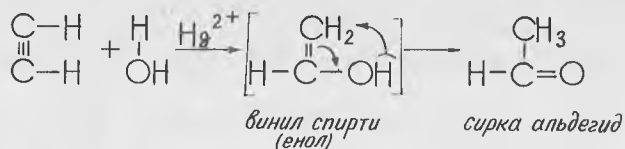
Бу икки карбкатионларнинг турғунлиги улардаги мусбат заряднинг қисман қайта тақсимланиши имконияти билан белгиланади. Агар I карбкатионнинг мусбат заряди иккита метил радикалининг  $+1$  — эффекти билан нейтралланса, II карбкатионнинг мусбат заряди фақат битта этил радикалнинг  $+1$  — эффекти билан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

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



Бу реакцияларнинг механизми алкенларнинг тегишли реакцияларига асосан ўхшашдир.

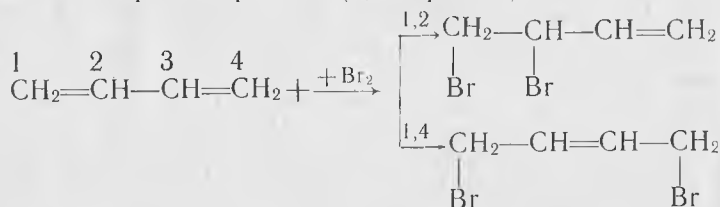
Сувни бириктириш реакцияси устида алоҳида тўхталиб ўтамиз. Бу реакцияни 1881 йилда рус олими Кучеров кашф этади, шунинг учун ҳам бу реакция унинг номи билан аталади. Реакция суюлтирилган сульфат кислота муҳитида икки валентли симоб тузларининг каталитик таъсирида боради:



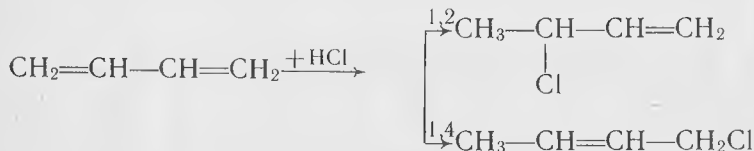
Агар ацетилен гомологлари гидратланса кетонлар ҳосил бўлади. Қўш боғ тутган углерод атомидаги гидроксил гуруҳ турғун эмас, бундай молекулалар винил спирт мисолида кўрсатилганидек қайта гуруҳланади (Эльтеков қондаси).

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).



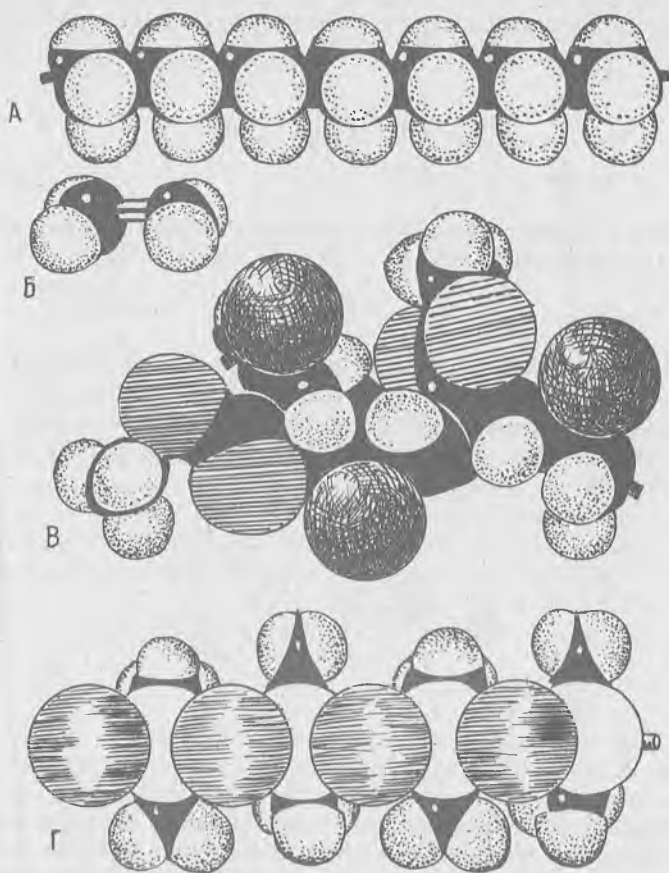
1,3-бутадиенга водород галогенид таъсир эттирилганда ҳам 1,2- ва 1,4-бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



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).

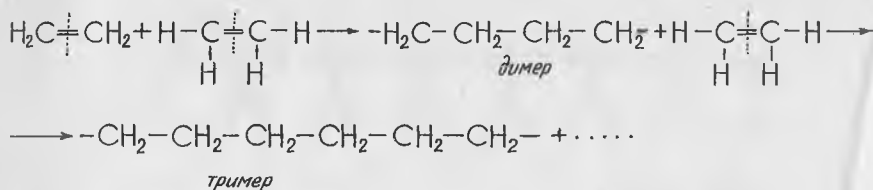
Оралатма қўш боғли диенларда бирикиш реакциясининг ўзига хос боришини бу диенларнинг электрон тузилиши билан тушунтирилади (112- бетга қаранг).



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 кўрилишидир. 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:



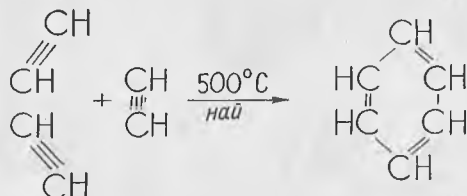
Этиленнинг полимерланишини умумий тарзда ушбу тасвир бўйича ифодалаш мумкин:  $n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$

Этилен

Полиэтилен

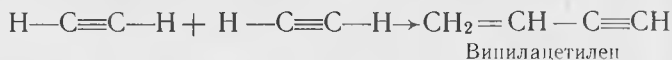
Алкинлар ҳам полимерланиш реакцияларига осон киришади.

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

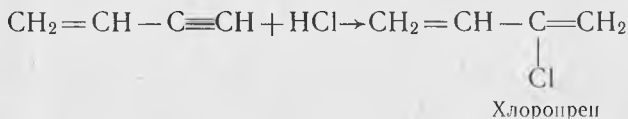


Ацетилендан бензол ҳосил қилиш реакциясини кейинчалик Зелинский ва Казанский чуқур ўрганди ва 75 % гача бензол ҳосил қилишга эришилди.

Инглиз олими Ньюленд ва унинг шогирдлари очик занжирли полимерланишни ўрганиб, икки молекула ацетилендан вилацетилен ҳосил қилдилар. Бунинг учун ацетилен  $80^\circ\text{C}$  да мис (I)-хлорид ва аммоний хлориднинг хлорид кислотатадаги эритмасидан ўтказилади:



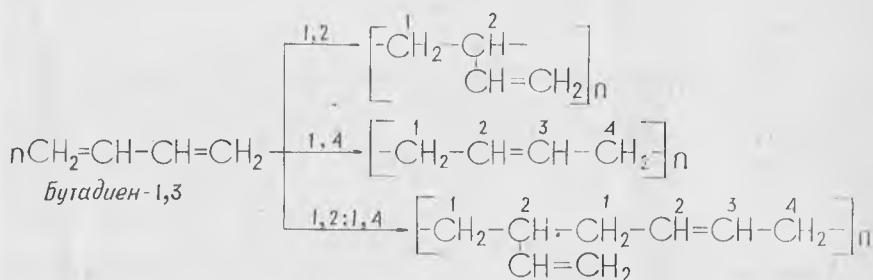
Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки вилацетиленга водород хлоридни таъсир этирилганда хлорпрен ҳосил бўлади:



Хлорпрен эса сунъий каучук ишлаб чиқаришда мономер сифатида ишлатилади.

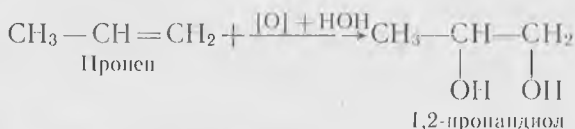
Оралатма қўш боғли диенлар ҳам осон полимерланади. Масалан, 1,3-бутадиен натрий метали таъсирида полимерланиб, каучукка

айланади. Полимерланиш жараёнида 1,3-бутадиен; молекулаларни бир-бири билан 1,2- ёки 1,4-ҳолатларда бирикади, шунингдек битта молекула 1,2-, бошқиси 1,4-ҳолатда реакцияга киришини мумкин:

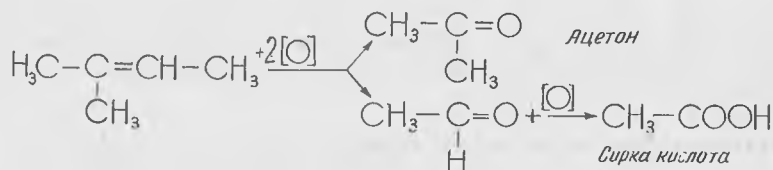


### III. Оксидланиш реакциялари

Алкенлар нисбатан осон оксидланадилар. Оксидланишнинг йўналиши ва ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг табиати алкеннинг тузилишига, оксидловчининг турига ва реакция шароитига боғлиқ. Масалан, совукда алкенларга калий перманганатнинг сувдаги ёки ишқордаги эритмаси таъсир эттирилганда гликоллар ҳосил бўлади (Е. Е. Вагнер реакцияси).

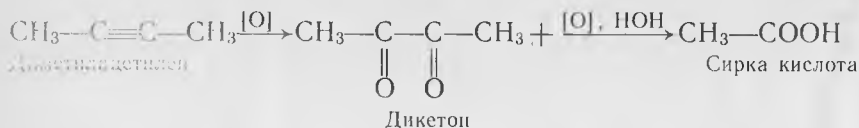


Алкенлар шиддатли оксидланганда (нитрат кислота, калий перманганат ва сульфат кислота, калий бихромат ва сульфат кислота) углерод-углерод қўш боғи батамом узилади ва кислота ҳамда кетонлар ҳосил бўлади:



Бу реакция катта назарий аҳамиятга ҳам эга. Реакция маҳсулотларини тузилишини ўрганиб, қўш боғнинг молекуладаги ҳолатини аниқлаш мумкин.

Алкинлар оддий оксидловчиларнинг таъсирига алкенларга нисбатан турғун. Улар кучли оксидловчилар таъсирида оксидланган да занжир уч боғ бор жойдан узилади ва карбон кислоталар ҳосил бўлади:



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

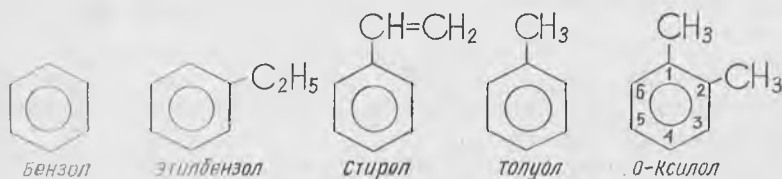
Ацетилен — кучли беҳуш қилувчи таъсирга эга, аммо у ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилиши туфайли шу мақсадда ишлатилмайди. Саноатда у сирка альдегид, каучук, толалар синтезида қўлланади.

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

#### АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР. АРОМАТИК ҚАТОРДАГИ ЭЛЕКТРОФИЛ УРИН 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 халқали ароматик углеводородлар

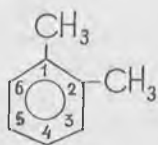
Бир халқали ароматик углеводородлар асосида бензол халқаси ётади. Бензол  $C_6H_6$  ни биринчи марта 1825 йилда Фарадей кёк газидан ажратиб олган. Унинг кимёвий формуласини немис олими Кекуле 1865 йили таклиф этган. Бензолнинг электрон тўзлигинини юқорида кўриб чиққан эдик (113-бет).

**Номлар мажмуи ва изомерияси.** Рационал номлашда аввал бензол халқасидаги 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.

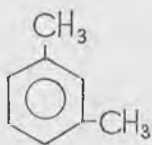
Ўринбосарли номлар мажмуида аташ учун бензол халқаси тартибли рақамланади ва халқадаги ўринбосарларнинг ҳолати рақам билан кўрсатилади. Масалан, юқоридаги *o*-ксилонин ўринбосарли номлар мажмуида 1,2-диметилбензол деб аталади.

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  $Ar$  (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*  
(*m*-диметилбензол)

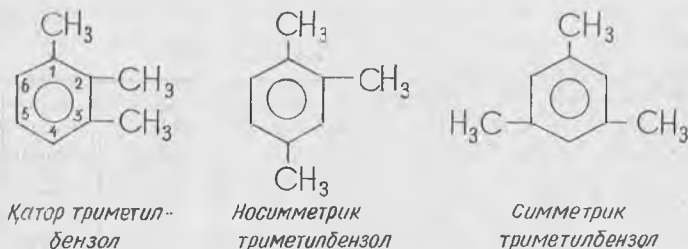


*Пара-диметилбензол*  
(*p*-диметилбензол)

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

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

носимметрик (асимм. ёки *as*), ёинки 1,2, 4-изомер дейилади. 3) учала ўрнибосар бир-бирига нисбатан *мета*-ҳолатда жойланган изомер симметрик (симм. ёки *s*), ёинки 1,3, 5-изомер дейилади:



**Табий манбалари ва олиниш усуллари.** Ароматик углеводородлар асосан тошқўмирни курук ҳайдаш билан олинади. Нефть ҳам ароматик углеводородларнинг асосий манбаларидан бири ҳисобланади.

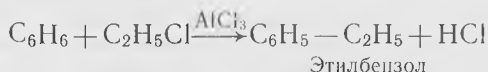
Алоҳида ароматик углеводородлар синтез йўли билан олинади. Алкинларни ҳалқали полимерлаш билан бензол ва унинг ҳосилаларини олиниши аввал кўриб ўтган эдик. Куйида бошқа усуллар билан танишамиз.

**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:

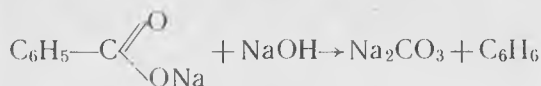


Толуол

**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 қиздирилганда парчаланиб кетиб, ароматик углеводород ҳосил бўлади:





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

13-жадвал

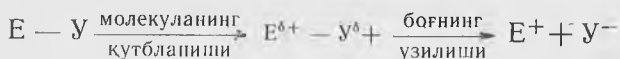
Бензол қатори ароматик бирикмалар

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-изопропилбен- зол	-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 бирикиш ва оксидланиш реакцияларига киришса ҳам бу  
реакциялар суст боради. Бензол ҳалқаси оксидловчилар таъсирига  
турғундир.

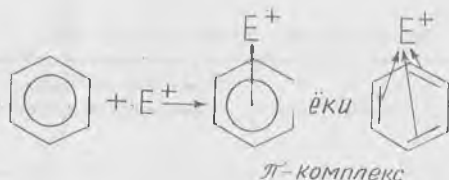
**1. Электрофил ўрин олиш реакциялари  $S_E$  ва уларнинг механизми.**  
Бензол ҳалқасининг ҳар икки томонида  $\pi$ -электрон зичликнинг  
мавжудлиги (113-бет) тўғайли аренлар нуклеофиллар бўлиб,  
электрофил реагентларнинг ҳужуми учун қулайдир. Шунинг учун ҳам  
аренлар электрофил ўрин олиш реакцияларига — 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 ёзамиз.

а). Электрофил заррачанинг ҳосил бўлиши.

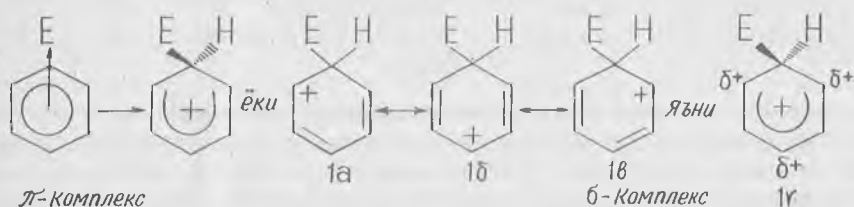


Электрофил заррача сифатида қутбланган молекула  $E^{\delta+} - Y^{\delta-}$   
нинг электрон етишмайдиган қисми ёки тўлиқ мусбат зарядли  
 $E^+$  иштирок этади. Электрофил заррача  $E^+$  боғнинг гетеролитик  
парчаланишидан ҳосил бўлади.

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



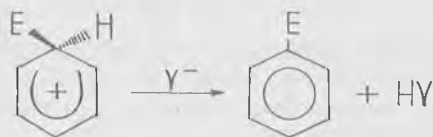
в)  $\pi$ -Комплекснинг  $\sigma$ -комплексга айланиши. Реакциянинг бу босқичида электрофил заррача ковалент боғ ҳосил қилиш учун олтига  $\pi$ -электронли системадан иккита  $\pi$ -электронни тортиб олади ва бензол ҳалқасидаги углеродларнинг бири билан  $\pi$ -боғ ҳосил қилади. Бунда  $\sigma$ -боғ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



Ҳосил бўлган  $\sigma$ -комплекс энди ароматик тузилишга эга бўлмаган бекарор катион. Ундаги тўртта  $\pi$ -электрон ҳалқадаги олтига углероддан бештасининг бешта орбиталида жойлашган, олтинчи углерод атоми эса тўйинган ҳолатга ўтган ( $sp^2$ -гибридланган ҳолатдан  $sp^3$ -гибридланган ҳолатга ўтган).  $\sigma$ -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 I формула билан ифодалаш мумкин.

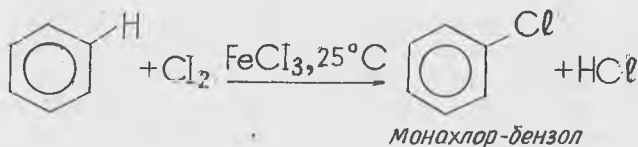
Ҳозирги вақтда баъзи бир  $\sigma$ -комплексларни соф ҳолда ажратиб олишга муваффақ бўлинди.

г)  $\sigma$ -комплексдан протоннинг ажралиши. Бу босқичда  $\sigma$ -комплекс протонни йўқотиб барқарор бензол ҳосиласига айланади:

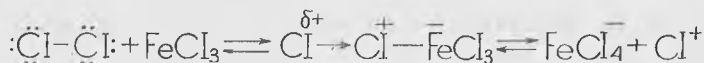


Ажралиб чиққан протон нуклеофил заррача билан боғланади. Алмашиган бензолнинг барқарор тузилиши ҳосил бўлишида  $\sigma$ -комплекснинг бешта углерод атомларида жойлашган тўртта  $\pi$ -электронлари C—H боғидан водород ажралиши ҳисобига ҳосил бўлган иккита электрон билан бирикади ва электронлар секстетини ҳосил қилади.

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

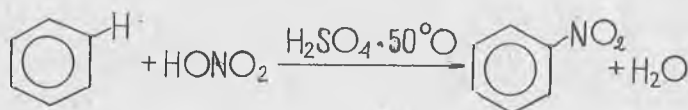


Электрофил реагент сифатида галогеннинг Льюис кислотаси билан ҳосил қилган комплекси ёки галоген катиони иштирок этади.



Реакция  $\text{AlCl}_3$  катализаторлигида олиб борилса, икки, уч ва ҳатто ҳамма водород атомлари алмашилиши мумкин.

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



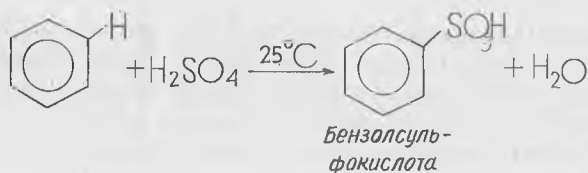
Нитроловчи аралашмада нитрат кислота ўзидан кучлироқ сульфат кислотага нисбатан асос вазифасини ўтайди. Шунинг учун у протонланиб, кейин N — O боғи бўйича парчаланганда нитроний — катиони  $\text{NO}_2^+$  ҳосил бўлади.



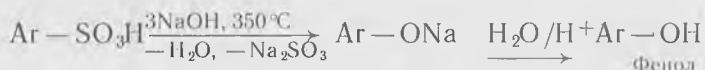
Нитроний — катиони бу реакцияда электрофил заррача вазифасини ўтайди. Бу катион яна ацетилнитрат  $\text{CH}_3 - \text{COONO}_2$  ҳамда азот V- оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$  дан ҳосил бўлиши мумкин.

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

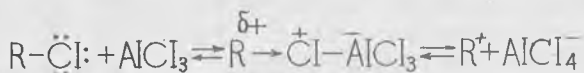
**Сульфолаш реакцияси.** Бензолни сульфолаш масса улуши 65 % дан юқори бўлган сульфат кислота билан амалга оширилади:



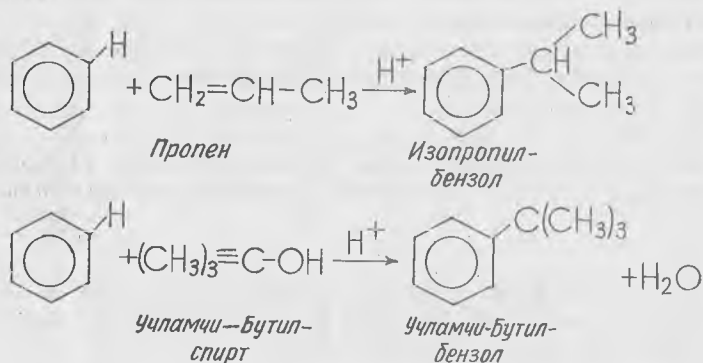
Бензолни сульфолаш реакцияси қайтар реакциядир. Сульфо гуруҳни бошқа гуруҳларга алмаштириш мумкин. Бензолсульфо-кислотанинг бу хоссасидан органик синтезда кенг фойдаланилади, масалан, ароматик сульфо-кислоталарни ишқорлар билан қиздириб феноллар олинади:



**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:

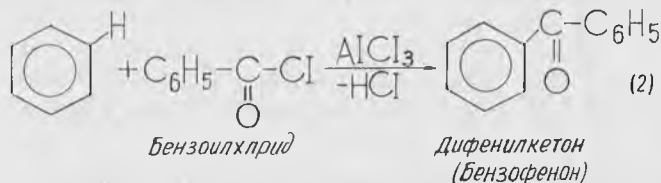
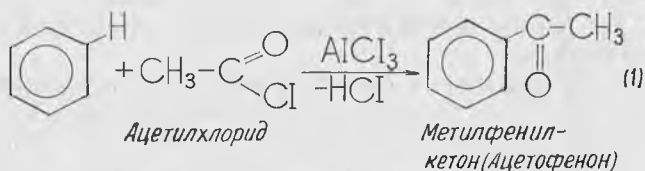


Алкиллаш реакциясида алкилгалогенидлардан ташқари карбкатионларнинг бошқа манбалари — алкенлар ва спиртлардан ҳам фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар кислоталар катализаторлигида боради:



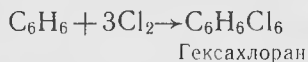
Ароматик субстратларни алкиллаш тирик организмда ҳам кечиши мумкин. Масалан, баъзи бир коферментлар ва мойда эрувчи дармондориларнинг биосинтезида ёнаки изопренил гуруҳни киритиш учун электрофилнинг манбаи сифатида 3-метил-3-бутенилдифосфатдан фойдаланилади.

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 эттирилади:

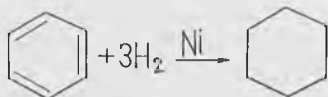


Бу реакцияларда электрофил заррача сифатида ацилхлориднинг Льюис кислотаси билан ҳосил қилган комплекси ёки эркин карбокатионлар иштирок этади.

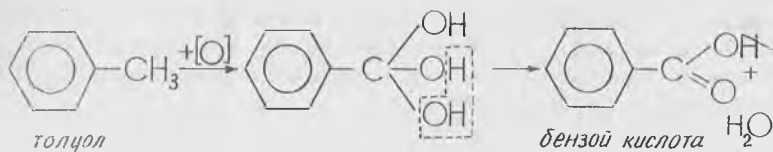
**2. Бирикиш реакциялари ёки ароматик хоссанинг йўқолиши билан борадиган реакциялар.** Оддий шароитда ароматик углеводородлар бирикиш реакцияларига киришмайди. Бироқ алоҳида шароитда ароматик углеводородлар бирикиш реакциясига киришиши мумкин. Масалан, кварц лампа ёруғлигида кислородсиз шароитда бензолдан 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 ( $\text{KMnO}_4$  кислотали муҳитда ва бошқалар) таъсирида бензол гомолоғларидаги 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.

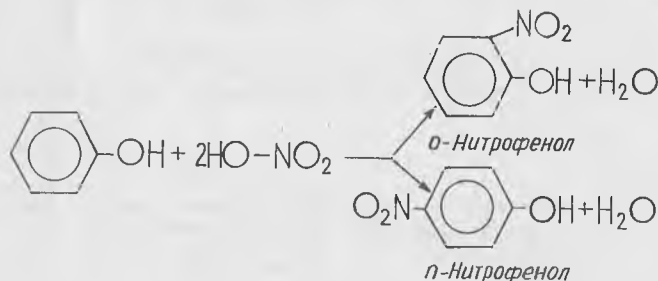
**Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши.** Бензол, толуол ва ксилоллар доривор бирикмалар, портловчи моддалар, толалар, бўёқлар ва бошқаларнинг синтезида дастлабки бирикмалардир. К ум ол эса фенол ва капрон толаларининг синтезида қўлланади.

Ц и м ол тузилиши жиҳатдан терпенларга яқин бўлиб, баъзи бир ўсимликларнинг эфир мойларида учрайди. Стирол қимматбаҳо полимерларни ишлаб чиқаришда дастлабки модда сифатида кенг ишлатилади.

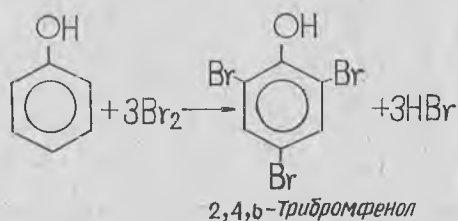
#### БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИДАГИ ЙЎНАЛТИРИШ ҚОИДАЛАРИ

Маълумки, бензол галогенланганда, нитроланганда, сульфоланганда, алкилланганда, ацилланганда фақат битта моноалмашинган маҳсулот ҳосил бўлади, чунки бензолдаги олтита углероднинг ҳаммаси тенг қийматлидир. Моноалмашинган бензол ҳосилалари  $\text{S}_E$  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.

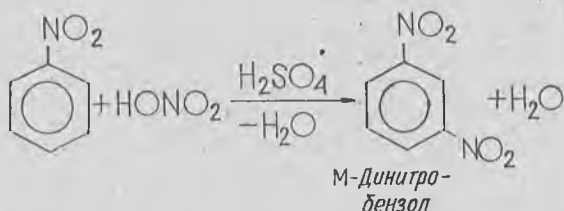
1. **I тур ўринбосарлар (йўналтирувчилар).** I тур ўринбосарларни биз аввал электронодонор ўринбосарлар деб атаган эдик (119- бет). I тур ўринбосарлар кириб келаётган гуруҳни *орто*- ва *пара*-ҳолатларга йўналтиради:



I тур ўринбосарлар  $S_E$  реакцияларнинг боришини енгилаштиради. Масалан, бензолдан фаркли равишда фенол уй ҳароратида катализатор иштирокисиз ҳам бромли сув билан бромланади. Бунда юқори 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:

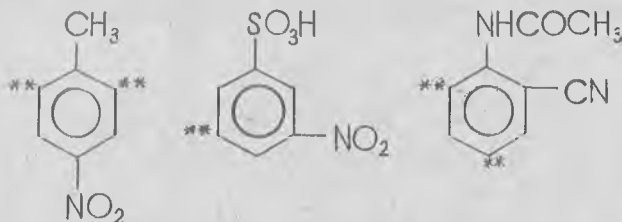


II тур ўринбосарлар  $S_E$  реакцияларнинг кечишини қийинлаштиради. Масалан, нитробензол бензолга қараганда  $10^4$  марта секин нитроланади.

Ўринбосарларнинг реакция тезлигига таъсирида баъзи бир мустаснолар бор. Чунончи галогенлар биринчи тур ўринбосарлар қаби 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, аксинча, 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

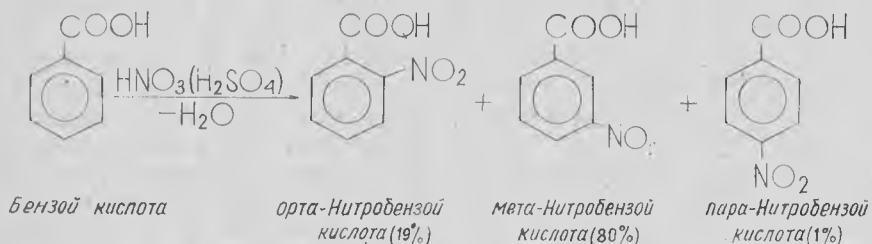
бир-бирини кучайтиради. Бундай йўналтириш *мувофиқлашган* йўналтириш дейилади:



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 ўринбосарининг 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-кўпми ҳосил бўлади, фақат қоидага биноан ҳосил бўладиган изомернинг миқдори бошқа изомерлар миқдорига қараганда анча кўн бўлади. Масалаи, 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:

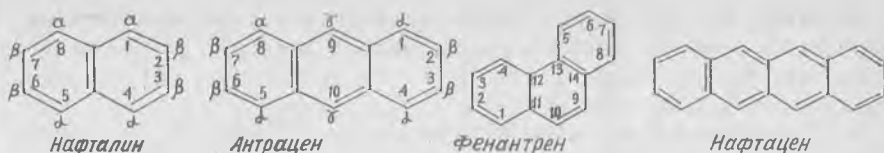


У ёки бу изомернинг ҳосил бўлишига яна ҳарорат, катализатор таъсир этади.

#### 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.

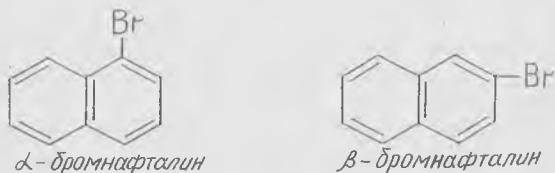




Кўп ҳалқали конденсирланган углеводородлар тошқўмир смола-сида анчагина микдорда сақланади ва ундаш ажратиб олинади. Бу бирикмаларда  $\pi$ -электронлар зичлиги бензолдагидек бир текис тақсимланмаган. Шунинг учун уларнинг термодинамик турғунлиги камроқ. Электрофил ўрин олиш реакциялари бу бирикмаларда бензолга нисбатан юмшоқроқ шароитда кечади. Бундан ташқари, ароматик кўп ҳалқали конденсирланган углеводородлар бириктиш 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  $\pi$ -электронлар зичлигининг текис тақсимланмагани шу углерод атомларидаги водородларнинг хоссаларида намоён бўлади. Шунга кўра нафталин молекуласида ўзаро тенг қийматли тўртта  $\alpha$  ва  $\beta$ -ҳолатлар мавжуд. Умумий углерод атомлари билан бевосита боғланган тўртта углерод атомлари  $\alpha$  билан, қолган тўртта углерод атомлари эса  $\beta$  билан белгиланади.  $\alpha$  ва  $\beta$ -ҳолатлардаги углерод атомларида  $\pi$ -электронлар зичлиги турлича бўлгани учун битта ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг икки хил изомери бўлади. Масалан, монобромнафталин қуйидаги 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  $\alpha$ -ҳолатларга мос келади. Шунингдек 2,3,6,7-ҳолатлар ҳам тенг қийматли бўлиб,  $\beta$ -ҳолатларга мос келади.

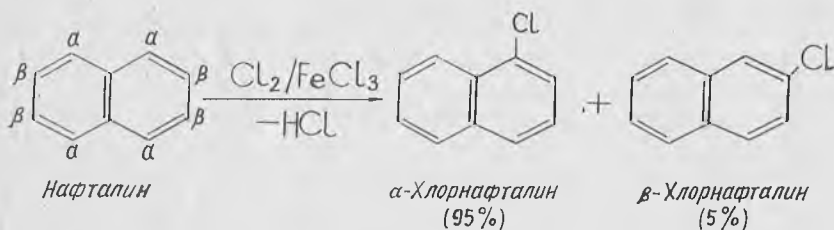
**Олиниши.** Нафталин тошқўмир смоласи таркибида 8—10% бўлади ва ундаш ажратиб олинади.

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

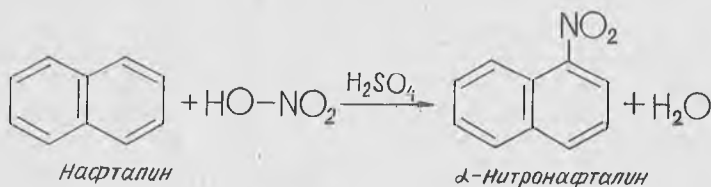
**Кимёвий хоссалари.** Нафталин худди бензол сингари ароматик табиатига эга, яъни унинг учун электрофил ўрин олиш реакциялари  $S_E$  хосдир. Ундан ташқари, нафталин яна бирикиш ва оксидланиш реакцияларига ҳам киришади.

1. **Электрофил ўрин олиш реакциялари.** Нафталин  $S_E$  реакцияларга бензолга қараганда осон киришади. Бу реакциялар натижасида ўринбосар ҳамма вақт асосан  $\alpha$ -ҳолатдаги водород атомига алмашинади.  $\beta$ -изомерлар кам миқдорда ҳосил бўлгани учун улар бошқа усулда олинади ёки реакция шароити ўзгартирилади.

1. Нафталин галогенланганда, асосан,  $\alpha$ -галогеннафталинлар ва 5% атрофида  $\beta$ -галогеннафталинлар ҳосил бўлади. Масалан:

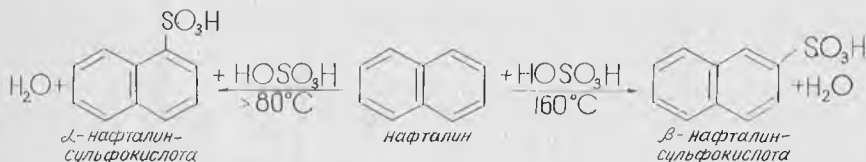


2. Нафталинни нитролашда ҳам асосий маҳсулот сифатида  $\alpha$ -нитронафталин ҳосил бўлади.



$\beta$ -Нитронафталин бир неча оралик бир неча оралик маҳсулотлари орқали билвосита йўл билан олинади.  $\alpha$  ва  $\beta$ -нитронафталинлар сариқ кристалл моддалардир.

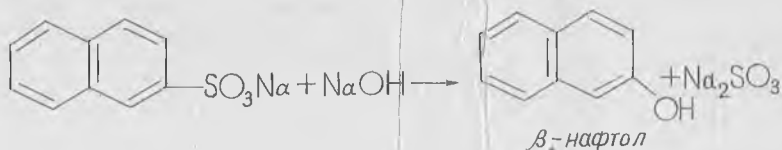
3. Нафталин сульфоланиш реакцияси ҳароратга қараб ҳар хил йўналишда бориши мумкин.  $80^\circ\text{C}$  да фақат  $\alpha$ -нафталинсульфокислота,  $160^\circ\text{C}$  да эса асосан  $\beta$ -нафталинсульфокислота ҳосил бўлади:



$\alpha$ -Нафталинсульфокислота сульфат кислота иштирокида  $160^\circ\text{C}$  гача киздирилганда ҳам  $\beta$ -нафталинсульфокислотага айланади.

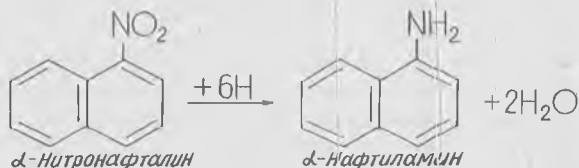
$\beta$ -Нафталинсульфо кислота бошқа бир қанча  $\beta$ -алмашиган нафталин ҳосилаларини олишда дастлабки маҳсулот сифатида катта аҳамиятга эга.

4. Нафталин молекуласидаги водородларни гидроксилга тўғридан-тўғри алмаштириб бўлмайди. Бунинг учун аввало нафталиндан  $\alpha$ -ва  $\beta$ -нафталинсульфокислоталар олиниб, сўнгра уларнинг патрийли тузлари NaOH билан киздирилади. Бунда сульфогуруҳ гидроксил гуруҳга алмашинади ва тегишли нафтоллар ҳосил бўлади.



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

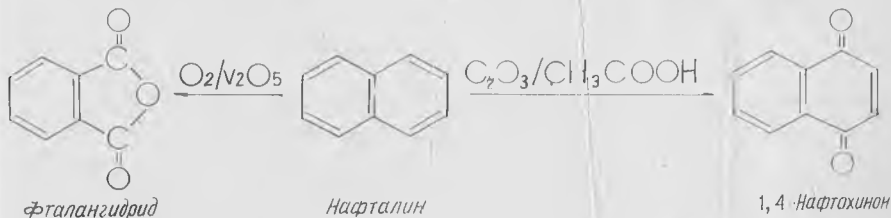
5. Нафталин молекуласидаги водород атомларини аминогуруҳга алмаштирилса нафтиламинлар ҳосил бўлади (нафталин қолдиғи —  $C_{10}H_7$  нафтил деб юритилади).  $\alpha$ -нафтиламин  $\alpha$ -нитронафталинни қайтариб олинади:



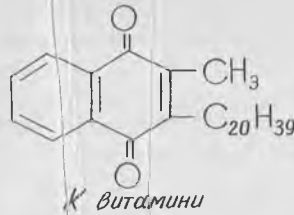
$\beta$ -Нафтиламин ҳам  $\beta$ -нитронафталинни қайтариб олинса бўлади, аммо  $\beta$ -нитронафталин қимматроқ модда. Шунинг учун  $\beta$ -нафтиламин  $\beta$ -нафтолга аммоний биосульфит кўшиб автоклавда  $150^\circ\text{C}$  да киздириш йўли билан олинади.

$\alpha$ - ва  $\beta$ -нафтиламинлар — кристалл моддалардир.

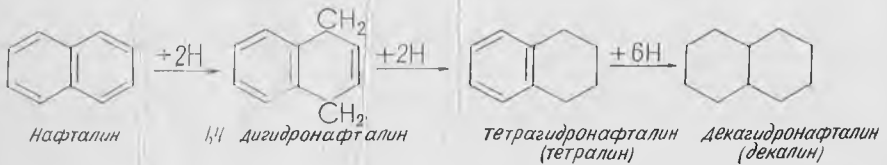
II. **Нафталиннинг оксидланиши.** Нафталин оксидланганда шароитга қараб ёки фтал ангидрид, ёхуд 1,4-нафтохинон ҳосил бўлади:



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



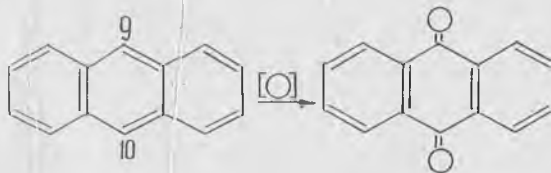
III. **Нафталинга водороднинг бирикиши.** Нафталин бензолга нисбатан осон гидрогенланади. Бунда гидрогенланиш шароитига қараб дигидронафталин, тетрагидронафталин (тетралин) ва декагидронафталин (декалин) ҳосил бўлади:



#### АНТРАЦЕН ВА ФЕНАНТРЕН

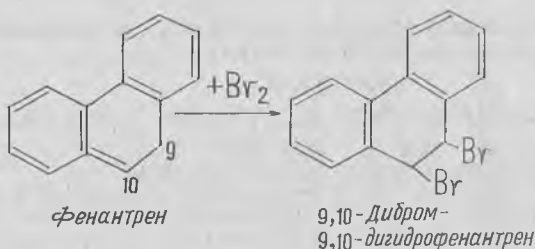
Антрацен ва фенантрен ўзаро изомер бирикмалар бўлиб, умумий  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  молекуляр формула билан ифодаланади. Антрацен ва фенантрен ҳосилаларини номлаш учун водород тутган углерод атомлари илгари кўриб ўтилган формулаларда (193-бет) кўрсатилганидек тартибли рақамланади ёки ҳарфлар билан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

Антрацен —  $217^\circ\text{C}$  да суюкланадиган рангсиз кристалл модда, у иссиқ 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 —  $101^\circ\text{C}$  да суюкланадиган 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

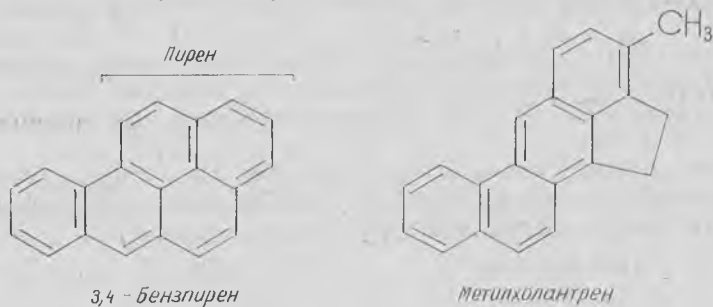
табиатига эга. Шунинг учун фенантрен 9 ва 10-ҳолатларда тўйинмаганликни намоён қилади — бромни осон бириктириб олади, осон оксидланади ва ҳоказо.



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 баъзи бир дармондорилар молекуласининг асосида ётади.

Нафтацен ҳалқаси тетрациклин қатори 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 буюк моддалар тайёрлашда кўп миқдорда ишлатилади.

Антрахинон ҳалқаси саноат миқёсида ализарин буюғини олишда дастлабки модда ҳисобланади.

Гетероатомнинг гетероҳалқаларда борадиган электрофил ўрин олиш реакцияларида гетероҳалқали бирикмаларнинг реакция

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

**ТҲЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН НУКЛЕОФИЛ  
ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (S<sub>N</sub>)**

**VIII б о б.**

**УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ**

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

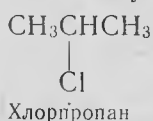
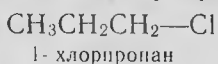
Очик занжирли галогенли ҳосилалар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган галогенли ҳосилаларга, молекуласидаги галоген атомларининг сонига қараб эса моно-, ди- ва полигалогенли ҳосилаларга бўлинади (14- жадвал).

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

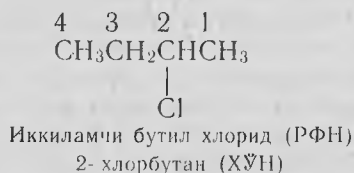
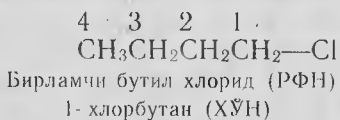
1. Биринчи тур — галоген қўш боғ тутган углерод атомига бириккан тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури винилгалогенидлар деб аталади:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hal}$

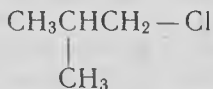
2. Иккинчи тур — галоген оддий боғ тутган углерод атомига бириккан тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Алкенлар моногалогенли ҳосилаларининг бу тури аллилгалогенидлар деб аталади:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$

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

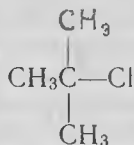


Бутаннинг иккита изомеридан эса тўртта моногалогенли ҳосила олинади, яни:





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



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

14-жа д в а л

Углеводородларнинг галогейли ҳосилалари

Алоҳида намоёндалари		Физикавий хоссалари	
Номи	Тузилиш формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
<b>Моногалогенли ҳосилалар</b>			
Метилхлорид	$\text{CH}_3\text{Cl}$	-97	-24
Метилбромид	$\text{CH}_3\text{Br}$	-94	4
Метилйодид	$\text{CH}_3\text{J}$	-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
n-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
<b>Дигалогенли ҳосилалар</b>			
Метиленхлорид	$\text{ClCH}_2\text{Cl}$	-91,5	40
1,2-Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-35	84
<b>Учгалогенли ҳосилалар</b>			
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	-63,5	62
Йодоформ	$\text{CHI}_3$	+116	—
Трихлорэтилен	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	-73	87
<b>Тетра- ва полигалогенли ҳосилалар</b>			
Тетрахлорметан	$\text{CCl}_4$	-23	76,5
Фторотан	$\text{CF}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{Br}$		51

Бу мисоллардан кўришиб турибдики, моногалогенли ҳосилаларнинг изомерияси галогеннинг ҳолатига ва углеводород қовурғаси изомериясига боғлиқ.

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

Бензол қаторининг галогенли ҳосилалари галоген атомининг углеводород молекуласида жойланишига қараб икки типга бўлинади:

1) галогеннинг ароматик ҳалқа углеводи билан бевосита боғланишидан ҳосил бўлган ҳосилалари — арилгалогенидлар;

2) галогеннинг ароматик ҳалқа 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 алмашинган ҳосилалари деб қаралади.

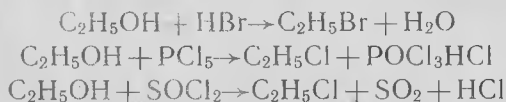
ХЎН га мувофиқ очик занжирли моногалогенли ҳосилаларни номлаш учун дастлаб галоген атоми тутган узун занг ир топилади, узун занжир галоген яқин томондан тартибли рақамланади, галоген атоми боғланган углеводороднинг занжирдаги тартиб рақами кўрсатилади, сўнгра галоген ва инҳоят углеводороднинг номи ёзилади.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

Масалан:  $CH_2=C\overset{2}{H}-C\overset{1}{H}_2Cl$  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.

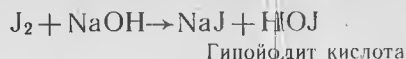
2. Спиртлардан олиш. Спиртларга галогенид кислоталар, шунингдек фосфор ва олтингургуртнинг галогенли бирикмаларини таъсир эттирилганда галондалкиллар ҳосил бўлади:



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

4. Йодоформнинг 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:



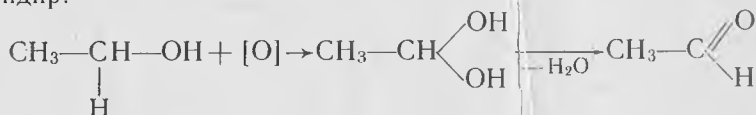


Гипойодит кислота ишкор билан нейтралланади, аммо руй берадиган гидролиз натижасида эритмада гипойодит кислота тузи хамда эркин гипойодит кислота мавжуд бўлади:

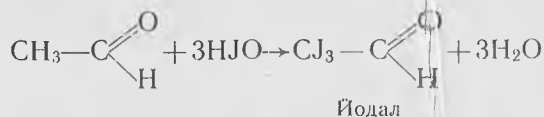


Натрий гипойодит осон оксидланадиган моддалар иштирокида ўз кислородини осонликча беради:  $\text{NaJO} \rightleftharpoons \text{NaJ} + \text{O}$

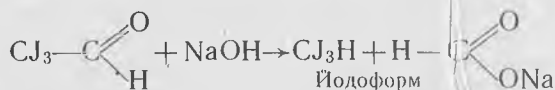
Иккинчи босқич — этил спиртнинг оксидланиб сирка альдегидга ўтишидир:



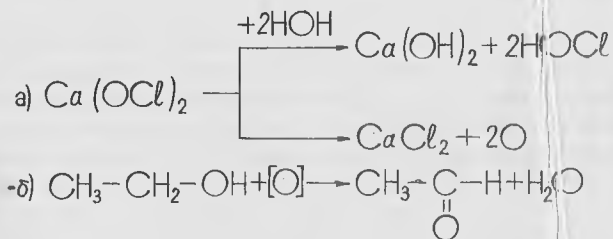
Учинчи босқич — альдегидни йодлаш. Сирка альдегиднинг метил гурух водородлари анча харакатчан, улар галоген атомларига осон алмашинади:

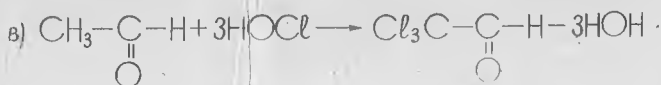


Тўртинчи босқич — йодалдан йодоформнинг ҳосил бўлиши:

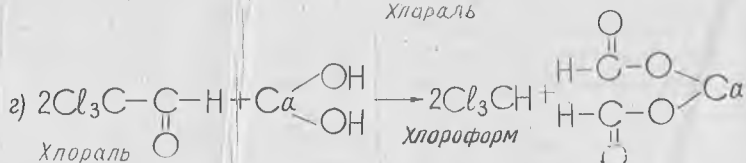


**5. Хлороформнинг олиниши.** Хлороформнинг олиниши йодоформнинг олинишига ўхшашдир. Амалда хлороформни олишда спиртга хлорли оҳак таъсир эттирилади. Бунда қуйидаги реакциялар содир бўлади:





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 вакиллари суюқликлар, юқори 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 ҳидли 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 фарқ 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 қобилияти галогеннинг табиатига ҳам боғлиқ. Фтор-хлор-бром-йод қаторида 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 бирикиш (A) реакцияларига киришади.

Қуйида  $sp^3$ -гибридланган углерод атоми билан боғланган галогенли ҳосилаларда 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 турғун бўлмаган оралик маҳсулот ёки фаол комплексларнинг 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)  $S_N$  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 фақат битта молекула (эритувчининг молекулалари ҳисобга олинмайди) катнашганлиги учун у «мономолекуляр» реакция дейилади.

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

Юқорида келтирилган ўрин олиш реакцияларининг  $S_{N1}$  ва  $S_{N2}$  механизмларини алкилгалогенидларнинг гидролизланиш реакцияси мисолида 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:



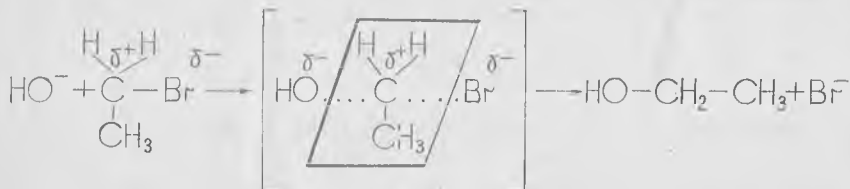
б) ишқор таъсир эттирсак реакция енгил кечади, чунки ишқор галогенли ҳосила билан реакцияга киришиш билан бир вақтда ажралиб чиқаётган кислотани ҳам боғлайди:



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

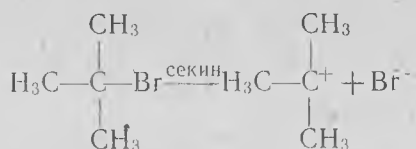


Биз кўриб чиққан этил бромиднинг гидролизланиш реакциясининг механизми қуйидагича бўлади: манфий зарядли гидроксил гуруҳ (нуклеофил реагент) этил бромид молекуласининг қисман мусбат зарядланган углерод атомига бром жойлашган томонга қарама-қарши бўлган томондан ҳужум қилади. Натижада оралик маҳсулот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

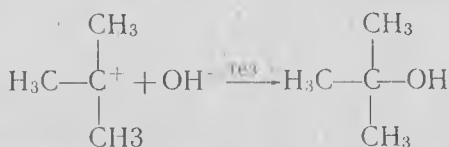


Оралик маҳсулотда углерод қисман гидроксил билан ҳам, бром билан ҳам боғланган. Унда  $\text{C} - \text{OH}$  ковалент боғи ҳали тўлиқ ҳосил бўлмаган,  $\text{C} - \text{Br}$  боғ эса бутунлай узилган эмас. Марказий углероднинг реакцияга киришмаган учта боғлари орасидаги бурчаклар  $120^\circ\text{C}$  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. Охирги босқичда  $\text{OH}^-$  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 ишқорнинг, ҳам этил бромиднинг концентрациясига боғлиқ.

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

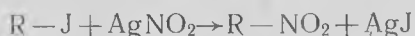


Иккинчи босқичда эса карбоний катиони гидроксил билан жуда тез реакцияга киришиб учламчи бутил спиртни ҳосил қилади:

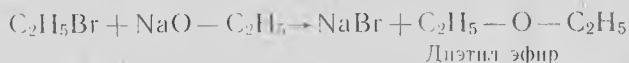


Бу реакциянинг тезлиги фақат учламчи бутил бромиднинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, ишқорнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

2. Алкилгалогенидларни қумуш нитрит билан киздириш орқали нитробирималар олиш мумкин:

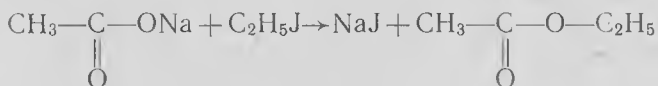


3. Алкилгалогенидларга алкоғолятлар таъсир эттирилса оддий эфирлар ҳосил бўлади:



Бу реакция алкоғолиз реакцияси деб юритилади.

4. Алкилгалогенидларни карбон кислоталарнинг қумуш <sup>+</sup>ёки бошқа тузлари билан киздирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



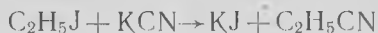
Бу реакция ацетоллиз реакцияси деб аталади.

5. Алкилгалогенидлар аммиак билан реакцияга киришиб аминларга айланади:



Бу реакция аммолиз-реакцияси деб аталади.

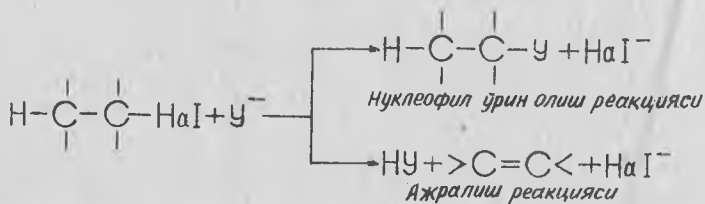
6. Алкилгалогенидлар билан цианид кислота тузлари реакцияга киришса нитрил ҳосил бўлади:



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

## II. Ажралиш реакциялари.

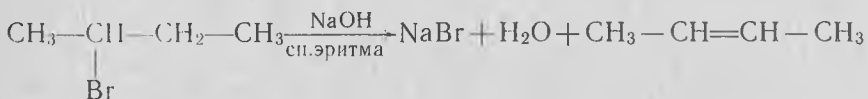
Агар ҳар бир таъсир қилаётган нуклеофил реагент бир вақтнинг ўзида асос ҳам эканлиги эътиборга олинса, галогенга нисбатан β-водород атомлари сақлаган алкилгалогенидларда нуклеофил ўрин олиш реакциялари билан бир қаторда ажралиш реакциялари ҳам содир бўлиши мумкин:



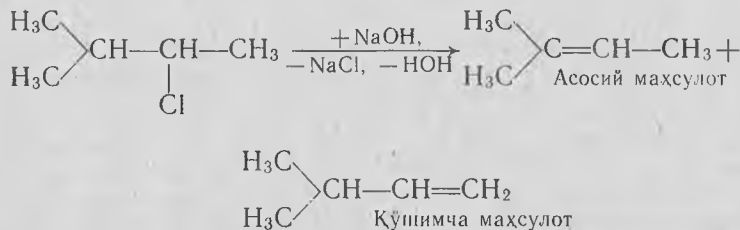
Бу ерда  $\text{HAI}$  — галоген,  $\text{Y}^-$  — нуклеофил реагент.

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 алкоholesати — таъсирида ўтказилади. Масалан:

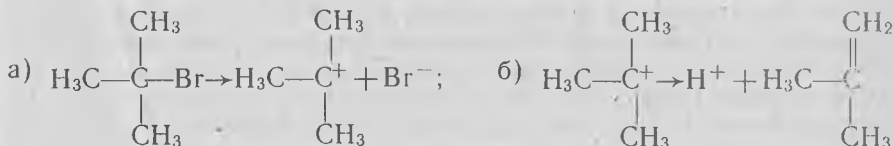


Алкилгалогенидлардан водород галогениднинг ажралиш реакциясида водород протони асосан энг кам гидрогенланган углерод атомидан ажралади (А. М. Зайцев коидаси). Масалан:



Ажралиш реакциялари ҳам мономолекуляр  $\text{E}_1$  ҳамда бимолекуляр  $\text{E}_2$  механизм бўйича бориши мумкин. Мономолекуляр  $\text{E}_1$  реакциялар икки босқичда боради. Реакциянинг тезлигини белгиллов-

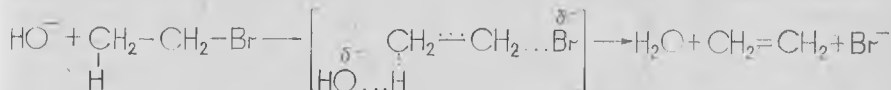
чи ва секин борувчи биринчи боскичда битта молекула қатнашади ва унинг ионланишидан карбоний ион ҳосил бўлади. Тез борадиган иккинчи боскичда эса карбоний ион протонни ажратиб алкенга айланади:



$E_1$  ва  $S_N1$  реакциялар учун карбоний катионининг ҳосил бўлиш босқичи 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.

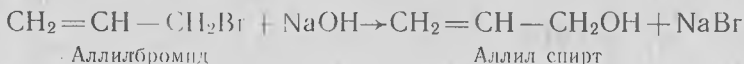
Нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш реакцияси  $S_N2$  билан бир қаторда бимолекуляр  $E_2$  реакцияси ҳам содир бўлади. Юқори ҳарорат ва кучли асос бўлган нуклеофил реагент ажралиш реакцияси содир бўлишига имкон яратади. Агар нуклеофил реагент сифатида кучли асослар олинса, у ҳолда бу нуклеофил фақат галоген 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:

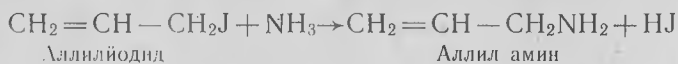
$\text{H} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{Br}$   $E_2$  реакция оралик маҳсулотнинг ҳосил бўлиши орқали бир боскичда боради.  $E_2$  реакцияга мисол қилиб ниқорий металл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



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

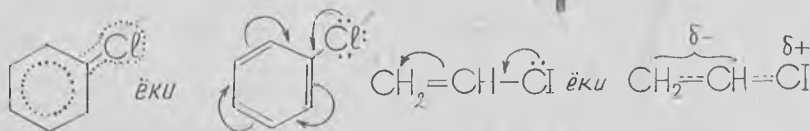
Аллилгалогенидларда галоген атоми алкилгалогенидлардаги каби қўзғалувчан, шунинг учун улар нуклеофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади, масалан:





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

Б. Арилгалогенид ва винилгалогенидларнинг кимёвий хоссалари алкилгалогенидлар, аллилгалогенидлар ҳамда аралкилгалогенидларнинг кимёвий хоссаларидан жиддий фарқ қилади. Ҳалқа ёки қўш боғ тутган углерод билан бириккан галоген мустаҳкам боғланган бўлиб, ҳаракатчан эмас. Арилгалогенидлардаги галогеннинг мустаҳкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфтнинг ҳалқанинг  $\pi$ -электронлари билан ўзаро таъсирлашиши билан тушунтирилса, винилгалогенидлардаги галогеннинг мустаҳкамлиги галоген атоми эркин электронлар жуфтнинг қўш боғнинг  $\pi$ -электронлари билан ўзаро таъсирланиши билан тушунтирилади:



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

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

Хлороформ озрок ҳидланганда кишини ҳушсизлантиради, кучли беҳуш қилувчи таъсирга эга. У ингаляцион наркоз учун қўлланади, аммо 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 захарлилигини оширади, галогенли ароматик халқанинг ён занжирига киритилиши эса кўз ёши оқизиш хоссасининг пайдо бўлишига олиб келиши аниқланган.

#### ФТОРОРГАНИК БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ ТИББИЕТДА ИШЛАТИЛИШИ

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

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 ютуқ бўлди. Перфторуглеродларнинг сунъий қон ишлаб чиқариш учун ишлатилиши уларнинг кимёвий ва физикавий хоссаларига асосланган. Улар кимёвий фаол эмас, ҳатто фаол эмаслиги буйича инерт газлардан ҳам юқори. Перфторуглеродлар барча микроорганизмларга нисбатан биологик инерт бўлиб, одам организмда метаболизмга учрамайди.

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

### IX б о б

#### УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ КИСЛОРОД, ОЛТИНГУГУРТ ВА АЗОТ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ

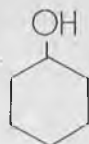
Углеводородларнинг кислород, олтингугурт ва азот сақлаган ҳосилалари органик бирикмаларнинг кўп сонли ва энг муҳим гуруҳидир. Уларга спиртлар, феноллар, олдий эфирлар, триоллар, тиозфирлар, аминлар, альдегид ва кетонлар, органик кислоталар ва уларнинг функционал ҳосилалари (мураккаб эфирлар, кислота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

#### УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГИДРОКСИЛ САҚЛАГАН ҲОСИЛАЛАРИ

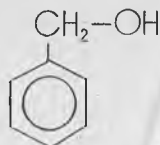
Гидроксил гуруҳ  $\text{OH}$  органик бирикмаларнинг энг муҳим синфлари бўлган спиртлар ва фенолларда мавжуд бўлади. Гидроксил гуруҳ фенолларда ароматик халқанинг углерод атоми билан бевосита боғланган бўлса, спиртларда — хоҳлаган бирорта бошқа углеводороднинг углероди билан боғланган бўлади. Масалан:



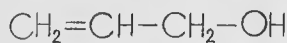
этил спирт (1)



циклогексанол (3)

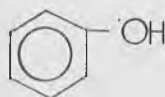


бензил спирт (4)

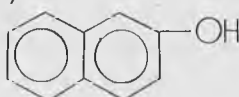


аллил спирт (2)

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

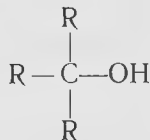
Очик занжирли углеводород молекуласидаги истаган бир водород атоми гидроксил гуруҳга алмаштириб ҳосил қилинадиган органик бирикмалар очик занжирли бир атомли спиртлар деб аталади. Очик занжирли, бир атомли спиртларнинг умумий формуласи  $\text{R—OH}$  бўлиб, улар радикалнинг табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган спиртларга, гидроксил бириккан углерод атомининг турига қараб эса бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларга бўлинади



Бирламчи спирт



Иккиламчи спирт



Учламчи спирт

Тўйинмаган этилен катори 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:  $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$

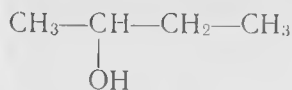
Тўйинмаган ацетилен қатори бир атомли спиртларга мисол қилиб пропаргил спиртни кўрсатиш мумкин:  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

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.

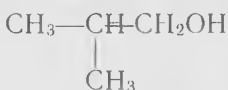
Бензол гомологларининг ён занжиридаги водород атомининг гидроксил гуруҳга алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмалар ароматик спиртлар деб аталади. Мисол қилиб юқорида формуласи келтирилган бензил спиртни кўрсатиш мумкин. Ҳалқадаги битта водород атоми гидроксилга алмашинган ароматик углеводородлар ҳосилалари бир атомли феноллар дейилади.

Оддий эфирларда иккита бир валентли углеводород радикали кислород атоми орқали боғланган бўлади. Уларнинг умумий формуласи  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ;  $\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$ ;  $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$  бўлиб, бу ерда  $\text{R}$ ,  $\text{Ar}$  — углеводород радикаллари ҳисобланади.  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  формулага тўғри келадиган оддий эфирлар *очиқ занжирли* оддий эфирлар,  $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$  формулага тўғри келадиган эфирлар *ёғ-ароматик* оддий эфирлар ва, ниҳоят,  $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$  формулага тўғри келадиганлар эса *ароматик* оддий эфирлар дейилади.

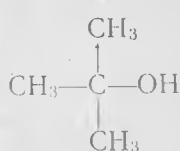
**Номлар мажмуи ва изомерияси.** Тўйинган бир атомли спиртларни радикал — функционал номлар мажмуи (РФН) бўйича аташ худди тўйинган галогенли ҳосилаларни аташ кабилар. Уларни Ҳалқаро ўринбосарли номлар мажмуи (ХЎН) бўйича аташда тегишли тўйинган углеводородларнинг тўлиқ номига — ол қўшимчаси қўшилади. 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 спиртнинг мазкур изомерлари қуйидагича номланади:



Иккиламчи бутил спирт (РФН) Бутанол 2- (ХЎН)- Метилэтилкарбинол (РН)



Изобутил спирт (РФН) 2-метил-1-пропанол (ХЎН) Изопропилкарбинол (РН)



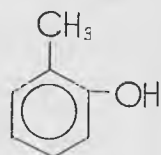
Учламчи бутил спирт (РФН) 2-метил-2-пропанол (ХЎН) Триметилкарбинол (РН)

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.

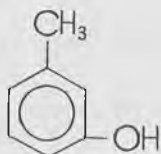
Тўйинмаган бир атомли спиртларни РФН да аташ тегишли тўйинмаган галогенли ҳосилаларни аташга ўхшаш. Тўйинмаган бир

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.

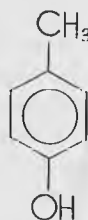
Бир атомли фенол гомологларини аташда гидроксилдан бошқа ўринбосарнинг ҳолати гидроксилга нисбатан кўрсатилади. Масалан:



*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.

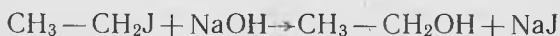
Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи (ХЎН) бўйича аташда оддий эфирлар битта водород атоми алкокси ( $\text{R}-\text{O}-$ ) гурпуага алмашинган очиқ занжирли ёки ароматик углеводородлар ҳосиласи деб қаралади. Алкокси ( $\text{R}-\text{O}-$ ) гуруҳ деганимизда метокси гуруҳ —  $\text{OCH}_3$ , этокси гуруҳ —  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , пропокси гуруҳ —  $\text{OC}_3\text{H}_7$ , фенокси гуруҳ —  $\text{OC}_6\text{H}_5$  ва хоказолар 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.

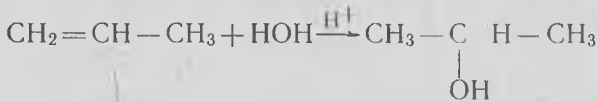
1. Спиртлар табиатда эркин ҳолда жуда кам миқдорда учрайди. Масалан, метил спирт билан бир ўсимликларнинг эфир мойларида, этил спирт хайвон ва ўсимлик организмда учрайди. Аммо мураккаб ва оддий эфир ҳолида спиртлар табиатда кенг тарқалган. Масалан, метил спирт оддий эфир ҳолида лигнин таркибида, цетил 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 ишқорнинг сувдаги эритмаси билан гидролизланганда спиртлар ҳосил бўлади:

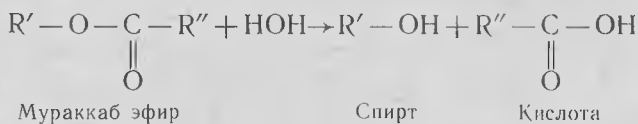


Этил йодид

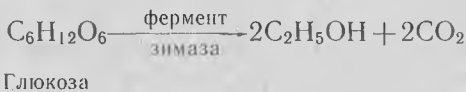
3. Олефинларни каталитик гидратлаш орқали спирт олиш мумкин:



4. Мураккаб эфирларни гидролислаб спиртлар ҳосил қилиш мумкин

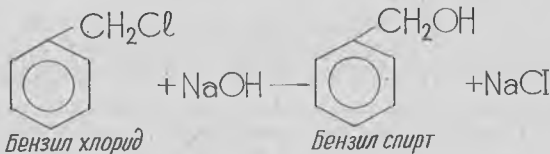
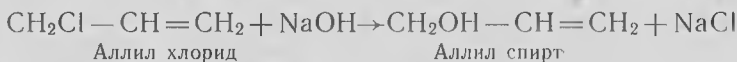


5. Моносахаридларни ачитқи ферментлар таъсирида бижитиши билан ҳам спиртлар олинади:

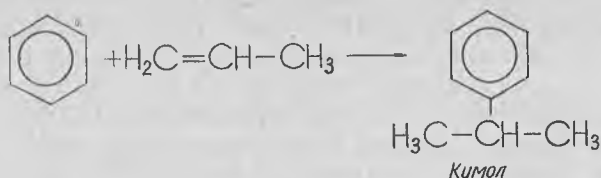


6. Винил спирт турига кирувчи тўйинмаган спиртларни олиб бўлмайди. Улар беқарор бўлиб, реакция шароитида дарҳол изомерланиб альдегид ва кетонларга айланади (172-бетга қ.).

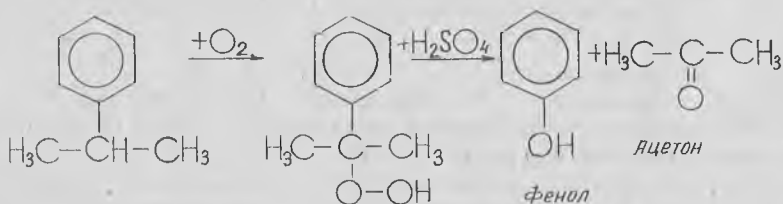
7. Аллил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар ва ароматик спиртлар тегишли галогенли ҳосилаларни ишқорий муҳитда гидролислаб олиниши мумкин. Масалан:



8. Бир атомли феноллар тошқўмир смоласидан, ароматик сульфокислоталардан, diaзоний тузларидан олиниши мумкин. Шунингдек, фенол кумол усули билан ҳосил қилинади. Мисол тариқасида фенолни кумол усули билан олишни келтирамиз. Бу усулда дастлаб крекинг жараёнида ҳосил бўладиган пропилен билан бензол  $\text{AlCl}_3$  катализатори иштирокида ўзаро таъсирлашади. Бунда кумол ҳосил бўлади:



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.

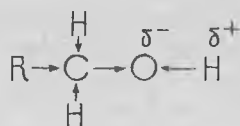
Нормал занжирли бирламчи спиртларнинг дастлабки намояндалари ( $\text{C}_{11}$  гача) оддий шароитда суюқлик бўлиб, ундан кейингилари ( $\text{C}_{12}$  дан бошлаб) каттиқ жисملардир. Нормал занжирли спиртлар тармоқланган занжирли спиртларга нисбатан анча юқори ҳароратда қайнайди.

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 эрмайди.

Бир атомли феноллар ўзига хос ҳидли, паст ҳароратда суюқланадиган каттиқ моддалардир, сувда ёмон эрийди, спиртда, эфирда, бензолда деярли ҳамма феноллар яхши эрийди, терига тушса қўйдиради.

Оддий эфирларнинг биринчи икки вакили, яъни диметил ва метил-этил эфирлар оддий шароитда газсимон моддалар бўлиб, диэтил эфирдан бошлаб ўзига хос ҳидли, 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 O—H боғи қутбланган:



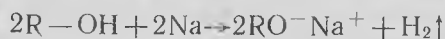
15-жа д в а л

Бир атомли спиртлар, феноллар ва оддий эфирларнинг физикавий хоссалари

Номи	Тузилиш формуласи	Физикавий хоссалари	
		Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	-97	64,5
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-115	78
1-Пропанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-127	97
2-Пропанол	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-86	82,5
1-Бутанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-80	118
2-Бутанол	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-114	99,5
2-Метилпропанол	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-108	108
2-Метил-2-пропанол	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—OH	25,5	83
Циклогексанол	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	24	161,5
Бензил спирт	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> OH	—	205
Аллил спирт	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> OH	-129	97
Долчин спирт	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> OH	33	257,5
Пропаргил спирт	HC≡C—CH <sub>2</sub> OH	—	115
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	41	182
о-Крезол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH	31	191
м-Крезол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH	11	201
п-Крезол	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH	35	202
Тимол	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )(изо—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )OH	51	232
Диметил эфир	CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub>	-140	-24
Диэтил эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-116	36
Фенилэтил эфир	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-33	172
Фенилпропаргил эфир	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> —C≡CH	—	57
α-Нафтилпропаргил эфир	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> —O—CH <sub>2</sub> —C≡CH	78—79	—

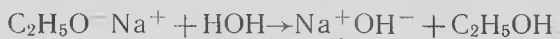
Ана шундай кутбланиш туфайли водород атоми қисман мусбат, кислород, атоми эса қисман манфий зарядлаиған. Шунинг учун ҳам спирт гидроксилидаги водород атоми ҳаракатчан бўлиб металлга, радикалга ва кислота қолдигига осон алмашинади.

1. Гидроксилдаги водород атомининг натрий металига алмашиши натижасида алкоғолятлар ҳосил бўлади:

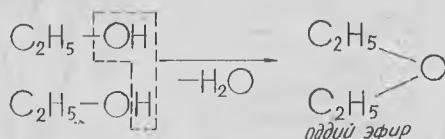


Алкоғолят

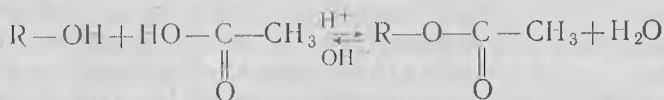
Алкоголятларнинг ҳосил бўлиш реакцияларида спиртлар кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Спиртлар сувга нисбатан анча кучсиз кислоталардир, шунинг учун ҳам сув спиртларни алкоголятлардан сиқиб чиқаради:



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:

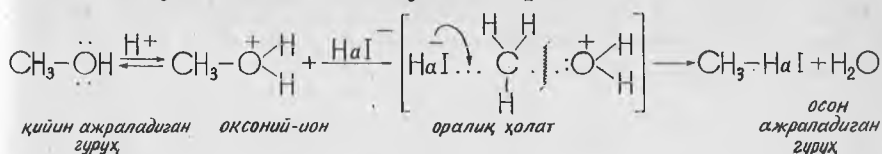


Мураккаб эфир

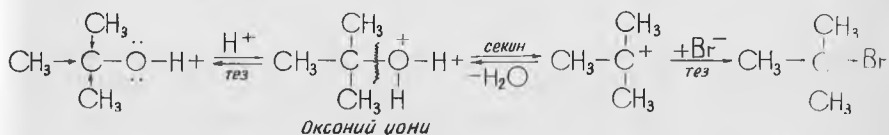
Кислород атомининг электроманфийлиги углеродникига нисбатан кўп бўлганлиги учун спиртлар молекуласидаги С—О боғ ҳам кутбланган. Албатта, бундай кутбланиш оқибатида спиртнинг гидроксил гуруҳи диссоциланмайди, ион ҳосил қилмайди, шунинг учун ҳам у лакмус қоғози рангини ўзгартирмайди. Шундай бўлса ҳам баъзи 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 ажралаиш (E) реакцияларига киришади.

4. Спиртларга водород галогенид, шунингдек фосфор ва олтингургуртнинг галогенли бирикмалари таъсир эттирилганда галогенли ҳосилалар олинади (204-бетга қаранг). Бирламчи спиртларнинг  $Sp^3$  — гибридланган углерод атомида кечадиган нуклеофил ўрин олиш реакцияси ҳам бирламчи алкилгалогенидлардаги каби  $S_N$  механизми бўйича боради. Бирок 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:  $CH_3OH + HNaI \rightarrow CH_3-I + H_2O$

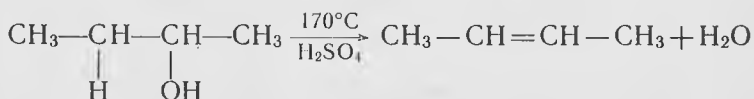




Бу ерда шуни эслатиб ўтамизки, бу реакция учламчи спиртлар билан  $S_N$  механизми бўйича боради. Бирок, бу ҳолда ҳам, худди  $S_N$  реакциядаги каби аввал спиртнинг протонланиши содир бўлади. Натижада қийин ажраладиган  $\text{OH}^-$  осон ажраладиган гуруҳ — сув молекуласига ўтказилади:



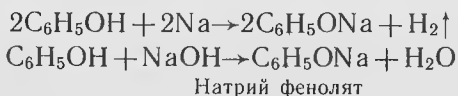
5. Спиртларнинг дегидратланиши. Спиртлар шароитга қараб ички молекуляр ёки молекулалараро дегидратланишга учрайди. Молекулалараро дегидратланиш натижасида оддий эфирларнинг ҳосил бўлишини юқорида кўриб ўтган эдик. Агар спиртлар ортиқча сульфат кислота,  $\text{ZnCl}_2$  ва бошқа сувни тортиб олувчи моддалар иштирокида юқори ҳароратда қиздирилса, спиртнинг бир молекуласидан сув ажралиб чиқади (ички молекуляр дегидратланиш) ва алкенлар ҳосил бўлади:



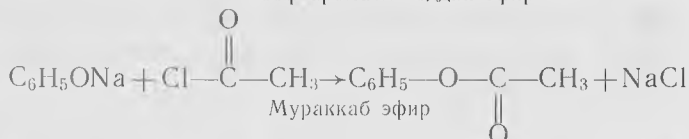
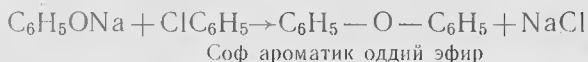
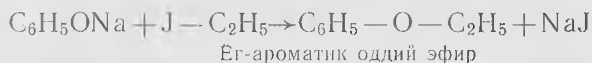
Юқорида айтиб ўтилганидек (221-бет), винил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар беқарор бўлиб, улар ҳосил бўлиш жараёнида альдегид ёки кетонларга айланиб кетади. Аммо уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари барқарор бирикмалардир.

Аллил спирти турига кирувчи тўйинмаган спиртлар тўйинган бир атомли спиртларга хос реакцияларга киришади. Шу билан бирга улар алкенларнинг хоссаларини ҳам намоён қилади.

Бир атомли феноллар қисман кислотали хоссага эга бўлганлиги туфайли фақат натрий метали билан эмас, балки ишқор билан ҳам реакцияга киришиб фенолят ҳосил қилади:

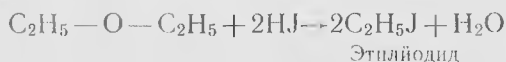
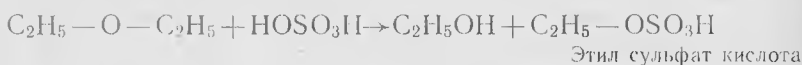


Феноллар, аникроғи фенолятлар очик занжирли ва ароматик галогенли ҳосилалар билан (мис кукуни катализаторлигида) оддий, кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари билан эса мураккаб эфирларни ҳосил қилади:



Бундан ташқари, феноллар ароматик ҳалқа ҳисобига электрофил ўрин олиш ( $\text{S}_{\text{E}}$ ) реакцияларига киришади. Бир атомли феноллар темир (III)-хлорид эритмаси билан кўк-бинафша рангга бўялади. Бу феноллар учун сульфат реакция ҳисобланади.

Оддий эфирлар тургун бирикмалардир. Уй ҳароратида натрий метали ҳам ишқорлар ҳам, кўнчилик кислоталар ҳам оддий эфирларга таъсир кўрсатмайди. Фақат концентранган сульфат ва йодид кислоталаргина бундан мустасно бўлиб, улар оддий эфирларни парчалай олади:



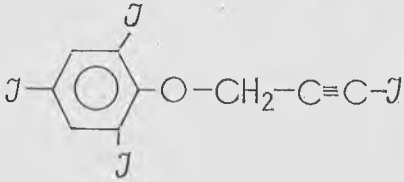
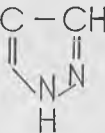
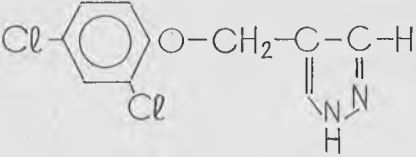
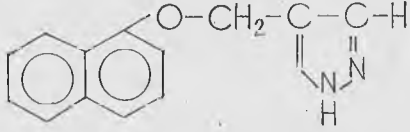
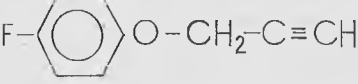
Оддий эфирлар кучли минерал кислоталарни бириктириб олиб алмашишган оксоний тузлари ҳосил қилишини аввал кўриб ўтган эдик (109-бетга қаранг).

**Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши.** Метил спирт  $64,5^\circ\text{C}$  да қайнайдиған рангсиз суюқлик. Яхшилаб тозаланган метил спирт вино спиртиниң ҳидига ўхшаш ҳидга, техник метил спирт эса ўзинга хос ёқимсиз ҳидга эга. Метил спирт — кучли заҳарли модда, у ичилса кишини кўр қилиб қўяди, кўпроқ миқдорда эса ўлимга олиб келади. Текширишлар овқат ҳазм қилиш йўлида метил спиртдан формальдегид ва чумоли кислота ҳосил бўлишини кўрсатди.

Метил спирт кўпгина сапоат миқёсидаги органик синтезларда кенг ишлатилади.

Этил спирт рангсиз, куйдирувчи мазали, ўткир ҳидли,  $78^\circ\text{C}$  да қайнайдиган суюқлик. Этил спирт оз миқдорда кишини маст қилади,

## Пропаргил спирт ҳосилаларининг биологик фаол хоссалари

Номи	Тузилиш формуласи	Биологик фаолдиги
Фенилпропаргил эфир <i>n</i> — фторфенил — 1 — бром-пропаргил эфир	$C_6H_5-O-CH_2-C\equiv CH$ $П-F. F=C_6H_4-O-CH_2-C\equiv CBr$	антисептик микробга қарши
Сорбин кислотанинг 1 — йодпропаргил эфири	$CH_3-CH=CH-CH=CH-COO-$ $-CH_2-C\equiv CJ$	бактерицид
Проион 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-учюдфенил — 1-йод пропаргил эфир		рентгенокон- траст
3- (нонаноилоксиме- тил) -пиразол	$CH_3-(CH_2)_7-COO-CH_2-C-C-H$ 	яллиғланиш- га қарши
4- (2, 4- дихлорфенил- метокси) пиразол		гербицид ва фунгицид
4- (β-нафтилме- токси) —пиразол		шамоллашга қарши
1- пропаргилокси — 4-фторбензол		микробга қарши
Валериан кислота- нинг 1- бром пропар- гил эфири	$CH_3-(CH_2)_3-COO-CH_2-C\equiv CBr$	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°C да қайнайдиган қўланса ҳидли рангсиз суюқликдир. Кимё фанлари доктори, профессор А. Ғ. Маҳсумов раҳбарлигида Биринчи Тошкент давлат тиббиёт институти биорганика ва биологик кимё кафедрасида ўқитувчилар томонидаш 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. Қўйидаги 16-жадвалда биологик фаол ҳосилаларнинг номлари, тузилиш формуласи ҳамда қандай таъсир кўрсатиши келтирилган.

Пропаргил спирт ҳосилаларидан баъзилари резина маҳсулотлари, сунъий тоғалар, тери ва совун ишлаб чиқаришда ишлатилмоқда.

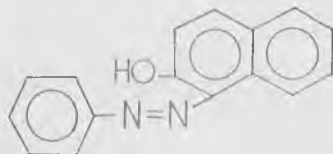
Фенол ёки карбол кислота кучли антисептик модда, тиббиётда шу мақсадда ишлатилар эди, ҳозир эса бу мақсадда кам қўлланилади, чунки у жуда захарли. Унинг 0,5—3,0 % ли эритмалари жарроҳлик асбобларни дезинфекциялаш учун ишлатилади.

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 кирази ва парфюмерияда кенг ишлатилади.

Диэтил эфир рангсиз, ҳаракатчан, ўзига хос ҳидли суюқлик, тиббиётда ингаляцион беҳуш қилиш учун қўлланади. Унинг спирт билан аралашмаси Гоффман томчилари (*Spiritus aethereus ёки Liqueur 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 шуғча 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 نامояндalarини аташ учун тегишли алканларнинг тулик 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  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} - \text{CH}_3$  эса 1,2-пропандиол деб аталади. Уч атомли спиртларнинг биринчи намояндаси  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$  1,2,3-пропантриол,  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  эса 1,2,3-бутантриол деб аталади.

**Олиниш усуллари.** Кўп атомли спиртларни тегишли галогенли ҳосилаларни гидролизлаб олиш мумкин. Бундан ташқари, этиленгликолни, этиленни юмшоқ шароитда оксидлаб, глицеринни эса ёғларни гидролизлаб ҳосил қилиш мумкин.

**Физикавий хоссалари.** Икки ва уч атомли спиртлар сувда яхши эрийдиган қуюқ суюқликлар бўлиб, ширин таъмга эга. Молекулага иккинчи ва учинчи гидроксилнинг кириши уларнинг хоссасига таъсир кўрсатади. Чунончи, диоллар бир атомли спиртларга нисбатан юқорирок ҳароратда қайнайди, бу эса, ўз навбатида, молекулада қўшимча водород боғланишларнинг пайдо бўлиши билан боғланган.

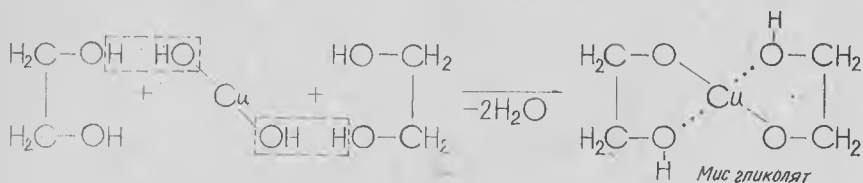
Этиленгликол рангсиз, таъми ширин, қуюқ суюқлик, у  $197^\circ\text{C}$  да қайнайди. Сув ва спирт билан яхши аралашади.

Глицерин  $290^\circ\text{C}$  да қайнайдиган қуюқ, ширин таъмли, гигроскопик суюқлик, сув ва спирт билан ҳар қандай миқдорда 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

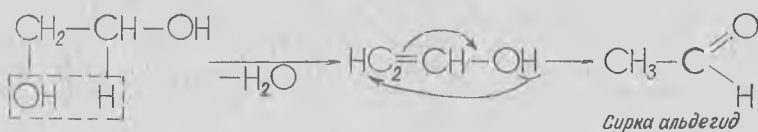
эга. Шунинг учун икки ва уч атомли спиртлар ишкорлар билан ҳам реакцияга киришади, оғир металллар гидроксидларини эритиб юборади. Масалан:



Ҳосил бўлган бирикмада мис атоми икки молекула этиленгликоли билан иккита асосий ва иккита қўшимча валентликлар билан боғланган (қўшимча боғлар кислороддаги эркин электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлади). Молекула айрим атомларининг қўшимча валентликлар ҳисобига бирикишидан ҳосил бўлган ички комплекс бирикмалар хелатлар деб аталади. Демак юқоридаги ҳосил бўлган бирикма хелат бирикма дейилади.

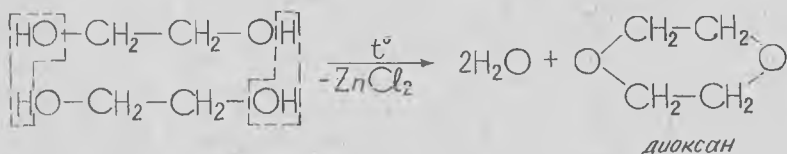
Этиленгликолнинг сувсизланиши диққатга сазовордир. Этиленгликолдан сув молекуласининг ажралиб чиқиши шароитга қараб икки хил бўлиши мумкин: ички молекуляр сувсизланиш ва молекулалараро сувсизланиш:

а) Этиленгликол ички молекуляр сувсизланишга учратилганда сирка альдегид ҳосил бўлади:



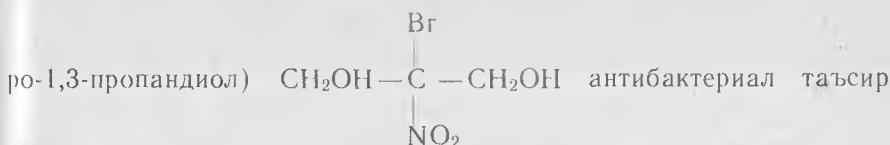
Бунда оралиқ модда сифатида тўйинмаган винил спирт ҳосил бўлади. Аммо битта углеродда бир вақтнинг ўзида ҳам қўш боғ, ҳам гидроксил гуруҳ бўладиган бирикмалар бекарор бўлиши сабабли винил спирт тезда қайта гуруҳланиб сирка альдегидга айланади.

б) Этиленгликол молекулалараро сувсизланишга учратилганда халқали бирикма — диоксан ҳосил бўлади:



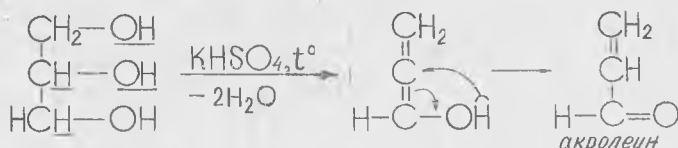
Диоксан 1906 йили А. Е. Фаворский томонидан синтезланган. У рангсиз, тирик суюқлик бўлиб, 101°C да қайнайди. Эритувчи сифатида кенг ишлатилади.

Икки атомли спирт ҳосилаларидан **бронопол** (2-бром-2-нит-

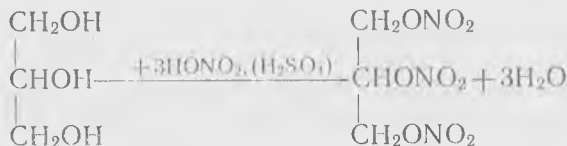


кўрсатади. У суг намуналари учун консервант сифатида қўлланади ва 0,02 % концентрацияда яхши консервант хоссасини намоён қилади.

Глицерин ҳам этиленгликол 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 хидли, бурун ва кўзни яллиғлантирадиган ( $\alpha, \beta$ -тўйинмаган альдегид — акролеин ҳосил бўлади. Бу реакция глицеринга сувни кучли тортиб олувчи бирикмалар таъсир эттирилганда содир бўлади:



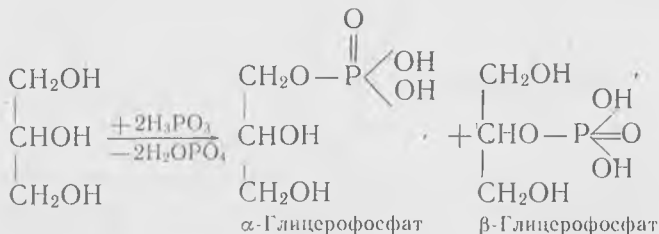
Глицериннинг кўп миқдори глицерин тринитрат ҳосил қилиш учун сарфланади. Бунинг учун глицеринга нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси таъсир эттирилади:



Глицерин тринитрати

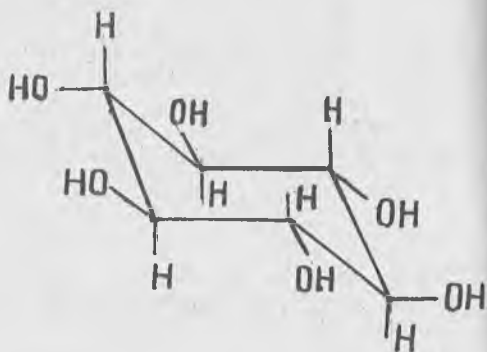
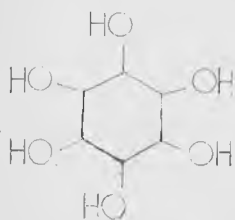
Глицерин тринитрати оғир, мойсимон ширин таъмли суюқлик, у динамит тайёрлашда ишлатилади. Глицерин тринитрати заҳарли модда, аммо оз миқдорда у юрак қон томирларини кенгайтириш хоссасига эга. Шунинг учун ҳам қимматбаҳо тиббийт воситаси ҳисобланиб, 1 % -ли спиртли эритма ва таблетка ҳолида қўлланилади. Доришуносликда глицерин суртма мойлар ва насталар тайёрлашда қўлланади. Глицерин, шунингдек, озик-овқат саноатида, вино, ликёр ва лимонадларни ишлатилади.

Глицерин яна фосфат кислота билан ҳам реакцияга киришади. Бунда  $\alpha$ -ва  $\beta$ -глицерофосфатлар аралашмаси ҳосил бўлади:



Глицерофосфатлар — фосфолипидларнинг таркибига ҳам киради, улар тиббиётда соғлиқни мустаҳкамловчи восита бўлиб хизмат қилади.

Ҳалқали тузилишли кўп атомли спиртлардан муҳими — циклогексангексол, яъни инозитдир. Гидроксил гуруҳларнинг ҳалқа 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:

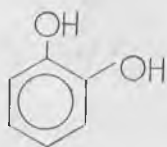


Мезоинозит ҳайвонлар организмда (жигар, буйрак, мия, мушак ва бошқалар) ва, шунингдек, қатор ўсимликлар (дуккаклилар, қўзқорин ва бошқалар) ҳамда баъзи бир микроорганизмлар таркибида учрайди. Мезоинозит ширин таъмга эга, у В дармондори гуруҳига киради.

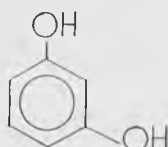
Табиатда мезоинозитнинг оддий ва мураккаб эфирлари ҳам кенг тарқалган. Шулардан бири фитиндир. Фитин — инозитгексафосфоркислоталарнинг кальций ва магний билан ҳосил қилган тузидан иборат. У организмда фосфор етишмаслиги билан боғлиқ бўлган касалликларда нерв фаолиятини яхшилаш учун ишлатилади.

### Икки атомли феноллар

Икки атомли фенолларда иккита гидроксил гуруҳ бир-бирига нисбатан *орто*-, *мета*- ва *пара*- ҳолатларда жойланиши мумкин. Шунга кўра учта икки атомли феноллар мавжуд: *о*-диоксibenзол ёки пирокатехин, *м*-диоксibenзол ёки резорцин ва *п*-диоксibenзол ёки гидрохинон:



*Пирокатехин*



*Резорцин*



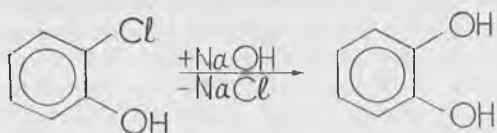
*Гидрохинон*



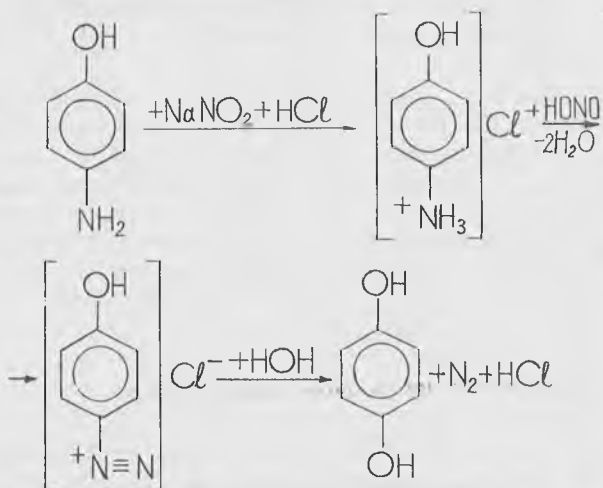
Баъзи бир икки атомли феноллар ўз хосидалари кўринишида табиатда ўсимлик маҳсулотлари — ошловчи моддалар, смолалар ва бошқалар таркибида учрайди.

**Олиниш усуллари.** Одатда икки атомли феноллар куйидаги сунъий усуллар билан ҳосил қилинади.

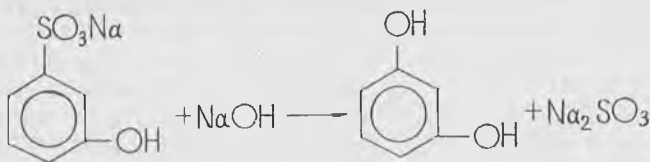
1. Галоид ёки аминифеноллардан олиш. Бунинг учун галоидфенол, масалан хлорфенол, юкори хароратда катализатор иштирокида (мис тузлари) ишқорлар билан реакцияга киритилади.



Аминифенол аввал диазотлаш реакциясига киритилиб, сўнгра ҳосил бўлган диазоний тузи парчаланadi:



2. Дисульфокислоталар ёки фенолсульфокислоталарнинг тузларини ишқор билан киздириш:

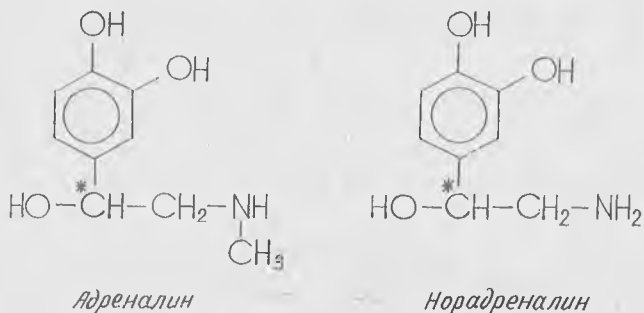


Икки атомли феноллар бир атомли фенолларнинг хоссаларига ўхшаш хоссаларга эга: улар ҳам фенолятлар, оддий ва мураккаб

эфирлар ҳосил қилади, темир (III)-хлорид билан бўялади, ҳалқадаги водород атомларининг ўрни алмашинади ва ҳоказо. Бирок, ҳалқада иккита гидроксилнинг мавжудлиги икки атомли фенолларнинг хоссаларида акс этади ва улар бир атомли феноллардан бир оз фарқ 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 диққатга сазовардир.

**Адреналин** ёки метиламиноэтанолпирокатехин буйрак усти безларида ҳосил бўлади ва қон томирларни торайтирадиган ҳоссага эга бўлган гормон ҳисобланади. У кўпинча қон тўхтатувчи восита сифатида қўлланади.



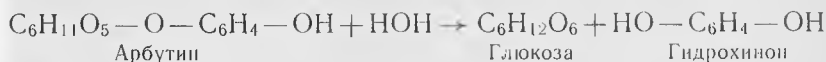
Табиий адреналин заҳарли кристалл модда, оптик фаолликка эга:  $[\alpha]_D = -50,5^\circ$ . Адреналин юрак фаолиятини, углеводлар алмашину-вини бошқаришда иштирок этади.

**Норадреналин** ёки аминокатехин тузилиши жиҳатдан азотдаги метил гуруҳнинг йўқлиги билан адреналиндан фарқ 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.

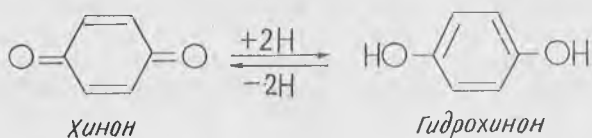
**Резорцин** — кристалл модда бўлиб, табиатда топилмаган эмас. У икки атомли фенолларнинг баёни қилинган олиниш усуллари билан бири билан ҳосил қилинади. Резорцин темир (III)-хлорид билан бишафша рангга бўялади. У анчагина осон оксидланади, аммо

пирокатехинга нисбатан оксидланишга барқарорроқ. Масалан, пирокатехин кумуш оксидини эркин металлгача совукдаёқ қайтарган ҳолда, резорцин фақат қиздиргандагина қайтаради. Резорциннинг заҳарлилиги пирокатехин ва гидрохинонга қараганда анчагина кам, шунинг учун у тиббиётда антисептик восита сифатида қўлланади.

**Гидрохинон.** 170°C суюқланадиган кристалл модда бўлиб, баъзи бир ўсимликларда, масалан доривор ўсимлик *Uvae ursi* таркибида а р б у т и н гликозиди ҳолида учрайди. Арбутин гидролиз қилинганда глюкоза ва гидрохинонга парчланади:

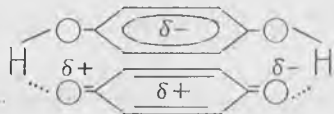


Саноатда гидрохинон хинонни қайтариш йўли билан олинади:



Гидрохинон FeCl<sub>3</sub> эритмаси таъсирида дастлаб тўқ-яшил раиғга бўялиб, сўнгра сарик раиғга ўтади. Бунда FeCl<sub>3</sub> оксидловчи сифатида таъсир қилиб гидрохинонни сарик раиғли хинонга айлаштиради (юқоридаги реакциянинг қайтар йўналиши).

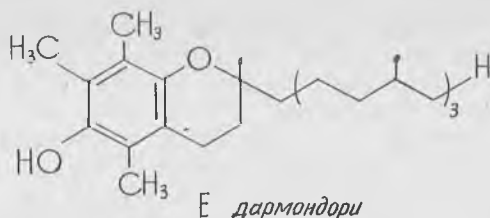
Оралик тўқ-яшил ранг хиингидрон деб аталадиган маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Хиингидрон, ўз навбатида, гидрохинон билан хиноннинг бирикиш маҳсулотидир:



Ҳосил бўлган модда комплекс бирикма бўлиб, ундаги молекула-лар водород боғланиш ҳисобига бириккан: гидрохинон ҳалқасида электрон булутининг зичлиги ортса, хинон ҳалқасида электронлар булутининг зичлиги камаяди. Бирикмаларнинг бундай тузилиши «сендвичсмон» тузилиш деб юритилади.

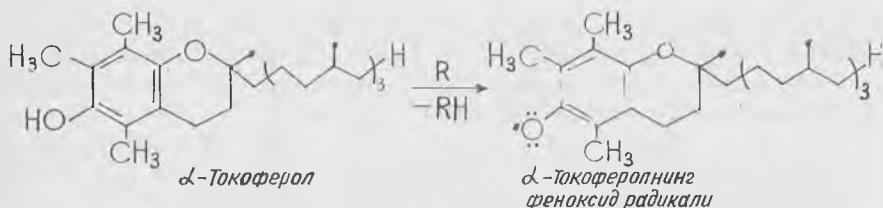
Гидрохинон бошқа икки атомли фенолларга нисбатан жуда осон оксидланади, кумуш тузларини совукда тез қайтаради.

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 мумкии. α-Токоферол молекуласида изопреноидли ён занжир бир вақтнинг ўзида ҳам гидрохинон гидроксилларида бирининг кислороди ҳамда бензол ҳалқасидаги кўшни углерод атоми билан боғланган:



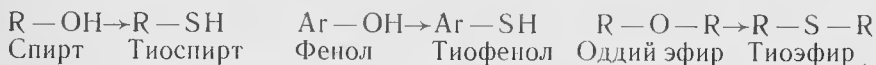
Бензол ҳалқасининг қолган водород атомлари метил гуруҳларга алмашинган. β-, γ- ёки σ-токоферолларда бу метил гуруҳлар қисман ёки умуман бўлмайди.

Токоферолларнинг вазифаси ҳозиргача тўлиқ аниқланмаган. Чамаси, токофероллар тўйинмаган липидларга нисбатан антиоксидант бўлиб хизмат қилади. Токоферолларнинг организмдаги оксидланишга қарши функцияси уларнинг хужайраларда найдо бўладиган фаол эркин радикаллارни боғлаш қобилияти билан боғлиқ. Бунда токофероллар нисбатан тургун бўлган феноксид радикалларига айланади. Масалан, α-токоферол эркин радикални боғлаб феноксид радикалга айланади:



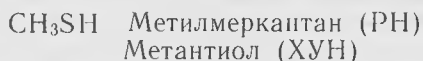
### ТИОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

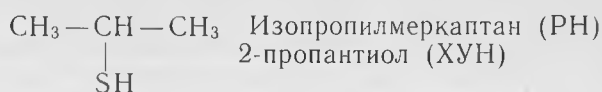
Тиоллар ва меркаптанлар тегишли спирт ва фенолларнинг олтингугурт сакловчи аналоглари бўлса, сульфидлар ёки тиоэфирлар оддий эфирларнинг олтингугурт саклаган аналогларидир:



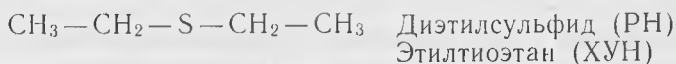
Тиоллардаги водород сульфид қолдиғи —SH тиол гуруҳ деб юритилади.

**Тиоспирт ва тиоэфирларнинг номлар мажмуи.** Тиоспиртларни рационал 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 ўқилади. Масалан:



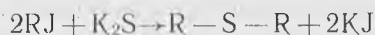
**Олиниш усуллари.** Тиоспиртлар ва тиоэфирлар турли усуллар билан олинади. Қуйида уларнинг баъзи олиниш усуллари билан танишиб чиқамиз.

1. Алканларнинг галогенли ҳосилаларига калий ёки натрий гидросульфид таъсир эттирилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади:

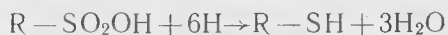


Бу усул тиоспиртлар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

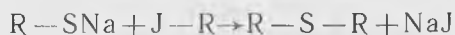
2. Алканларнинг галогенли ҳосилаларига калий ёки натрий сульфид таъсир эттирилса тиоэфирлар ҳосил бўлади:



3. Алкилсульфоқислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари қайтарилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади:



4. Меркаптидлар билан галогенли ҳосилаларнинг ўзаро таъсири натижасида тиоэфирлар олинади:



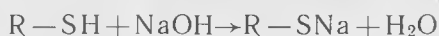
Бу жараён тиоэфирлар олишнинг умумий усули бўлиб, у молекуласида бир хил ёки турли хил радикаллар тутган тиоэфирлар олишга имкон беради.

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.

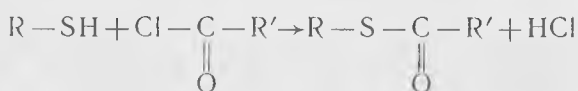
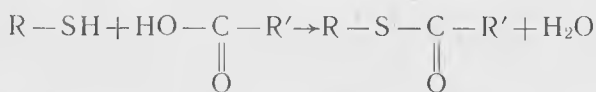
Тиоэфирлар ҳам суюк ёки каттик моддалар бўлиб, сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Кўпчилик тиоэфирлар тегинли оддий эфирларга нисбатан анча юкори ҳароратда қайнайди. Масалан, диэтилэфир  $35^{\circ}\text{C}$  да, диэтилсульфид  $92^{\circ}\text{C}$  да қайнайди.

**Кимёвий хоссалари.** 1. Меркаптидларнинг ҳосил бўлиши. Тиоспиртларнинг кислотали хоссалари спиртларга нисбатан юкори бўлиб, кучсиз кислоталарга яқинлашади. Шу боисдан тиоспиртлар фақат ишқорий металллар билан эмас, балки ишқорлар билан ҳам реакцияга киришиб м е р к а п т и д л а р ё к и т и о л я т л а р деб аталадиган тузсимон бирикмалар ҳосил қилади, масалан:



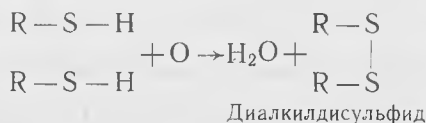
2. Ишқорий металл меркаптиди алкилланса тиоэфирлар ҳосил бўлади (тиоэфирларнинг олиниш усулларига қаранг).

3. Меркаптанларга карбон кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари таъсир эттирилса карбон кислота тиоэфирлари ҳосил бўлади:



Охири 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, хатто ҳаводаги кислород таъсирида ҳам оксидланади ва бунда диалкилдисульфидлар ҳосил бўлади:

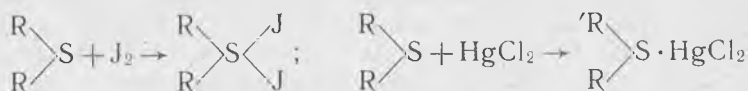


Тиоспиртлар кучли оксидловчилар таъсирида эса сульфокислоталарга айланади:  $\text{R-SH} + 3\text{O} \rightarrow \text{R-SO}_2\text{OH}$

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.

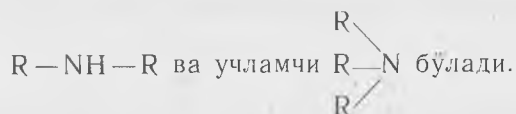
Сульфоксидлар ва сульфонлар рангсиз, ҳидсиз кристалл моддалардир.

**Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши.** Тиоспиртларнинг дисульфидларгача қайтар оксидланиш реакцияси организмда содир бўладиган жараёнларда катта аҳамиятга эга.

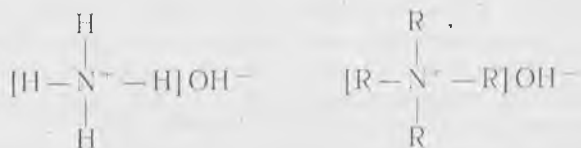
Тиол — SH функционал гуруҳ оксиллар таркибига кирувчи баъзи бир  $\alpha$ -аминокислоталар молекуласида бўлади (426-бетга қ.).

#### 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 радикалларининг сонига қараб бирламчи  $R-NH_2$ , иккиламчи



Аммоний гидроксиддаги тўрттала водород атоми углеводород радикалига алмашинган бўлса, аммоний гидроксиднинг бундай хосилалари тўртламчи аммоний асослар дейилади.

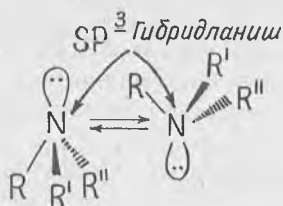


Ароматик аминларда углеводород қолдигининг лоақал биттаси ароматик углеводород радикали бўлиши шарт. Ароматик аминлар

хам радикалга алмашинган водород атомлари сонига қараб бирламчи, иккиламчи, учламчи аминларга ҳамда тўртламчи арилалкиламмоний асосига бўлинади. Тўртламчи арилалкиламмоний асосининг 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.

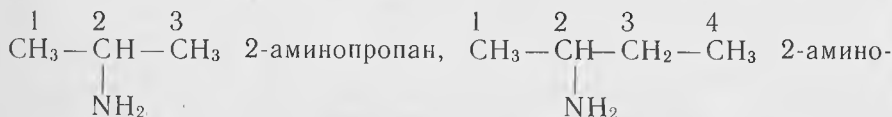
Тўртламчи аммоний асослари, масалан тетраметиламмоний гидроксид  $[(CH_3)_4N^+]OH^-$  ишқорий металлларнинг гидроксидларига ўхшаш кучли асос, чунки бу бирикмада ҳам гидроксил гуруҳ билан азот орасидаги боғ ионли богдир.

Аминларда азот атоми пирамидасимон тузилишга эга. Азот атомида учта турли ўринбосар тутган 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 ҳоказо.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича очик занжирли аминлар углеводород ҳосиласи деб қаралиб, одатдагидек узун занжир топилади, тартибли рақамланади, аминок гуруҳнинг ўрни кўрсатилади ҳамда углеводород номи олдига «амино» сўзи қўшилади. Масалан:



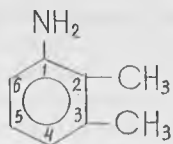
бутан деб номланади.

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  $C_6H_4(CH_3)NH_2$  **толуидинлар**, иккита метил гуруҳ сақлаганлари эса **ксилидинлар**  $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$  деб юритилади.

Ароматик аминларни халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра номлашда халқдаги ўринбосарларнинг ҳолати тартибли рақамланиб, сўнгра номланади. Масалан, ксилидиннинг куйидаги



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:



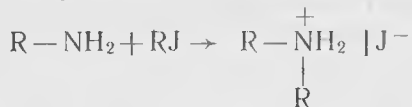
Шунга ўхшаш, галоидалкиллар ҳам аммиак билан моноалкил тўртламчи аммоний тузини ҳосил қилади:



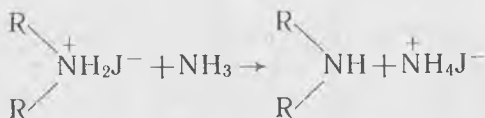
Бу туз аммиакнинг иккинчи молекуласи билан реакцияга киришиб бирламчи аминга айланади:



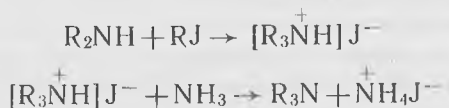
Иккиламчи аминлар ҳам шунга ўхшаш олинади, бунда галогенли ҳосилага аммиак эмас, балки бирламчи амин таъсир эттирилади. Натижада диалкил тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади.



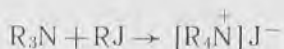
Ушбу туз ҳам аммиак билан бирикади ва иккиламчи аминга айланади:



Учламчи амин ҳам шу тарзда олинади:



Нихоят, учламчи аминга галоидалқил таъсир эттирилса, тўртламчи аммоний асоснинг тузи ҳосил бўлади.



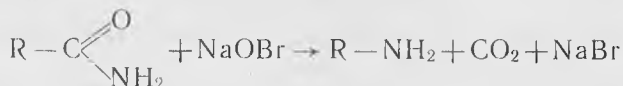
Тўртламчи аммоний асоснинг тузига ишқор таъсир эттириб соф тўртламчи асос олиш мумкин:



Реакция натижасида ҳосил бўлган аралашмадаги аминларнинг қайнаш, ҳароратлари ҳар хил бўлганлиги сабабли, улар бир-бирдан бўлаклаб ҳайдаш усули билан ажратилади.

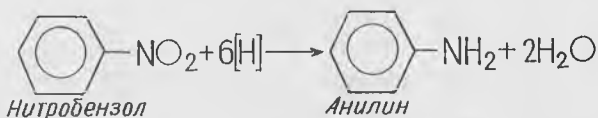
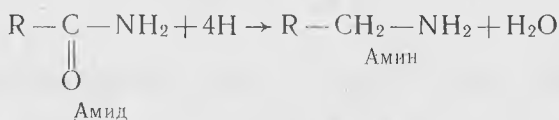
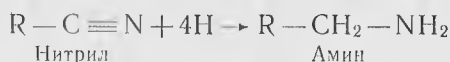
Юқоридаги реакцияларда галоидалқилга аммиак эмас, балки анилин ёки унинг ҳосилалари таъсир эттирилса, ароматик аминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

**2. Қарбон кислота амидларини гипохлорит ва гипобромитлар билан парчалаб олиш.** Қарбон 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. Зивин реакцияси деб юритилади.

Табиий шароитда аминлар азотли моддаларнинг, масалан  $\alpha$ -аминокислоталарнинг декарбоксилланиши натижасида ҳосил бўлади.

**Физикавий хоссалари.** Очиқ занжирли аминларнинг дастлабки намояндалари-метиламин, диметиламин, триметиламин одатдаги

шароитда аммиакка ўхшаш ўткир ҳидли, сувда яхши эрийдиган газлардир. Ўрта аъзолари суюқлик, юқори аъзолари эса ҳидсиз, сувда эрмайдиган қаттиқ моддалардир.

Ароматик аминлар мойсимон суюқлик ёки қаттиқ моддалар бўлиб, одатда қўланса ҳидли ва заҳарлидир. Ароматик аминларнинг дастлабки намоёндалари сувда бир оз эрийди.

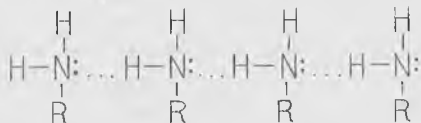
Баъзи бир аминларнинг физикавий хоссалари 17-жадвалда келтирилган.

17-жадвал

Баъзи бир аминларнинг тузилиши ва физикавий хоссалари

Алоҳида намоёндалари		Физикавий хоссалари	
Номи	Тузилиш формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °С	Қайнаш ҳарорати, °С
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-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
Бициламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	—	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

Очiq занжирли аминлар учун ҳам, худди спиртлардаги каби, молекулаларнинг ассоциацияланиши хосдир. Амин молекулаларининг ассоциацияланиши водород боғланиш туфайли вужудга келади:



Учламчи очiq занжирли аминларда водород боғланиш бўлмаганлиги сабабли уларнинг қайнаш ҳароратлари пастдир.

**Қимёвий хоссалари.** 1. Асос хоссалари. Очiq занжирли аминлар ҳам аммиак каби асос хусусиятига эга, ammo уларнинг асослик хоссалари аммиакникидан бирмунча кучли. Аминлар эритмаларининг

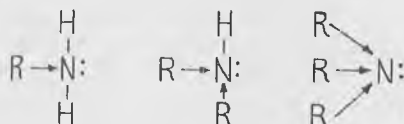
асосли реакцияси улар сувда эриганда гидроксил ионларининг катта концентрациясини ҳосил қилиши билан изоҳланади:



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.



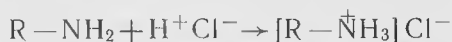
Демак, очик занжирли учламчи аминларнинг азот атомида электрон зичлик энг катта қийматга эга бўлади, у водород протонини кучлироқ бириктиради, эритмада гидроксил ионларининг концентрацияси кўпроқ бўлади, яъни учламчи очик занжирли аминлар энг кучли асосли хоссага эга бўлиши керак. Аммо очик занжирли аминларнинг асослилиги фақат углеводород радикалларининг индуктив таъсирига эмас, балки фазовий омиллар ҳамда протонланиш натижасида ҳосил бўлган таъсирлашган кислотанинг сольватланишига ҳам боғлиқ. Шунинг учун ҳам назарий мулоҳазалар кўпинча очик занжирли аминларнинг қайси бирида асослик кўп бўлишини олдиндан айтишга имкон бермайди. Амалиётда 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 қизил лакмусни кўкарттирмайди. Бунга сабаб шуки, ароматик аминларда азотнинг умумлашмаган электронлар жуфти ҳалқанинг  $\pi$ -электронлари билан ўзаро таъсирланиши туфайли ҳалқа томон силжийди ва азотда электрон зичлиги камаяди (II8-бетга к.).

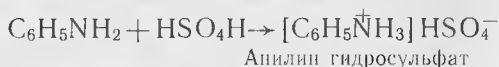
Шунинг натижасида унинг асослик хоссалари камаяди.

2. **Туз ҳосил қилиши.** Аминлар кислоталар билан реакцияга

киришиб туз ҳосил қилади. Масалан, хлорид кислота билан реакция куйидагича боради:

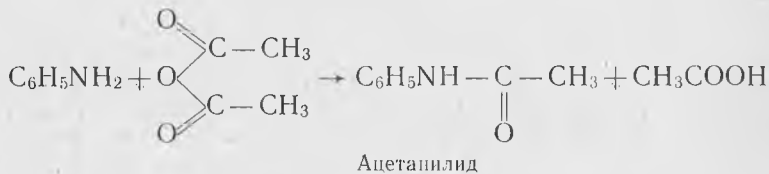
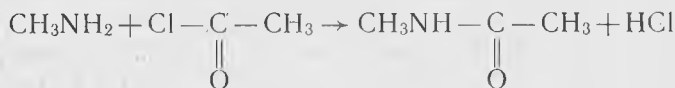


Ароматик аминлар жуда кучсиз асосли хоссани намоён қилса ҳам кучли минерал кислоталар билан туз ҳосил қилаолади. Масалан, анилин хлорид кислота билан сувда яхши эрийдиган анилингидрохлорид тузини, сульфат кислота билан эса сувда жуда ёмон эрийдиган анилин гидросульфат тузини ҳосил қилади:



3. Аминларнинг алкилланиши. Аминларнинг галоидалкилллар билан реакцияга киришиб, амина 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 учламчи аминлар ацилланмайди.



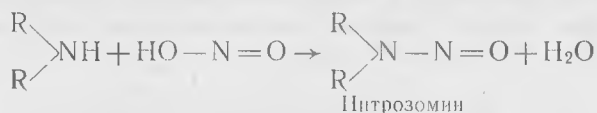
Ацетанилид иситмани туширадиган дастлабки синтетик дорилардан бири бўлиб, тиббиётда антифебрин (*anti* — қарши ва *febris* — иситма) номи билан ишлатилар эди. Кейинчалик антифебрин кизил қон таначаларини эритиб юбориш хоссасига эга эканлиги аниқланди. Шунинг учун у ҳозирги вақтда, асосан, ветеринарияда қўлланилади.

5. Аминларнинг нитрит кислота билан реакцияси. Бу реакция ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учламчи очик занжирли аминларни бир-биридан ажратиш мумкин. Бирламчи аминлар нитрит кислота

билан реакцияга киришиб спирт ҳосил қилади. Бунда газ ҳолидаги азот ажралиб чиқади:

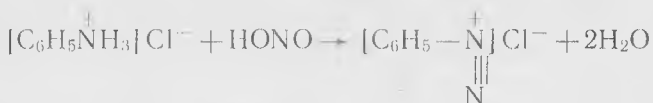


Иккиламчи очик занжирли аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқади ва нитрозоамин ҳосил бўлади:



Учламчи очик занжирли аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда улар ўзгармайди.

Бирламчи ароматик аминлар тузига нитрит кислота таъсир эттирилганда диазоний тузлари ҳосил бўлади:



Диазоний тузи

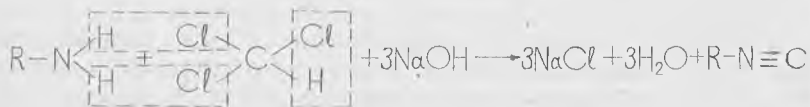
Диазоний тузлари катор синтезларда, жумладан азобўёқлар синтезида оралик маҳсулотлари сифатида муҳим аҳамиятга эга.

Шу реакция ёрдамида бирламчи ароматик аминларни бирламчи очик занжирли аминлардан фарк қилиш мумкии.

Иккиламчи ароматик аминлар ҳам нитрит кислота билан нитрозоаминлар ҳосил қилади.

Учламчи соф ароматик аминлар, масалан трифениламин, нитрит кислота билан концентрланган сульфат кислота иштирокида реакцияга киришиб, кўп рангдаги бўёқ моддаларни ҳосил қилади.

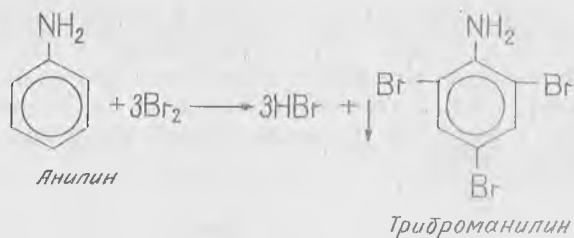
6. Изонитрил ҳосил бўлиш реакцияси. Бирламчи очик занжирли ва ароматик аминлар хлороформ билан ишқорнинг спиртдаги эритмасида қиздирилса, кучли кўнгил айнатувчи ҳидга эга бўлган модда — изонитрил ҳосил бўлади:



Изонитрил ҳосил бўлиш реакцияси доринуюслик амалиётида муҳим аҳамиятга эга. Бирламчи аминлар туркумига кирувчи баъзи бир доривор моддалар ёни уларнинг таркибий қисмларини аниқлашда провизорлар ушбу реакциядан кенг фойдаланадилар.

7. Бензол ҳалқасидаги водород атомларининг алмашишини

реакциялари. Бензол ҳалқасида электронодонор аминогурӯх — NH<sub>2</sub> 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 учта водород атоми галогенга алмашинади ва сувда ёмон эрийдиган триброманилин чўкмага тушади:



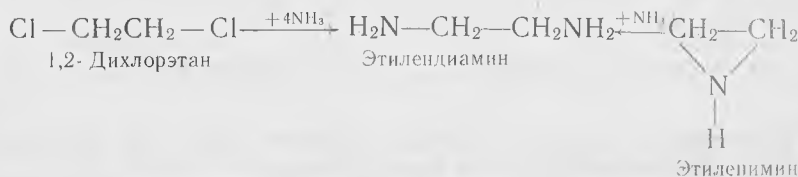
Бу реакция миқдоран бориши сабабли ундан доринуослик таҳлилида анилин ҳосилалари миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

**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

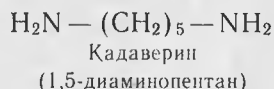
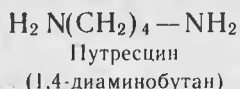
Молекуласида икки ва ундан ортиқ амино- NH<sub>2</sub> гуруҳ сақлаган углеводород ҳосилалари полиаминлар дейилади. Полиаминларнинг энг аҳамиятлиги диаминлар бўлиб, уларнинг энг оддий намояндаси этилендиамин ёки 1,2-диаминоэтандир. Этилендиамин 1,2-дихлорэтан ёки этилениминни аммонолизлаш билан олинади.



Этиленимин ҳалқаси катта ички кучланишга эга бўлгани учун у кучли реакцион қобилиятга эга ва осон парчланади.

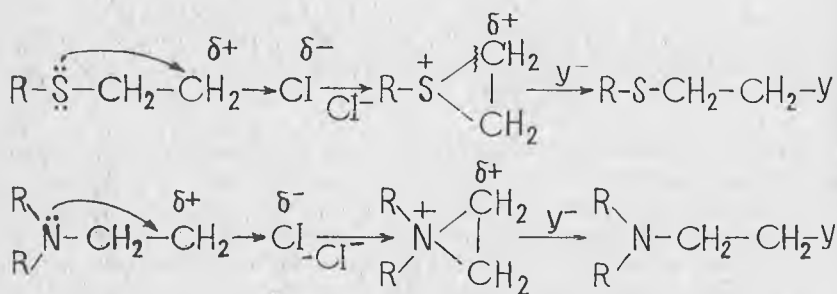
Тетраметилендиамин (путресцин) ва пентаметилендиамин (када-

верин) ни чириётган мурдадан ажратиб олинган. Узоқ вақт давомида бу моддалар тегишли диаминокислоталар (орнитин ва лизин)

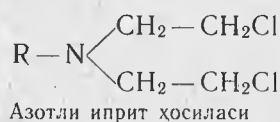
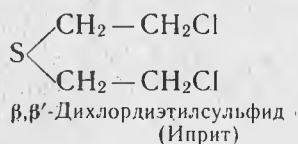


нинг декарбоксилланишидан ҳосил бўлади ва чириётган оксилнинг захарлилигини белгилайди деб ҳисоблаб келинди. Ҳозирги вақтда чириётган оксилнинг захарлилигига бошқа моддалар сабаб эканлиги аниқланган.

$\beta$ -Хлорэтилтио —  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2 - \text{S} -$  ва  $\beta$ -хлорэтиламин —  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2 - \text{N} <$  гуруҳ тугган 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 ташқи нуклеофил ( $\text{Y}^-$ ) лар таъсирида парчаланadi.



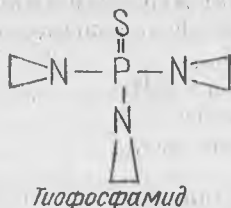
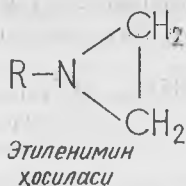
Уч аъзоли ҳалқалар осон узилиши сабабли, бу бирикмалар кучли **алкилловчи** моддалар бўлади. Улар муҳим биологик хоссаларни намоён қилади. Масалан, **иприт** типдаги бирикмалар юқори даражада захарли бўлиб, терида йирингли яралар ҳосил қилиш таъсирига эга. Азотли ипритнинг камроқ захарли ҳосилалари ўсимталарга қарши восита сифатида қўлланади.



Бу моддалар таъсири асосида уларнинг ДНК ни алкиллаб ҳужайра таркибий қисмларини тикиши ётади.

Этилениминнинг ҳосилалари ҳам кучли алкилловчилар бўлиб, ўсимталарга қарши фаолликни намоён қилади. Улар ичида энг муҳими тиофосфамиддир:





Ҳозирги 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 ГУРУҲ ТУТГАН ОРГАНИК БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ ФУНКЦИОНАЛ ҲОСИЛАЛАРИ

Карбонил гуруҳ тутган органик бирикмаларга альдегид ва кетонлар, карбон кислоталар ҳамда уларнинг функционал ҳосилалари киради. Карбон кислоталарнинг энг муҳим функционал ҳосилаларига 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 ҳосиласи 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 ҳосилалари оксобирималар дейилади. Оксобирималар 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



радикал  $-\text{C}=\text{O}$  альдегид гуруҳ дейилади.

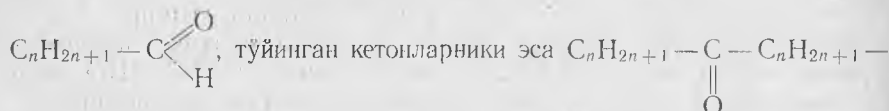


Иккита углеводород радикали билан боғланган карбонил гуруҳ сақловчи бирикмалар кетонлар дейилади ва улар қуйидаги формула билан ифодаланади:  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$  ( $\text{R}, \text{R}'=\text{Alk}, \text{Ar}$ ).



Углеводород радикаларининг характериға қараб оксобирікма-  
лар түйінган ва түйінмаган ҳамда очик занжирли, алициклик,  
ароматик ва гетеро ҳалқали альдегид ва кетонларға бўлинади.  
Бундан ташқари, альдегид ва кетонлар битта карбонил гуруҳ ёки кўп  
карбонил гуруҳ саклаган бўлиши мумкин. Қуйида биз шу бирикма-  
ларнинг айримлари билан танишамиз.

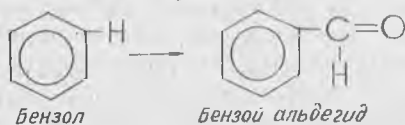
Очик занжирли түйінган альдегидларнинг таркиби



формула билан ифодаланади. Улар ҳам ўзаро бир ёки бир неча  
метилен гуруҳ билан фарқ қиладиган моддаларнинг гомологик  
каторини 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 алмашиниши ҳисобига вужудга келадиган  
ароматик углеводород ҳосилалари деб қарайимиз мумкин. Масалан,  
бензол молекуласидаги водород атомини альдегид гуруҳга алмашти-  
рилса 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 намоёнчаси **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 қолдикларидан иборат. Соф ароматик  
кетонларнинг энг оддий намоёнчаси дифенилкетон  $C_6H_5-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-C_6H_5$   
дир.

**Номлар мажмуи.** Қўпинча 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  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$



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,  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO}$



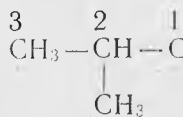
диметилсирка альдегид,  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  изопропилсирка



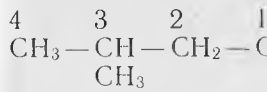
альдегид деб аталади.

Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра очик заржирли альдегидларнинг номлари тегишли алканлар номига **-аль** қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, чумоли альдегид **метаналь**, сирка альдегид  $\text{CH}_3\text{CHO}$  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  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO}$  2-метилпропаналь,



$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  3-метилбутаналь деб ўқилади.



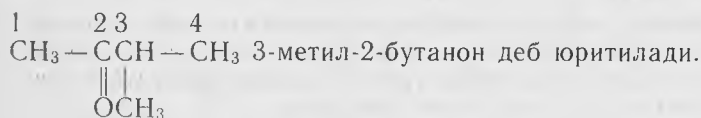
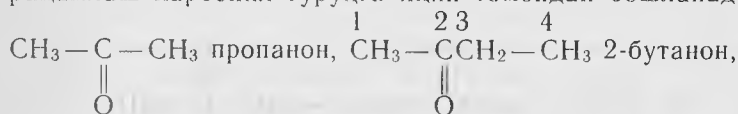
Очик занжирли ва ароматик кетонлар радикал — функционал номлар мажмуига кўра номланади. Бунда карбонил гуруҳ билан боғланган углеводород радикаллари номига «кетон» сўзи қўшилади. Масалан, энг оддий кетон  $\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3$  диметилкетон,  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$



метилэтилкетон,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  дифенилкетон деб аталади.

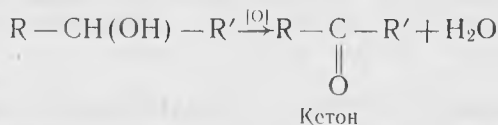
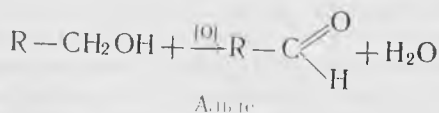


Халқаро ўринбосарли номлар мажмуиға кўра очик занжирли кетонлар номи тегишли углеводородлар номига **-он** қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади ва карбонил гуруҳнинг занжирдаги ҳолати рақам билан кўрсатилади. Углерод занжирини тартибли рақамлаш карбонил гуруҳга яқин томондан бошланади. Масалан,



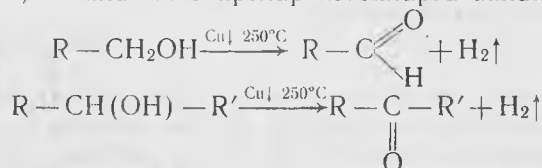
### Олиниш усуллари

1. **Спиртлардан олиниши.** Альдегид ва кетонлар спиртларни оксидлаш билан олинади. Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлар оксидланганда эса кетонлар ҳосил бўлади:



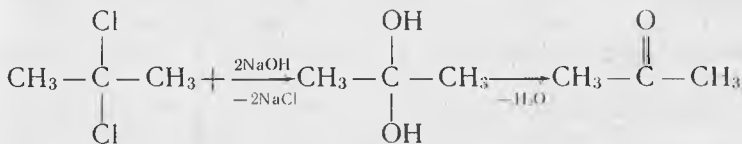
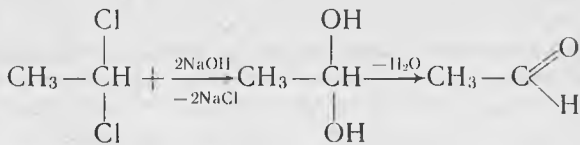
Бу ерда R, R' = Alk ёки Ar

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 тургун эмас, улар сув ҳамда альдегид ёки кетонга парчаланиб кетади.

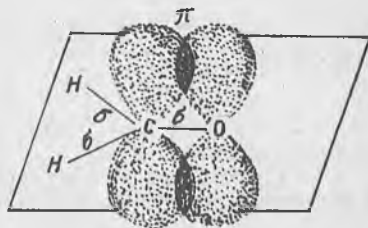
**4. Ароматик бирикмаларни ациллаш билан олиш** (Фридель-Крафтс бўйича). Бу усулда одатда соф ароматик ёки ёғ-ароматик кетонлар ҳосил бўлади (188-бетга қ.).

**Физикавий хоссалари.** Ароматик очик занжири альдегидларнинг энг оддий намояндаси формальдегид оддий шароитда ўткир ҳидли газ, сувда яхши эрийди, унинг сувдаги 40 % ли эритмаси формалин 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, аччиқ бодом ҳидига эга. Очик занжирли альдегид ва кетонларнинг ўрта гомололари суюқликлар, юқори молекулалилари 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 тузилишини кўриб чиқамиз. Альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳининг углерод атоми учта бошқа атом билан  $\sigma$ -боғлар орқали боғланган ва бу учта  $\sigma$ -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  $\sigma$ -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 тузилиши

## Альдегид ва кетонларнинг баъзи бир физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Сууюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C
<b>Альдегидлар</b>			
Чумоли альдегиди (формальдегид)	$\text{HCHO}$	-92	-21
Сирка альдегид (ацетальдегид)	$\text{CH}_3\text{—CHO}$	-121	+20
Пропион альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$	-81	+49
н-Мой альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$	-99	+76
Изомой альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$	—	+64
	 $\text{CH}_3$		
н-Валериан альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$	-92	+103
Изовалериан альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CHO}$	—	+92
	 $\text{CH}_3$		
Акролеин	$\text{CH}_2\text{=CH—CHO}$	-88	+55
Кротон альдегид	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$	-69	+104
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$	-26	+178
<b>Кетонлар</b>			
Ацетон (Диметилкетон)	$\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$    O	-94	+56
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{—C—C}_2\text{H}_5$    O	-86	+80
Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$    O	-84	+101
Диэтилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C—C}_2\text{H}_5$    O	-42	+102
Дипропилкетон	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—C—C}_3\text{H}_7$    O	-33	+144
Метилфенилкетон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C—CH}_3$    O	+21	+204

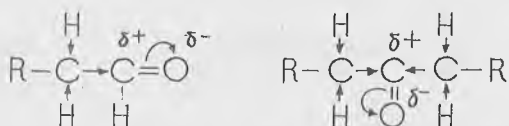
караб перпендикуляр йўналган ҳолда қопланади ва  $\pi$ -боғ ҳосил бўлади (32- расм).

Шундай қилиб, карбонил гуруҳдаги қўш боғ битта  $\sigma$ -боғ ва битта  $\pi$ -боғдан иборат бўлиб,  $\pi$ -боғнинг электрон булути  $\sigma$ -боғ электрон булути текислигига перпендикуляр текисликка жойлашган. Карбонил гуруҳдаги қўш боғ алкенлардаги қўш боғдан тубдан фарк қилади. Кислород атоми электроманфий элемент бўлгани учун карбонилдаги

қўш боғ кучли кутбланган  $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ . Альдегид ва

кетонларда кучли кутбланган қўш боғнинг мавжудлиги улар реакция қобилиятининг юқори бўлишини белгилайди.

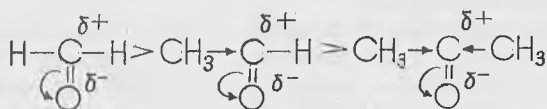
Альдегид ва кетонлардаги карбонил гуруҳнинг кутбланганлиги молекуладаги қўшни углерод-углерод ва углерод-водород боғларига ҳам таъсир қилади. Электрон булутнинг қўшни углерод атомларидан карбонил гуруҳга силжиши натижасида  $\text{C}-\text{H}$  боғлар (айниқса  $\alpha$ -ҳолатдаги) заифлашади ва  $\alpha$ -ҳолатдаги водород атомлари маълум даражада қўзғалувчан бўлиб қолади (СН-кислоталик).



Ўз навбатида радикаллар ҳам  $\text{—C—}$  боғнинг кутбланишига таъсир кўрсатади. Формальдегидда  $\text{—C—}$  боғнинг кутбланганлик

даражаси энг катта қийматга эга бўлиб, кетонларда эса  $\text{—C—}$  нинг

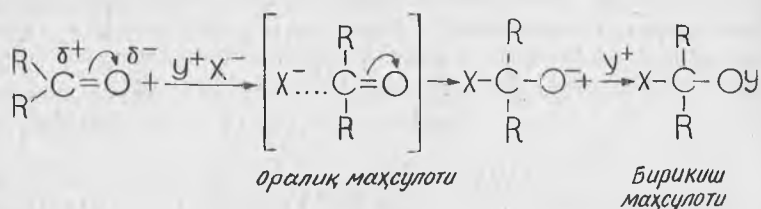
фаоллиги нисбатан камдир. Карбонил гуруҳ билан боғланган радикаллар мусбат индукцион эффектга (+1) эга бўлгани учун кетонлар молекуласида карбонил углеродининг мусбат заряди иккита радикалнинг +1 — эффекти ҳисобига қисман нейтралланади, шунинг учун ҳам кетонлардаги карбонил гуруҳнинг кутбланиш даражаси альдегидлардаги карбонил гуруҳнинг кутбланиш даражасидан кичик, яъни реакцияга кирувчанлик қобилияти нисбатан камдир.



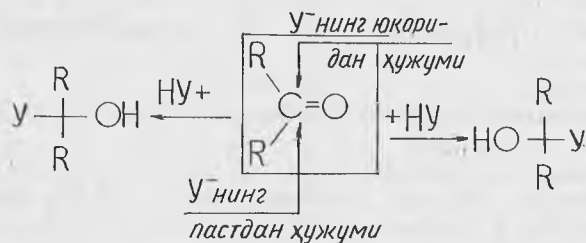
Шундай қилиб, қутбланиш натижасида карбонил гуруҳининг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, манфий зарядга ёки эркин электронлар жуфтига эга бўлган нуклеофил реагентлар билан бирика оладиган бўлиб қолади. Шу туфайли биз альдегид ва кетонлар учун нуклеофил бирикиш реакциялари хос деб айтамыз.

### Нуклеофил бирикиш реакциялари

Нуклеофил бирикиш реакциясининг биринчи босқичида нуклеофил заррача (анцион, қутбланган боғли ёки эркин электронлар жуфти сақлаган бирикма) карбонил гуруҳ углеродига хужум қилиб унга бирикади ва қўш 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:



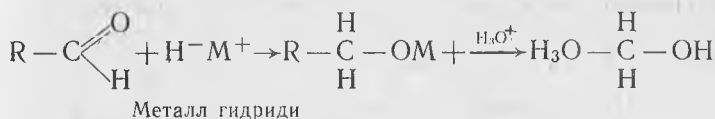
Нуклеофил бирикиш натижасида углероднинг хираль атоми вужудга келадиган ҳолларда энантиомерлар тенг миқдорда ҳосил бўлиб, натижада рацемик аралашма олинади. Демак, оддий шароитда ва организмдан ташқарида бу реакция стереоселектив бўлмаган тарзда кечар экан.

Қуйида юқорида келтирилган механизм бўйича кечадиган катор реакциялар билан танишамиз.

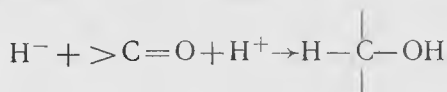
**1. Металл гидридларининг бирикиши.** Альдегид ва кетонларни Li, AlH<sub>3</sub>, LiH, NaH, KBH<sub>4</sub> каби металл гидридлари ёки комплекс гидридлари билан қайтариш мумкин. Бунда гидрид-ионнинг нуклеофил хужуми карбонил углеродига йўналиб бирикиш маҳсулоти ҳосил



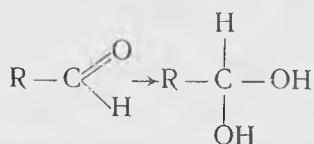
булади. Сўнгра бу маҳсулот гидролизланиб бирламчи ёки иккиламчи спиртга айланади.



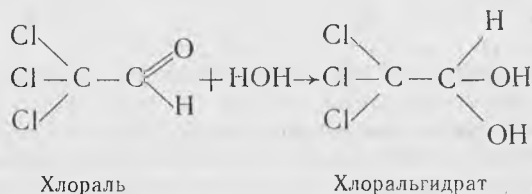
Организмда карбонил гуруҳнинг қайтарилиши шунга ўхшаш кечади:



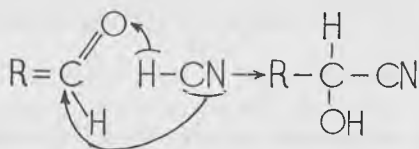
**2. Сувнинг бирикиши.** Сувнинг бирикиши альдегид гидратлари ҳосил бўлишига олиб келади:



Сувли эритмада альдегид ва кетонларнинг гидратланиш даражаси уларнинг тузилишига боғлиқ. Масалан, сувли эритмаларда формальдегид 99,9% гидратланган ҳолда бўлса, ацетальдегид — тахминан 50 % атрофида гидратланган бўлади. Кетонлар амалиётда сувни бириктириб олмайди. Аммо гидратланган маҳсулотларни одатда соф ҳолда ажратиш бўлмайди, чунки иккита гидроксил гуруҳи битта углерод атомида жойлашган бирикмалар беқарор бўлиб, улар бир молекула сув ажратиш яна альдегидларга айланади. Альдегид гидратларининг мавжудлиги физикавий усуллар билан исбот қилинади. Бу коидан мустасно тарзида трихлорсирка альдегид гидратини, яъни х л о р а л ь г и д р а т н и кўрсатиш мумкин. Трихлорсирка альдегид гидрати турғун бирикма. Электроноакцептор трихлорметил гуруҳининг мавжудлиги оддий шароитда гидратланган маҳсулотнинг турғун бўлишига олиб келади:

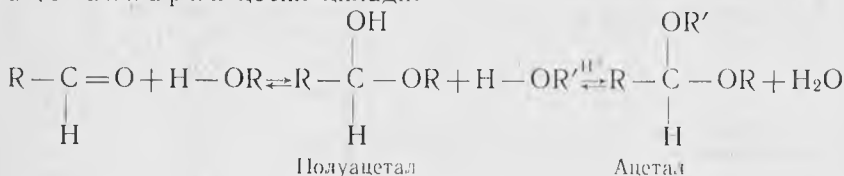


3. **Цианид кислотанинг бирикиши.** Альдегид ва кетонларга цианид кислотанинг бирикишидан  $\alpha$ -гидроксинитриллар ёки циангидриллар ҳосил бўлади.

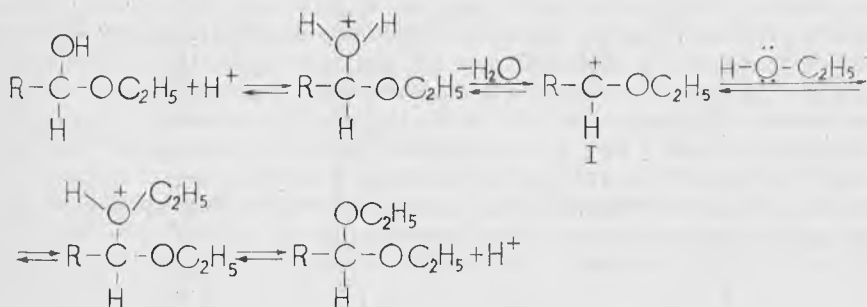


Бу реакция  $\alpha$ -гидрокси-ва  $\alpha$ -аминокислоталар олишнинг махсус усуллари асосида ётади (336-бетга қ.).

4. **Спиртларнинг бирикиши.** Альдегидларга спиртларнинг бирикиши натижасида ярим ацеталлар ҳосил бўлади. Минерал кислоталар иштирокида ярим ацеталлар спиртлар билан реакцияга киришиб ацеталларни ҳосил қилади:



Ярим ацеталларнинг ацеталларга ўтишида кислотали катализнинг роли реакция механизмининг қуйида келтирилган тасвирида яққол кўринади. Бу тасвирда қўшни кислород атомининг р-электронлар жуфти ҳисобига барқарорланган ( $\text{OC}_2\text{H}_5$  группанинг  $+\text{M}$ -эффекти) карбокатион (I)нинг ҳосил бўлиши марказий ўринни эгаллайди:

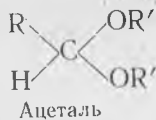


Бу реакциялар қайтар реакциялардир, шунинг учун ҳам ацеталлар ва ярим ацеталлар кислотали муҳитда сув билан осон гидролизланади, бироқ ишқорлар билан гидролизланмайди.

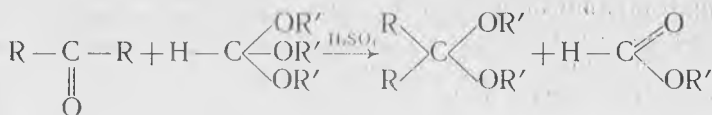
Ацеталлар сувда ёмон эрийдиган, хушбўй хидли суюқликлардир.

Кетонларнинг реакцияга киришиш қобилияти альдегидларга нисбатан кучсиз бўлганлигидан, уларга спиртларнинг бирикиши

жуда қийин боради. Ҳосил бўлган моддалар кеталлар деб юритилади.



Кеталлар, ацеталлардан фарқли равишда, кетонларга спиртларни бевосита таъсир эттирилганда ҳосил бўлмайди, балки улар билвосита ҳосил қилинади. Кеталлар кўпинча кетонларга чумоли кислотасининг ортоэфирини концентранган сульфат кислота иштирокида таъсир эттириш билан олинади:

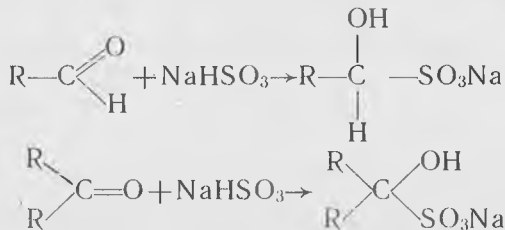


Кеталлар ацеталлар сингари ишқорий ва нейтрал муҳитларда барқарор моддалардир, суўлтирилган минерал кислоталар таъсирида эса осон гидролизланиб дастлабки кетон ва спиртларни ҳосил қилади.

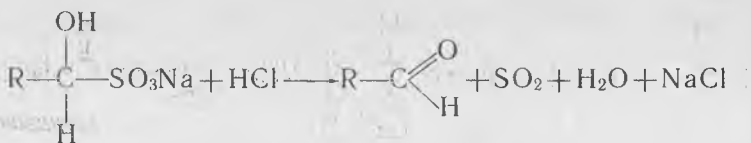
**5. Тиолларнинг бирикиши.** Тиолларнинг карбонилли бирикмалар билан реакциялари спиртларда нисбатан фаолроқ кечади. Натижада яриммерканталлар ва мерканталлар ҳосил бўлади:



**6. Натрий гидросульфитнинг бирикиши.** Натрий гидросульфитнинг альдегид ва метилкетонларга бирикиши натижасидан кристалл модда — бисульфитли бирикма чўкмага тушади.

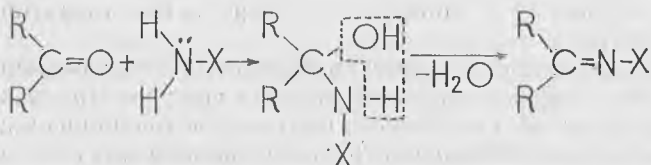


Альдегид ва кетонларнинг гидросульфитли бирикмаси суўлтирилган кислоталар ва ишқорлар таъсирида осон парчаланadi, натижада дастлабки альдегид ёки кетон соф ҳолда ажраллиб чиқади:



Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки у альдегид ва кетонларни ажратиб олиш ва тозалаш имконини беради.

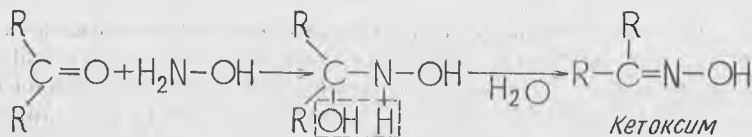
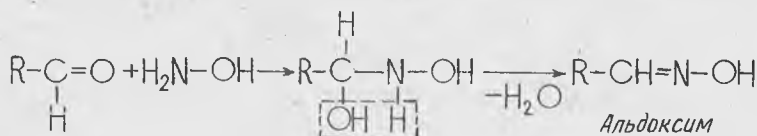
7. **Аминлар ва улар ҳосилаларининг бирикиши.** Аминлар ва бошқа  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$  типдаги азотсакловчи бирикмалар альдегид ва кетонлар билан икки босқичда реакцияга киришади. Бу реакцияларда дастлаб карбонил гуруҳнинг нисбатан мусбат зарядланган углерод атомига азот атоми ўзининг умумлашмаган эркин электронлар жуфти билан бирикади, сўнгра эса ҳосил бўлган бирикиш маҳсулотидан сув ажралиб чиқади. Шунинг учун ҳам бу реакциялар бирикиш-ажралиш реакциялари деб юритилади:

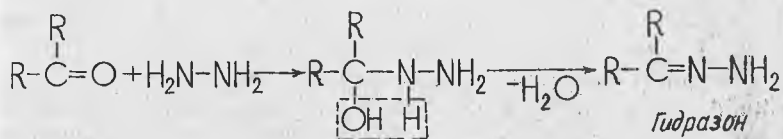
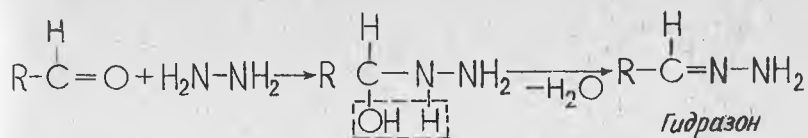


$\text{H}_2\text{N}-\text{X}$  типдаги азотсакловчи бирикмаларга аммиак  $\text{NH}_3$ , гидроксилламин  $\text{NH}_2-\text{OH}$ , гидразин  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , фенолгидразин

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$ , 2,4-динитрофенолгидразин  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  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 келтираемиз:

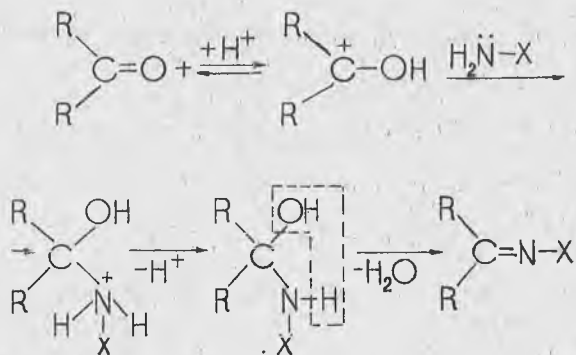




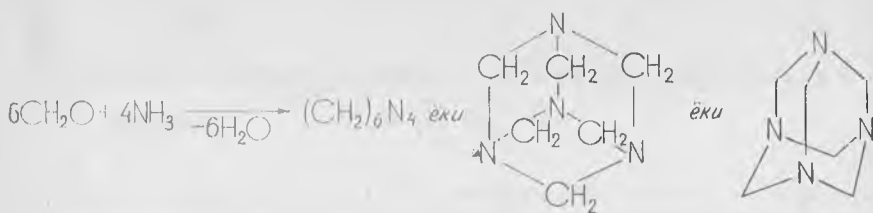
Шунга ўхшаш альдегид ва кетонлар фенилгидразин билан фенилгидразон, семикарбазид билан семикарбазон, 2,4-динитрофенилгидразин билан 2,4-динитрофенилгидразонлар ҳосил қилади.

Ҳосил бўлган оксимлар, гидразонлар ва бошқалар яхши кристалланадиган моддалар бўлгани учун бу реакциялардан альдегид ва кетонларни аниқлаш ва соф ҳолда ажратиш олишда фойдаланилади.

Кўпчилик ҳолларда оксобирикмаларнинг азотсакловчи асослар билан реакцияси учун кислотали катализ зарурдир. Бу реакцияларда карбонил гуруҳнинг кислородига кислота протони бирикади, натижада карбонил гуруҳ углеороидаги мусбат заряд кучаяди ва нуклеофил реагентлар  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$  нинг бу атомга бириқиши осонлашади:

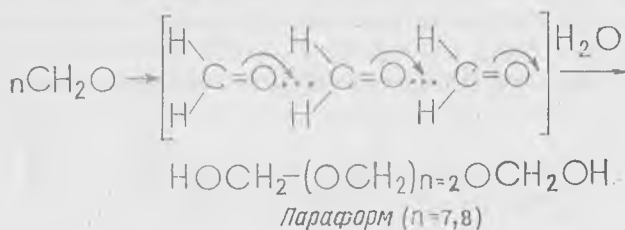


Аммиакнинг чумоли альдегиди билан реакцияси бошқа аминларнинг шундай реакцияларидан фарқ қилиб, охири маҳсулот сифатида ҳалқали бирикма — гексаметилентетрамин (уротропин) ҳосил бўлади. Уротропин биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан синтезланган:

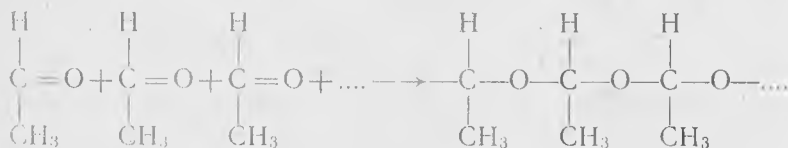


Гексаметилентетрамин сийдик йўллари касалликларида дезинфекцияловчи восита сифатида қўлланади. Бу таъсир гексаметилентетраминнинг кислотали муҳитда қайтадан формальдегид ва аммиакка гидролизланишига ва ҳосил бўлган формальдегиднинг таъсирига асосланган.

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 туриб қолганда унинг полимери — параформокчўкма ҳолида ҳосил бўлади:



Ацетальдегиднинг полимерланишини қуйидагича ифодаланган мумкин:

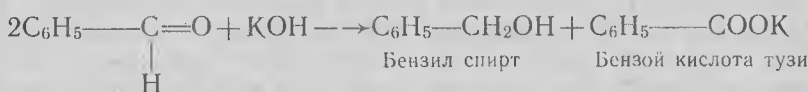


Полимерланиш реакцияси қайтар реакция ҳисобланади. Минерал кислоталар билан қиздирилганда альдегидларнинг полимерлари дастлабки маҳсулотларга парчланади.

9. **Фуксинсульфит кислотанинг альдегидларга бирикиши.** Фуксинсульфит кислотани альдегид эритмасига қўшилса, аралашма қизил ёки қизғиш-бинафша рангга бўялади. Кетонлар фуксинсульфит кислотани бириктириб олмайди.

10. **Каниццаро — Тищенко реакцияси.** Агар бензальдегидга ишқорнинг концентранган эритмаси (масалан, 60% ли КОН эритмаси)

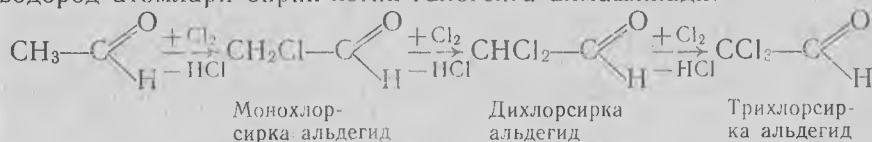
таъсир эттирилса, ҳар икки молекула бензальдегиддан бири бензил спиртгача қайтарилиб, иккинчиси бензой кислотасигача оксидланади:



Ўз-ўзидан тушунарлики муҳит ишқорий бўлгани учун бензой кислота туз ҳолида бўлади. Бу реакция ароматик альдегидлар, масалан бензальдегид ва унинг ҳосилалари, учун ҳосдир. Чунки ароматик альдегидларга альдегид гуруҳга нисбатан  $\alpha$  — ҳолатдаги углерод атомида водород атоми йўқ. Очик занжирли альдегидлардан Канниццаро-Тищенко реакциясига формальдегид, шунингдек альдегид гуруҳ учламчи углерод билан бириккан  $\text{R}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$  типдаги альдегидлар киришади.

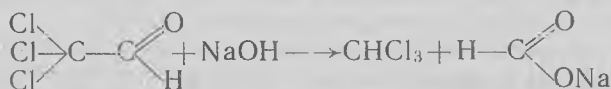
Оксобирималар радикалидаги  
 $\alpha$  — водород атомларининг ҳаракатчанлигига  
асосланган реакциялар

Альдегид ва кетонлардаги карбонил гуруҳнинг тузилиши билан танишганимизда шу гуруҳга нисбатан  $\alpha$ - ҳолатда жойлашган углеродга боғланган водородларнинг ҳаракатчанлигини электрон нуктаи назаридан кўриб чиққан эдик. Бу ҳаракатчанлик радикалдаги водород атомларининг галогенлар билан осон алмашинишида, оксогуруҳнинг енол шайл ҳосил қилишида ҳамда конденсатланиш реакцияларига киришишида намоён бўлади. Масалан, сирка альдегид ёки ацетонга галоген таъсир эттирилса метил, радикалидаги водород атомлари бирин-кетин галогенга алмашинади:



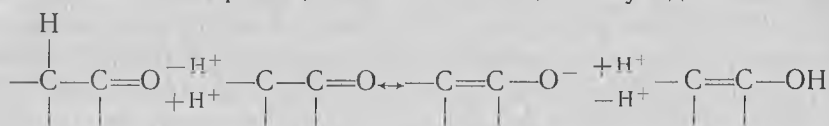
Реакция ишқорий эритмада олиб борилганда, у моногалогенли ҳосила вужудга келиши босқичида тугамайди, балки юқорида кўрсатилганидек давом этади.  $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$  типдаги моддалар

галогенланганда ҳосил бўладиган тригалогенкарбонил бирикмалар ишқор таъсирида галоформгача, масалан хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бромформ  $\text{CHBr}_3$  ёки йодоформ  $\text{CHI}_3$  гача парчланади, яъни галоформ реакцияси содир бўлади. Масалан:



Бу мисолдан кўриниб турибдики, галоформ реакцияси гуруҳга нисбатан  $\alpha$ - ҳолатда  $\text{C-H}$  — кислоталикнинг ортиши оқибатида содир бўлади.

Юқорида айтиб ўтилганидек,  $\alpha$ - ҳолатдаги водородларнинг  $\text{C-H}$  — кислоталиги яна енол шаклнинг ҳосил бўлишида ва конденсатланиш реакциясида намоён бўлади. Енол шакл ҳосил бўлишида  $\alpha$ - углерод атомидаги ҳаракатчан водород протон ҳолида ажралиб, мезомер енолят-ион ҳосил бўлади. Енолят-иондаги манфий заряд углерод ва кислород атомлари орасида кўчиб туради. Енолят-ионга протон бирикса, енолят-ионнинг қайси тузилишда эканлигига боғлиқ ҳолда ё дастлабки оксобирикма, ёки енол шакл ҳосил бўлади



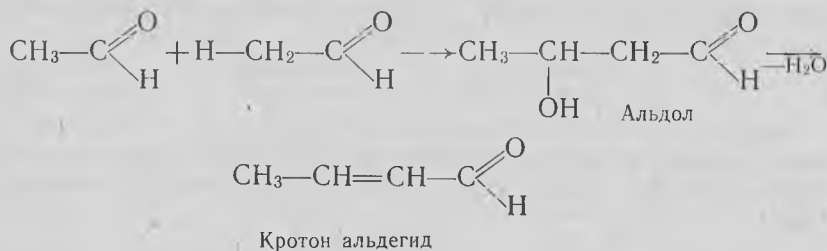
Оксогуруҳ

Енолят-ион

Енол шакл

Битта карбонил гуруҳ сақлаган оксобирикмаларда одатда мувозанат кетон шакл томонга силжиган бўлиб, енол шакл жуда кам микдорда бўлади.

$\text{C-H}$  — кислоталик туфайли оксобирикмалар альдол ва кротон конденсатланиш реакцияларига киришади. Бу реакциялар кислота ва ишқорларнинг каталитик таъсирида боради. Масалан, сирка альдегид совукда суялтирилган ишқор эритмаси таъсирида альдолга айланади. Агар реакция қаттиқроқ шароитда олиб борилса, альдол дегидратланиб кротон альдегидга ўтади:

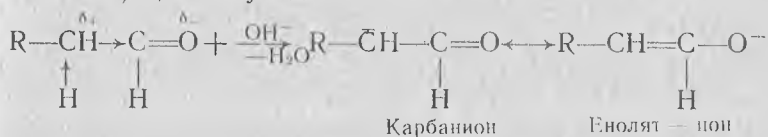


Шундай қилиб, бу реакциянинг биринчи босқичида молекуласида ҳам спирт, ҳам альдегид гуруҳлари бор бирикма ҳосил бўлади. Бу типдаги конденсатланиш альдол конденсатланиш дейилади. Оралик маҳсулот бўлган альдол оркали тўйинган альдегиддан тўйинмаган альдегидга ўтиш кротон конденсатланиш дейилади.

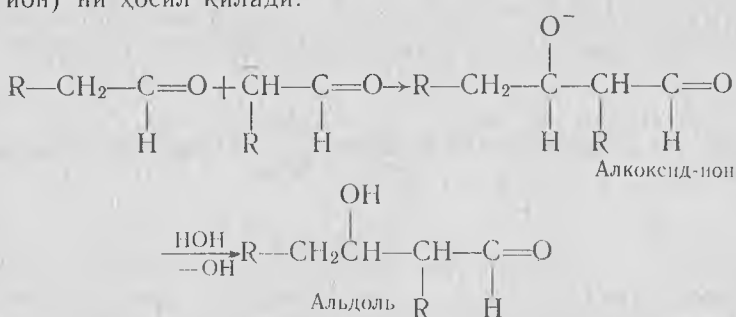
Қуйида ишқорий муҳитда борадиган альдол конденсатланишнинг механизми билан танишиб чиқамиз. Реакциянинг биринчи босқичида



иншкорнинг гидроксид — иони  $\alpha$  — ҳолатдаги ҳаракатчан водородни протон ҳолида тортиб олади, бунда мезомер анион (карбанион ва енолят — ион) ҳосил бўлади:



Кейинги босқичда карбанион оксобирикма бошқа молекуласининг карбонил гуруҳига нуклеофил бирикиб альдол аниони (алкоксид — ион) ни ҳосил қилади:



Алкоксид-ион гидроксид-ионга нисбатан кучлироқ асос бўлгани учун сув молекуласидан протонни тортиб олади ва альдолга айланади.

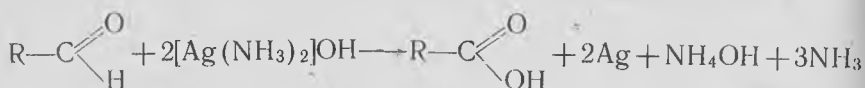
Альдол конденсатланиш типидagi реакциялар катта биологик аҳамиятга эга. Бу реакциялар организмга карбон кислота тиоэфирлари — кофермент А ҳосилалари иштирокида боради. Масалан, лимон кислотанинг биосинтези альдол конденсатланиш типидagi реакция бўйича бориб, бунда лимон кислота оксалатсирка кислота ва ацетилкофермент А дан ҳосил бўлади:



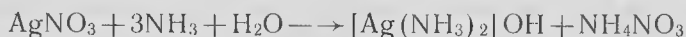
## Оксидланиш реакциялари

Альдегид гуруҳнинг водород атоми карбонил гуруҳ билан бевосита қўшни 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 ажралиб чиқади.

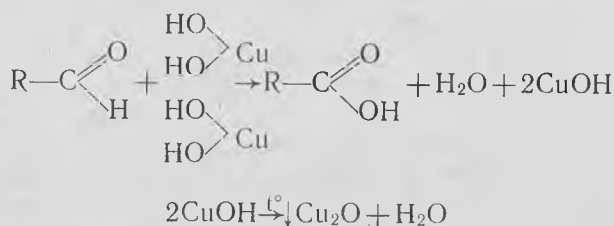
1. **Кумуш оксид билан оксидлаш («кумуш кўзгу» реакцияси).** Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб қиздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига ўтиради ва кўзгу ҳосил қилади. Пробирка деворлари етарли даражада тоза бўлмаган ҳолда эса кумуш метали оч кулранг 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 қўшилади:



2. **Мис гидроксид билан оксидлаш.** Реакцияни ўтказиш учун олдин мис сульфат эритмасига ўювчи натрий эритмасини қўшиб билан мис (II) — гидроксид ҳосил қилинади. Аралашмага альдегид эритмаси қўшиб қиздирилганда альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)- гидроксид эса мис (I)- гидроксидгача қайтарилади. Аралашма қиздирилганда сарик рангли мис (I)- гидроксид қизил рангли мис (I)- оксидга айланади:



Юқоридаги оксидланиш реакциялари альдегидларга хос бўлган сифат реакциялардир.

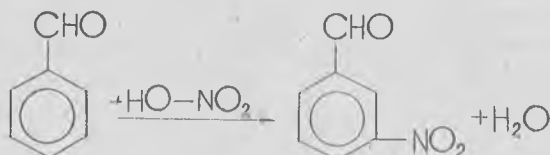
Кетонлар «кумуш кўзгу» реакциясини бермайди, мис (II)- гидрок-

сид билан оксидланмайди. Улар фақат калий перманганат ва хромли аралашма 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 электроноакцептор 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 оксиларни 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 буғланади, формальдегид эритмаси билан жарроҳлар қўли, жарроҳлик асбоблар юкумсиэлантйрилади ва хоказо.

Ацетон кетонларнинг энг оддий намояндаси бўлиб, ўзига хос ҳидли рангсиз суюқлик. Ацетон кўпгина доривор моддаларни, масалан йодоформни олишда дастлабки маҳсулот бўлиб хизмат қилади. Ацетон, шунингдек, лак-бўёқ саноатида, ацетат ипаги, киноленкалар, 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 заҳарли моддалардир.

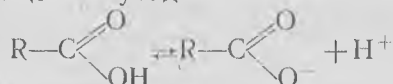
Бутирофенон  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  ҳосилалари тинчлантирувчи таъсирга эга бўлган моддалардир (нейролентиклар).

## КАРБОН КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

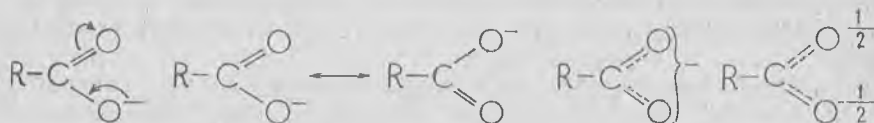
### НУКЛЕОФИЛ ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ ( $S_N$ )

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг карбоксил гуруҳ —  $\text{COOH}$  ларга алмашилиши 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 —  $\text{M}$  — эффекти туфайли гидроксил гуруҳ водородининг ҳаракатчанлиги ошади. Карбон кислоталардан протон ажралиши натижасида юқори турғунликка эга бўлган карбоксилат — ион ҳосил бўлади:



Ҳозирги замон тушунчаларига биноан кислотанинг диссоциаланиши натижасида ҳосил бўлган карбоксилат-ионнинг манфий заряди  $\rho$ ,  $\pi$ - таъсирланиш ҳисобига ҳар иккала кислород орасида баробар тақсимлашиб, ҳар иккала углерод-кислород боғлари бир хил узунликка эга бўлиб қолади. Қуйида карбоксилат-ионда электрон зичликнинг тақсимланишини тасвирлашнинг турли усуллари келтирилган:

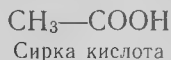


Карбон кислоталарнинг юқорида ифодаланган тузилиши уларнинг физикавий хоссалари ва рентген спектрларини ўрганиш билан аниқланган.

Қуйида биз очик занжирли ва ароматик катори бир ҳамда икки асосли кислоталар билан танишамиз.

## ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ВА АРОМАТИК БИР АСОСЛИ ҚИСЛОТАЛАР

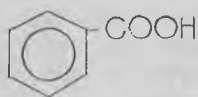
Тўйинган углеводородлардаги битта водород атоми битта карбоксил гуруҳга алмашинаши ҳисобига ҳосил бўладиган бирикмалар тўйинган бир асосли карбон кислоталар дейилади. Масалан:



Ароматик углеводородларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомининг битта карбоксил гуруҳга алмашинаши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар ароматик кислоталар дейилади. Масалан:



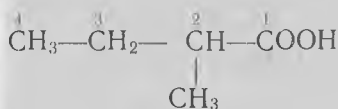
Бензол



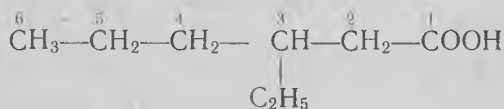
Бензой кислотa

**Номлар мажмуи.** Тўйинган бир асосли карбон кислоталарни номлашда, кўпинча, уларнинг тривиал номларидан фойдаланилади. Масалан, уларнинг биринчи вакили НСООН дастлаб чумоилардан 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  **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  $\text{H—COOH}$  **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. Қислота изомерларини ифодалаш учун углерод атомларининг тармоқланган занжири нуқтаи назар бўйича тартибли рақамланади. Масалан:



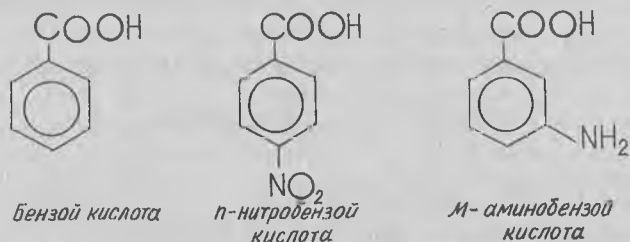
2- Метилбутан кислота



3- Этилгексан кислота

Ароматик кислоталарнинг номи уларнинг биринчи вакили бензой кислотанинг номидан ҳосил қилинади. Бунга аввал алмашинган

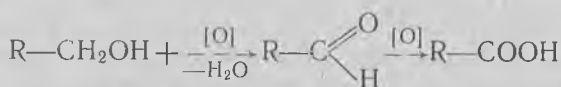
гуруҳнинг ҳолати ва номи аталиб, сўнгра «бензой кислота» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан:



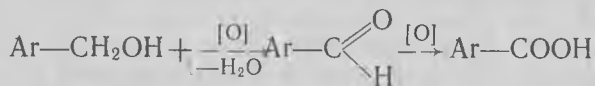
Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича аташда ҳалқадаги углерод атомлари карбоксил тутган углероддан бошлаб тартибли рақамланади ва ўринбосарларнинг ҳолати ва номи кўрсатилади.

**Табиатда учраши ва олиниш усуллари.** Очiq занжирли ва ароматик бир асосли кислоталар табиатда эркин ҳолда камроқ, 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 ҳосил бўлади:



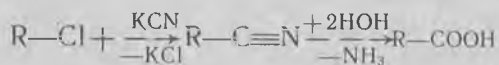
Бирламчи спирт      Альдегид      Карбон кислота



Ароматик спирт      Альдегид      Ароматик кислота

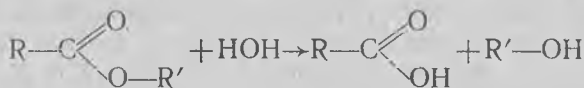
Ароматик кислоталарни шунингдек бензол гомологларини оксидлаб олиш мумкин (189-бетга қ.).

**2. Углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан олиш.** Моногалогенли ҳосиллага калий ёки натрий цианид таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган нитрилни гидролизлаб олиш мумкин.



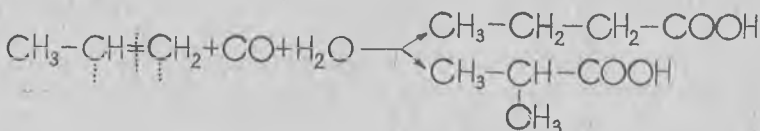
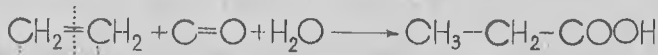
Ароматик кислоталарни ҳам худди шу реакция бўйича олиш мумкин.

3. Мураккаб эфирларни гидролизлаш усули билан карбон кислоталар олиш.



Бу усул амалда юкори молекуляр ёғ кислоталарни ёғлар ва мойлардан олишда қўлланилади.

4. Оксосинтез орқали олиш. Алкенларга сув буғи ва катализатор иштирокида (никель тетракарбонили,  $H_3PO_4$  ва ҳоказо)  $300-400^\circ C$  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.

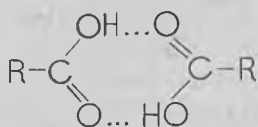
19-жадвал

Очик занжирли ва ароматик бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, $^\circ C$	Қайнаш ҳарорати, $^\circ C$
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.

Қарбон кислоталар синфида ҳам, спиртлардаги каби, молекулаларнинг ассоциаланиш ҳодисаси рўй беради. Кислоталарнинг молекуляр оғирлиги криоскопик усул билан бензол ва хлороформ каби эритувчиларда аниқланганда, молекуляр оғирлик икки баравар ортик бўлиб чикди. Бу молекулаларнинг жуфт-жуфт бўлиб бирикиб ассоциацияланганлигини кўрсатади. Икки молекуланинг бундай бирикиши иккита водород боғланишнинг вужудга келиши ҳисобига содир бўлади:

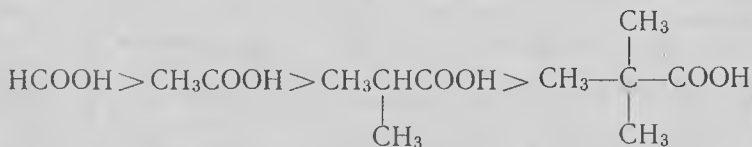


Қарбон кислоталар ассоциацияси спиртлар ассоциациясидан мустаҳкамроқ ва у кислоталарнинг қайнаш ҳароратидан юқори ҳароратда нарчаланеди.

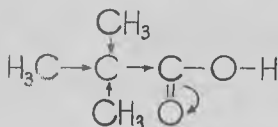
**Химиявий хоссалари. 1. Кислоталарнинг диссоциаланиши.** Юқорида кислоталар диссоциаланиш хоссасига эга эканлигини ва бунда турғун ацилат-ион ҳосил бўлишини кўриб ўтган эдик. Ацилат-ион  $\text{RCOO}^-$  мезомер турғунланганлиги сабабли кучсиз нуклеофил хоссаларни намоён қилади. Бироқ организм шароитида (рН 7,3—7,4) ацилат-ион юқорироқ реакция қобилятга эга бўлади ва кучли нуклеофиллар  $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  ёки  $\text{OH}^-$  дан афзал бўлади. Бунинг сабаби шуки, организм шароитида  $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  ва  $\text{OH}^-$  лар тўлиқ протонланган ҳолатда бўлади.

Ацилат-ионнинг нуклеофил реакциясига мисол қилиб *in vivo* шароитида адеозинтрифосфат нуклеотида иштирокида алмашинган ацетилфосфатларнинг ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин (297-бетга қ.).

Очиқ занжирли кислоталар орасида чумоли кислотаси энг кучли кислота ҳисобланади. Қарбон кислоталарнинг кучи карбоксил гуруҳга бириккан атомга ёки атомлар гуруҳига боғлиқ. Карбоксил гуруҳга бириккан радикалларнинг катталашishi кислоталар кучини камайтиради.



Бу радикалларнинг мусбат индуктив таъсири (+1) билан тушунтирилади:



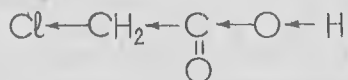


Радикаллардан электрон булутининг карбонил углеродига қараб ушбу тасвир бўйича силжини электролитик диссоциаланишни камайтиради.

Аксинча, кислоталар кучи карбоксил гуруҳга бириккан радикалдаги  $\alpha$ -углероднинг водород атомлари галоген атомларига алмашинганда ортади.

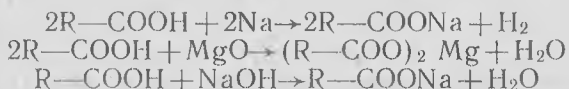


Бу хлорнинг манфий индуктив таъсири ( $-I$ ) билан тушунтирилади:



Электрон булутининг шу тасвир бўйича кўчиши ҳисобига электролитик диссоциаланиш кўпаяди, яъни кислотанинг кучи ортади.

**2. Тузларнинг ҳосил бўлиши.** Кислотанинг карбоксил гуруҳидаги водород атоми металллар, металл оксидлари ва ишқорлар билан реакцияга киришганда тузлар ҳосил бўлади:



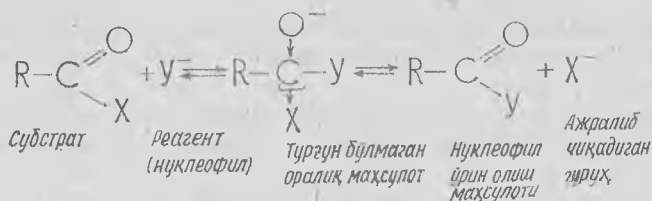
Бу тузлар сувли эритмаларда анчагина даражада гидролизланган бўлгани учун эритмалар ишқорий муҳитга эга бўлади:



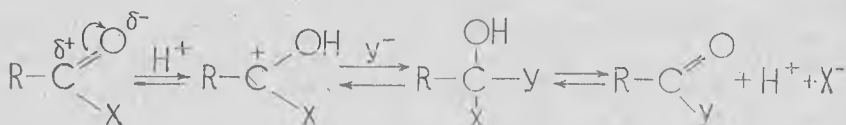
Маълумки, кислоталардаги карбонил гуруҳнинг углерод атоми қисман мусбат зарядга эга ва шунинг учун нуклеофил реагентларнинг ҳужуми учун қулайдир. Шу сабабли карбон кислоталар ва уларнинг функционал ҳосилалари учун нуклеофил ўрин олиш реакциялари ҳосилдир.

### Нуклеофил ўрин олиш реакциялари

Нуклеофил ўрин олиш реакциялари карбон кислоталар ва уларнинг функционал ҳосилалари учун ҳосилдир. Бу  $\text{R—CO—X}$  типдаги бирикмаларда ўринбосар  $\text{X}$  нинг  $\text{X}^-$  аниони ёки  $\text{HX}$  ҳолида осон ажралиб чиқишга мойиллиги билан тушунтирилади. Нуклеофил ўрин олиш реакциялари натижасида  $\text{X}$  бошқа нуклеофил гуруҳ  $\text{U}$  га алмашинади. Бундай реакциялар механизмининг умумий кўринишида нуклеофилнинг карбонил гуруҳ углерод атомига бирикишидан ҳосил бўлган турғун бўлмаган маҳсулот ҳам кўрсатилади:

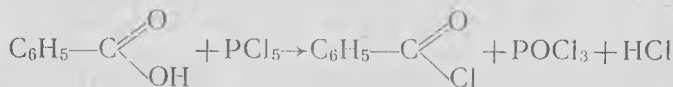


Бу реакциялар етарли даражада кучли нуклеофил  $\text{Y}^-$  ва осон ажралиб чиқадиган  $\text{X}$  мавжудлигида ёки кислотали катализ шароитида боради. Бундай реакцияларнинг кўпчилигида кислотали катализ зарур бўлиб қолади, чунки ўринбосар  $\text{X}$  нинг  $+\text{M} \rightarrow$  таъсири оқибатида карбонил углерод атомининг қисман мусбат заряди камаяди ва бу заряд миқдори унга нуклеофил реагентининг хужуми учун етарли бўлмай қолади. Бундай ҳолларда карбонил гуруҳ кислородининг протонланиши углерод атомида тўлиқ мусбат заряднинг пайдо бўлишига олиб келади, бу эса ўз павбатида нуклеофил хужумини осонлаштиради:

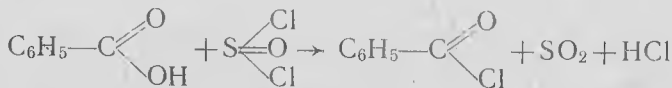


Куйида биз карбон кислоталар функционал ҳосилаларининг оддиниши ва уларнинг бир-бирига айланиши билан танишиб чиқамиз.

3. **Галогенангидридларнинг ҳосил бўлиши.** Галогенангидридлар  $\text{R}-\text{CO}-\text{Hal}$  кислотага фосфорнинг галогенли бирикмалари ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ) ни ёки тионил хлорид ( $\text{SOCl}_2$ ) ни таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



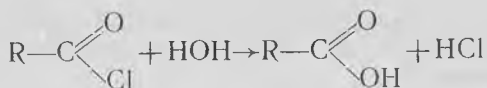
Бензой кис- лота
Фосфор (V)- хлорид
Бензоил- хлорид
Фосфор хлороксиди



Бензой кис- лота
Тионил хлорид
Бензоил хлорид

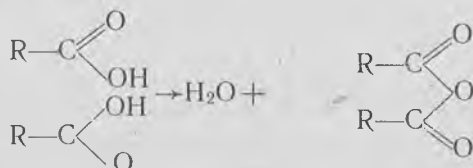
Бу реакцияда тионил хлорид ишлатиш жуда қулайдир, чунки реакция натижасида ҳосил бўлган хлорангидридни газсимон маҳсулотлар ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) дан осон ажратиш мумкин.

Галогенангидридлар жуда беқарор моддалар ҳисобланиб, улар сув таъсирида водород хлорид ва тегишли кислотага парчаланади:

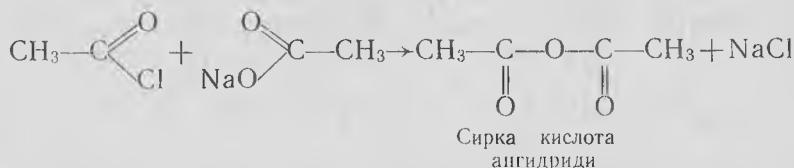


Галогенангидридлар турли моддалар молекуласига кислота қолдиғини киритиш (ациллаш) билан борадиган синтезларда кенг ишлатилади.

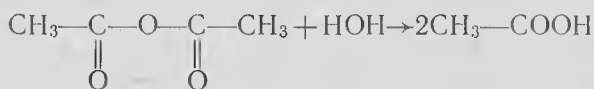
4. **Ангидридларнинг ҳосил бўлиши.** Карбон кислота гидроксили водородининг кислота қолдиғи билан алмашилишидан кислота **ангидридлари** ҳосил бўлади:



Амалда кислота ангидридларини кислота галогенангидридларига шу кислотанинг тузини таъсир эттириб олинади:



Ангидридлар осон гидролизланиб кислота ҳосил қилади:



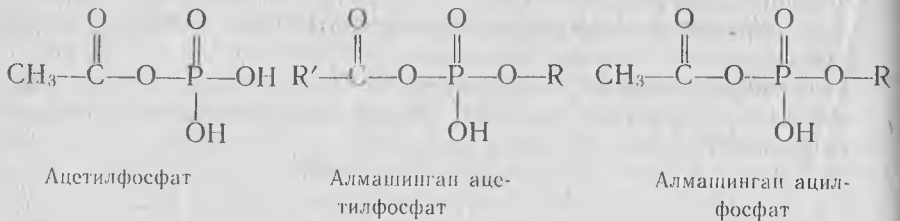
Карбон кислота ангидридлари бир хил кислота қолдиқларини сақласа  $R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} -O-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} -R$  оддий ангидридлар, ҳар хил кислота

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  $CH_3COONO_2$

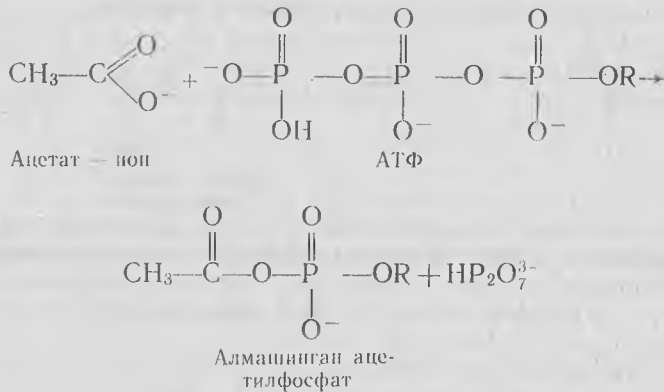
ва ацетилфосфат  $CH_3-COO-P \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$  ларни курсатиш мумкин. Орга-

низда борадиган биокимёвий жараёнларда ацетилфосфат, алмашинган ацетилфосфат ва алмашинган ацилфосфатлар айниқса муҳим роль ўйнайди:

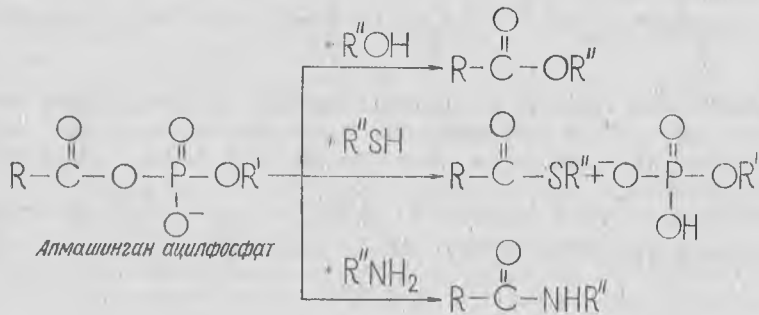


(R — аденозин нуклеозиди қолдиғи, R' — карбон кислота радикали).

Бу бирикмалар организмда аденозинтрифосфат (АТФ) нуклеотидаги Р — О боғларнинг ацилат — ионлар таъсирида узилиши натижасида ҳосил бўлади:

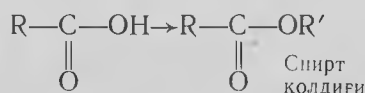


Алмашинган ацилфосфатлар метаболитлар бўлиб, улар иштирокида организмда кислота қолдиқлари турли бирикмаларнинг гидроксил, тиол ва аминогруҳларига кўчиб ўтади:

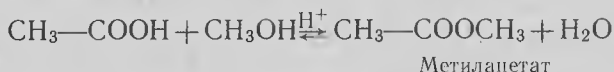


Фосфорда ва карбонилнинг  $sp^2$ -гибридланган углерод атомида борадиган юкорида келтирилган нуклеофил ўрин олиш реакциялари осон кечади, чунки фосфат-ионлари осон ажралиб чиқадиган гуруҳлар туркумига киради.

5. **Мураккаб эфирлар ва тиоэфирларнинг ҳосил бўлиши.** Карбоксилдаги гидроксилни спирт қолдиғи билан алмашилиши мураккаб эфирлар ҳосил бўлишига олиб келади:

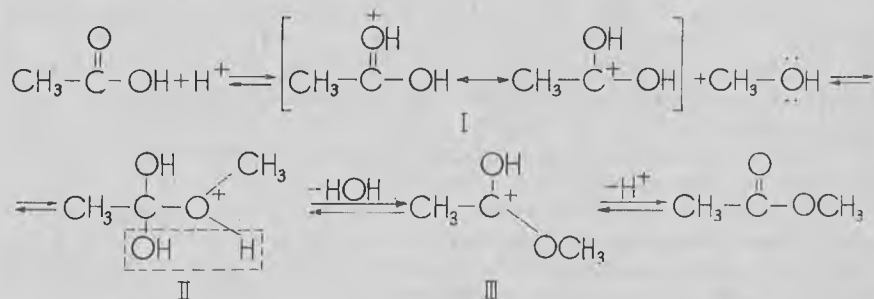


Одатда, мураккаб эфирлар кислота ва спиртни ўзаро таъсир эттириш йўли билан олинади. Бу реакция этерификация (латинча aether — эфир) реакцияси дейилади. Этерификация реакцияси катализаторлар иштирокисиз жуда секин боради, чунки карбон кислоталардаги карбонил гуруҳ жуда суст фаолликка эга. Бироқ водород ионлари иштирокида этерификация реакцияси тезлашади. Шунинг учун реакция аралашмадан куруқ водород хлорид гази ўтказилади ёки, кўпинча, реакция аралашмага концентрланган сульфат кислота қўшилади.



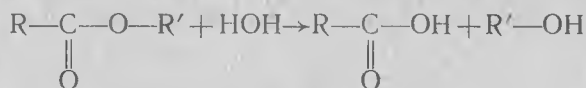
Сульфат кислота ёки водород хлорид фақат катализатор сифатида эмас, балки сувни бириктириб олувчи модда сифатида ҳам таъсир қилади, натижада, қайтар реакциянинг кимёвий мувозанати мураккаб эфир ҳосил бўлиш томонга силжийди.

Водород протони катализаторлигида сирка кислота билан метил спиртдан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакциясининг тезлашишини қуйидагича тушунтирилади. Реакцияга киришувчи кислотанинг карбонил гуруҳи водород протонини бириктириб олиши натижасида ҳосил бўлган мусбат ион (I) спирт молекуласидаги электрон жуфтни бириктириб олишга мойил бўлади. Натижада оралик маҳсулот (II) ҳосил бўлади:

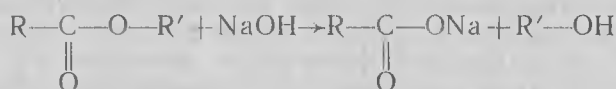


Оралик маҳсулот II бир молекула сув йўқотиб карбокатион III га ўтади. Ундан протон қайта ажралиб мураккаб эфир ҳосил бўлади.

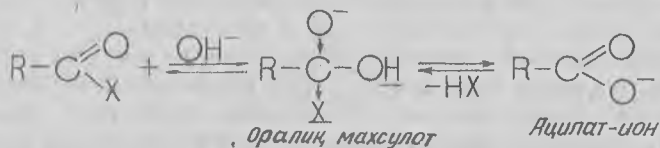
Мураккаб эфирларнинг ўзига хос энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг гидролизланишидир. Гидролизланиш натижасида дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:



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 тиоэфирлари, галогенангидридлари, ангидридлари ва амидлари учун ҳам тааллуқлидир. Ишқор таркибидаги кучли нуклеофил реагент —  $\text{OH}^-$  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.

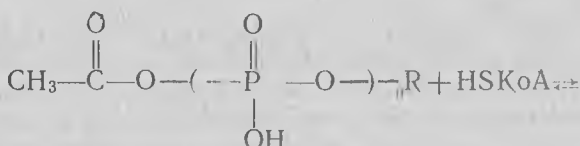
Кислотали муҳитдаги гидролиз кўриниши ва унинг механизми этерификация реакцияси механизмнинг ўнгдан чапга йўналгани деб қаралади.

Табий шароитда мураккаб эфирлар эстераза деб аталувчи ферментлар иштирокида осон гидролизланади.

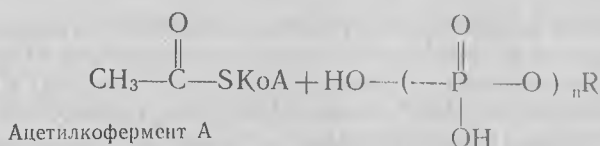
Мураккаб эфирлар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, ўсимлик ва ҳайвонлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Улар гул ва меваларнинг хушбўй ёқимли ҳидларини белгилайди, инсон ҳаёти учун муҳим бўлган ёғлар ҳам мураккаб эфирлардир.

Карбон кислота тиоэфирларидан организмда энг кўп учрайдигани ацетилкофермент А дир. У кимёвий жиҳатдан кофермент А ва сирка кислотадан ҳосил бўлган тиоэфирдир. Кофермент А одатда  $\text{CoASH}$  каби, ацетилкофермент эса  $\text{CH}_3\text{COS CoA}$  каби белгиланади.

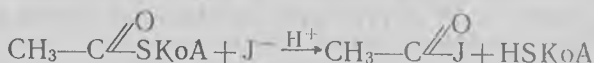
Ацетилкофермент А нинг ҳосил бўлиш усулларидан бирида алмашинган ацетилфосфат кофермент А билан ферментатив қайтар парчланади:



Алмашинган ацетил-  
фосфат

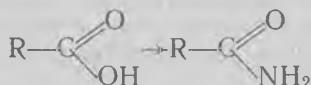


Ацетилкофермент А ўз навбатида ацетилгуруҳни нуклеофил субстратларга ўтказувчи бўлиб хизмат қилади.



Чунончи, холиннинг ацетилхолинга айланиши ацетилкофермент А иштирокида содир бўлади (332- бетга к.).

**6. Кислота амидларининг ҳосил бўлиши.** Карбоксилдаги гидроксилнинг аммиак қолдиғи — аминогуруҳ  $\text{NH}_2$  билан алмашиниши натижасида кислота **амиди** ҳосил бўлади:

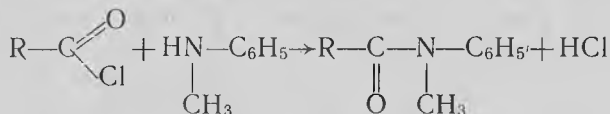
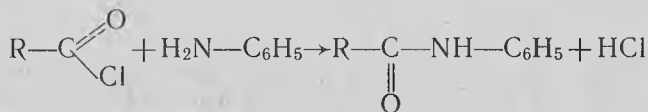
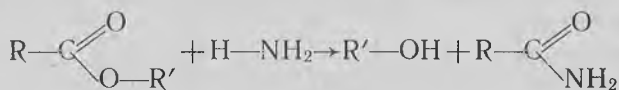


Кислота амидларини аммиак ҳосиласи деб ҳам қараш мумкин, бунда аммиакдаги бир водород атоми кислота қолдиғи — ацил  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ —га алмашинган деб ҳисобланади.



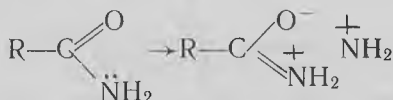
Азот атомидаги алмашиниш даражасига боғлиқ ҳолда карбон кислота амидлари бирламчи  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , иккиламчи  $\text{R}-\text{CO}-\text{NHR}'$  ва учламчи  $\text{R}-\text{CO}-\text{NR}'\text{R}''$  бўлиши мумкин. Кислота амидларининг

ҳар учала тури аммиак ёки тегишли аминларни галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар билан ациллаш орқали олиниши мумкин:

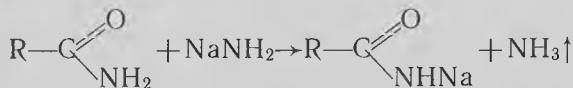


Сўнги вақтда карбон кислоталарни аминлар таъсирида аминлаш усули билан алмашинган амидлар олиш йўлга қўйилди. Бунда реакция дициклогексилкарбодимид (ДЦГК) иштирокида олиб борилади. ДЦГК нуклеофил ўрин олиш реакцияларида карбоксил гуруҳни фаоллаштиради, жараён уй ҳароратида боради ва реакция қарийб микдоран кечади. Шунинг учун ҳам бу усулдан пептидлар синтезида фойдаланилмоқда (445-бетга к.).

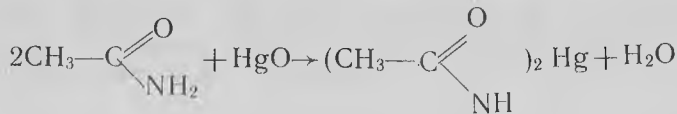
Азот атоми умумлашмаган электрон жуфтнинг карбонил гуруҳнинг бўш 2p- орбитали билан ўзаро таъсирланиши ҳисобига (аминогуруҳнинг +M- таъсири) кислота амидларидаги C—N боғи икки хил характерга эга:



Шунга кўра кислота амидлари кучсиз кислотали ва кучсиз асосли хоссага эга. Аммиак молекуласига электронакцептор ацил қолдиғининг 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:

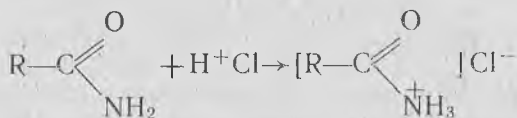


Кислота амидларининг кучсиз кислотали хоссасини яна уларнинг симоб оксидини эритиб юбориш хусусиятида кўриш мумкин:

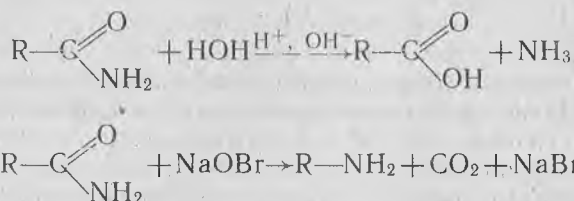




Кислота амидларидаги аминогурӯҳнинг +M — таъсири оқибатларидан яна бири — амидлар асосли хоссасининг аминларникига нисбатан кучсизлигидир. Кислота амидларининг кучсиз асосли хоссаси эса уларнинг кучли кислоталар билан туз ҳосил қилишида намоён бўлади, масалан:

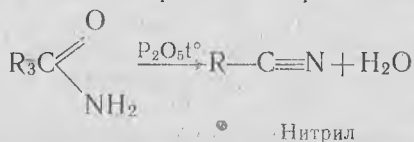


Кислота амидлари, аминлардан фарқли равишда, кислота ёки асослар иштирокида гидролизланади; гипохлорит ва гипобромитларнинг ишқордаги эритмасида бирламчи аминларга айланади (Гофман бўйича парчаланиш):



Амид гуруҳ  $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ // \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  кўпгина биологик муҳим бирикмаларда, жумладан, пептид ва оксилларда учрайди.

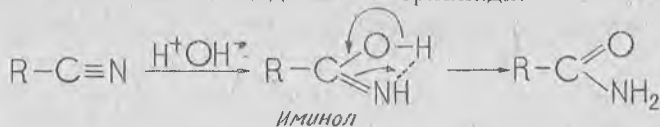
7. **Кислота нитрилларининг ҳосил бўлиши.** Карбон кислота нитриллари кислота амидларини дегидратлаш билан олинади:



Шунингдек, галоидалкилллар билан ишқорий металллар цианидлари ўзаро таъсирлашганда ҳам нитриллар ҳосил бўлади. Масалан:

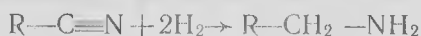


Нитрилларнинг энг муҳим кимёвий хоссаларидан бири уларнинг гидратланишидир. Нитрилларнинг гидратланиши кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Бунда нитрилдаги қутбланган уч боғга сувнинг нуклеофил бирикishi юз бериб, оралик аминол ҳосил бўлади. Сўнгра аминол кислота амидига изомерланади:



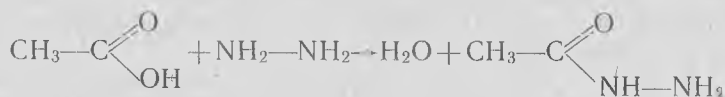
Нитриллар амидларга нисбатан ҳам кучсиз асослардир. Улар амалда асосли хоссага эга эмас.

Нитриллар қайтарилганда тегишли аминларга ўтади:

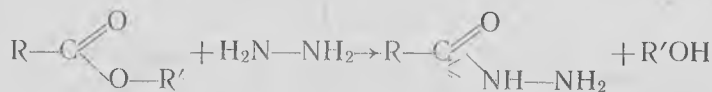
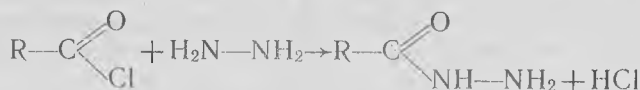


Нитрилларнинг муҳим намояндаларидан бири ацетонитрил  $CH_3-C\equiv N$  дир.

8. Қислота гидразидларининг ҳосил бўлиши. Карбоксилдаги гидроксилни гидразин қолдиғи билан алмашилиши натижасида қислота гидразидлари ҳосил бўлади:



Амалда қислота гидразидлари қислота галогенангидридларига ёки мураккаб эфирларга гидразин таъсир эттириб олинади:

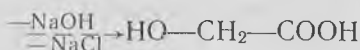
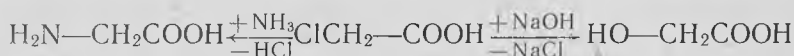


Баъзи бир қислота гидразидлари дори моддалар сифатида қўлланади.

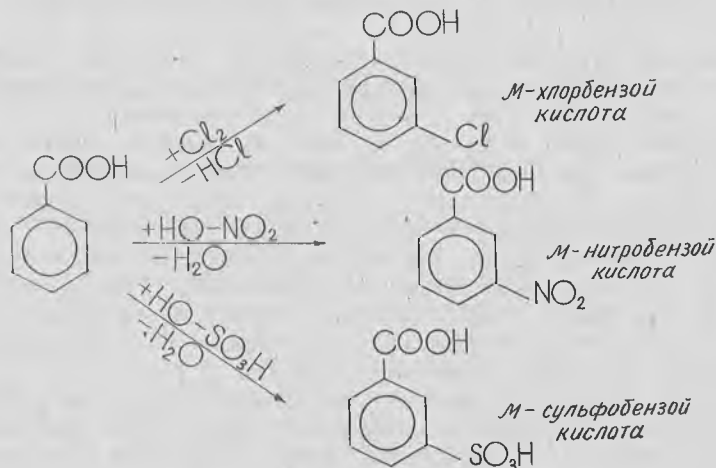
Очиқ занжирли карбон кислоталар юқорида кўриб ўтилган реакциялардан ташқари, яна радикалдаги водород атомлари ҳисобига ҳам реакцияга киришади. Карбон қислота радикалидаги водород атомлари, айниқса карбоксил гуруҳга бевосита яқин турган углерод атомидаги водородлар —  $\alpha$ - ҳолатдаги водородлар худди альдегид ва кетонлар радикалидаги водородлар каби ҳаракатчандир (СН — кислоталик). Шунга кўра, кислоталарга қуёш нури, йод кристаллари ёки фосфор катализаторлигида галоген таъсир эттирилса, радикалдаги бир ёки бир неча водород атоми галогенга алмашинган қислота ҳосиласи — галоид алмашган кислоталар вужудга келади. Масалан, пропион қислотага фосфор иштирокида бром таъсир эттирилса Гелл — Фольгард — Зелинский реакцияси содир бўлиб,  $\alpha$ - бромпропион қислота ҳосил бўлади:



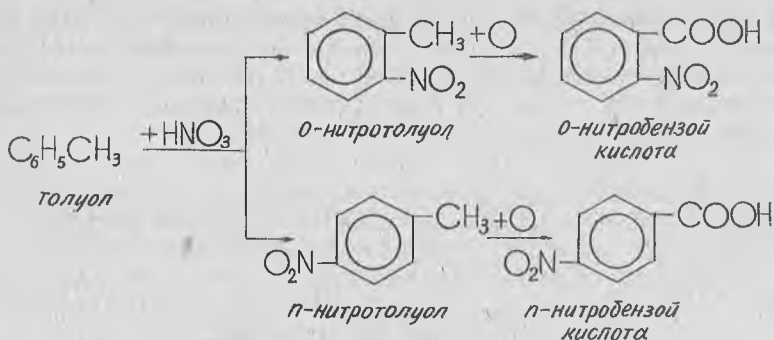
Галоид кислоталар бир қатор муҳим бирикмаларни синтез қилишда оралиқ маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди. Масалан, радикалдаги галоген атоми — OH гуруҳга алмаштирилса гидроксикислоталар (I), — N — H<sub>2</sub> гуруҳга алмаштирилса аминокислоталар (II) ҳосил бўлади:



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<sub>E</sub>) 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:



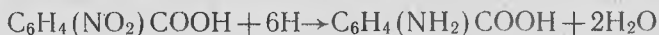
*Орто*- ва *пара*-изомерларни олиш керак бўлса, масалан *орто*- ва *пара*-нитробензой кислоталарни олиш керак бўлса, аввал толуоли нитролаб *орто*- ва *пара*-нитротолуоллар олинади. Кейин улар оксидланса *орто*- ва *пара*-нитробензой кислоталар ҳосил бўлади:



Ароматик кислота ҳалқасидаги водород атоми аминогурӯҳга алмаштирилса, аминобензой кислоталар ҳосил бўлади:



Амалда аминобензой кислотанинг ҳар учала: *орто*-, *мета*- ва *пара*-изомерларини тегишли нитробензой кислоталарни қайтариш йўли билан олинади:



Ароматик кислота ҳалқасидаги водород атомининг гидроксил гурӯҳга алмашилиши натижасида ароматик гидроксикислоталар ҳосил бўлишини кейинроқ батафсил кўриб чиқамиз.

**Тиббий-биологик аҳамияти ва халқ хўжалигида ишлатилиши.** Чумоли кислотаси  $\text{HCOOH}$  карбон кислоталарнинг энг оддий намояндасидир. У чумолилар организмида, шунингдек, кичитқон ўт, арча ўсимликларида, қон, мускул таркибида ҳам бўлади.

Тоза, сувсиз чумоли кислотаси ўткир хидли, сув билан ҳар қандай нисбатда аралаша оладиган рангсиз суюқликдир. Чумоли кислотаси жуда ўювчи модда, унинг томчилари терида пўрсилдоқлар пайдо қилади; кичитқон ўт таъсирида яллиғланишнинг вужудга келиши ҳам чумоли кислотаси таъсири туфайлидир.

Чумоли кислотаси оксалат кислота, этилформиат олишда, тўқимачилик саноатида газламаларни бўяшда кенг ишлатилади. Тиббиётда чумоли кислотасининг 1,25% ли спиртли эритмаси бод касаллигини даволашда қўлланади.

Сирка кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  шакларнинг сирка кислотали бижғиши маҳсулотидир. Сирка кислотанинг сувдаги 3—5% ли эритмаси сирка дейилади ва кундалик турмушимизда овқатга қўшиш учун, озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади. Тиббиётда сирка кислота айрим тузлар кўринишида, бир қатор доривор моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Сирка кислотанинг калийли тузи — калий ацетат  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ўртамиёна сийдик ҳайдовчи восита, сирка кислотанинг кўрғошинли тузи — кўрғошин

ацетат  $\text{Pb}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  қўрғошинли сирка деб аталади ва

суюлтирилган эритма ҳолида 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 ҳолида ўсимлик мойи ва ҳайвон ёғи таркибида бўлади. Крахмал, шакар ёки глицерин махсус микроорганизмлар 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 ҳолида валериан ўсимлиги илдизидан учрайди. Шу сабабли изовалериан кислота валериан ўсимлиги илдизидан сув буғи билан ҳайдаш орқали ажратиб олинади. У 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 ҚАРБОН ҚИСЛОТАЛАР

Тўйинмаган углеводородлардаги битта водород атомининг карбосилга алмашилишидан 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.

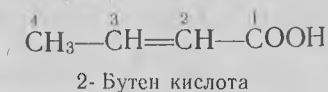
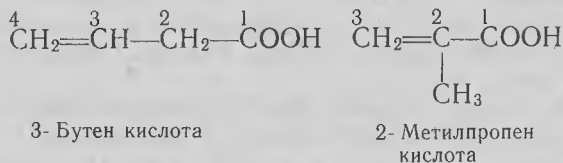
**Номлар мажмуи ва изомерияси.** Тўйинмаган кислоталарда, тўйинган кислоталардаги каби, кўпинча эмпирик номлар қўлланилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра аташда шунча углерод сақлаган тўйинмаган углеводородларнинг номига «кислота» сўзи қўшиб ўқилади. Масалан:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$
Акрил кислота (ТН) 2-пропен кислота (ХЎН)	Кротон кислота (ТН) 2-бутен кислота (ХЎН)	Пропаргил кислота (ТН) 2-пропин кислота (ХЎН)

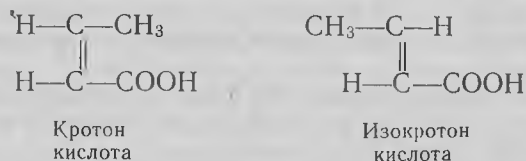
Рационал номлар мажмуи бўйича аташда аввал радикал аталиб, сўнгра «карбон кислота» сўзи қўшилади. Баъзи ҳолларда эса,

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:



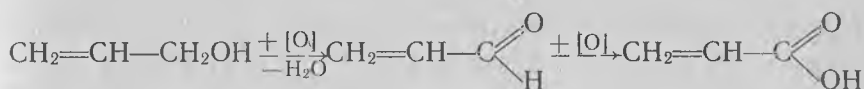
Тўйинмаган бир асосли кислоталарда юқорида кўриб ўтилган изомеридан бошқа *цис* — *транс* изомерия ёки  $\pi$ -диастереоизомерия ҳам мавжуддир. Масалан, юқорида формуласи келтирилган 2-Бутен кислота иккита изомер ҳолида учрайди. Бу изомерларнинг бири (*транс* — изомер) кротон кислота деб аталади, иккинчи эса (*цис* — изомер) изокротон кислота деб юритилади:



Изокротон кислота бекарор 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.

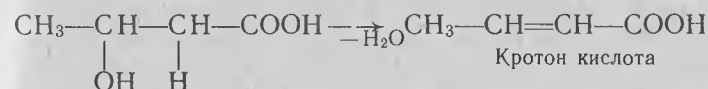
1. Тўйинмаган спирт ва тўйинмаган альдегидларни оксидлаш билан олиш.



Аллил спирт

Акрил кислота

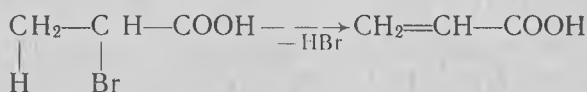
2.  $\beta$ -Гидроксикислоталарни дегидратлаш йўли билан олиш.



Кротон кислота

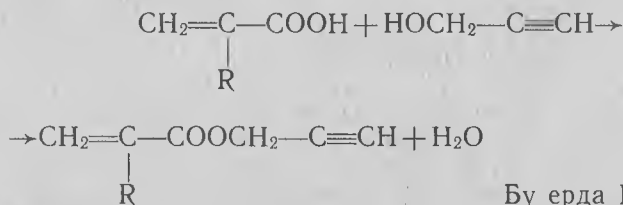
$\beta$ - Гидроксимой  
кислота

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 кислота-ларга хос кимёвий реакцияларга киришади, яъни улар ҳам диссоциаланади, тузлар, ангидридлар, галогенангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ва бошқаларни ҳосил қилади. Масалан:



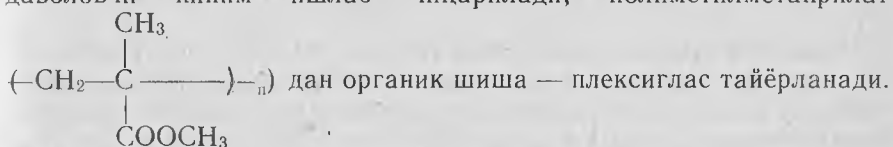
Бу ерда  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$

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  $\alpha, \beta$ -тўйинмаган кислоталарга водород галогенид, сув ва аммиакнинг бирикиши Марковников қондасига бўйсунмаган ҳолда боради. Бу реакцияларда кириб келаётган функционал гуруҳ карбоксил гуруҳга нисбатан  $\beta$ -ҳолатга йўналади. Бу карбоксил гуруҳнинг электроноакцептор таъсири билан тушунтирилади.



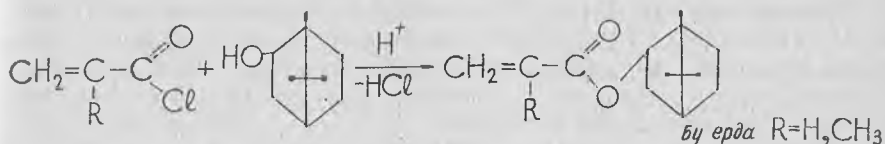


даволовчи кийим ишлаб чиқарилади; полиметилметакрилат



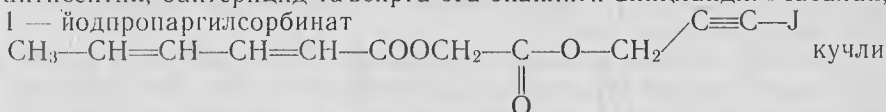
Плексиглас машинасизлик саноатида, соатсозликда ҳамда тиббиётда протезлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

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 ижобий таъсир қилувчи биологик фаол полимерлар олишда қўл келди.

Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталардан сорбин кислота CH<sub>3</sub>—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



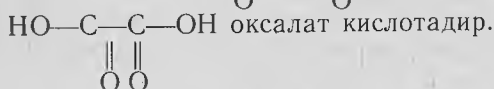
бактерицид хоссага эга бўлиб, унинг фаоллиги маълум антибиотиклардан (левомецетин, стрептомицин) бир неча марта юқори. Шунингдек, пропаргилсорбинат асосида олинган носимметрик диацетилен диэфирлар ва аминопропаргил эфирлар ҳам кучли антисептик, бактерицид хоссага эга.

## 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 очик занжирли, алициклик ва ароматик икки асосли кислоталарга бўлинади. Ҳамма икки асосли кислоталар оқ кристалл моддалардир, улар бир асосли кислоталарга нисбатан кучли бўлади.

## ТҮЙИНГАН ИККИ АСОСЛИ ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ КИСЛОТАЛАР.

Молекуласида иккита карбоксил гуруҳ — COOH бўлган ва фақат бирламчи боғ тутган бирикмаларга тўйинган икки асосли карбон кислоталар дейилади. Икки асосли карбон кислоталарнинг умумий формуласи  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  бўлиб, энг оддий вакили



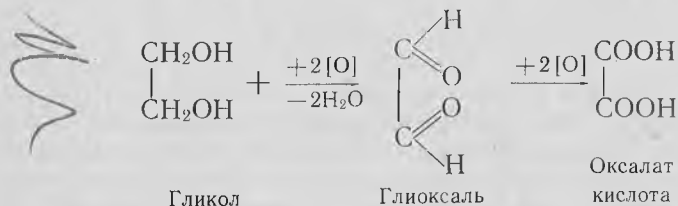
**Номлар мажмуи.** Бир асосли карбон кислоталардаги каби икки асосли кислоталарни аташ учун ҳам эмпирик номлардан фойдаланилади. Масалан, энг оддий икки асосли кислота  $\text{HOOC}-\text{COOH}$  биринчи марта оксалатда топилгани учун оксалат кислота деб аталади. Кейинги намояндаси  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  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.

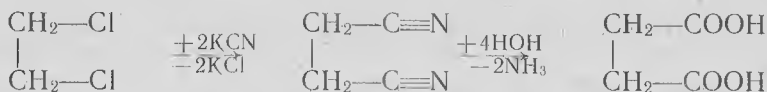
Халқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича номлашда икки асосли кислоталарнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номига «дикислота» сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, оксалат кислота этандикислота, малон кислота эса пропандикислота деб аталади ва ҳоказо.

**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 баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Бирламчи гликоллارни 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. намояидалари 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 суюқланади.

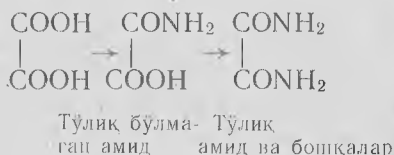
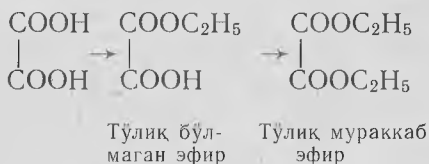
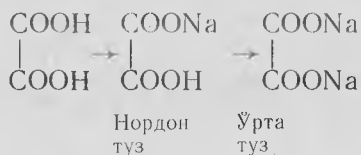
Дикарбон кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди.

**Кимёвий хоссалари.** Тўйинган икки асосли карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга нисбатан кучлироқ, улар осон диссоциаланади. Икки асосли кислоталарнинг осон диссоциаланиши иккинчи карбоксил гуруҳ кислородининг индуктив таъсири билан тушунтирилади:



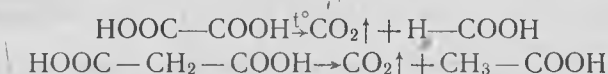
Икки асосли кислоталарда карбоксил гуруҳларни бириктириб турувчи углерод атомларининг заижири қанча қисқа бўлса, индуктив таъсир шунча кучли бўлади. Шу сабабли икки асосли кислоталар орасида энг кучлиси оксалат кислотадир.

Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга ҳос барча кимёвий реакцияларга киришади. Улар реакцияда молекуласидаги бир ёки иккала карбоксил гуруҳи иштирок этишига қараб, икки қатор ҳосилалар беради:

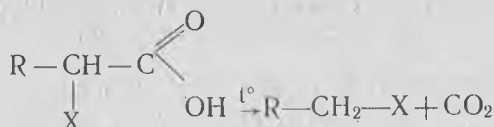


Бундан ташқари, фақат тўйинган икки асосли кислоталар учун хос бўлган реакциялар ҳам мавжуд. Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга нисбатан турғун эмас. Улар қиздирилганда ё декарбоксилланиш (1), ёки дегидратланиш (2) реакцияларига учрайди.

1. Карбоксил гуруҳлари ўзаро бевосита боғланган ёки фақат бир углерод атоми билан ажратилган икки асосли кислоталар қиздирилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва бир асосли кислоталар ҳосил бўлади:



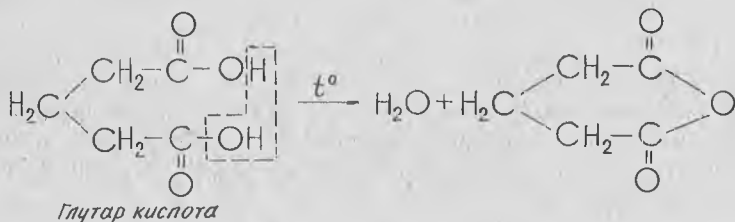
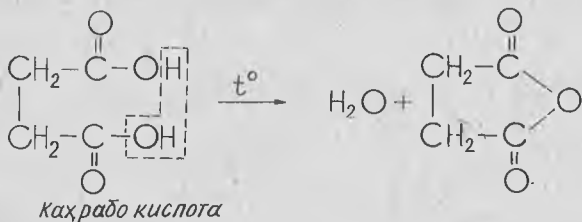
Декарбоксилланиш икки асосли карбон кислоталарнинг энг муҳим реакцияларидан биридир. Оксалат ва малон кислоталардан фарқли равишда шунча углерод атоми сақлаган тўйинган бир асосли кислоталар жуда қийин декарбоксилланади. Фақат  $\alpha$ -углерод атомида электроноакцептор гуруҳлар (X) тугган бир асосли кислоталаргина осон декарбоксилланади, чунки электроноакцептор гуруҳ таъсирида молекуласидаги C—COOH боғ кутбланади. Масалан:



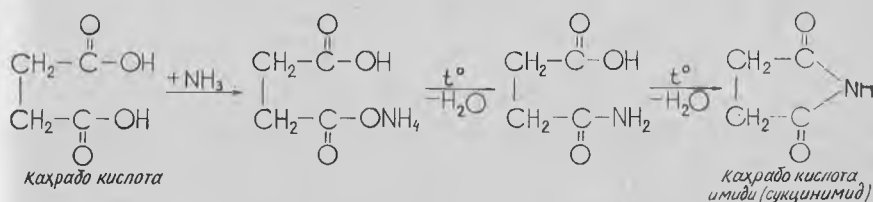
Бу ерда X=OH, CO—R, COOH, C≡N, NO<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub> ва бошқалар.

Организмда  $\alpha$ -ва  $\beta$ -оксокислоталар ҳамда  $\alpha$ -аминокислоталарнинг ферментатив декарбоксилланиши катта аҳамиятга эга.

2. Молекуласида тўртта ва бешта углерод атоми бўлган икки асосли кислоталар қиздирилганда дегидратланиш содир бўлиб, беш ва олти аъзоли ҳалқали ангидридлар ҳосил бўлади:



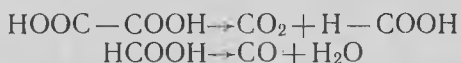
Кахрабо ва глютар кислоталарга аммиак таъсир эттириб, сўнгра киздирилса, ҳалқали имидлар ҳосил бўлади:



### 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.

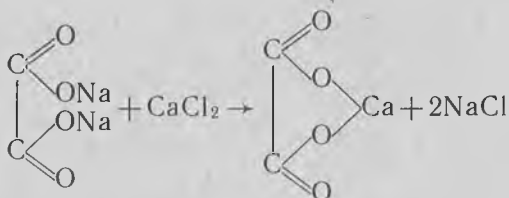
Сувсиз оксалат кислота ўзининг суюқланиш ҳароратида парчаланиб  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  ларни ҳосил қилади. Парчаланиш икки босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда  $\text{CO}_2$  ажралиб чиқиб, оксалат кислота чумоли кислотасига айланади; иккинчи босқичда эса чумоли кислотаси сув ва углерод (II)-оксидга ажралади:



Оксалат кислота осон оксидланади, натижада карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади:



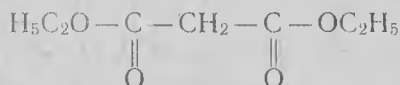
Шу сабабли у кўпинча қайтарувчи сифатида ишлатилади. Оксалат кислота ва унинг тузлари одатда кальций катиони ( $\text{Ca}^{2+}$ ) билан аниқланади:



Ҳосил бўлган кальций оксалат чўкмаси сирка кислотада эримайди, бироқ минерал кислоталар ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) да осон эрийди.

Оксалат кислота металл ва ёғоч буюмларга жило беришда, уран элементини тозалашда, тўқимачиликда ва чарм саноатида кенг кўламда ишлатилади.

**Малон кислота**  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  кристалл модда,  $130^\circ\text{C}$  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 ҳидини эслатувчи ҳушбўй суюқлик,  $199^\circ\text{C}$  да қайнайди. Малон эфир кимёвий реакцияларга осон киришади, унинг асосида нормал ва изотузилишли бир ва икки асосли карбон кислоталар синтез қилиш мумкин.

**Қаҳрабо кислота**  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  табиатда кенг тарқалган икки асосли кислоталардан бири бўлиб, қаҳрабода, қўнғир кўмирда, кўпгина ўсимликларда, айниқса, хом меваларда бўлади. Шунинг учун ҳам саноатда қаҳрабо кислота қаҳрабони қурук ҳайдаш орқали олинади. Қаҳрабо кислота қаттиқ кристалл модда бўлиб,  $185^\circ\text{C}$  да суюқланади.

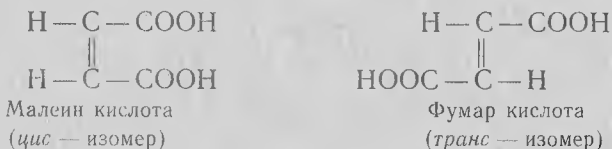
Қаҳрабо кислотадан сукцинимид (қаҳрабо кислота имиди), пирролидин, пиррол каби гетеро ҳалқали бирикмаларни синтезлаш мумкин.

**Глутар кислота**  $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$  кристалл модда бўлиб,  $97,5^\circ\text{C}$  да суюқланади. У қиздирилганда дегидратланиб  $56^\circ\text{C}$  да суюқланувчи глутар ангидрид ҳосил қилади.

#### Тўйинмаган икки асосли очик занжирли кислоталар

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 қўш боғ тутгани учун  $\pi$ -диастереомерларга эга, яъни у иккита геометрик изомерлар кўринишида бўлади:



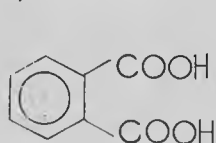
Бу икки хил кўринишдаги кислоталар маълум бўлиб, улар малеин (*цис* — изомер) ва фумар (*транс* — изомер) кислота деб аталади. Бу иккала кислота бир-биридан ангидрид ҳосил қилиш ёки қила олмаслиги жиҳатдан фарқланади. Малеин кислотада карбоксил гуруҳлар қўш боғ текислигининг бир томонида жойлашганлиги сабабли қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб чиқаради ва малеин ангидрид ҳосил қилади:



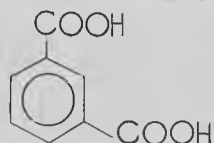
новокаиждан 4—8 марта, тримекаиждан эса 2—4 марта юкорилигини кўрсатди.

### ИККИ АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

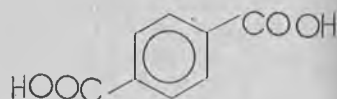
Икки асосли ароматик кислоталар таркибида иккита карбоксил гуруҳ бўлиб, улар бевосита бензол ҳалқасига боғланган бўлади. Карбоксил гуруҳларнинг ўзаро жойланишига қараб икки асосли ароматик кислоталар *o*-, *m*-, *p*-изомерлар ҳолида бўлади:



Фтал кислота  
(*o*-изомер)



Изофтал кислота  
(*m*-изомер)



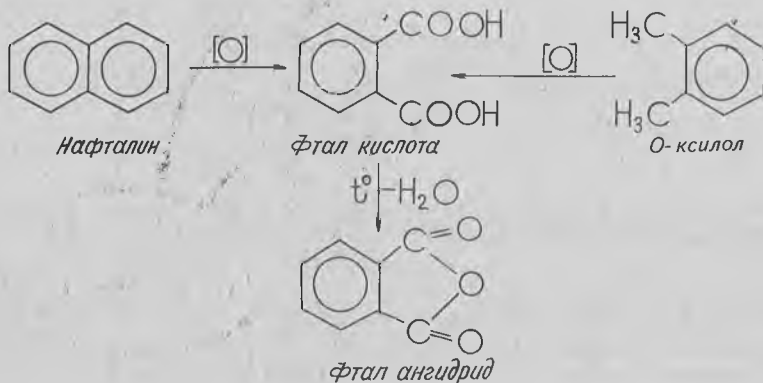
Терефтал кислота  
(*p*-изомер)

**Олиниши.** Икки асосли ароматик кислоталар ҳалқада 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 нордон ва ўрта тузлар, тионил хлорид билан — тўлик бўлмаган ва тўлик хлорангидридлар, спиртлар билан реакцияга киришиб, тўлик бўлмаган ва тўлик мураккаб эфирлар, аммиак билан—тўлик бўлмаган ва тўлик амидлар ҳосил қилади ва ҳоказо. Бундан ташқари, икки асосли ароматик кислоталар бензол ҳалқаси ҳисобига ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади.

Икки асосли ароматик кислоталарнинг энг муҳим намояндалари — фтал ва терефтал кислоталардир.

**Фтал кислота** нафталиннинг ёки *o*-кислолнинг оксидланишидан ҳосил бўлади:

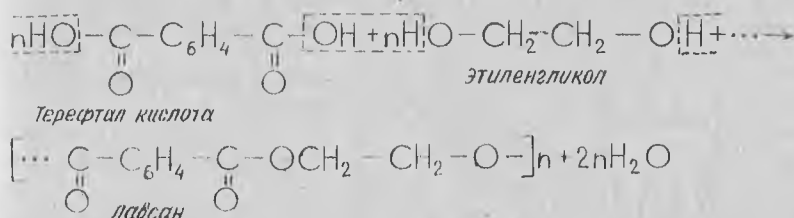




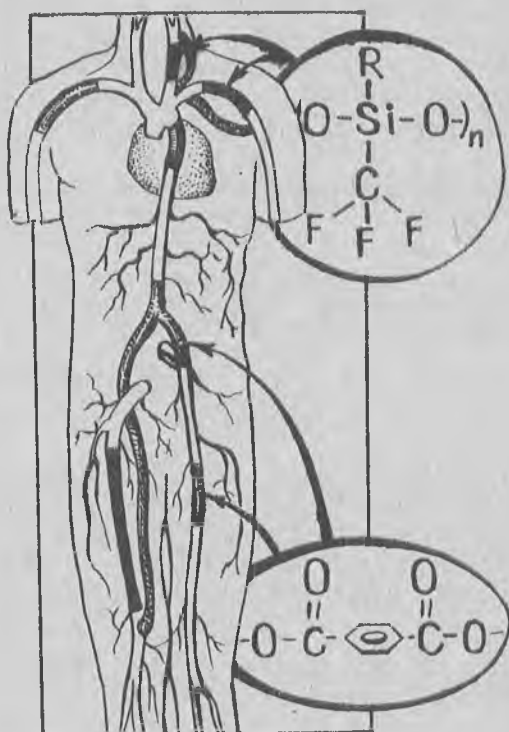
У қиздирилганда бир молекула сув ажратиб фтал ангидридга айланади. Фтал ангидрид 132° С да суюкландириб илгасимон кристалл модда. Қиздирилганда сублиматланиш хосасига эга. Фтал ангидрид феноллар билан конденсатланиб **фталенинлар** ҳосил қилади. Қатор фталенинлар буюк моддалар сифатида қўлланилади.

Фтал кислотанинг диметил, динтил ва дибутил эфирлари **ре-иселлеңглар** сифатида бурга ва чивиларни чўчитиш учун ишлатила- ш.

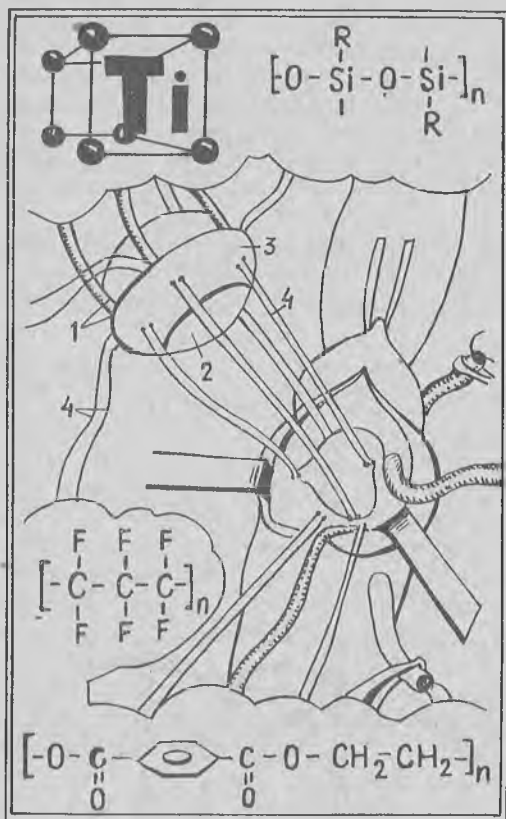
**Терефтал кислота** 300°С да суюкланмай туриб ҳайдаладиган аморф кукун модда, ангидрид ҳосил қилмайди. Терефтал кислота билан этиленгликол поликонденсатланганда сувий тола — лавсан ҳосил бўлади.



Икки асосли ароматик кислоталар билан кўп атомли спиртларнинг поликонденсатланиши натижасида полиэфир смолалари олинади. Полиэфир смолалардан тиббиётнинг турли соҳаларида полиэтилентерефталат кенг қўлланилади. Полиэтилентерефталат асосида олин- адиган тола мамлакатимиз- да лавсан деб аталади. Бу толалар ясама қон томирлар тайёрлашда асосий хос ашё ҳисобланади. Ҳозирги вақт- да қон томирларнинг протез- лари тўқимачилик саноати- да ҳар хил диаметрдаги гоф- рировка қилинган пайлар ҳолида чиқарилмоқда. По- лиэфир толалари асосида олинган ясама қон томирлар



33-расм. Организмдаги қон томирларни сувий полимерлар билан протезлаш жойлари (протезлаш жойлари штрихланган)



34-расм. Титанспилкоп клапан ёрдамда аорталь юрак порогини тузатиш: 1 — клапаннинг титандан тайёрланган эгари ва банди; 2 — спилкопдан тайёрланган беркитиш клапани; 3 — фториласт — 4дан тайёрланган эгарин ўраб турадиган тўқима; 4 — лавсан толалари.

дород ионлари концентрацияси доимий қийматини сақлаб туради. Карбонат кислотаник 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-

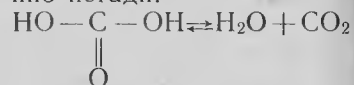
30 йилдан ортиқ вақтдан буён муваффақият билан шикастланган томир системаларини алмаштириш учун ишлатилиб келишмоқда (33,34-расмлар).

#### КАРБОНАТ КИСЛОТА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Карбонат кислота ва унинг ҳосиллари 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 парчаланиб кетади:



Сувли эритмада карбонат кислота сезиларли диссоциаланган бўлади:



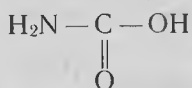
Инсон қонида карбонат кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ва гидрокарбонат — ион  $\text{HCO}_3^-$  буфер системани ҳосил қилиб, қондаги во-

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

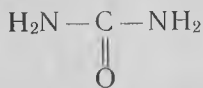
эфири  $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  (учламчи — бутоксикарбонилхлорид) пеп-

тидлар синтезида кенг қўлланилади.

Фосген — кучли заҳарли газ. Биринчи жаҳон урушида у жангонар 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

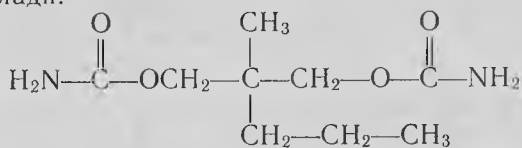


Мочевина (карбамид)

**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.

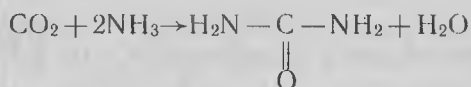
**Мепротан** (мепробамат) тиббиётда транквилизатор сифатида ишлатилади:



Мепротан

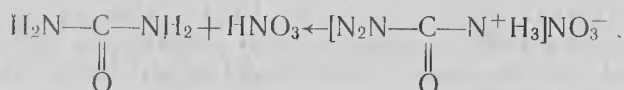
**Мочевина** ёки **карбамид** одам ва сут эмизувчи ҳайвонлар организмда азот алмашинувининг охириги маҳсулоти ҳисобланади. Бир суткада одам организми сийдик билан 28—30 г мочевина ажратади.

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  $150^\circ\text{C}$  да юкори босим остида қиздириб олинади.

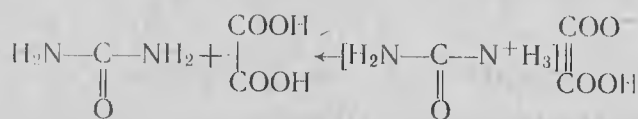


Мочевина йирик кристаллар шаклида кристалланади, сувда яхши эрийди.

Мочевина асосли хоссага эга, у қатор кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Масалан, мочевино эритмасига нитрат ёки оксалат кислота таъсир эттирилса, унинг сувда ёмон эрийдиган нитрат ёки оксалат тузи ҳосил бўлади:

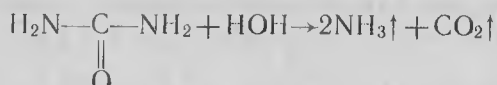


Мочевина нитрати



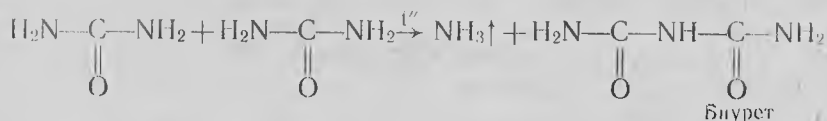
Мочевина оксалати

Ҳамма амидлар каби мочевино ҳам кислота ёки ишқорлар иштирокида осон гидролизланади:

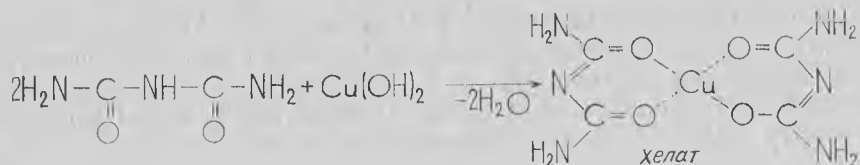


Организмда мочевинонинг гидролизи уреаза ферменти таъсирида боради.

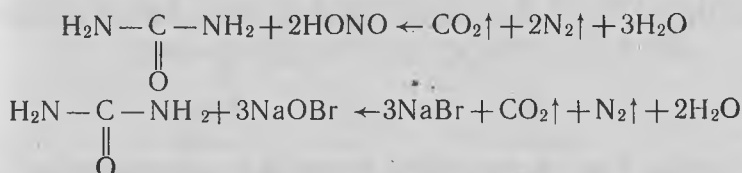
Мочевина 150–160°C гача секин қиздирилганда унинг икки молекуласидан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб **биурет** ҳосил бўлади.



Биурет ишқорий эритмаларда  $\text{Cu}^{++}$  ионлари билан ўзига хос бинафша рангга бўялади (биурет реакцияси). Бинафша рангининг пайдо бўлишини қуйидаги реакция бўйича хелат бирикманнинг ҳосил бўлишини билан тушунтирилади:

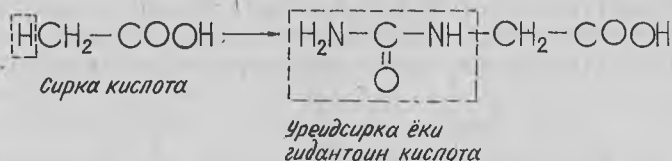


Мочевинага нитрит кислота ёки натрий гипобромит таъсир эттирилса, у парчаланиб газ ҳолидаги азот ажралиб чиқади:

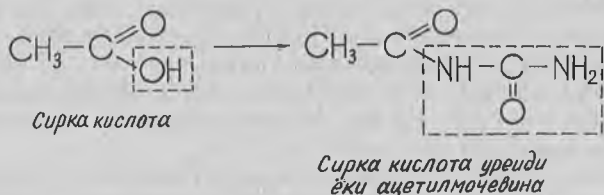


Ажралиб чиқадиган азотнинг ҳажмини ўлчаб, текшириладиган амаллашмадаги мочевинанинг миқдори аниқланади.

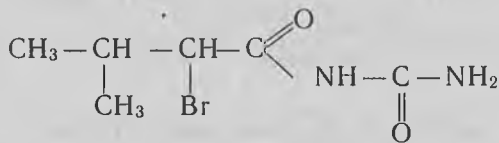
Молекуласида мочевина қолдигини сақлайдиган кислота ҳосилалари **уреид ҳосилалар** деб аталади. Одатда уреид ҳосилалар иккига бўлинади: а) уреид кислоталар, б) кислота уреидлари. Уреид кислоталарда мочевина қолдиги кислота радикалидаги водород атомига алмашинган бўлади:



Кислота уреидларида эса мочевина қолдиги кислота карбоксилдаги гидроксилга алмашинган бўлади.

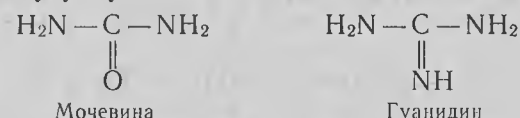


Кислота уреидларидан баъзилари тиббиётда доривор модда сифатида қўлланилади. Масалан,  $\alpha$ -бромизовалериан кислота уреиди бромизовал ухлатувчи восита сифатида ишлатилади.

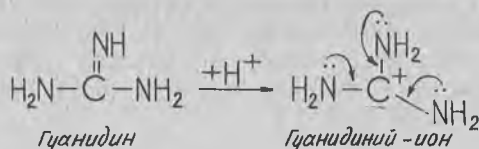


Бромизовал

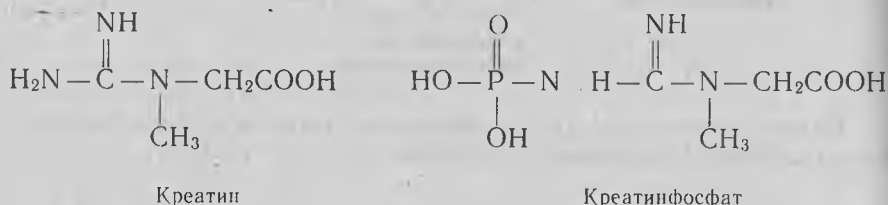
Мочевинанинг муҳим ҳосилаларидан бири гуанидиндир. Бу модда ксилород атоми  $\text{>NH}$  га алмашинган мочевина деб қаралиши мумкин. Шунинг учун гуанидин яна иминомочевина деб ҳам аталади:



Гуанидин — кучли асос, чунки у протонни бириктирганда турғун гуанидиний иони ҳосил бўлади. Гуанидиний ионининг турғунлиги эса мезомерия ходисаси билан қуйидагича тушунтирилади:

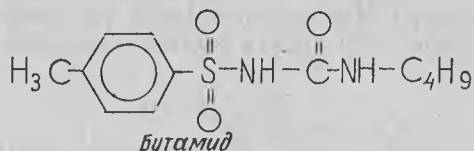


Ҳозирги вақтда молекуласида гуанидин қолдиғи сақлаган бир нечта муҳим биологик фаол моддалар мавжуд бўлиб, улар жумласига аргинин, стрептидин, гуанин, шунингдек креатин молекуласи киради.



Креатинфосфат кислота билан боғланган ҳолда умурткалиларнинг мушак тўқималарида бўлади. Креатинфосфат макроэргик моддалар туркумига киради. Улар молекуласида макроэргик боғ мавжуд бўлади ва бу боғ гидролизланганда анчагина микдорда энергия ажралиб чиқади. Бу боғ бирикмаларда тўлқинсимон чизиқ 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 киради:



Бу модда тиббиётда **бутамид** номи билан қандли диабет касаллигида инсулин ўрнида қўлланади.

### III ҚИСМ

## АСОСИЙ МЕТАБОЛИТЛАР ВА ДОРИВОР ВОСИТАЛАРНИНГ МУҲИМ ГУРУҲЛАРИ

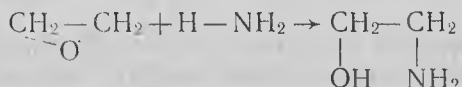
### XI БОБ

#### ҲАЕТИЙ ЖАРАЕНЛАРДА ИШТИРОК ЭТАДИГАН ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛ БИРИКМАЛАР

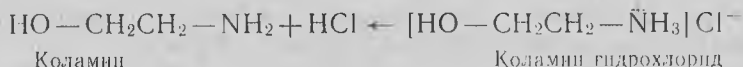
Бу бобда аминоспиртлар, аминотиоллар, гидрокси- ва аминокислоталар, альдегидо- ва кетоникислоталар билан танишамиз. Бу бирикмаларнинг кимёвий хоссалари улар таркибидаги функционал гуруҳлар кимёвий хоссаларининг йиғиндисидан ташкил топади. Масалан, гидроксикислоталар спиртлар ва кислоталарнинг хоссаларини қайтарса, альдегидокислоталар альдегид ва кислоталарнинг хоссаларини қайтаради. Аммо молекулада бир вақтнинг ўзида турли функционал гуруҳларнинг бўлиши ва уларнинг ўзаро таъсирланиши бирикмаларда ўзига хос кимёвий хоссаларнинг пайдо бўлишига олиб келади. Бу хоссалар эса ана шу моддалар томонидан биологик вазифаларни ўташда муҳим аҳамият кашф этади.

#### АМИНОСПИРТЛАР

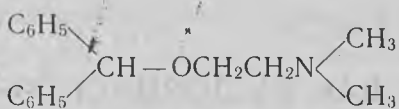
Молекуласида ҳам амино-, ҳам гидрокси гуруҳ тутган бирикмалар аминоспиртлар деб аталади. Аминоспиртларнинг энг оддий намояндаси **коламин**  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  бўлиб, унда функционал гуруҳлар қўшни углерод атомларида жойлашган. Коламин кимёвий жиҳатдан 2-аминоэтанол ( $\beta$ -этаноламин) бўлиб, мураккаб липидлар таркибига киради (394-бегга к.). У этиленоксиддан қуйидагича олиниши мумкин:



Коламин —  $171^\circ \text{C}$  да қайнайдиغان ёпишқоқ суюқлик. Кимёвий реакцияларда бир атомли спиртлар ва бирламчи аминларнинг хоссаларини қайтаради. Масалан, у кучли минерал кислоталар билан турғун тузлар ҳосил қилади.

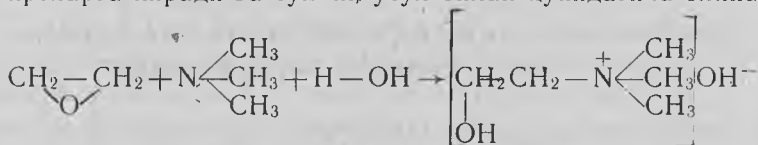


Коламин фрагменти тиббий дори модда димедрол молекуласи таркибига киради:



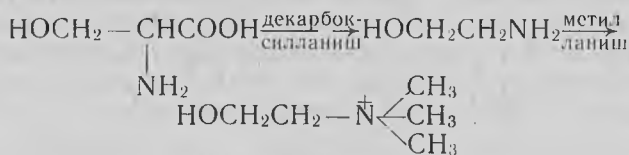
Димедрол тиббиётда аллергияга қарши восита ва кучсиз уйқу келтирувчи модда сифатида қўлланади.

**Холин** (триметил-2-гидроксиэтиламмоний) гидроксид ҳам аминосиртларга киради ва сунъий усул билан қуйидагича олинади:



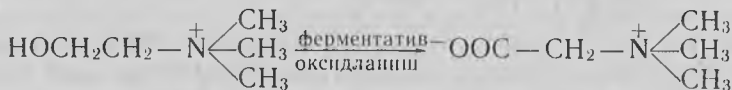
У мураккаб липидларнинг таркибига киради ва дармондорисимон модда сифатида катта аҳамиятга эга. Холин организмда ёр алмашинувини бошқаради.

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

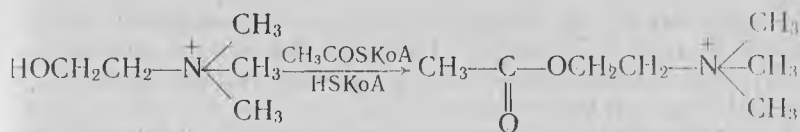
Бетаин

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 эфири организм учун муҳим бўлган фосфолипидлар таркибига кирса, холин билан сирка кислотанинг ўзаро таъсирланишидан ҳосил бўлган мураккаб эфир — **ацетилхолин** нерв тўқималарида нерв импульсларни ўтказишда воситачидир.

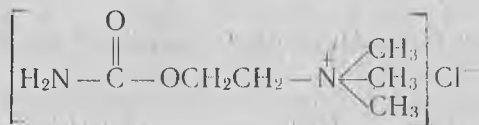
Инсон организмда ацетилхолин холиннинг ацетилкофермент А ёрдамида ацилланиши натижасида ҳосил бўлади:



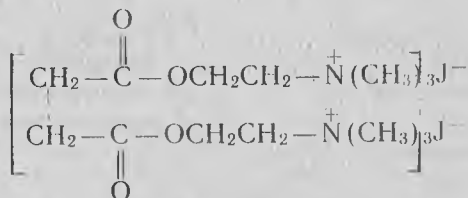


Тиббиётда қатор холин ҳосилалари қўлланилади. Улардан бири ацетилхолинхлорид  $\left[ \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+\left(\text{CH}_3\right)_3 \right] \text{Cl}^-$  бўлиб, у

кон томирларни кенгайтирувчи восита сифатида ишлатилади. **Карбомиолхолин-хлорид** (холинуретан) — холин билан карбамин кислотанинг мураккаб эфири холиндан фаолроқ ва узокроқ таъсирга эга, чунки у организмда холинэстераза ферменти билан гидролизланмайди. **Сукцинилхолинйодид** (дителин) — холин билан қаҳрабо кислотанинг мураккаб эфири организм мушакларини бушаштирувчи таъсирга эга.

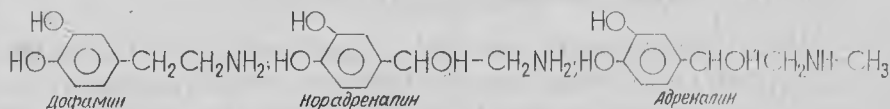


Карбамонлхолинхлорид (Карбохолин)



Сукцинилхолинйодид (Дителин)

Инсон организмда пирокатехин қолдигини сақлаган аминоспиртлар муҳим роль ўйнайди. Бу бирикмалар умумий ном билан **катехоламинлар** деб юритилади. Катехоламинлар — биоген аминларнинг намояндаси бўлиб, организмда метаболизм жараёплари натижасида ҳосил бўлади. Катехоламинларга дофамин, норадреналин ва адреналин кириб, улар организмда аминокислота — фенилаланиндан ҳосил бўлади:



Катехоламинлар иштирокида симпатик нервларнинг учларига нерв импульслари ўтказилади. Шунинг учун ҳам бу моддалар фақат кон босимга таъсир этмай, балки ҳаёт фаолиятининг бошқа, кўн томонларига ҳам таъсир қилади.

Катехоламинлардаги нирокатехин 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.



$\alpha$ -Гидроксисирка  
кислота (PH)  
2-Гидроксиэтан  
кислота (ХУН)

Этан кислота (ХУН)

$\alpha$ -Аминосирка кислота (PH)  
2-Аминоэтан кислота (ХУН)



*Сут кислота*

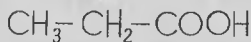
*L-Гидроксипропан  
кислота (PH)*

*2-Гидроксипропан  
кислота (ХУН)*



*L-Аланин (ТН)*

*L-Аминопропан кислота (PH)  
2-Аминопропан кислота (ХУН)*



*Пропан кислота*



*B-Гидроксипропан  
кислота (PH)*

*3-Гидроксипропан  
кислота (ХУН)*



*B-Аланин (ТН)*

*B-Аминопропан кислота (PH)  
3-Аминопропан кислота (ХУН)*

Худди шу усул билан *n*-мой кислотадан учта изомер гидроксиди ёки аминокислоталарни келтириб чиқариш мумкин.

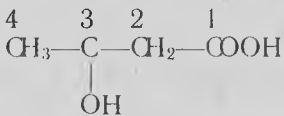
**Номлар мажмуи.** Гидроксиди ва аминокислоталарнинг кўпчилиги асосан тривиал ном билан аталади. Масалан, таркибида учта углерод атоми сақлаган бир асосли гидроксикислота  $CH_3 - CHOH - COOH$  биринчи марта сутда топилгани учун **сут кислота**, тўрт углеродли икки асосли гидроксикислота  $HOOC - CHOH - CH_2 - COOH$  биринчи

мартта 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 чиққан).

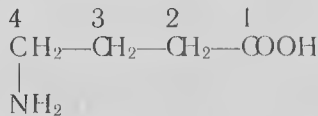
Гидрокси- ва аминокислоталарни рационал помлар мажмуига кўра аташда карбоксилдан кейинги углерод атомларини грек алфавити билан белгилаб, гидроксил ёки аминогурухнинг ўрни кўрсатилади ва кислота номига **гидрокси-** ёки **амино-** олд қўшимчаси

қўшиб ўқилади. Шунга биноан  $CH_3-\overset{\gamma}{CH}-\overset{\beta}{CH}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$   $\beta$ -гидроксимой кислота,  $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-COOH$   $\alpha$ -аминомой кислота деб юритилади ва ҳоказо.

Гидрокси- ва аминокислоталарни ҳалқаро ўринбосарли номлар мажмуи бўйича аташда углеводород занжири карбоксилдан бошлаб тартибли рақамланади, гидроксил ёки аминогурух тутган углерод атомининг тартиб рақами кўрсатилиб мос келадиган кислота номига **гидрокси-** ёки **амино-** олд қўшимчаси қўшиб айтилади, масалан:



3-Гидроксидан кислота



4-Аминобутан кислота

**Олиниши.** Гидрокси- ва аминокислоталар олишнинг умумий ва қатор 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 гидрокси- ва аминокислоталар ҳосил бўлади. Мисол тариқасида ёғ кислоталарнинг ферментатив  $\beta$ -оксидланиши натижасида гидроксикислоталар, оксил моддаларнинг гидролизидан аминокислоталар, карбонсувлардан сут кислота ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин.

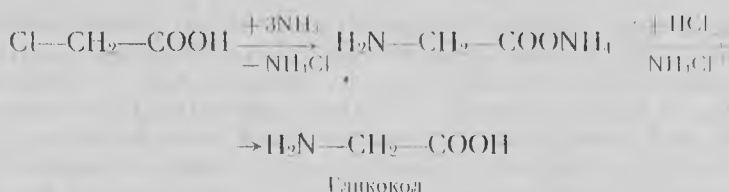
2. **Галоидкислоталардан олиш.** Галоидкислоталардаги галогенни гидроксилга алмаштирилса, гидроксикислоталар, аминогурухга алмаштирилганда эса аминокислоталар ҳосил бўлади, масалан:



Монохлорсир-  
ка кислота

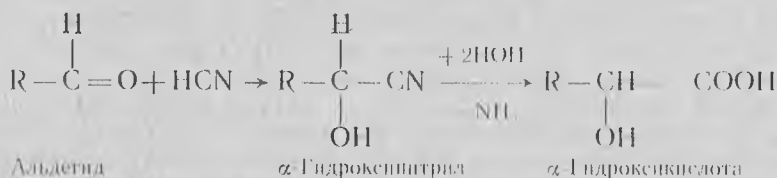


Гликокол кислота

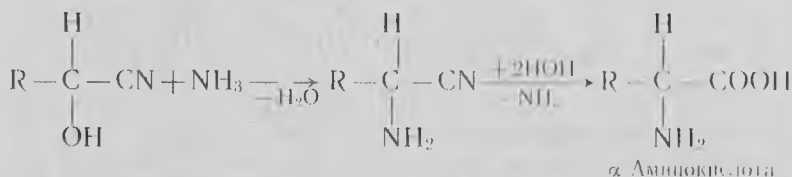


Бу усул ёрдамида  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -гидрокси- ва аминокислоталарни олиш мумкин.

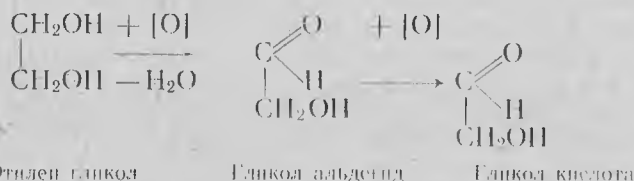
**3. Альдегид ва кетонлардан олиш.** Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган гидроксинитрилларни гидролизланса, гидроксикислоталар ҳосил бўлади.



Агар  $\alpha$ -гидроксинитрилга аммиак таъсир эттириб, сўнгра гидролизланса  $\alpha$ -аминокислоталар ҳосил бўлади.



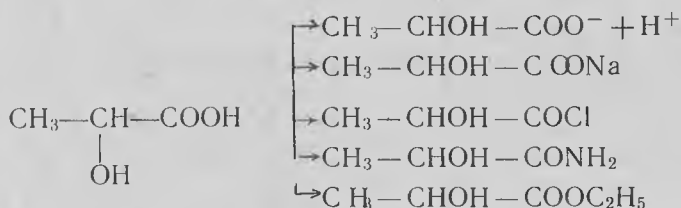
**4. Молекуласида камида битта бирламчи спирт групи ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) бўлган гликоллари оксидлан билан олиш.**



**Физикавий хоссалари.** Бир асосли гидроксикислоталарнинг бошланғич намояндалари куюқ суюқлик ёки қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди.

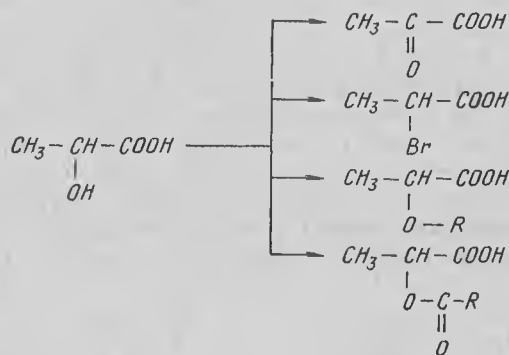
Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Кўпчилик гидрокси- ва аминокислоталар молекулаларида асимметрик углерод атоми бўлганидан, улар оптик фаол моддалар ҳисобланади.

**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:

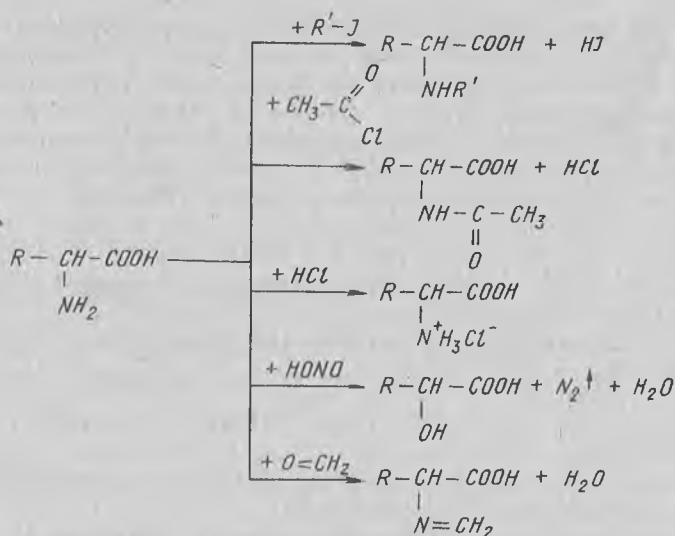


Бу реакциялар ҳам гидроксикислоталар, ҳам аминокислоталар учун умумий реакциялар ҳисобланади.

Бундан ташқари, гидроксикислоталарда гидроксил гурӯҳни оксидлаш, галогенга алмаштириш, оддий ва мураккаб эфирларга айлантириш мумкин, масалан:

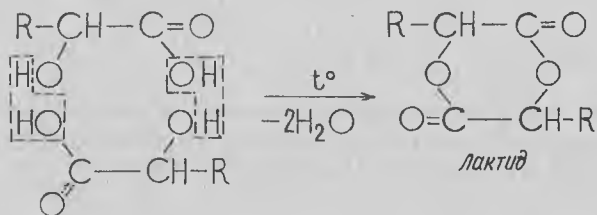


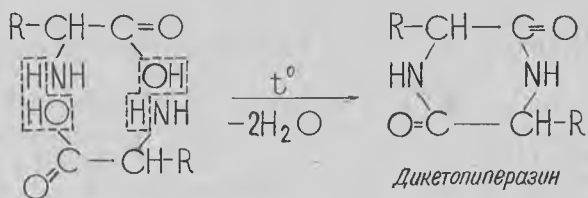
Ниҳоят, аминокислоталарда аминогурӯҳни алкиллаш, ациллаш, унинг ҳисобига туз ҳосил қилиш, аминсизланиш реакциясини ўтказиш ва N- метиленҳосилалар олиш мумкин:



**Ўзига хос хоссалари.** Юқорида кўриб ўтилган кимёвий хоссалардан ташқари гидроксикислоталар спирт гидроксил гуруҳи билан карбоксил гуруҳнинг, аминокислоталар амина гуруҳ билан карбоксил гуруҳнинг ўзаро таъсири билан боғлиқ бўлган турли хил реакцияларга киришади. Қуйида шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

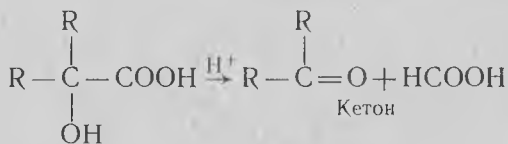
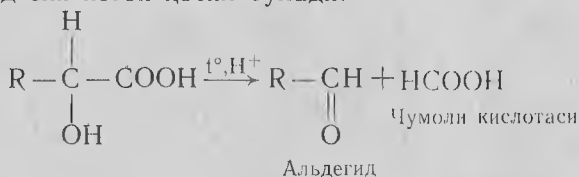
1.  $\alpha$ -Гидрокси- ва  $\alpha$ -аминокислоталар киздирилганда молекула-лар а-ро дегидратланиш содир бўлади. Бунда кислотанинг икки молекуласидан икки молекула сув ажралиб чиқиб кислород ёки азот сақлаган олти аъзоли гетероҳалқалар ҳосил бўлади. Кислород сақлаган гетероҳалқалар **лактидлар** деб аталса, азот сақлаганлари — **дикетопиперазинлар** деб аталади.



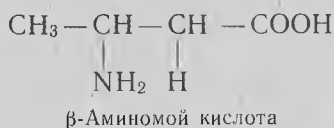
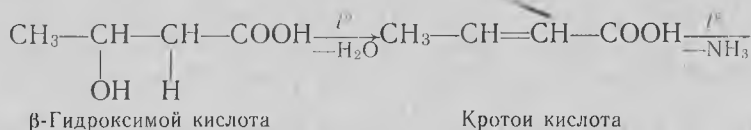


Лактидлар ва дикетопиперазинлар кимёвий жиҳатдан ҳалқали мураккаб эфирлар ёки амидлар бўлиб, улар гидролизланганда яна дастлабки  $\alpha$ -гидрокси- ёки  $\alpha$ -аминокислоталар ҳосил бўлади.

Агар  $\alpha$ -гидроксикислоталар суълтирилган минерал кислоталар иштирокида қиздирилса, улар парчаланиб чумоли кислотаси ва альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:

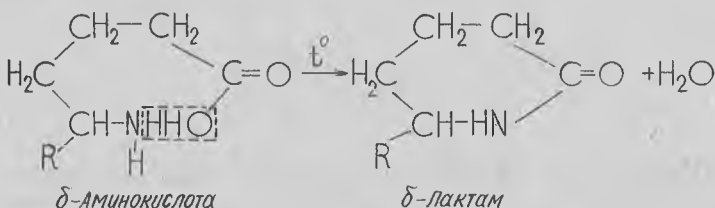
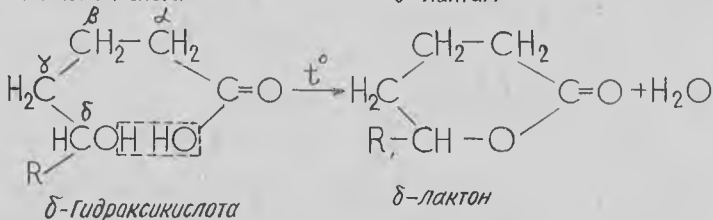
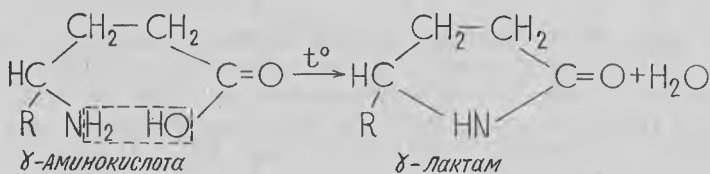
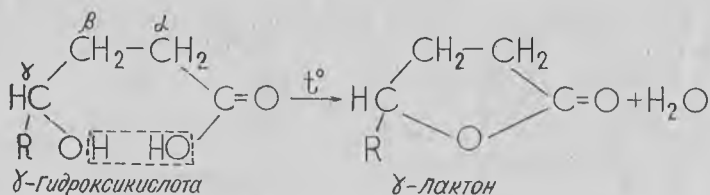


2.  $\beta$ -Гидрокси- ва  $\beta$ -аминокислоталар қиздирилганда сув ёки аммиак чиқади ва  $\alpha$ ,  $\beta$ -тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади.



Бу элиминацияланиш реакцияларининг осон бориши карбоксил гуруҳга нисбатан  $\alpha$ -ҳолатда жойлашган метилен гуруҳ водород атомлари  $\text{CH}$ -кислоталигининг юқорилиги билан тушунтирилади.

3.  $\gamma$ -ва  $\beta$ -Гидрокси- ва  $\gamma$ ,  $\delta$ -аминокислоталар қиздирилганда ички молекуляр дегидратланиш содир бўлиб,  $\gamma$ - ва  $\delta$ -гидрокси-кислоталардан **лактонлар**,  $\gamma$ - ва  $\delta$ -аминокислоталардан эса **лактамлар** ҳосил бўлади:



Лактонлар ҳалқали мураккаб эфирлар бўлса, лактамлар ички ҳалқали амидлардир. Улар кислотали ёки ишқорий шароитда гидролизланиб дастлабки гидрокси- ёки аминокислоталарга айланади.

Шундай қилиб, ҳосил бўлган моддаларнинг хилига қараб  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -гидрокси-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.**  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$  табиатда кенг тарқалган муҳим гидроксикислоталардан биридир. У организмда сут таркибидаги лактоза, шунингдек, сабзавот ва мевалар таркибидаги бошқа углеводларнинг сут кислотали бижғиши натижасида ҳосил бўлади.

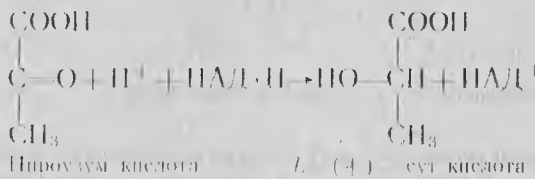
Сут кислотаси амидлар

амидлар



таркибида бўлади. Сут кислота саноатда глюкозани микроорга-  
низмлар нишiroкида бияктириш усули билан олинилади.

Сут кислота молекуласида асимметрик углерод атоми бўлгани  
учун у шикита энантиомер шаклига мавжуд бўлади. Инсон  
организмида L-(+) — сут кислота, яъни туниг сут кислотата глюкоза  
нинг биокимёвий узаришларидан хосил бўлади. Инсон жадал  
инилаганда мушакларда сут кислотата йиғилади ва мушакларда узига  
хос огрикнинг пайдо бўлишига олиб келади. Сут кислотата йиғилиб  
қолишининг сабаби келород етчимаслиги бўлиб, буниг оқибатида  
пироузум кислотата НАД·Н таъсирита сут кислотатагача қайтарилади:



Дам олиш жараёнида инсон организмидати келород запаси  
қайта тикланади ва сут кислотата яна пироузум кислотатагача  
оксидланади.

Сут кислотата кучли гипроскопик модда, таркибида донмо сув  
бўлади. Унинг таркибидати сув чиқариб юборилганда 15° С да  
суюкланадиган кристаллга айланади. Сут кислотата 80%ли сироп  
(*Acidum lacticum*) кўришишита куйдириш учун ишлатилади. Ҳозирги  
вактта унинг икки валегили темир билан хосил қилган тузи  
( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{HO})-\text{COO}$ ) $\cdot\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ҳам ишлатиламоқта. Сут кислотатадан  
тўқимачилик ва тери саноатита ҳам фойдаланилади.

**γ-Гидроксимой кислотата**  $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  беҳун  
кйлувчи таъсирга эга, захарли эмас. У натрийли тузи ҳолида  
 $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$  уйку каятирувчи, шунингдек баъзи  
операцияларда огрик қолдирувчи модда сифатида қўлланади.

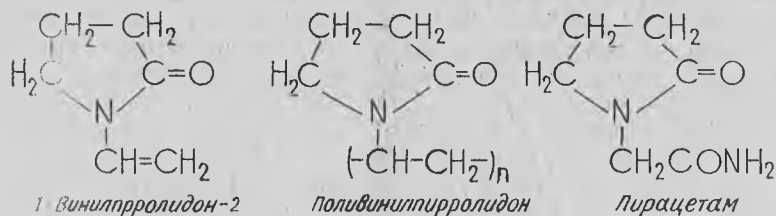
**α-Аланин**  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  295°С суюкланадиган крие-  
талга модда, табиатда учрайди, қутбланган лур саҳни унга  
буради. У шак оксиген гидролизланганда кўп микдорда, бошқа оксиген  
моддалар гидролизланганда эса оз микдорда хосил булади.

**β-Аланин**  $\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  биринчи марта В. С. Гудевич  
томонида мушакларда дишентид ҳолида топишган. β-Аланин ко-  
фермент А нинг таркибви қисми бўлган вантотен кислотата таркибига  
кйради.

**γ-Аминомой кислотата**  $\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  бош мияда  
модда алманишувида нишiroк эгади. У тиббиётда **гаммалон** ёки  
**аминолон** номи билан асаб касалликларини даволашита ишлатилади.  
γ-Аминомой кислотатаниг хосилласен γ-амино β-феңилмой кислотата  
гидрохлорид тузи ҳолида  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{COOH}$   
тиббиётда «феңибут» номи билан транквилизатор сифатида  
ишлатилади.

Маълумки, γ-аминокислоталар киздирилганда γ-лактим хосил

килади (юқоридаги реакцияга қаранг).  $\gamma$ -Аминомой кислота лактами  $\gamma$ -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 — Пирролидон — 2-ил) — сирка кислота амиди тиббиётда пирацетам ёки ноотропил номи билан ишлатилади. У фикр юритишга таъсир қиладиган моддалар — «ноотроп» моддаларнинг биринчи намояндаси ҳисобланади.

$\epsilon$ -Аминокапрон кислота  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$  қон тўхтатувчи таъсирга эга бўлган моддадир.

Апельсин шарбатада  $\alpha$ -аминокислоталардан лизин, валин, глицин ва фенилаланин бўлади. Хурмо таркибида эса эркин аминокислоталар, шу жумладан еттига 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.

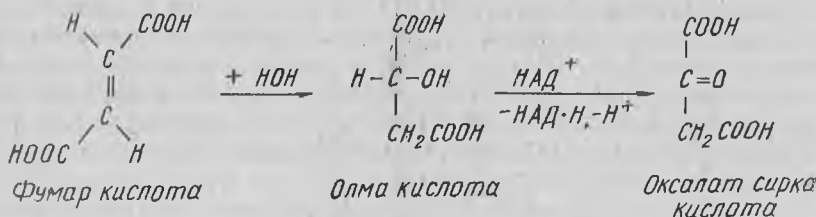
### ИККИ ВА УЧ АСОСЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

Табиатда кўп асосли оксикислоталар кенг тарқалган бўлиб, улар организмдаги биокимёвий жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Қуйида биз улардан олма, вино ва лимон кислоталар билан танишамиз.

**Олма кислота** (моногоидроксикаҳрабо кислота)  $\text{HOOCCH}_2-\text{CH}-$

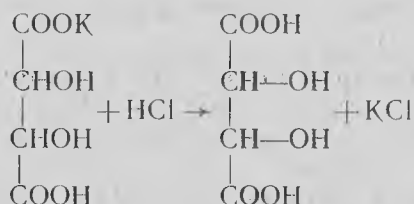


— $\text{COOH}$  табиатда олмада, четан мевасида, гўза баргида соф ҳолда ёки туз ҳолида бўлади. Олма кислота трикарбон кислоталар даврасида фумар кислотанинг гидратланишидан ҳосил бўлади, сўнгра эса у  $\text{НАД}^+$  билан оксидланиб оксалат сирка кислотага айланади:

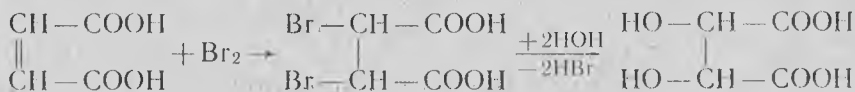


Олма кислота асимметрик углерод атоми сақлагани учун ўнга ва чапга бурувчи изомерлар кўринишида ҳамда рацемик шаклда мавжуд бўла олади. Табиатда олма кислота чапга бурувчи изомер ҳолида учрайди. Табиий олма кислота 100°С да суюқланадиган кристалл моддадир. У кислота ва спиртларнинг кимёвий хоссаларини 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 вивоси тайёрлаш вақтида бочкаларда чуқиб қоладиган чуқма — «вино тоши» дан минерал кислоталар таъсир эттириб ажратиб олинади:



Удан ташқари, вино кислотани синтез йўли билан малеин кислотадан олини 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 суюқланадиган кристалл модда, сувда ва спиртда яхши, эфирда ёмон эрийди.

*L*-(-)-вино кислота хоссалари жиҳатдан *D*-(+)-вино кислотадан фарқ қилмайди.

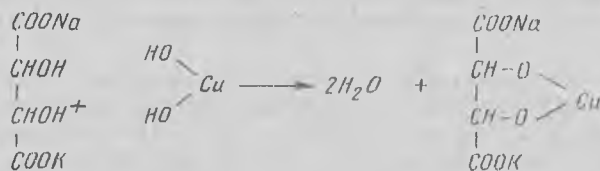
**Узум кислота** сув билан 204°С да суюқланадиган кристаллогидрат ( $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ҳосил қилади, рацемат, сувда оптик фаол вино кислоталарга нисбатан ёмон эрийди.

**Соф мезовино кислота** 140° С да суюқланадиган 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 жиҳатдан 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.

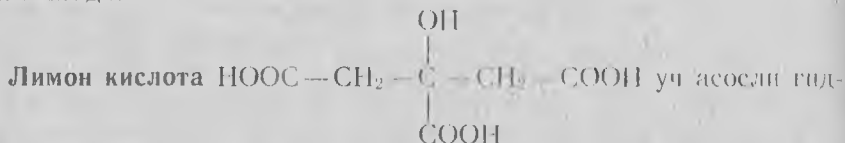
Агар ҳосил бўлган сегнет тузи эритмасига мис гидроксид таъсир

этирилса, мис гидроксиднинг чуқмаси эриб кетади ва тўқ кўк рангдаги эритма ҳосил бўлади. Бу реакцияни соддалантирган ҳолда қуйидагича ифодалаш 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 «вишиллайдиган кукуп» (вино кислота нинг сода билан аралашмаси) ҳолида кучсиз сурғи дори сифатида, ишқорлар билан заҳарланганда эса заҳарни кесувчи модда сифатида, озик-овқат саноатида лимонадларга таъм берувчи модда сифатида ишлатилади.

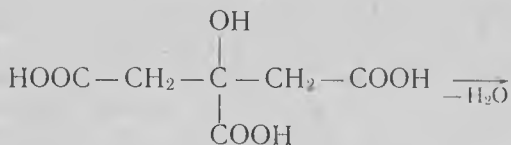


НООС—СН<sub>2</sub>—С(ОН)—СН<sub>2</sub>—СООН уч асосли гидроксикислоталарнинг намояндаси бўлиб, лимон апельсин, лавлагачи, хўжағач (малина), узум, олча каби меваларда, шунингдек, тамаки ҳамда ғуза баргларида бўлади. Совет олими А. А. Шмук саноатда тамаки баргларида лимон кислота олин технологиясини ишлаб чиқди. Лимон кислотани, шунингдек, биокимёвий усул билан, яъни глюкозани баъзи бир микроорганизмлар ёрдамида бижиргани йўли билан олинмоқда.

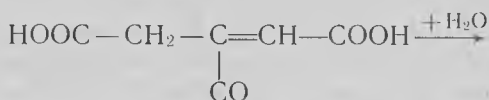


Трикарбон кислоталар даврасида лимон кислотанинг биосинтези оксалатсирка кислота ва ацетилкофермент А дан альдол конденсат ланиш типигадаги реакция бўйича боради (283-бетга қ.).

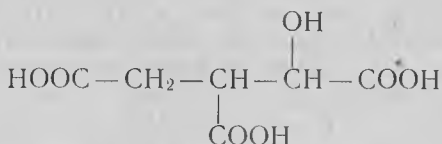
Кейинчалик лимон кислота β-гидроксикарбон кислота сифатида дегидратланиб **цис** — аконит кислотага айланади, у уз навбатида гидратланиб изолимон кислотага ўтади;



Лимон кислота



цис—Аконит кислота

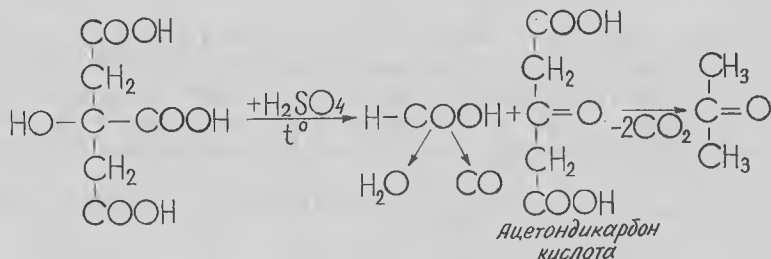


Изолимон кислота

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 кўи 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 ишқорлар билан захарланганда захарни кесувчи модда сифатида ишлатилади.

Лимон мевасининг таркибида органик кислоталар, турли глико-

зидлар, эфир мойн, фитонцидлар, шакар моддалари, дармондорилар, минерал моддалар бор. Халқ таботатида 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, бўгин ва мускуллар огриганда (подагра, бод, радикулит) ҳамда қон тўхтагувчи омил сифатида ишлатилади. Лимон шомоллаганда, дармон қуриганда, томоқ огриганда, юкумли хасталикларда малҳам бўлади.

Лимон меваси хомилдор аёлларнинг қон томирлари кенгайишининг олдини олади. Лимонда қон босимини пасайтириш хосияти бор. Диабет хасталигида ҳам лимон дори сифатида ишлатилади. Лимон замонавий таботатда дармондорилар етишмаганда, паришон-хотирликда, ички касалликларни даволашда, капиллярларнинг турғунлигини 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**  $\text{HOOC}-\text{CHO}$  кислота бўлса, кетонокислоталариники — **пироузум**  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$  кислотади.

**Номлар мажмуи.** Оксокислоталар кўпинча эмпирик ном билан аталади. Масалан,  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$  пироузум кислота,

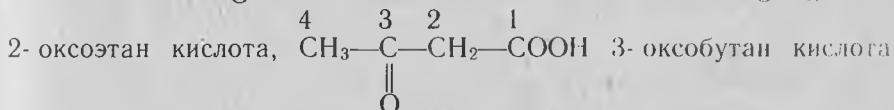
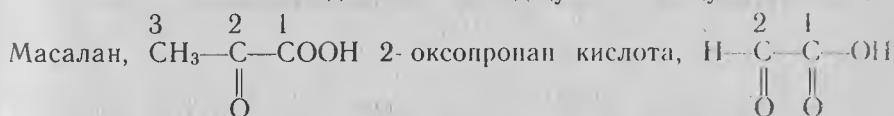
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$  кислота эса **левулин** кислота деб юритилди.

Оксокислоталарни рационал номлар мажмуида номлаш учун, оксокислоталардаги каби, тегишли кислотанинг карбоксил билан бевосита боғланган углерод атоми  $\alpha$ , кейингилари эса  $\beta, \gamma$  ва ҳоказо грек харфлари билан белгиланади. Сўнгра альдегид ёки кетон гуруҳининг ўрни кўрсатилиб, кислота номи олдига «кето» сўзи қўшиб

аталади. Шунга кўра пироузум кислота  $\text{CH}_3-\overset{\beta}{\text{C}}(=\text{O})-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{COOH}$   $\alpha$ -кетопрошон кислота,  $\text{CH}_3-\overset{\gamma}{\text{C}}-\overset{\beta}{\text{C}}(=\text{O})-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{COOH}$   $\beta$ -кетомой кислота деб аталади.

Оксокислоталарни халқаро ўрнбосарли номлар мажмуига кўра атанда кетон гуруҳининг ҳолати рақамлар билан ифодаланади ҳамда

тегишли кислота номи олдига «оксо» олд қўшимчаси қўшиб аталади.



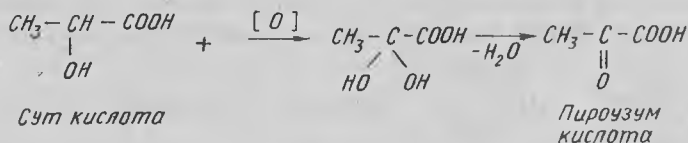
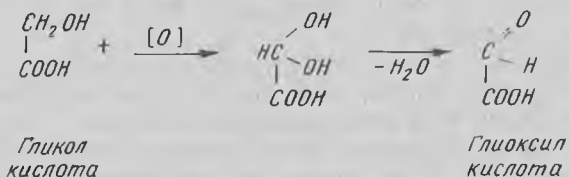
деб аталади ва хоказо.

### ТАБИАТДА УЧРАШИ ВА ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

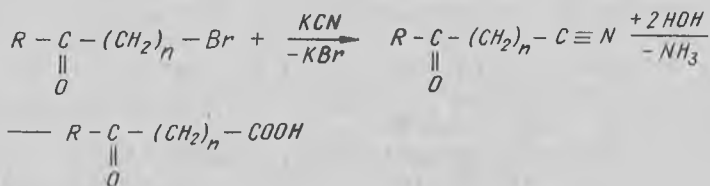
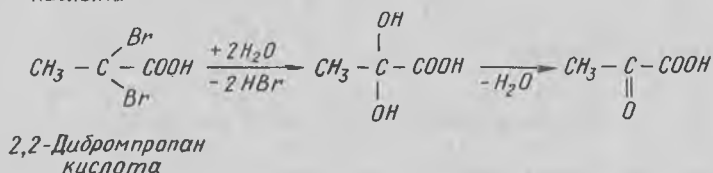
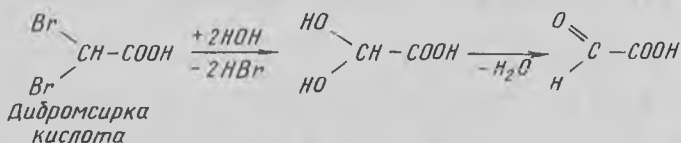
Баъзи бир оксокислоталар, масалан, глиоксил ва пирозум кислоталар табиатда кенг тарқалгандир.

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 кетоникислоталар ҳосил бўлади. Масалан:



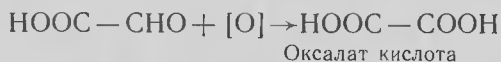
## 2. Дигалогенли кислоталарни гидролизлаб олиш.



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 етилмаган мевалар таркибида учрайди, мева пишиб етилган сари унинг миқдори камайиб боради. Глиоксил кислотанинг кристаллогидрат ҳолида турғун бўлиши электроноакцептор карбоксил гуруҳнинг таъсири билан тушунтирилади. Карбоксил гуруҳ таъсирида альдегид гуруҳ углеродида электрон зичлик яна ҳам камаёди 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 пироузум, ацетосирка, оксалатсирка ва  $\alpha$ -кетоглутар кислоталар муҳим роль уйнайди. Шунинг учун куйида биз улар билан танишиб чиқамиз.

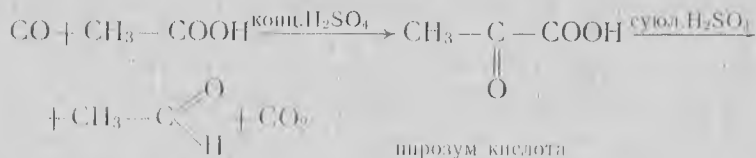
**Пироузум кислота**  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{COOH}$  биринчи марта узум кислота-

ни қиздириб олигани учун (*nyros* — ҳарорат, олов) шундай деб аталган. У  $14^\circ\text{C}$  да суюқланадиган,  $165^\circ\text{C}$  да қайнайдиган модда бўлиб, трикарбон кислоталар даврасидаги марказий бирикмаларнинг биридир. У, шунингдек, углеводларнинг сут кислотали ва спиртли биқтинида ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулотлардан биридир.

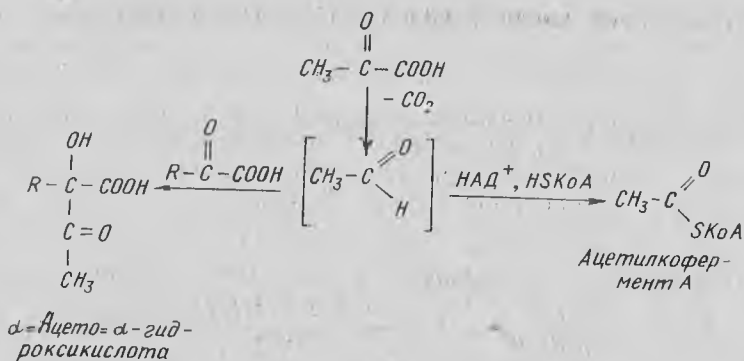
Пироузум кислотани, юқорида кўриб ўтилганидек, сут кислотани оксидлаб олини мумкин. Уни, шунингдек, ацетилхлорид ва калий цианиддан куйидаги усул бўйича олини мумкин:



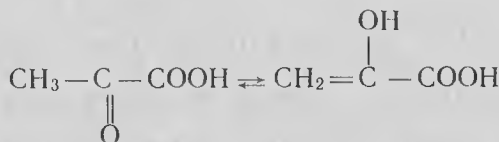
Пироузум кислотанинг тузлари пируватлар деб аталади. Пироузум кислота  $\alpha$ -кетокислоталар учун хос реакцияларга киришади. Чунинчи, у суюлтирилган сульфат кислота иштирокида кучсиз қиздирилганда декарбоксилланса, концентрланган сульфат кислота билан қиздирилганда декарбоксилланиш реакциясига киришади:



Пироузум кислотанинг *in vivo* декарбоксилланиши декарбоксиллаза ферменти ва тегинли кофермент иштирокида боради. Бунда ҳосил бўладиган ацетальдегид кофермент билан боғланган ҳолда  $\alpha$ -кетокислоталарга бирикиб  $\alpha$ -ацето-  $\alpha$ -гидроксикислоталар ҳосил қилини ёки кофермент А иштирокида ацетилкофермент А гача оксидланиши мумкин:

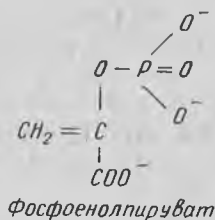
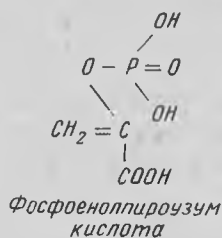


Пироузум қыслота ксирка қыслотадан кучли ва енолланыш хоссасыга эга:



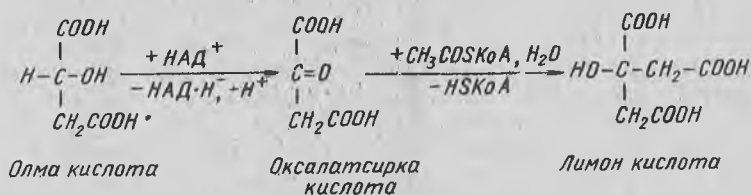
Пироузум қыслотаның енол шакли

Пироузум қыслота енол шаклиның фосфат эфири фосфоенолпироузум қыслота деб аталады. Шу қыслотаның аниони фосфоенолпироват деб аталады ва у организмда гликолиз жараёнида хосил бўлади. Кейинчалик фосфоенолпироват нируватларга айланады.

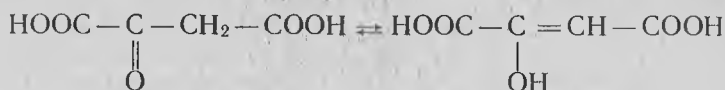


**Оксалатсирка кислота**  $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  икки асосли

кетон 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.

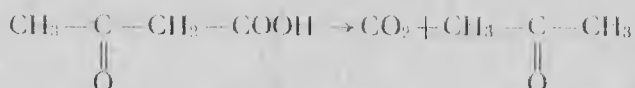


У кимёвий реакцияларда ҳар иккала шаклида ҳам иштирок этади.  $\gamma$ -кетоглутар кислота  $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$   $110^\circ \text{C}$  да

суюкланадиган каттик модда бўлиб, бир вақтнинг ўзида ҳам  $\alpha$ - , ҳам  $\gamma$ -кетокислота ҳисобланади. У трикарбон кислоталар даврасида иштирок этади ва кейинчалик муҳим аминокислоталар — глутамин ва  $\gamma$ -аминомой кислоталарга айланади.

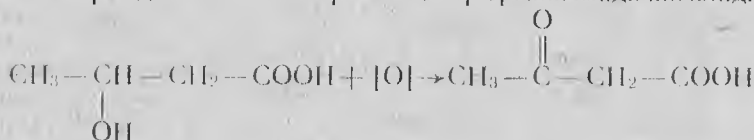
**Ацетосирка кислота ва ацетосирка эфир.** Ацетосирка кислота  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  қиёмга ўхшаш суюкликдир. Ацетосирка

кислота бошқа  $\beta$ -оксокислоталар каби бекарор бирикма бўлиб, с қиздирилганда ацетон ва карбонат ангидридга парчланади:



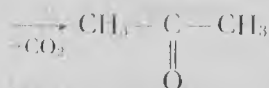
Аmmo унинг тузлари, эфирлари ва бошқа ҳосилалари тургун бирикмалардир.

Ацетосирка кислота организмда юкори молекуляр ёғ кислоталар метаболизм жараёнида ҳосил бўлади ва β-гидроксиной кислотанинг оксидланиш маҳсулоти сифатида ўзининг декарбоксилланиш маҳсулоти билан бирга диабет билан оғриган бемор организмда йиғилади.



β-Гидроксиной кислота

Ацетосирка кислота



Ацетон

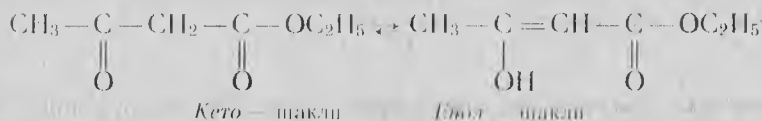
β-Гидроксиной кислота, ацетосирка кислота ва ацетонларнинг цицидиси «ацетонли жисмлар» деб юритилади.

Ацетосирка кислота ҳосилаларидан энг аҳамиятлиси унинг этил эфири  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$  дир. Ацетосирка кислотанинг этил

эфири одатда тўғридан-тўғри **ацетосирка эфир** дейилади.

У ёқимли ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик, 181°C да қайнайди.

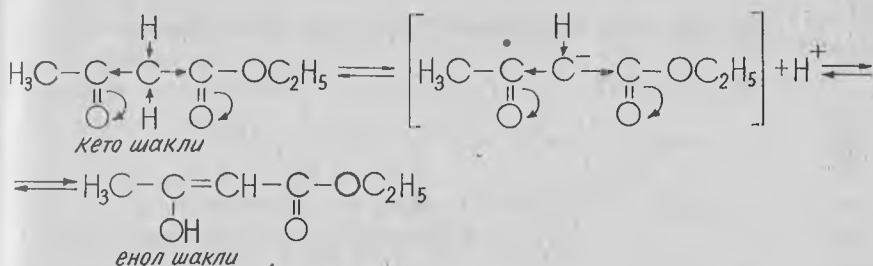
Ацетосирка эфирининг кимёвий хоссаларини еничклаб урганиш унинг қуйидаги иккита таутомер шаклларининг йиғиндисидан иборат эканлигини кўрсатди:



Кето-шакли

Энол-шакли

Ацетосирка эфир енол шаклининг ҳосил бўлиши иккита карбонил гуруҳ орасида жойлашган метилен гуруҳ водородларининг ҳаракатчанлиги билан боғлиқ. Электронларининг иккала карбонил гуруҳ кислотодига қуйидаги таъвир бўйича спажини ҳисобига метилен гуруҳининг водород атомлари углероддан узлиб чиқини ва кетон гуруҳининг кислородига бирикиши мумкин.

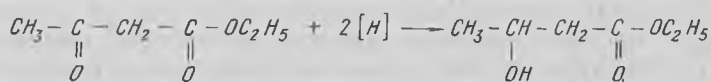


Молекуласида кетон ёки енол гуруҳнинг мавжудлигига караб ацетосирка эфирнинг икки шаклини — *кетo-* ва *енoл-* шакллари деб юритилади. *Енол* — шакlining ҳосил бўлиш реакцияси қайтарди, яъни ўз-ўзидан *енoл* — шаклидан яна *кетo-* шакли ҳосил бўлади.

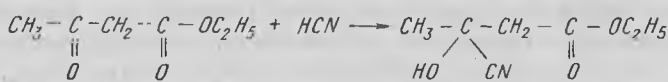
Бири иккинчисига ўзаро ўтиб турадиган изомерлар таутомер шакллар ёки таутомерлар деб аталади. Биз юқорида кўрган кетон ва енол гуруҳларни бир-бирига ўтиб туриш ходисаси кетоенол таутомерия деб аталади.

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 қутбланганлигига боғлиқ. Уй ҳароратида ацетосирка эфир таутомер шакллари аралашмасидаги *кетo-* шаклнинг миқдори 93 фоизини, *енoл-* 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 каби водородни, цианид кислотани бириктириб олади:

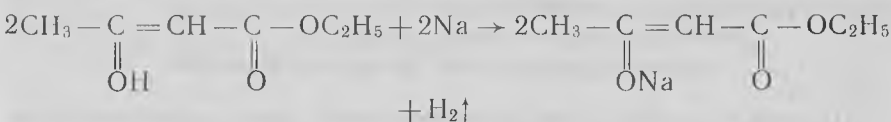


*β-Гидроксимой кислота-  
нинг этил эфири*

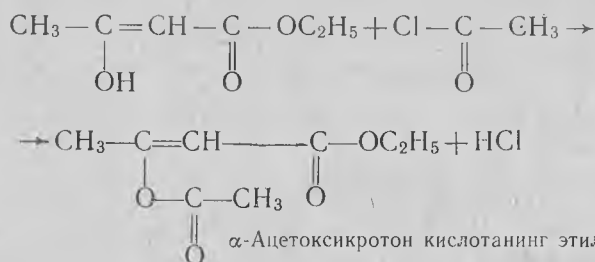


*Гидроксинитрил*

Ацетосирка эфир *енoл-* шакли ҳисобига натрий метали, бром, ацетол хлорид ҳамда темир (III)-хлорид эритмаси билан реакцияга киришади:



β-гидроксикетон кислотанинг этил эфири    Натрий ацетосирка эфир



Ацетосирка эфир темир (III)-хлорид таъсирида бинафша ранга бўялади, ацетосирка эфир таъсирида бромли сувнинг ранги ўчади. Ацетосирка эфир органик синтезларда, жумладан, турли кислоталар, кетонлар олишда, шунингдек антипирин ва амидопиринни синтезлашда дастлабки модда сифатида кенг қўлланилади.

## ХИ БОБ

### БЕНЗОЛНИНГ ТИББИЙ АҲАМИЯТГА ЭГА БЎЛГАН ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛ ҲОСИЛАЛАРИ

Бензолнинг монофункционал ҳосилалари аксарият захарли моддалар бўлиб, улар кўп тоннали кимё саноатида дастлабки ёки оралик моддалар сифатида кенг қўлланилади. Улар жумласига фенол, анилин, ароматик қатори галогенли ҳосилалар киради. Бензолнинг баъзи бир монофункционал ҳосилалари, жумладан, бензой кислота натрийли туз ҳолида тиббиётда балғам кўчирувчи восита сифатида ишлатилади. У, шунингдек, ревматизмни даволовчи ва кучсиз сийдик ҳайдовчи таъсирга ҳам эга.

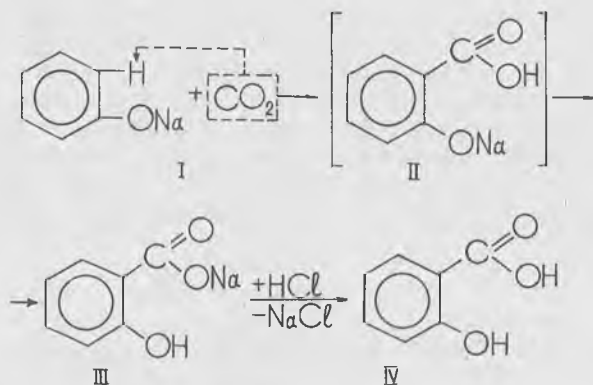
Бензой кислота табиатда перуан ва толуан малҳамлари таркибида, айниқса бензой смоласи таркибида бирикма ҳолда (12--18 %) учрайди. Инсон организмда эса бензой кислота гиппур кислота таркибида бўлади. Гиппур кислота аминосирка кислотанинг N-бензоилли ҳосиласи бўлиб, жигарда бензой ва аминосирка кислоталардан ҳосил бўлади ва сийдик билан организмдан чиқариб турилади.

Бензолнинг гетерофункционал ҳосилалари қатор доривор моддалар ишлаб чиқаришда дастлабки моддалар сифатида қўлланади. Бундай гетерофункционал ҳосилаларга салицил кислота, *p*-аминобензой кислота, сульфанил кислота ва *p*-аминофеноллар киради. Қуйида биз шу бирикмалар ва уларнинг тиббиётда ишлатиладиган ҳосилалари билан танишиб чиқамиз.

#### САЛИЦИЛ КИСЛОТА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Салицил кислота фенолкислоталарнинг типик намояндасидир. Унинг кимёвий номи *o*-гидроксинбензой кислота бўлиб, учта изомер гидроксинбензой кислоталар (*o*-, *m*-, *p*-) нинг биридир. Салицил

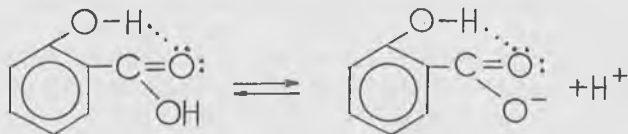
кислота саноатда Кольбе усули билан ҳосил қилинади. Бу усулда натрий фенолятнинг курук кукуни карбонат ангидрид билан автоклавда босим остида (4—5 атм) +125°C гача қиздирилади.



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 парчаланadi ва салицил кислотани (IV) ҳосил қилинади.

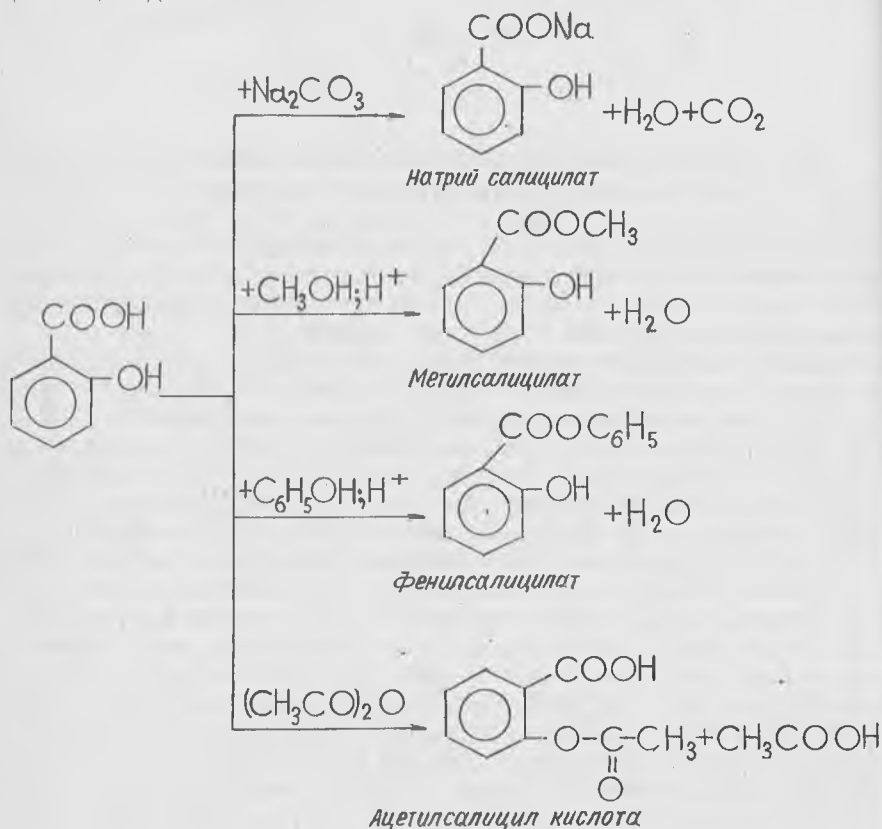
Аслида салицил кислотани фенолни карбонат ангидрид билан тўғридан-тўғри карбоксиллаб олса бўладику, аммо бунда реакция унуми кам бўлади. Бунинг сабаби карбонат ангидриднинг кучсиз электрофил реагент эканлигидадир. Реакцияни яхши ўтказиш учун субстрат, яъни фенолнинг нуклеофил хоссаларини кучайтириш лозим. Шу мақсадда реакцияда фенол эмас, балки натрий фенолят олинади, чунки феноксид — ион фенолга нисбатан кучлироқ нуклеофилдир.

Салицил кислота секинроқ қиздирилса, сублиматланиб ҳайдалади, каттик қиздирилганда 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 боғланишининг мавжудлигидадир. Бу водород боғланиш туфайли диссоциланганда ҳосил бўладиган карбоксилат-ион стабиллашади, оқибатда протонланиш осон кечади.



Салицил кислота антисептик хоссага эга, шунинг учун у мевалар, озиқ-овкат маҳсулотлари, оксиллар, винолар ва шу сингариларни консервалашда ишлатилади. У, шунингдек, ревматизмни даволаш ва иситмани тушириш хоссасига эга, аммо у ичилмайди, чунки овкат хазм қилиш канали шиллик пардасига кучли таъсир қилади. 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, фенилсалицилат) ҳосил қилади. У мураккаб эфирлар (ацетилсалицил кислота) ни фенол гидроксيلي ҳисобига ҳам ҳосил қилади:



**Натрий салицилат** тиббиётда иситмани туширадиган ҳамда яллиглаанинга 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.



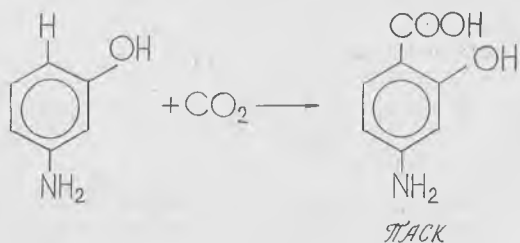
**Метилсалицилат** баъзи бир ўсимликлар эфир мойлари таркибида учрайди. Асосан, сунъий усул билан салицил кислотани метиллаб олинади. У мойсимон суюқлик бўлиб, кучли ўзига хос ҳидга эга. Метилсалицилат соф ҳолда ҳамда суртма мойлар таркибида ревматизмни даволашда ишлатилади.

**Ацетилсалицил кислота** ёки **аспирин** мураккаб эфир бўлиб, унинг юқоридаги реакцияда кўрсатилганидек салицил кислотага сирка ангидрид таъсир эттириб олинади. Ацетилсалицил кислота сувда ёмон эрийдиган, нордонроқ 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 гидроксидига 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 суюқлиғи таъсирида жуда секин гидролизланади, гидролиз асосан ичакда содир бўлади. Шу туфайли меъданинг кислотали суюқлиғига турғун бўлмаган дори моддаларнинг юзаси салол билан қопланади. Бундай дори шакллари меъдадан ўзгаришсиз ўтиб, ўз таъсирини ичакда кўрсатади.

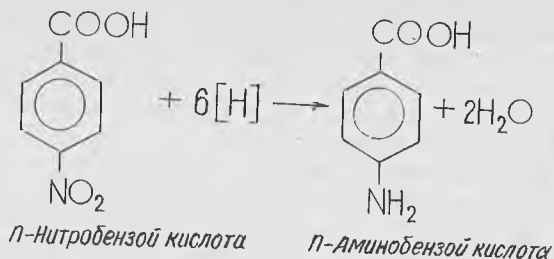
Салицил кислотанинг тиббиётда қўлланидиган ҳосилаларидан яна бири **п-аминосалицил кислота** (ПАСК) дир. У *m*-аминофенолга углеводород диоксидини таъсир эттириб олинади:



ПАСК тиббиётда сил касаллигини даволашда кенг ишлатилади. ПАСК нинг сил касаллигини даволовчи таъсири унинг микроорганизмларнинг нормал яшаши учун зарур бўлган *p*-аминобензой кислотанинг антагонисти эканлиги билан тушунтирилади.

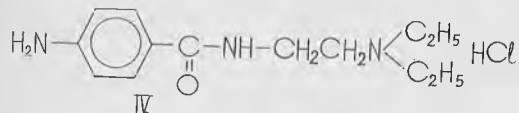
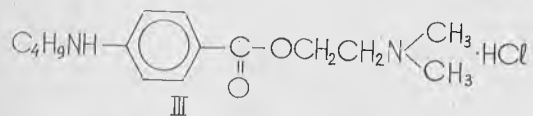
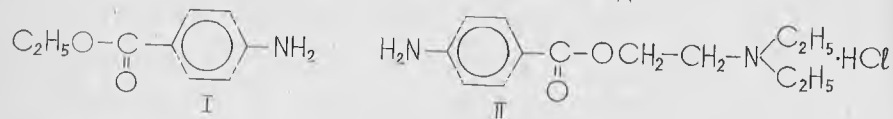
### П-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

*p*-Аминобензой кислота оқсиллар таркибига кирмайдиган ароматик аминокислота бўлиб, рангсиз кристалл модда. У *p*-нитробензой кислотани қайтариш орқали олинади:



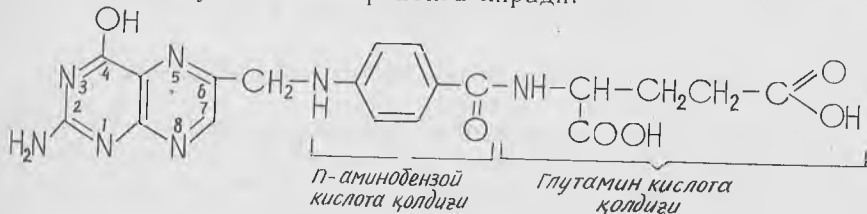
Ароматик аминокислоталарнинг эфирлари оғрикни қолдирувчи таъсир кўрсатади. Бу таъсир айниқса *para*-хосилаларда кенг намоён бўлади. Тиббиётда *p*-аминобензой кислота этил эфири (I) а анестезин,  $\beta$ -диэтиламиноэтил эфири (II) эса новокаин номи билан оғрикни қолдирувчи восита сифатида кенг ишлатилади. 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, қулок, томоқ, бурун касалликларини даволашда оғрик қолдирувчи восита сифатида қўлланади. *p*-Аминобензой кислота диэтиламиноэтиламидининг хлоргидрат тузи (IV) эса новокаинамид номи билан аритмияга қарши восита сифатида ишлатилади:



Анестезин ва новокаиннинг оғрикни қолдирувчи 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 қолдиги яна дармондори модда — фоли кислота молекуласининг таркибига киради:

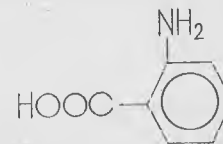


## ФОЛИ КИСЛОТА

Кислотанинг номи унинг исмалоқ баргидан (латинча folium — барг) олинганлиги билан боғлиқ.

Фоли кислота — сарик ёки сарғиш-зарғалдоқ гигроскопик кристалл модда. Сувда ва спиртда деярли эримайди, ишқор эритмаларида яхши эрийди. Фоли кислота янги узилган сабзавотларда (ловия, помидор, исмалоқ), яшил баргларда, шунингдек ҳайвонлар жигари ва буйрағида учрайди. Бу бирикма нуклеин кислоталар ва оксиллар метаболизмида муҳим роль ўйнайди, организмнинг ўсишини бошқаради. Тиббиётда жигар касалликларини, камқонликнинг баъзи бир турларини даволашда қўлланади.

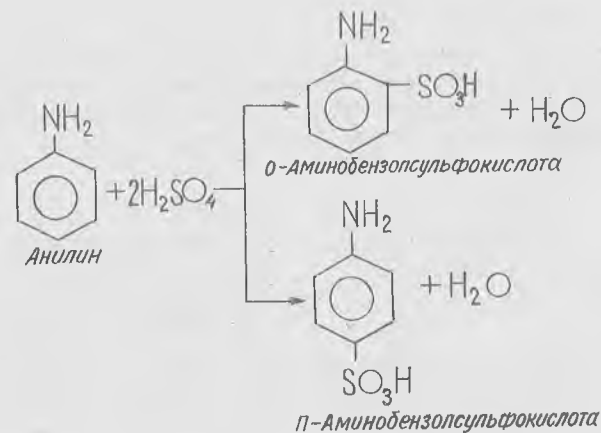
*o*-Аминобензой ёки антранил кислота



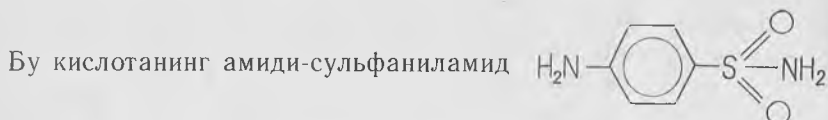
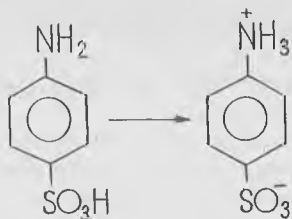
кристалл модда бўлиб, уни *o*-нитробензой кислотани водород билан қайтариб олиш мумкин. Антранил кислота бўёқ ва доривор моддалар синтезида ҳамда озик-овқат саноатида кенг ишлатилади.

СУЛЬФАНИЛ КИСЛОТА ВА УНИНГ АМИДИ.  
СУЛЬФАНИЛАМИД ДОРИВОР МОДДАЛАРИ

Сульфанил кислота ёки *p*-аминобензолсульфо кислота анилинни сульфолаб олинади:



У ўз молекуласида асосли хоссага эга бўлган —  $\text{NH}_2$  гуруҳ, кислотали хоссага эга бўлган —  $\text{SO}_3\text{H}$  гуруҳ сақлагани учун амфотер хоссага эга ва биполяр ион ҳолида бўлади:



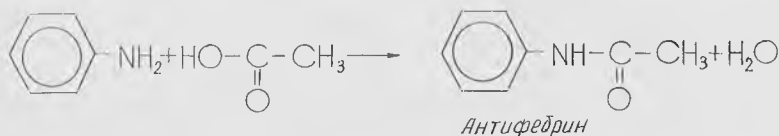
тиббиде стрептоцид номи билан қўлланади. Стрептоцид сульфаниламидлар деб аталадиган антибактериал таъсирга эга бўлган дори моддаларнинг асоси ҳисобланади. Сульфаниламид 1908 йили синтезланган бўлиб, унинг антибактериал таъсирга эга эканлиги 1935 йили аниқланган. У турли стрептококк ва пневмококк микробларини йўқотишда, унинг ҳосилалари эса юқумли касалликларни даволашда ишлатилади.

Норсульфазол, этазол, сульфациридазин, сульфазин, сульфадиметоксин, сульфодемезин сульфаниламид ҳосилалари бўлиб, улар

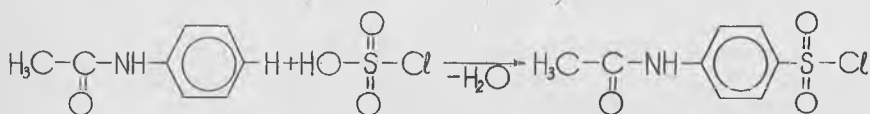
молекуласи учун  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}-\text{NH}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$  сульфамид гуруҳ хосдир.

Стрептоцид доришунослик саноатида кўп микдорда синтез қилинади. Бу синтез бир неча босқичда амалга оширилади:

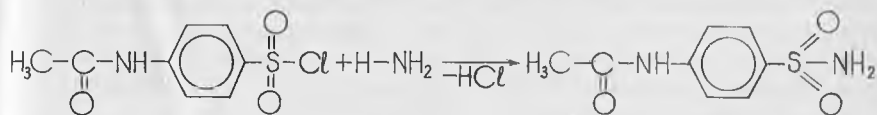
1) анилин молекуласидаги аминогуруҳни «химоя қилиш» мақсадида анилин ацетилланиб антифибринга ўтказилади:



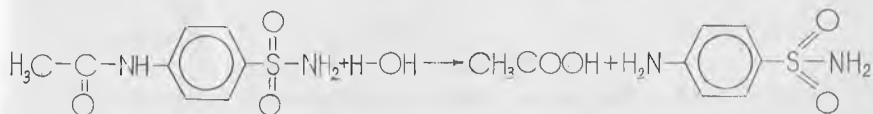
2) антифебринга хлорсульфон кислота таъсир эттирилади. Бунда п-ҳолатдаги водород хлорсульфон кислотанинг қолдиғига ўрин алмашинади.



3) ҳосил қилинган бирикмага аммиак таъсир эттирилса, хлорсульфон кислота қолдиғидаги галоген аминогурӯҳга алмашинади ва сульфамид ҳосил бўлади.

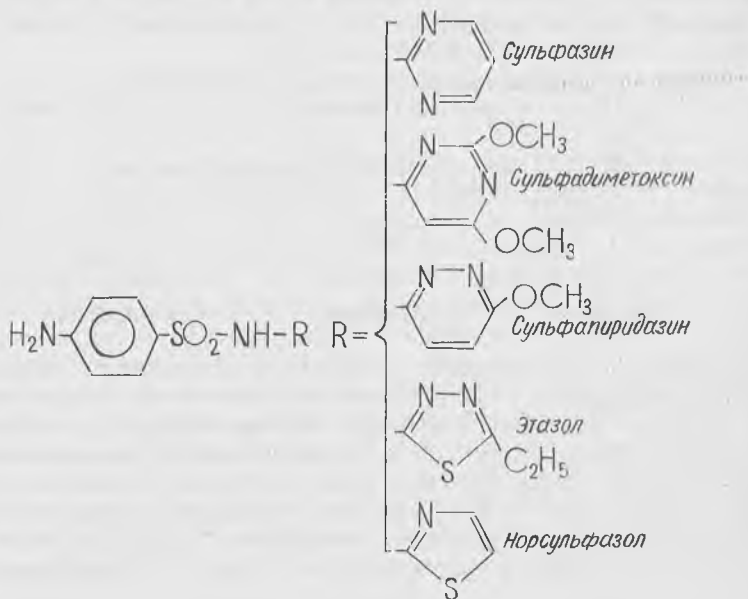


4) олинган амид суюлтирилган кислоталар иштирокида гидролизланса, стрептоцид ва сирка кислота ҳосил бўлади.

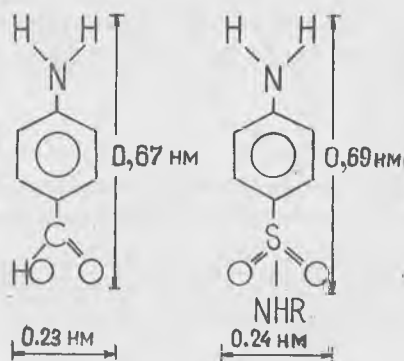


Агар стрептоцидни эмас, балки бошқа сульфаниламид моддаларни синтез қилиш лозим бўлса, у ҳолда реакциянинг 3-босқичида п-ацетаминобензолсульфоҳлоридга аммиак эмас, балки тегишли амин  $\text{R}-\text{NH}_2$  таъсир эттирилади.

Стрептоциднинг қўшимча зарарли таъсир қилиш хусусияти мавжудлиги сабабли кейинги йилларда стрептоцид ўрнида унинг ҳосилалари кенг қўлланилмоқда. Бу ҳосилалар ичида гетеро ҳалқали бирикмалар қолдиғини сақлаган сульфаниламид моддалари энг катта фаолликни намоён қилади. Масалан:

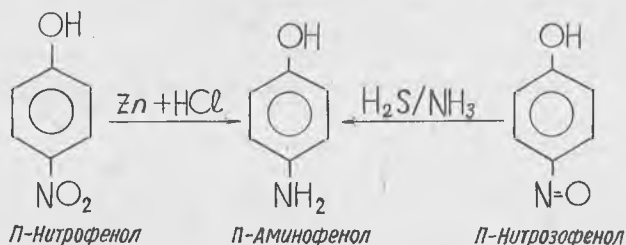


Сульфаниламид моддаларнинг антибактериал таъсири уларнинг *p*-аминобензой кислотига нисбатан **антиметаболит** эканлигига асосланган. Бунинг сабаби, *p*-аминобензой кислота микроорганизмларда фоли кислотанинг биосинтезида иштирок этади. Сульфаниламид амиди тузилиши жиҳатдан *p*-аминобензой кислотига 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

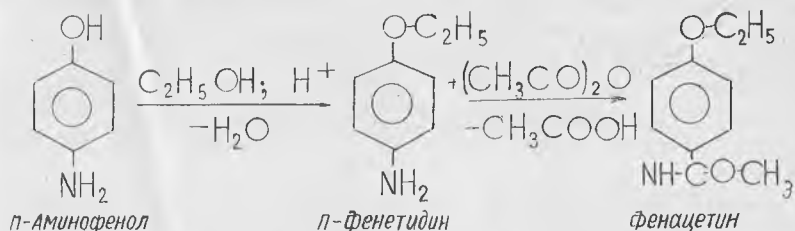
Анилин молекуласи ҳалқасидаги водород атомлари гидроксилга алмаштирилса, турли аминофеноллар ҳосил бўлади. Уларнинг ичида энг аҳамиятлиси *p*-аминофенолдир. *p*-аминофенол *p*-нитрофенол ёки *p*-нитрозофенолни кайтариб олинади:



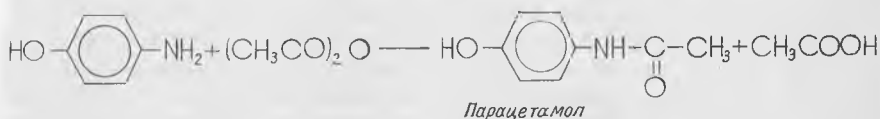
*p*-Аминофенол амфотер бирикма, у кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам тузлар ҳосил қилади, сувда яхши эрийди.  $+M$  — таъсир туфайли гидроксил ва аминогрухлар ҳалқадаги электрон зичликни кўпайтириб *p*-аминофенолнинг реакция қобилиятини оширади. *p*-Аминофенол жуда осон оксидланадиган модда, шунинг учун ҳам у фотографияда очилтиргич сифатида кенг ишлатилади. *p*-аминофенол ҳам аминогрух, ҳам фенол гидроксиди 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 БИРИҚМАЛАР

### ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИҚМАЛАРНИНГ 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 демакдир) 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 ташкил топганлари кенг тарқалган. Бунинг сабаби шуки, беш ва олти аъзоли ҳалқалардан иборат модалар барқарор бўлади, чунки беш ва олти аъзоли ҳалқаларда Байер назариясига биноан кучланганлик энг кам бўлади.

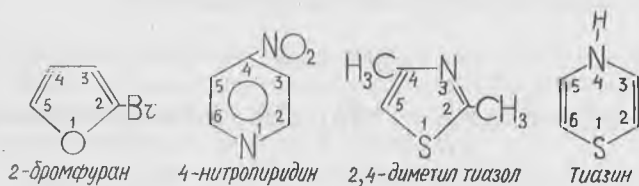
Бундан ташқари, гетероҳалқа ҳосил бўлишида иштирок этган гетероатом ёки гетероатомларнинг сонига кўра, гетероҳалқалар бир-, икки-, уч- ва ҳоказо гетероатомли бўлиши мумкин. Гетероҳалқали бирикмаларнинг ҳалқалари яна тўйинган ва тўйинмаган, оддий ёки конденсатланган бўлади.

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. Қон геми, яшил ўсимликларнинг хлорофилли, нуклеин кислоталар, кўпгина дармондорилар, антибиотиклар, алкалоидлар ва бир қатор дорилар, бўёқлар, инсектицидлар молекуласида гетероҳалқалар сақланади.

Гетероҳалқали бирикмалар ҳам очиқ занжирли бирикмалар, ароматик бирикмалар каби ғалогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар, кислоталар ва ҳоказо ҳосилаларга бўлинади.

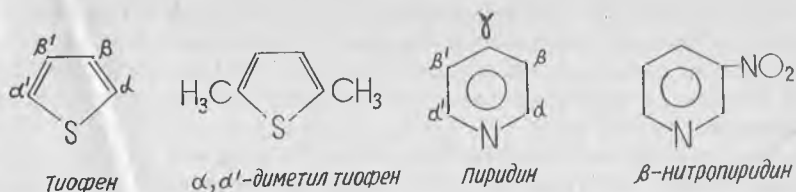
Одатда, гетероҳалқали бирикмаларнинг эмпирик номлари — пиррол, тиофен, пиридин ва бошқалар кенг ишлатилади. Халқаро ўринбосарли номлар мажмуига кўра номлашда ҳам гетероҳалқанинг эмпирик номи асос қилиб олинади, халққадаги ўринбосарларнинг ҳолати эса рақам билан кўрсатилади. Конденсатланмаган гетероҳалқали бирикмаларда халққадаги атомларни тартибли рақамлаш гетероатомдан бошланиб, гетероатом бир рақами билан белгиланади. Масалан:



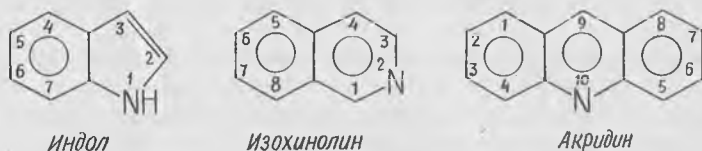
Агар халққада бир неча ҳар хил гетероатомлар бўлса, унда аввал О га 1, кейин S га 2, сўнгра N га 3 рақамлар қўйиб чиқилади, яъни уларни тартибли рақамлаш кислороддан бошланиб, охири азотда тамом бўлади.

Гетероҳалқада иккиламчи ва учламчи азот атомлари бўлса, иккиламчи азот 1 рақами билан белгиланади. Демак, икки ва ундан ортиқ гетероатомли гетероҳалқалар О, S, NH, N- тартибига риюя 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  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - билан, 3- ва 4- ҳолатлар  $\beta$ ,  $\beta'$ - билан, олти аъзоли гетероҳалқалардаги 2- ва 6- ҳолатлар  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - билан, 3- ва 5- ҳолатлар  $\beta$ ,  $\beta'$ - билан, 4- ҳолат эса  $\gamma$ - билан белгиланади:

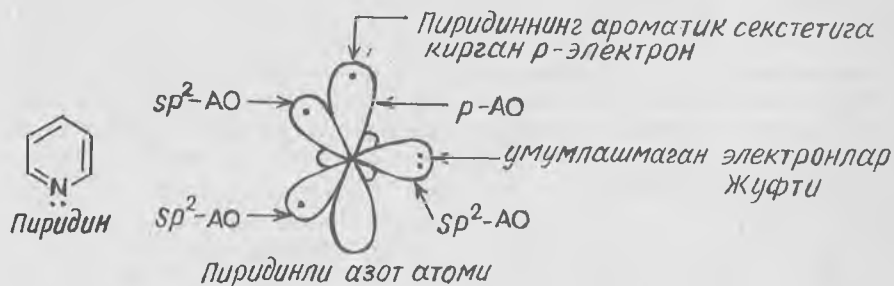


Конденсатланган системада гетероатом халқалар туташган жойда турмаган бўлса, тартибли рақамлаш халқалар туташган жойнинг яқинида турган атомлардан бошланади ва бунда гетероатомга энг кичик рақам тўғри келиши керак:



Агар гетероатом икки томондан карбоҳалқали халқалар 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 фарқ 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, халқага таъсири унинг ароматик секстет ҳосил бўлишида битта ёки иккита p-электрон қўшганига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Чунончи, пиридин молекуласида азот атоми  $sp^2$ -гибридланган ҳолда бўлиб, унинг учта  $sp^2$ -гибридланган орбиталларидан иккитаси  $\sigma$ -боғларни ҳосил қилади. У ароматик секстет ҳосил бўлишида битта p-электрон билан иштирок этади (35-расм).



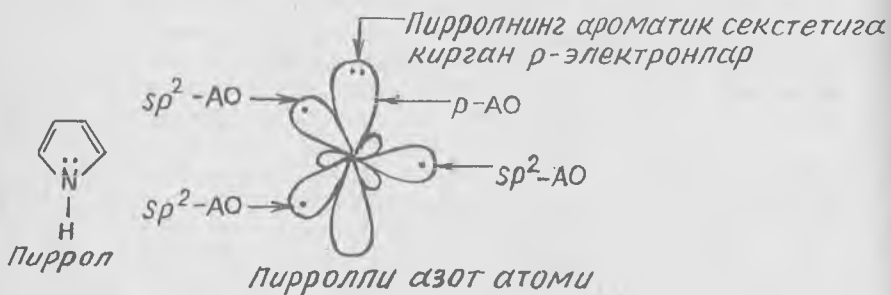
35-расм. Изохи матнда берилган



Ўз-ўзидан тушунарлики,  $sp^2$ -гибридланган орбиталдаги умумлашмаган эркин электронлар жуфти пиридиннинг асос хоссабини 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  $\pi$ -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  $\sigma$ -боғларни ҳосил бўлишида иштирок этади.

Мана шундай электрон тузилишга эга бўлган азот атоми пирролли азот атоми деб аталади (36-расм). Пиррол молекуласида олти электронли  $\pi$ -булут ҳалқанинг бешта атомида тақсимланган, шунинг учун пиррол  $\pi$ -ортиқча системага киради.  $\pi$ -Ортиқча системаларга яга фуран ва тиофен ҳам киради.



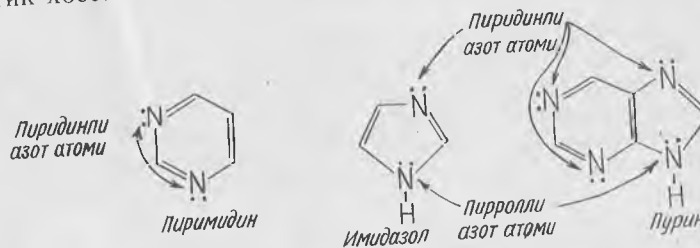
36-расм. Изохи матида берилган

Пиррол ва унинг қайтарилиш маҳсулотлари ҳар хил табиий бирикмалар таркибига киради. Улар ичида энг аҳамиятлиги порфиринлар бўлиб, порфиринлар хлорофили ва кон гемининг асосини ташкил этади. Порфиринлар асосида, ўз навбатида, ароматик табиатли гетероҳалқали система — порфин ётади. Порфиннинг яси макроҳалқаси 26 та  $\pi$ -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

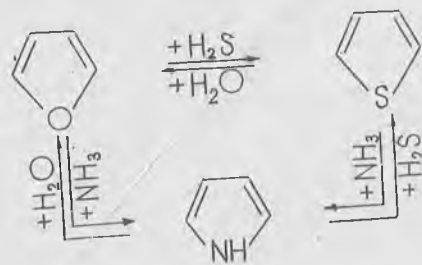
Биз шу бобда ўрганадиган пиримидин, имидазол ва гетероҳалқалардан ташкил топган конденсатланган система — пурин ҳам ароматик хоссага эга бўлган бирикмалардир:



Бу гетероҳалқали ароматик бирикмалар юқори термодинамик турғунликка 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  $400-450^\circ\text{C}$  да катализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  иштирокида қиздириш лозим:

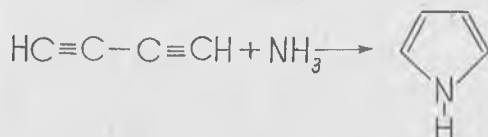


Бу бирикмаларнинг электрон тузилиши ва ароматик хоссаси юқорида кўриб ўтилган эди. Фуран, тиофен ва пирролларнинг тақсимланиш (делокалланиш) энергияси (ДЭ) ҳар хил бўлиб, у фуран учун 67,2 кДж/моль, тиофен учун 117,6 кДж/моль ва, ниҳоят, пиррол учун 88,2 кДж/моль қийматга тенг. Демак, бу беш аъзоли гетероҳалқалардан 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.

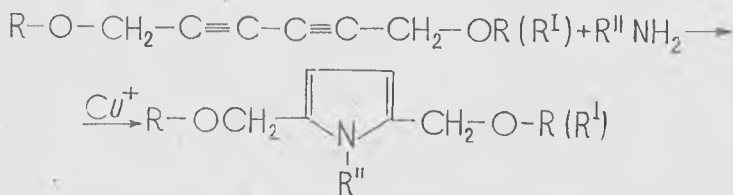
Пиррол, фуран ва тиофен « $\pi$ -ортиқча» гетероҳалқаларга киради, яъни уларнинг ҳалқасида электрон зичлик катта, шунинг учун ҳам, бу бирикмалар электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан осон киришади.

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 суули билан фуранга аммиак таъсир эттириб олинади.

Ҳозирги кунда пиррол диацетиленга аммиак таъсир эттириб олинмоқда:



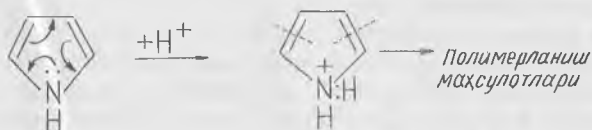
Пирролнинг алмашинган 1, 2, 5-учҳосилалари эса қуйидаги дипропаргил эфирларга бирламчи аминлар таъсир эттириб олинади:



**Пиррол** — 130°C да қайнайдиган, сувда эримайдиган рангсиз суюқлик, ҳавода кўнғир тусга киради (оксидланади). Пирролнинг хиди хлороформ хидини эслатади.

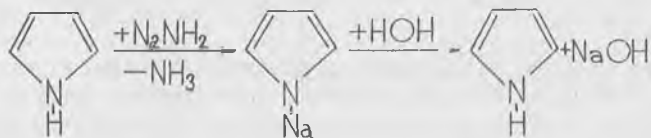
Пиррол бир вақтнинг ўзида ҳам кучсиз асосли, ҳам кучсиз кислотали хоссага эга. Пирролнинг жуда кучсиз ифодаланган асосли хоссасини азот атомидаги эркин электронлар жуфтнинг ҳалқадаги иккита конъюгирланган қуш боғларнинг  $\pi$ -электронлари билан ўзаро таъсирлашуви билан тушунтириш мумкин. Бундай таъсирлашуво 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 ҳодисани ацидофоблик дейилиб, кучли кислоталар таъсирида полимерланадиган моддалар эса ацидофоб моддалар дейилади. Кучли кислоталар пирролга таъсир қилганда кислота протони гетероатомнинг электронлар жуфтига бирикади, натижада электроларнинг «ароматик секстети» бузилади, ароматик хосса йўқолади ва пиррол худди конъюгирланган диен бирикмалар каби полимерланади:

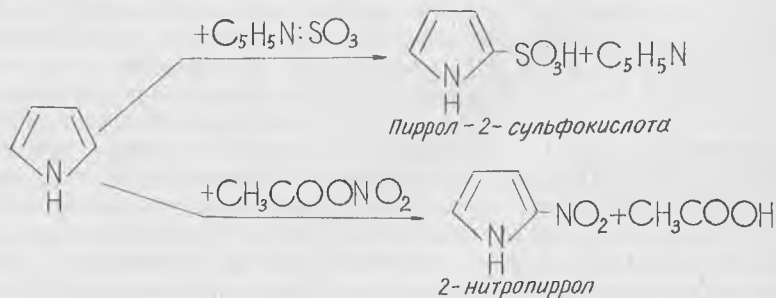


Пиррол ва унинг ҳосилалари ароматик хоссаларни яққол намоён қилади — осон галогенланади, нитроланади ва сульфоланади.

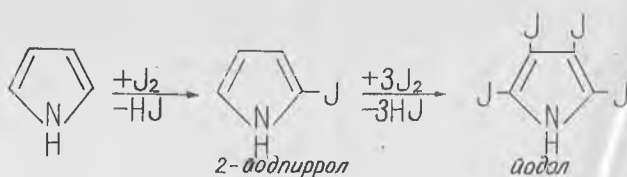
Юқорида айтиб ўтилганидек, пиррол «ацидофоб» бўлгани учун сульфолаш ва нитролашда N-пиридинсульфотриоксид ва ацетилнитрат ишлатилади:



Пирролнинг кучсиз кислотали хоссаси унинг натрий, калий, натрий амид, кучли КОН эритмаси таъсирида имин гуруҳидаги (-NH) водородни металлга алмашинишида намоён бўлади. Бунда ҳосил бўладиган пирролнатрий ёки пирролкалий сув билан осон парчала-ниб, яна дастлабки пиррол ва ишқорий металл гидроксидига айланади:

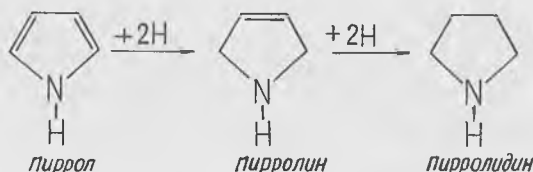


Галогенланганда, масалан, йодланганда, дастлаб 2-йодпиррол, сўнгра эса 2, 3, 4, 5-тетрайодпиррол ҳосил бўлади:



2, 3, 4, 5-тетрайодпиррол тиббиётда йодол номи билан антисептик модда сифатида ишлатилади.

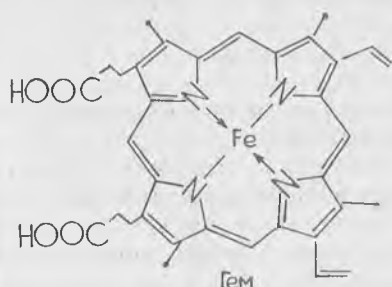
Пиррол юмшок шароитда ( $\text{Zn} + \text{HCl}$ ) қайтарилганда молекулага иккита водород атоми бирикиб пирролин ёки дигидропиррол ҳосил бўлади. Кучлироқ қайтарилиш шароитида (масалан,  $\text{HJ}$  таъсир эттирилганда) тўлиқ гидрогенланиш кетиб пирролидин ёки тетра-гидропиррол ҳосил бўлади:



Иккита водород атоми бирикиши натижасидаёқ, яъни пирролин ҳосил бўлгандаёқ, гетероҳалканинг 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  $88^\circ\text{C}$  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 киради. Порфиринлар асосида ароматик табиатли гетероҳалқали система — порфин ётади (373-бет). Порфиринлар — порфин ҳосилалари бўлиб, уларда пиррол ҳалқасидаги водородлар турли гуруҳлар ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) га қисман ёки тўлиқ алмашинган бўлади. Порфиринлар табиатда металллар 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 киради.

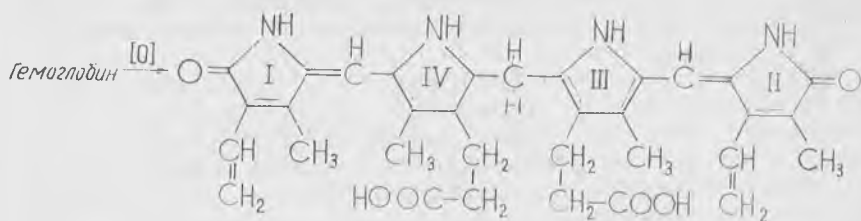
Икки валентли темир иони сақловчи порфирин ҳосилалари гемлар деб аталади. Гемоглобиннинг оксил бўлмаган қисми гем гемларга

мисол бўлиши мумкин. Гем молекуласида пиррол ҳалқаларининг тўртта азот атоми ясси квадрат ҳосил қилиб, унинг ўртасида темир жойлашган бўлади:



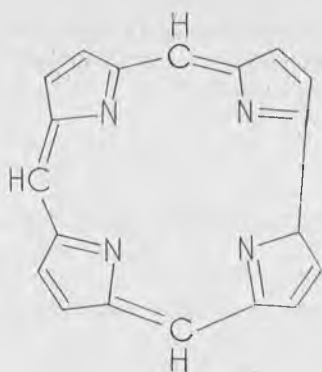
Цитохромлар организмда электронларни оксидланаётган субстратдан кислородга ташиydi.

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 намояниси б и л и р у б и н д и р :



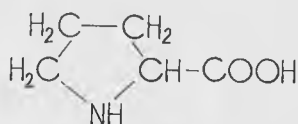
Билирубин — зарғалдоқ рангли модда, сувда эримайди, аммо ишқорларда осон эрийди. Сарик касаллигида гем сақловчи оксилларнинг ҳаддан ташқари кўп парчаланиши натижасида қонда ўт суюқлиги пигментлари, жумладан, билирубин кўпайиб кетади, бу эса терининг сарғайиб кетишига олиб келади.

**Коррин ҳалқаси** порфин ҳалқаси каби ёпиқ тетрапирролли системани сақлайди, бироқ порфиндан фарқли равишда иккита пиррол ҳалқалари ўзаро углерод атоми билан эмас, балки бевосита бирикқандир:



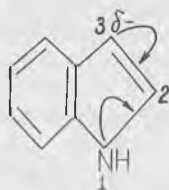
Коррин ҳалқаси  $V_{12}$  дармондори молекуласининг таркибига кириб, унинг тўртта азот атоми кобальт билан боғланган бўлади. Кобальт эса ўз навбатида цианид гуруҳ билан боғланган, шунга кўра  $V_{12}$  дармондори яна цианкоболамин деб ҳам аталади.  $V_{12}$  дармондори таркибида яна рибофураноза, бензимидазол ҳалқаси, фосфат кислота қолдиғи ва баъзи бир бошқа қолдиклар сақланади.  $V_{12}$  дармондори организмда нормал кон ишлаб чиқариш учун зарур. У, шунингдек, кичик миқдорда хавфли қонсизликни даволашда ҳам қўлланилади.

Пролин ёки  $\alpha$ -пирролидинкарбон кислота — оксил моддаларнинг гидролизиди 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.

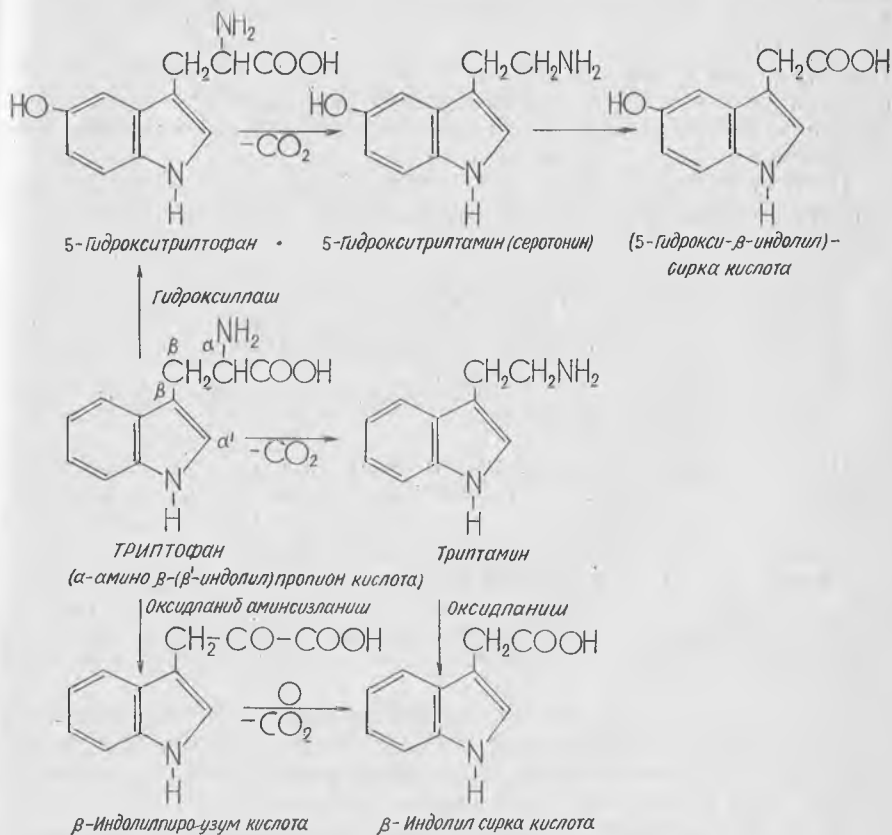
**Индол.** Қатор муҳим бирикмаларда пиррол ҳалқаси бензол ҳалқаси билан конденсирланган ҳолда учрайди. Бундай конденсатланган система индол ёки бензипиррол деб аталади:



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  $\pi$ - системаси 10 та  $\pi$ - 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  $\beta$ - ҳолатдаги водород ўрин алмашинади.

Индол ҳалқаси қатор биологик фаол бирикмалар молекуласида учрайди.

Триптофан —  $\alpha$ -амино- $\beta$ - ( $\beta$ -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 йуналишлари

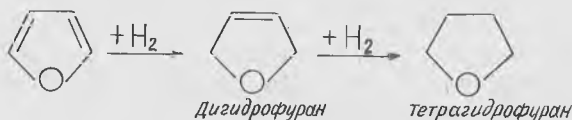
муҳим йўналишида (37- расм) триптофан дастлаб гидроксиланиб 5- гидрокситриптофанга ўтади. Кейин 5- гидрокситриптофан декарбоксиланиб 5- гидрокситриптамин (серотонин) га айланади. Серотонин ҳаётий жараёнларда сезиларли роль ўйнайди. У бош мия нейромедиаторларидан бири деб тахмин қилинади. Организмда серотонин алмашинувининг бузилиши шизофрения касаллигининг келиб чиқишига сабаб бўлади. Нормал ҳолатда серотонин (5- гидроксис- β- индоллил) — сирка кислотагача оксидланади ва сийдик билан организмдан чиқариб юборилади.

Триптофан метаболизмнинг бошқа йўналишида у β- индоллилсирка 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- индоллилпируозум кислота ҳосил бўлади. Бир вақтнинг ўзида β- индоллилсирка кислотага айланади. Иккинчи усулда триптофан аввал триптаминга айланиб, сўнгра триптаминдан β- индоллилсирка 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:



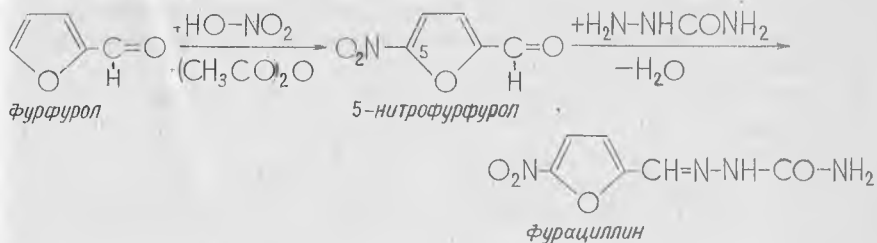
Тетрагидрофуран очик занжирли оддий эфир хоссаларига эга бўлиб, инерт эритувчи сифатида кенг ишлатилади. У ароматик хоссага эга эмас.

**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.

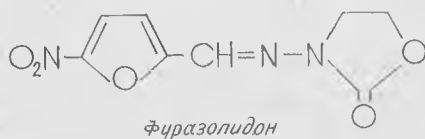
Фурфурол кимёвий хоссалари жиҳатдан бензальдегидга ўхшаш. У альдегидларга хос бўлган ҳамма реакцияларга киришади. Фурфуролдан кучли бактерицид хоссаларга эга бўлган фуран катори



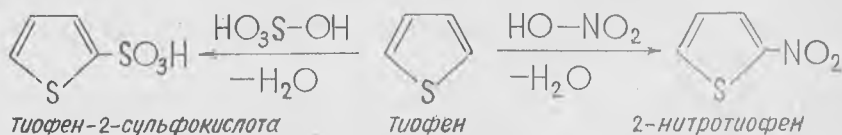
5- нитрохосилалари синтезланади. Шундай моддалардан тиббиётда фурациллин ва фуразолидон ишлатилади. Фурациллинни синтезлаш учун фурфузол сирка ангидриди иштирокида нитрат кислота билан нитроланиб 5- нитрофурфуролга ўтказилади. Сўнгра 5- нитрофурфурол семикарбазид билан реакцияга киритилиб, фурациллинни ҳосил қилинади.



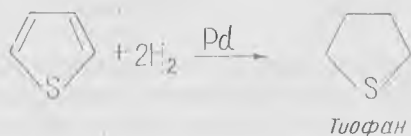
Фуразолидон ҳам фурациллин каби синтезланади, у қуйидаги тузилишга эга:



**Тиофен.** Тиофен — рангсиз суюқлик. У тошкўмир қатронидан олинади. Тиофен физикавий ва кимёвий хоссалари бўйича бензолга жуда яқиндир. Гетероҳалқали бирикмалар орасида «ароматик» хосса энг кучли намоён бўладигани тиофендир. Чунончи, тиофен молекуласида икки валентли олтингугурт бўлишига қарамай, оксидловчилар таъсирга чидамли, бириктириб олиш реакцияларига кийин, электрофил ўрин олиш реакцияларига эса осон киришади. У минерал кислоталар таъсирга турғун. Тиоженни тўғридан-тўғри сульфат кислота билан сульфолаш, нитрат кислота билан нитролаш мумкин. Бунда тегишли равишда тиофен-2-сульфокислота ва 2- нитротииофен ҳосил бўлади:



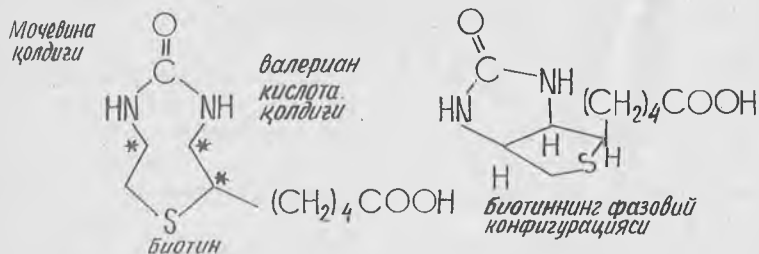
Тиофен палладий иштирокида 2—4-атм босим остида водород бириктириб олиб, тетрагидротииофен — тиофанга айланади:



Тиофан тиббий модда ихтиол таркибида учрайди. Ихтиол яллигланинга қарши, антисептик таъсирга эга. У баъзи бир тери касалликларини, жумладан, сарамасни даволашда ишлатилади.

Тиофан ҳосилаларига яна биотин (Н дармондори) киради. Овқатда биотин етишмаса, организмда оксил ва ёғларнинг алмаши-нуви бузилади ва турли тери касалликлари пайдо бўлади.

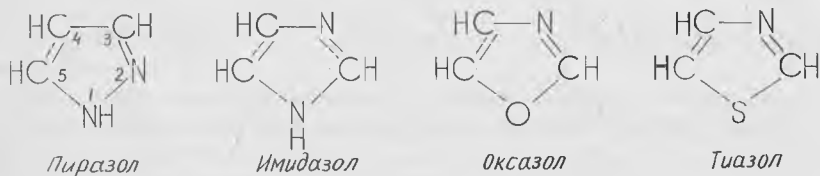
Биотин молекуласи икки ҳалқали система бўлиб, унда  $\alpha$ - ҳолатда валериан кислота қолдиғи сақлаган тиофан ҳалқаси мочевина билан конденсирлангандир:



Биотин молекуласида учта хираллик маркази бор, шунинг учун унинг саккизта фазовий изомери бўлиши мумкин. Бу изомерлардан фақат табиатда топилган ўннга бурувчи (+)-биотин биологик фаолликни намоён қилади. (+)-Биотинда хираллик марказлари билан боғланган учала водород атомлари ҳам бир-бирига нисбатан *cis*-конфигурация ҳолатида жойлашган.

#### ИККИ ВА УНДАН ОРТИК ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОҲАЛҚАЛАР

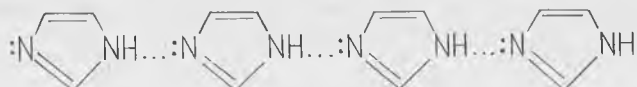
Оралатма қўш боғ тутган беш аъзоли ҳалқада бир неча гетероатом бўлса, бундай ҳалқада электрон зичлик нотекис тақсимланган бўлади. Бу эса ушбу бирикмаларнинг кимёвий хоссаларида акс этади ҳамда электрофил ва нуклеофил ҳужумнинг йўналишини белгилайди. Бу бирикмалар ичида азоллар катта аҳамиятга эга. Энг муҳим азолларга имидазол, пиразол, тиазол ва оксазол киради:



**Имидазол ва унинг ҳосилалари.** Имидазол  $90^{\circ}\text{C}$  да суюқланадиган, сувда яхши, кутбсиз органик эритувчиларда ёмон эрийдиган қаттиқ 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.

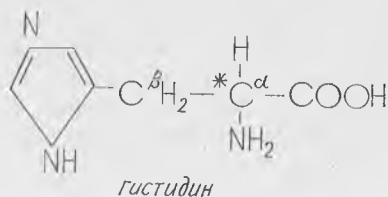
Текширишлар имидазол молекулалари асоциаланган ҳолда бўлиб, улар орасида молекулалараро водород боғланишлар мавжудлигини кўрсатди. Молекулалараро водород боғланишлар 3- ҳолатдаги азот атомининг эркин электрон жуфти ва 1- ҳолатдаги азот атомининг водороди орасида ҳосил бўлади:



Имидазол ароматик хоссага эга. У электрофил ўрин олин реакцияларига киришади — осон галогенланади, нитроланади ва сульфоланади. Бунда ўринбосарлар 4- углерод атомига келиб жойлашади.

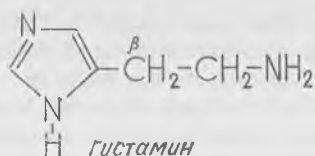
Табиатда имидазолнинг катта биологик аҳамиятга эга бўлган кўпгина ҳосиллари учрайди.  $\alpha$ - Аминокислота гистидин ва унинг декарбоксилланиш маҳсулоти гистамин уларнинг энг муҳимларидир.

Гистидин ёки  $\beta$ - имидазолил  $\alpha$ - алапин гетероҳалқали аминокислота бўлиб, оксил моддаларнинг гидролизидида ҳосил бўлади. Гемоглобиннинг оксил қисми — глобинда анчагина миқдорда сақланади. Гемоглобин молекуласида глобин оксиди гистидиндаги имидазол қисмининг пиридинли азот атоми ҳисобига гемнинг темир атоми билан боғланади.



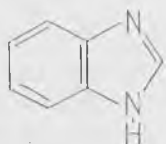
Имидазол ҳалқасининг тузилишидаги ўзига хослик гистидиннинг баъзи бир ферментатив реакциялардаги муҳим родини, жумладан, унинг кислотали (пирролли азот атоми ҳисобига) ва асосли (пиридинли азот атоми ҳисобига) катализини амалга оширишдаги родини тунунтириб беради.

Гистамин ёки  $\beta$ - имидазолиэтиламин гистидин ферментатив парчаланганда ёки минерал кислоталар билан қиздирилганда ҳосил бўлади:

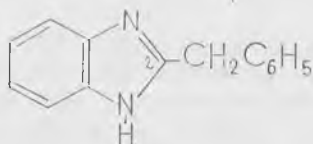


Кучли заҳарли модда, кам концентрацияда қон босимини пасайтириш, қон томирларни кенгайтириш, силлиқ мушкулларни фаоллаш хусусиятига эга.

**Бензимидазол** — гетероҳалка бўлиб, имидазолнинг бензол билан конденсирланишидан ҳосил бўлган. Бензимидазол ҳалқаси В<sub>12</sub> дори таркибига, шунингдек, синтетик препарат дибазол таркибига киради. Дибазол кимёвий жиҳатдан 2-бензилбензимидазол бўлиб, қон босимини тушириш таъсирига эга:



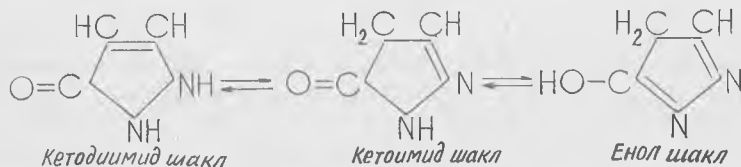
Бензимидазол



2-Бензилбенз-  
имидазол, дибазол

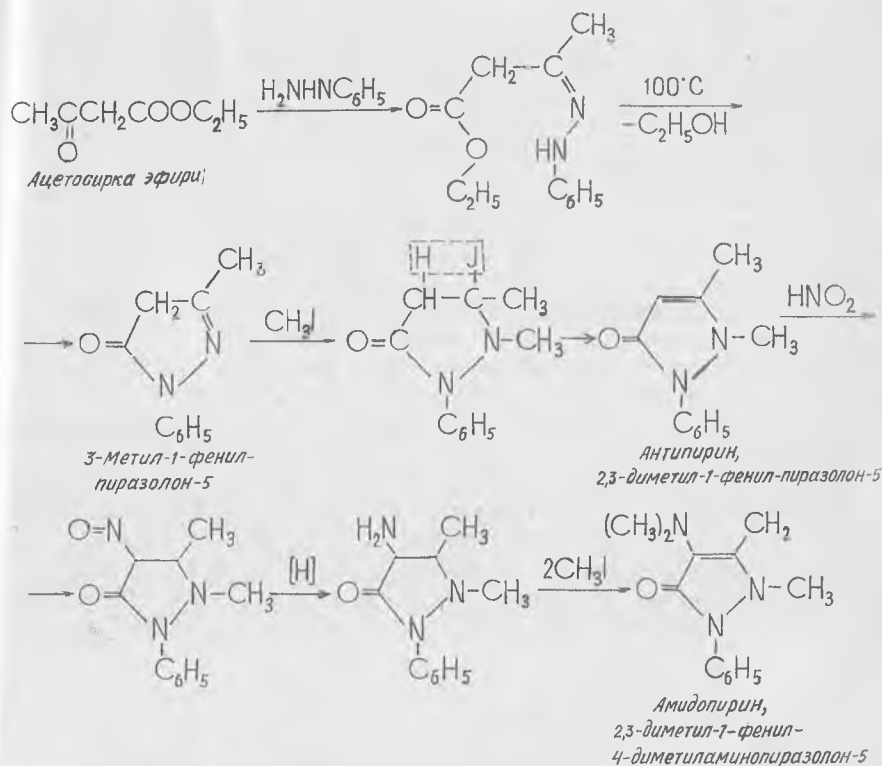
**Пиразол ва унинг ҳосилалари.** Пиразол — имидазолнинг изомеридир. У 69°C да суюкланадиган, сувда, спиртда, эфирда ва бензолда яхши эрийдиган пиридин ҳидли кристалл модда. Кимёвий хоссалари жиҳатдан пиразол имидазолга яқин. Имидазол каби пиразол ҳам амфотер модда, ассоциатлар ҳосил қилади. Пиразол ароматик 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 куйидаги таутомер шаклларда бўлиши мумкин:

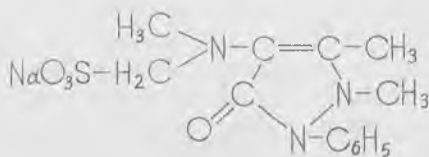


Пиразолон-5 ҳосилаларидан тиббиётда антипирин, амидопирин ва аналгин ишлатилади. Уларни синтезлаш учун дастлабки модда сифатида ацетосирка эфир олинади. Бунда ацетосирка эфирга

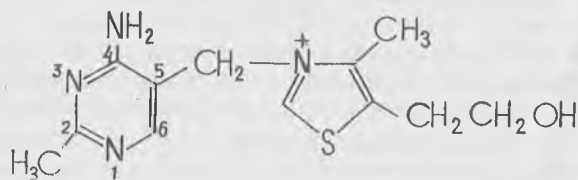
фенилгидразин таъсир эттирилса, ацетосирка эфирнинг фенилгидразони ҳосил бўлади. Ацетосирка эфир фенилгидразони қиздирилганда этил спирт ажралиб чиқади ва халқа ёпилиб 3-метил-1-фенилпиразолон-5 ҳосил бўлади. Олинган маҳсулот метилланганда, 2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5, яъни антипирин ҳосил бўлади. Антипирин ароматик табиатга эга. У нитрозоланганда 4-нитрозоантипирин ҳосил бўлади. 4-нитрозоантипирин қайтарилиб 4-аминоантипирин олинади. Кейин аминантипирин метилланиб 2,3-диметил-1-фенил-4-диметиламинопиразолон-5, яъни амидопиринга ўтказилади:



Антипирин ва амидопирин тиббиётда иситмани пасайтирувчи, оғриқни қолдирувчи ва тинчлантирувчи воситалар сифатида кенг қўлланилади. Анальгин кимёвий жиҳатдан амидопириннинг сульфохосиласи бўлиб, фаоллиги ва тез таъсир кўрсатиши бўйича амидопирин ва антипириндан афзал.



**Тиазол ва оксазол** — иккита ҳар хил гетероатом сақлаган беш аъзоли гетероҳалкаларнинг намояндалари. Уларни NH гуруҳи олтингурутга ёки кислородга алмашинган имидазол ҳосиласи деб қараши мумкин.



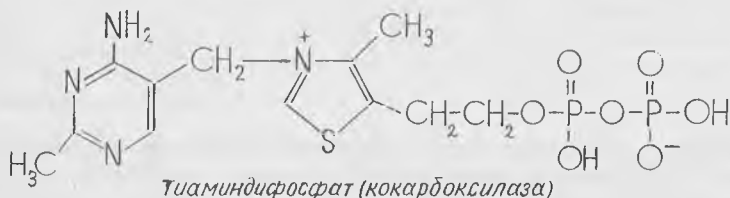
Тиазол ҳалқаси  $V_1$  дармондори (тиамин), кофермент кокарбоксилаза ва доривор модда норсульфазол таркибига киради.

$V_1$  дармондори — энг муҳим дармондорилар бўлиб, молекуласида метилен гуруҳ орқали бириккан пиримидин ва тиазол ҳалқаларини сақлайди:

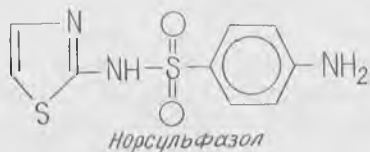
Тиазолдаги азот атоми мусбат зарядланган бўлади (аммонийли азот). Шунинг учун ҳам табиий манбалардан олинган ёки синтезланган  $V_1$  дармондори одатда тўртламчи аммонийли туз (тиаминхлорид ёки тиамин бромид) ҳолида бўлади.

Овқатда  $V_1$  дармондори етишмаслиги Шарқда «бери-бери» деб аталадиган касалликнинг келиб чиқишига олиб келган. Ўтган асрда бу касаллик билан япон баллиқчилари кўп оғриганлар, чунки уларнинг овқатларини рақсон асосан тозаланган гуручдан тайёрланар эди. Кейинчалик  $V_1$  дармондори гуруч допининг қобиғида кўп миқдорда сақланиши аниқланди.

Организмнинг  $V_1$  дармондорига бўлган эҳтиёжи унинг кофермент кокарбоксилазанинг таркибига кириши билан боғлиқлиги энди бизга маълум. Кокарбоксилаза организмда  $\alpha$ -кетопокислоталарнинг декрбоксилланишида ва ацетилкофермент А нинг синтезида иштирок этади. Кокарбоксилаза қимёвий жиҳатдан тиамин билан пирофосфат кислотанинг мураккаб эфиридир, яъни тиаминдифосфатдир:

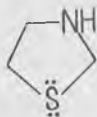


Норсульфазол, бошқа ҳамма сульфаниламид моддалар каби, стрептоциднинг ҳосиласидир:

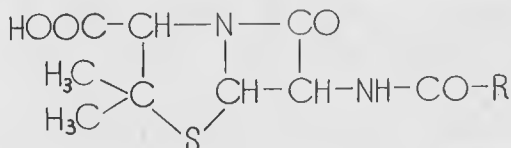


Норсульфазол тиббиётда зотилжам, сўзак, менингит ҳамда стрептококкли сенсис касалликларини даволашда ишлатилади.

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* моғорининг 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 фақат радикал (R) билан фарқланар экан:



Пенициллин К да  $\text{R} = -\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$

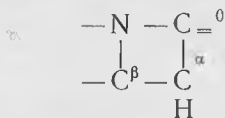
Пенициллин G да  $\text{R} = -\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

Пенициллин F да  $\text{R} = -\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Пенициллин V да  $\text{R} = -\text{CH}_2 - \text{OC}_6\text{H}_5$

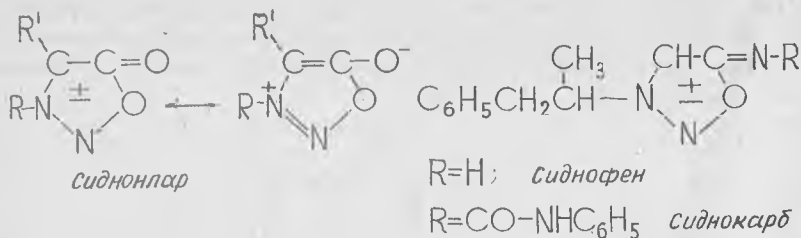
Пенициллин X да  $\text{R} = -\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$

Пенициллинлар молекулаларининг асосида ниҳоятда турғун бўлмаган тўрт аъзоли β-лактам ҳалқаси билан конденсирланган тиазолидин ҳалқаси ётади:



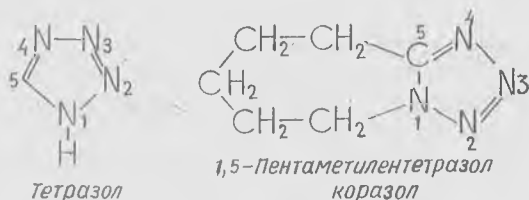
Шунинг учун пенициллин кислоталар таъсирида осон гидролизланади. Феноксиметилпенициллин, яъни радикали  $-\text{CH}_2 - \text{OC}_6\text{H}_5$  бўлган пенициллин ғоят муҳимдир, чунки у кислоталарга анчагина турғун ва шу туфайли оғиз орқали қўлланилиши мумкин.

Учта гетероатомли беш аъзоли гетероҳалқаларнинг алоҳида гуруҳига 1, 2, 3-оксадиазол ҳосилалари — сиднонлар киради. Сиднонлар мезоионли бирикмалар қаторига киради. 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.

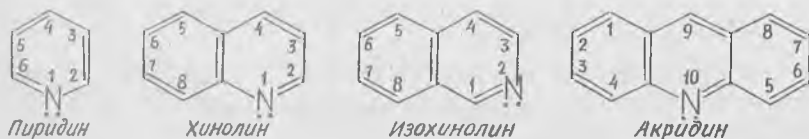
Тўрт гетероатомли беш аъзоли гетероҳалкаларнинг намояндаси тетразолдир. Унинг ҳосиласи — 1,5-пентаметилентетразол, яъни коразол тиббиёт амалиётида марказий нерв системанинг кўзгатувчиси сифатида қўлланилади:



### ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

#### ОЛТИ АЪЗОЛИ АЗОТ АТОМИ САҚЛАГАН ГЕТЕРОҲАЛҚАЛАР

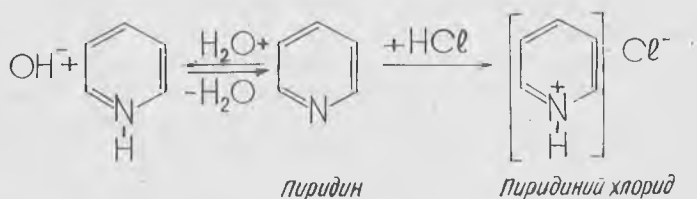
Энг муҳим олти аъзоли битта азот гетероатоми сақлаган бирикмалардан бири пиридиндир. Пиридин билан бир қаторда унинг битта ёки иккита бензол ҳалқаси билан конденсирланган системалари ҳам катта аҳамиятга эга. Бундай конденсирланган системалар хинолин, изохинолин ва акридин деб аталади.



**Пиридин ва унинг ҳосилалари.** Пиридин  $C_5H_5N$  — кучли ёқимсиз ҳидга 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 заҳарли модда, унинг буглари инсоннинг нерв системасини оғир жароҳатлайди.



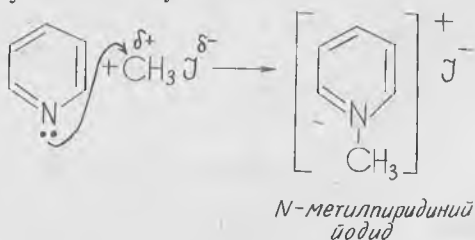
Пиридин ҳам пиррол каби ароматик секстетга эга. Ароматик секстет ҳосил бўлишида углерод атомлари, шунингдек азот атоми ҳам биттадан электрон беради. Пирролдан фарқли ўлароқ, пиридиндаги азот атомининг эркин электронлар жуфти ҳалқа  $\pi$ - электронларининг ароматик сексетини ҳосил қилишда иштирок этмайди. Шунинг учун пиридин асосли хоссага эга. Пиридиннинг сувдаги эритмаси лакмусни кўк рангга бўяйди, чунки пиридин аминлар каби сув билан аммоний гидроксид ( $\text{NH}_4$ )  $\text{OH}^-$  га ўхшаш бирикма ҳосил қилади. Кучли минерал кислоталар билан пиридин яхши кристалланадиган пиридиний тузларини ҳосил қилади:



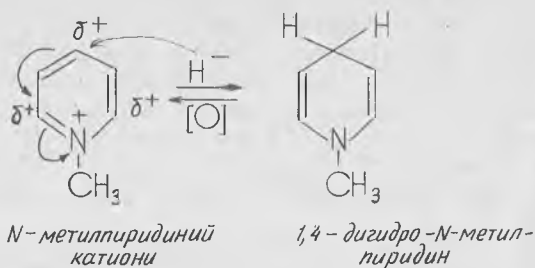
Пиридин Льюис кислоталари билан донор-акцепторли комплекслар ҳосил қилади. Мисол тариқасида пиридиннинг олтингурут триоксиди билан ҳосил қилган N-пиридинсульфотриоксид  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$  ни кўрсатиш мумкин.

Пиридиннинг асослилиги очик заңжирли аминларнинг асослилигидан анчагина кам. Бу азот атоми эркин электронлар жуфтнинг  $\text{sp}^2$  гибридланган орбиталда жойлашганлиги билан боғлиқ. Пиридиндаги азот атоми оддий аминлардаги  $\text{sp}^3$ -гибридланган азот атомига нисбатан электроманфийроқ, бинобарин, у ўз электрон жуфтини мустаҳкамроқ ушлаб туради.

Пиридин алкилгалогенидлар билан реакцияга киришганда унинг азот атоми нуклеофил хоссаларни намоён қилади. Масалан, пиридинга метил йодид таъсир эттирилса, тўртламчи N-метилпиридиний йодид тузи ҳосил бўлади:



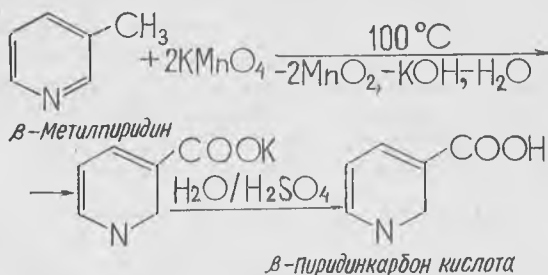
Бундай тузларда мусбат зарядланган азот атоми ҳисобига пиридиннинг гетеро ҳалқаси яна ҳам электронодефицит бўлиб, нуклеофил хужумга яна ҳам мойил бўлиб қолади. Чунончи, кучли нуклеофил гидрид-ионнинг N-метилпиридиний катионга таъсири унинг 1, 4-дигидро-N-метилпиридингача қайтарилишига олиб келади:



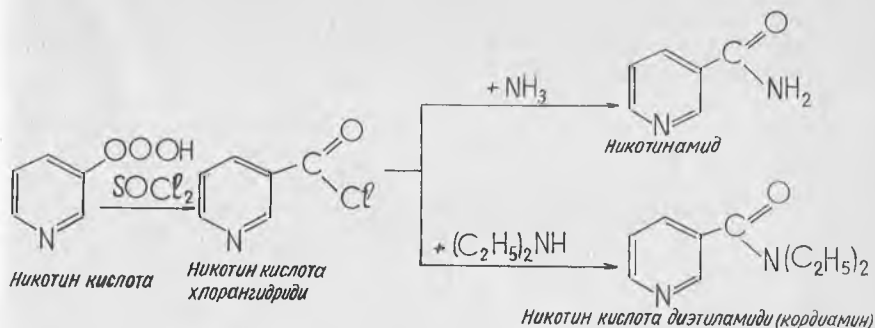
1, 4- Дигидро-  $N$ - метилпиридинда ароматиклик бузилган, шунинг учун унинг молекуласи турғун эмас ва у қайтар реакция — оксидланиш ҳисобига яна ароматик ҳолатга ўтишга ҳаракат қилади. Натижада оксидланиш-қайтарилиш реакциялари содир бўлади. Бу оксидланиш-қайтарилиш реакциялари таркибига алмашинган пиридиний катиони кирган муҳим кофермент НАД<sup>+</sup> 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 қийин киришади, аммо осон гидрогенланади.

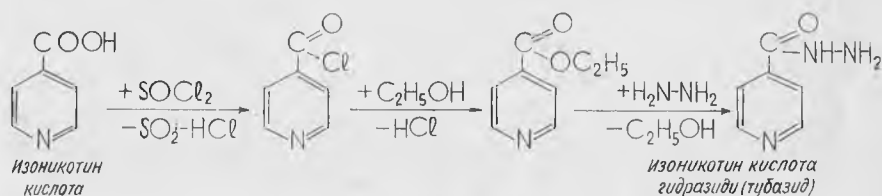
Пиридин ҳалқаси бензол ҳалқаси каби оксидланишга турғун, аммо унинг гомологлари осон оксидланади. Бунда тегишли пиридин карбон кислоталар ҳосил бўлади. Масалан,  $\beta$ - метилпиридин ( $\beta$ - пиколин) оксидланганда  $\beta$ - пиридинкарбон (никотин) кислотага айланади:



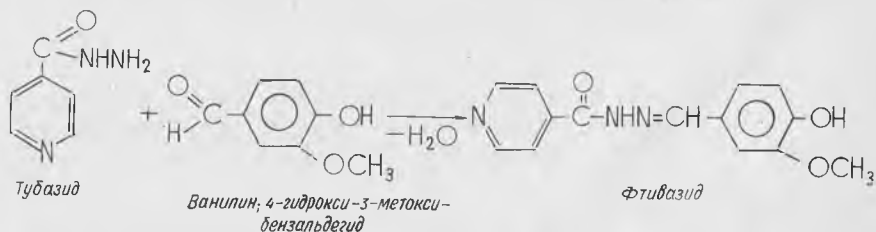
Никотин кислота ва унинг амиди никотинамид тиббиётда пеллагра касаллигини даволанида қўлланиладиган РР дармондорининг иккита шакли сифатида маълум. Никотинамид организмда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини бошқарадиган фермент системалар таркибига киради. Никотин кислотанинг диэтиламиди — кордиамин эса марказий нерв системасининг фаолиятини уйғунлаштиради. Никотинамид ва кордиамин никотин кислотадан қуйидагича синтезланиши мумкин:



Юкорида  $\beta$ -пиколин оксидланганда никотин кислота ҳосил бўлишини кўрган эдик. Худди шунга ўхшаш  $\gamma$ -пиколин, яъни  $\gamma$ -метилпиридин оксидланса  $\gamma$ -пиридинкарбон кислота, яъни изоникотин кислота ҳосил бўлади. Кейинги вақтда изоникотин кислота ҳосилалари — изоникотиноилгидразидлар катта аҳамият кашф этди. Ана шундай ходисаларга 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 ниҳоят, гидразин таъсир эттирилади:



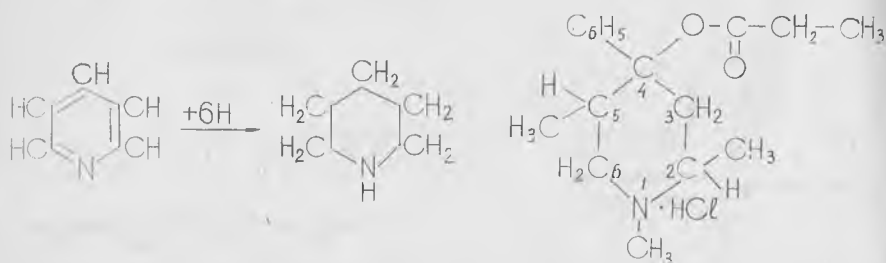
Тубазид анчагина заҳарли. Тубазиднинг заҳарлигини камайтириш учун унга ароматик альдегид ванилин таъсир эттирилади. Бунда ҳосил бўлган гидразон фтивазид деб аталади:



Фтивазиднинг силни даволаш фаоллиги ПАСК ва стрептомициннинг фаоллигидан ҳам юкоридир.

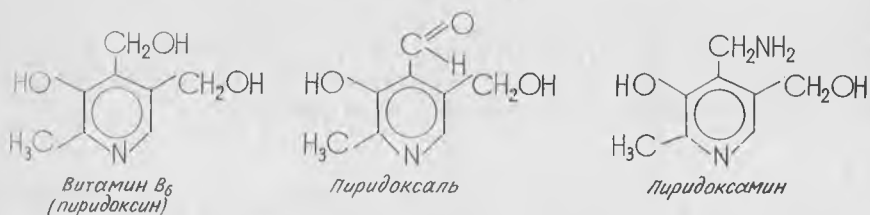
Пиридин каталитик қайтарилганда аста-секин водороднинг бирикиши содир бўлиб, пировардида олтита водород атомларининг

бирикиши натижасида пиперидин ҳосил бўлади. Пиперидин ҳалқаси энг муҳим оғриқ қолдирувчи модда — промедол молекуласининг асосини ташкил қилади:



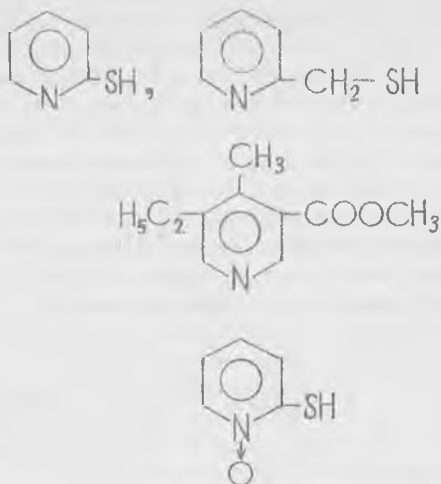
Промедол кимёвий жиҳатдан 1, 2, 5- триметил-4- фенил-4- пропио- нилокси пиперидин гидрохлориддир.

Пиридин ҳалқаси яна кўпчилик алкалоидларнинг ҳамда В<sub>6</sub> дармондорининг асосида ётади. В<sub>6</sub> 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 В<sub>6</sub> дармондорининг роли катта.

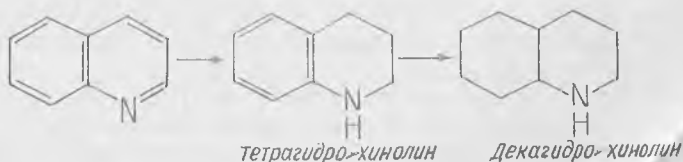
Ниҳоят, пиридиннинг қўйида келтирилган ҳосилалари I — IV ни кўрсатиб ўтамиз. Улардан I ва II эриган кофе ҳидига эга бўлса, III хитой жасмини ҳидига эга. IV модда антибактериал таъсирга эга бўлиб, шампунларга қазғоққа қарши модда сифатида қўшилади:



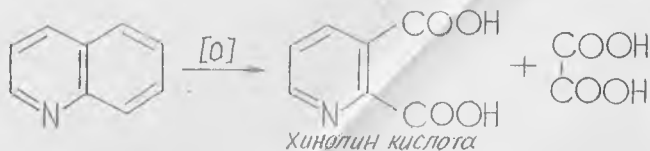
**Хинолин.** Хинолин тошқумир қатронини ёки суяк мойини фракциялаш орқали олинади. Синтетик хинолин эса Скрауп усули билан ҳосил қилинади. Хинолин 238°C да қайнайдиган, ўзига хос ҳидли рангсиз мойсимон суюқлик, сувда кам эрийди.

Кимёвий хоссалари жиҳатидан хинолин пиридинга ўхшаш. 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.

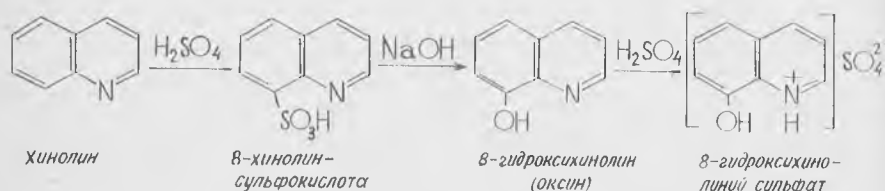


Хинолин гомологлари оксидланганда одатда ён занжирлар оксидланади. Шиддатлироқ оксидланганда эса бензол ҳалқаси ҳам узилади ва икки асосли хинолин кислота ҳосил бўлади:

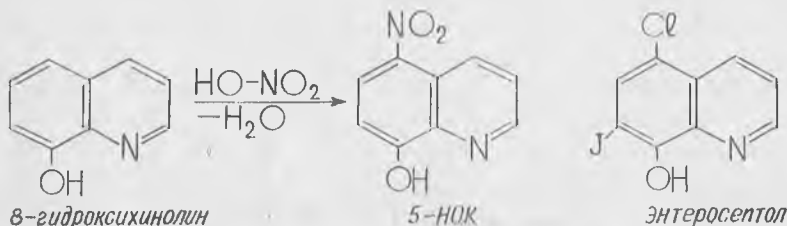


Хинолин молекуласининг бензол ҳалқасида электрон булутнинг зичлиги пиридин ҳалқасидагига нисбатан юқори. Шунга кўра электрофил ўрин олиш реакцияларида электрофил реагентнинг хужуми молекуланинг бензол қисмига, биринчи навбатда 5- ва 8- ҳолатларга йўналади.

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- хинолинсульфокислотага ўтказилади. 8- хинолин сульфокислота ишқор билан қиздирилса, 8- оксихинолин (оксин) ҳосил бўлади. Оксин сульфат тузи ҳолда антисептик восита сифатида қўлланилади:

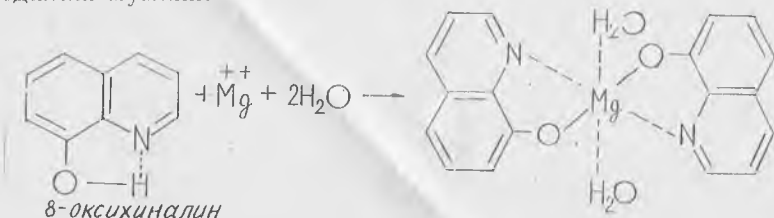


8- Гидроксихинолинни нитролаш билан олинадиган 8- гидрокс-5- нитрохинолин (5- НОК) ҳам кучли бактерицид таъсирга эга.



Баъзи бир ичак касалликларини даволашда 8- гидроксихинолиннинг яна бир ҳосиласи — 8- гидрокс-7- йод-5- хлорхинолин (энтеросептол) ишлатилади.

8- гидроксхинолин қатори моддаларининг биологик таъсири асосида бу моддаларнинг баъзи бир металл ионлари билан ички комплекс тузлар (хелатлар) ҳосил қилиш қобилияти ётади. Ана шу усул билан касал қўзғатувчи ичак бактерияларининг яшаши учун зарур бўлган микроэлементларни «боғлаб олинади». 8- гидроксхинолиннинг магний катиони билан хелат ҳосил қилишни қуйидагича ифодалаш мумкин:



**Изохиолин.** Изохиолин хиолин билан бирга тошқумир қатронида оз микдорда сақланади. У бензальдегид ҳидига ўхшаш ҳидли каттик модда, 24°C да суюқланади. Хоссалари жиҳатдан хиолиндан кам фарқланади. Изохиолин ҳалқаси қатор алкалоидлар, масалан, морфин, папаверин ва бошқалар молекуласида мавжуддир.

Акридинни ўрта ҳалқасидаги СН гуруҳи уч валентли азотга алмашинган антрацен деб қараш мумкин. Уни тошқумир қатронидан ажратиб олинади, ҳам синтетик йўл билан ҳосил қилинади. Акридин-рангсиз кристалл модда, 107°C да суюқланади, кучсиз асосли хоссага эга. Унинг асосли хоссаси пиридин ва хиолинниқидан ҳам кучсиз. Шунга қарамай, у кучли минерал кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Акридин тузлари сариқ рангга бўялган бўлади.

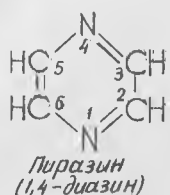
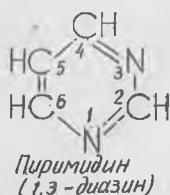
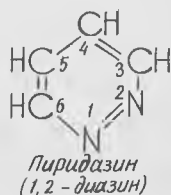
Акридиннинг баъзи бир ҳосилалари кучли бактерицид таъсирга эга. Ана шундай моддаларга мисол қилиб *э т а к р и д и н н и* кўрсатиш мумкин. *Этакридин* (риванол) кимёвий тузилиши жиҳатдан 2-этоксис-6, 9-диаминоакридиндир. У Россияда сут кислота билан ҳосил қилган туз ҳолида ишлаб чиқарилади. *Этакридин* — сариқ 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.

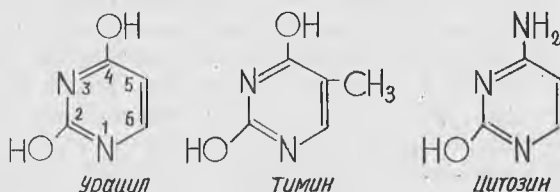
#### ОЛТИ АЪЗОЛИ ИККИТА АЗОТ АТОМИ САҚЛАГАН ГЕТЕРОХАЛҚАЛАР

Олти аъзоли иккита азот атоми сақлаган гетероҳалқалар *диазин*лар деб аталади. *Диазин*ларда гетероатомлар қўшни ҳолатда жойлашиши, ёки битта ёҳуд иккита СН гуруҳи билан ажралиб туриши мумкин. Бундай изомер моддалар *пиридазин*, *пиримидин* ва *пиразин* деб юритилади:

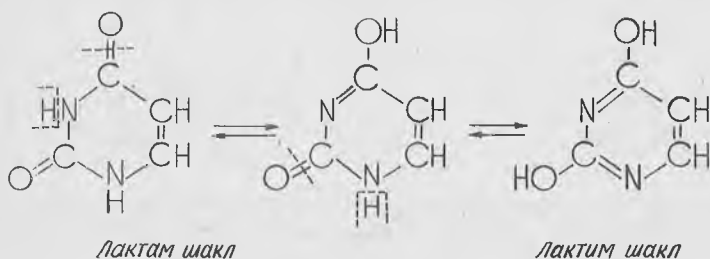


Кўпинча бу моддалар ҳаётий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга бўлган кимёвий бирикмалар таркибига кириди.

**Пиримидин ва унинг ҳосилалари.** Пиримидин — кристалл модда бўлиб, кучсиз асосли хоссага эга. Пиримидин дармондорилар, нуклеин кислоталар, синтетик доривор моддалар таркибига кириди. Пиримидин нуклеин кислоталар таркибига урацил, тимин ва цитозин ҳолида кириди:



Урацил, тимин ва цитозин — юқори ҳароратда суюқланидиган, сувда эрийдиган, кутбсиз органик эритувчиларда эримайдиган каттик моддалардир. Бу бирикмалар учун лактим-лактам таутомерия хосдир. Масалан, урацил таутомер шакллارининг бир-бирига ўтиб туришини куйидагича кўрсатиш мумкин:



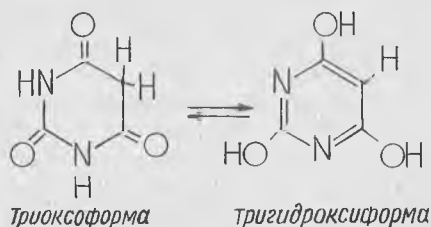
Пиримидиннинг кўп сонли гидрокси-, amino-, ва тиохосилалари медицинада доривор воситалар сифатида қўлланилади. Чунончи, урацил-6- карбон кислотанинг калийли тузи — калий оротат модда алмашинувининг стимулятори сифатида, метилтиоурацил эса қалқонсимон без фаолиятининг бузилиши билан боғлиқ бўлган касалликларни даволашда қўлланилади:



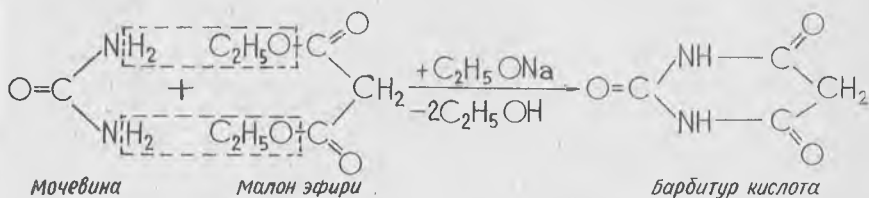


Пиримидиннинг гидроксиллик ҳосилалари кислотали хоссага эга. 2, 4, 6- тригидроксипиримидин, яъни барбитур кислота айниқса кучли кислотали хоссани намоён қилади.

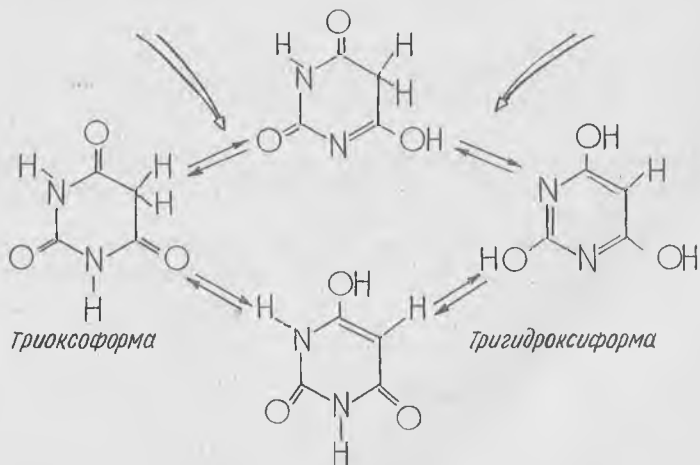
Б а р б и т у р кислота. Барбитур кислота — кристалл модда бўлиб,



совуқ сувда ёмон, иссиқ сувда эса осон эрийди. Барбитур кислотани мочевина ва икки асосли малон кислота қолдиқларидан ташкил топган ҳалқали уреид деб қараш мумкин:

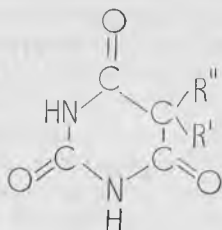


Барбитур кислота учун таутомериянинг икки тури — лактим-лактам ва кето-еноль таутомериялар хосдир:

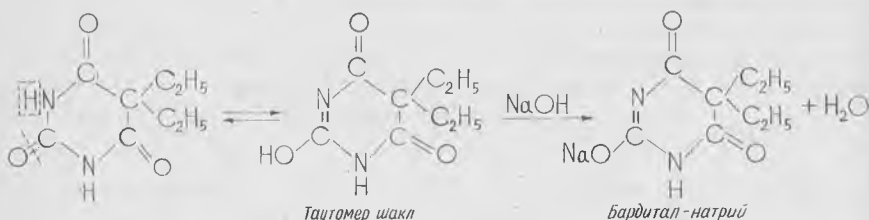


Тиббиётда барбитур кислота молекуласининг бешинчи углеродидаги водородларнинг радикалларга алмашиниши ҳисобига олинган ҳосилалар катта аҳамиятга эга. Бундай ҳосилалар б а р б и т у р а т

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:



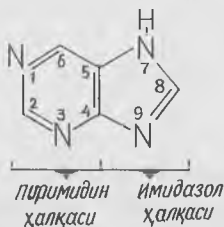
Барбитал сувда ёмон эриса, мединал жуда осон эрийди.

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:



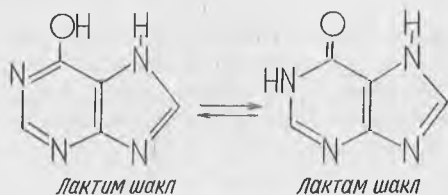
Пурин молекуласи ароматик хоссага эга. Унда қўш боғларнинг саккизта  $\pi$ - электронлари ва иккиламчи азот атомининг умумлашмаган электронлар жуфти ароматик децет ( $4\pi+2, \pi=2$ ) ҳосил қилади.

Пурин табиатда учрамайди, у биринчи мартаба Э. Фишер томонидан синтезланган. Пурин —  $217^\circ\text{C}$  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.

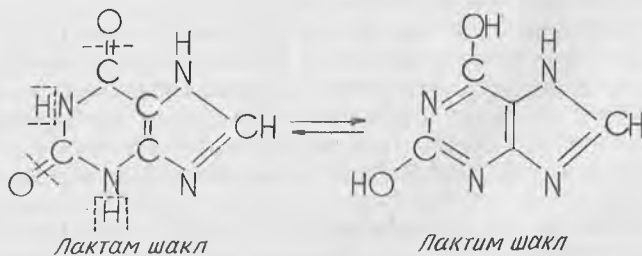
Гидроксипуринлар, жумладан, гипоксантин учун, лактим-лактама таутомерия ҳосидир:



Гипоксантин

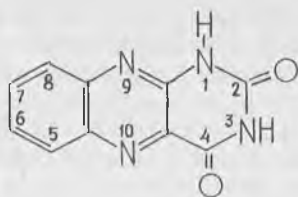
Гипоксантин кучсиз ифодаланган кислотали ва асосли хоссага эга, лекин у амфотер моддadir.

Ксантин ёки 2, 6-дигидроксипурин ўсимликлар (чоy) да ва ҳайвон организмлари (қон, 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:

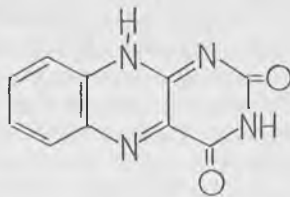


Кучсиз ифодаланган кислотали хосса билан бир қаторда ксантин кучсиз асосли хоссага ҳам эга, у кучли минерал кислоталар билан тузлар ҳосил қилади.





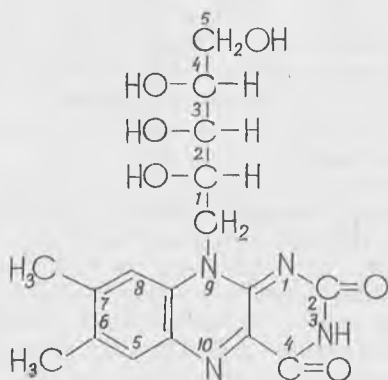
Аллоксазин



Изоаллоксазин

Изоаллоксазин аллоксазиндан битта водород атомининг ва битта куш 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 В<sub>2</sub> 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 қолдиғи интирок этиши аниқлангандан кейин рибофлавин деб аталди.

Рибофлавин — аччиқ таъмли сарғиш-зарғалдоқ кристалл модда, ўзига хос кучсиз ҳидга эга. Сувда ва спиртда кам эрийди. Рибофлавин ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган. У сут зардоби, тухум оксиди, гўшт, балиқ, жигар ва нўхат таркибида бўлади. Озиқ-овқатда рибофлавиннинг йўқлиги ёки етарли микдорда бўлмаслиги ўсиши 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 каттарок 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, коридалис, барбарис ўсимликларида алкалоидларнинг микдори 10—15 % га етади. Лекин бундай ўсимликлар жуда кам. Умуман, таркибида 1—2 % алкалоид бўлган ўсимликлар алкалоидга бой ўсимлик ҳисобланади. Алкалоидлар ўсимликларда олма, лимон, оксалат, каҳрабо, 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 неча 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) суюк ҳолда бўлади. Кўпчилик алкалоидлар оптик фаолиятга эга.

Мамлакатимизда алкалоидлар кимёсини 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 кимёсининг асосчиси А. П. Ореховдир. Республика-мизда Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси ўсимлик моддалари кимёси институтининг алкалоидлар кимёси лабораториясида, биоорганик кимё институтида ҳамда В. И. Ленин номи Тошкент Давлат дорилфунунининг табиий бирикмалар кимёси лабораториясида алкалоидлар соҳасида катта илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Алкалоидларни ўрганиш осон бўлсин учун уларни гуруҳларга бўлинади. Алкалоидларнинг кимёвий тузилиши ҳали 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:

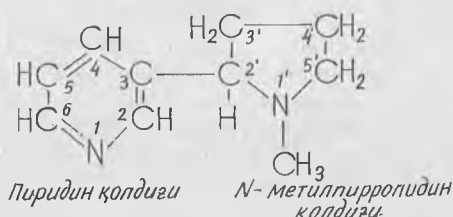
1. Пиридин ва пиперидин гуруҳи алкалоидлари (никотин, коннин, анабазин).

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.

Куйида биз алкалоидларнинг айрим вакиллари устида қисқача тўхталамиз:

**Никотин** ёки 3 — [2<sup>1</sup> — (N — метилпирролидин)] — пиридин тамаки ўсимлигидан олинади. Умуман тамаки ўсимлигида ўндан ортик алкалоид борлиги аниқланган. Никотин мойсимон суюклик бўлиб, ҳавода тезда оксидланиши сабабли кўнғир тусга киради, оптик фаол модда, унинг сувдаги эритмаси кутбланган нур текислигини чапга буради.

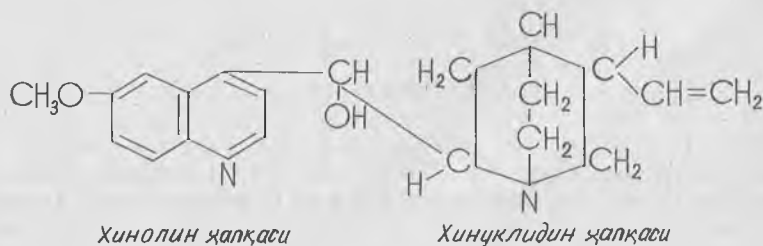
Никотинни 1828 йилда Поссельт ва Рейманлар соф ҳолда ажратиб олганлар. Никотин молекуласи пиридин ҳалқаси ва азотда метилланган пирролидиндан ташкил тонган:



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 ўрганани, бироқ кашандаларда бора-бора никотин билан узоқ давом этадиган заҳарланиш содир бўлади.

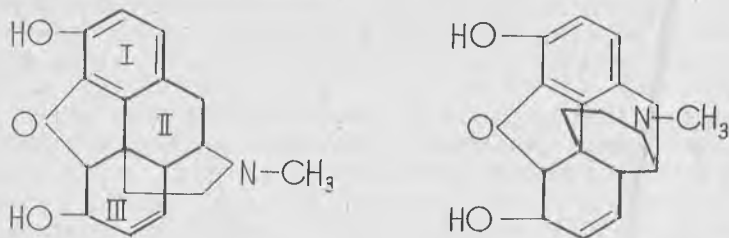
Никотин кишлоқ хўжалигида зараркунандаларга қарши инсектицид сифатида кенг ишлатилади.

**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°C да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. У кутбланган нур текислигини чапга буради. Унинг тузлари аччиқ таъмга 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 қуйида келтирилган иккита бир хил формуласининг чапдагисиди йўғонроқ чизиклар билан қисман гидрогенланган фенантрен ҳалқаси, ўнгдагисиди эса деярли тўлиқ гидрогенланган изохинолин ҳалқаси кўрсатилган:

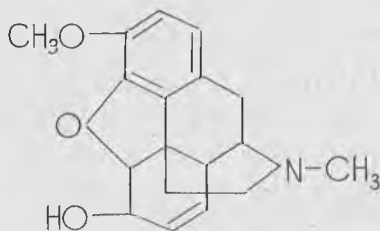


Морфин молекуласида турли хоссага эга бўлган иккита гидроксил гуруҳ мавжуд. Улардан бири бензол ҳалқасида жойлашганлиги учун фенол хоссасига, иккинчи гидроксил фенантреннинг деярли тўлиқ гидрогенланган ҳалқасида жойлашгани учун спирт хоссасига эга.

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 захарланиш 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,

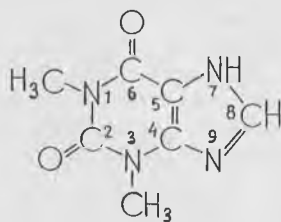


эфирда эса яхши эрийди, оптик фаол, унинг эритмаси қутбланиш текислигини чапга буради.

Кодеин йўтал марказининг сезувчанлигини камайтириш хоссасига эга. У тиббиётда кодеин — асоси ҳолида ёки фосфат кислотали туз ҳолида йўтал дориси сифатида ишлатилади.

Пуриин гуруҳи алкалоидларига азот бўйича метилланган ксантин ҳосилалари — теофиллин, теобромин ва кофеин киради.

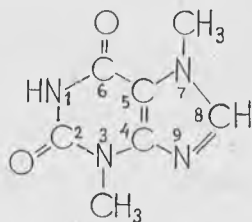
**Теофиллин** ёки 1,3- диметилксантин чой баргларида сақланади:



*Теофиллин*

У совук сувда кийин, иссиқ сувда эса осон эрийдиган кристалл модда. Кучли сийдик ҳайдаш хоссасига эга.

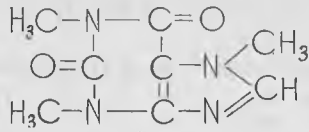
**Теобромин** ёки 3,7- диметилксантин биринчи марта А. А. Воскресенский томонидан топилган. У какао мевасида кўп микдорда бўлади ва саноатда ундан ажратиб олинади. Теобромин бирмунча микдорда чойда ҳам бўлади:



*Теобромин*

Теобромин фақат иссиқ сувда эрийдиган қаттиқ модда. У кучли сийдик ҳайдовчи таъсирга эга, шунингдек марказий нерв системасини қўзғатувчи омил ҳисобланади. Теобромин сувда жуда кам эриши туфайли тиббиётда одатда унинг сувда яхши эрийдиган қўш тузлари ишлатилади. Ана шундай қўш тузлардан диуретин кенг миқёсда қўлланади. Диуретин теобромин билан салицил кислота натрийли тузининг аралашмасидан иборат.

**Кофеин** ёки 1,3,7- триметилксантин кофед ва, айниқса, чойда анчагина микдорда бўлади. Уни саноатда чой ишлаб чиқариш саноатининг чиқиндиларидан олинади. Кофеин олишнинг синтетик усуллари

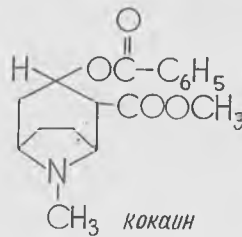
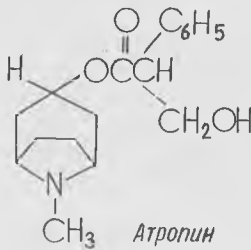


ҳам мавжуд. Кофеин — кристалл модда, у парчаланмай сублиматланади. Кофеин сувда ва хлороформда яхши эрийди.

Кофеин тиббиётда одатда натрий бензоат ва натрий салицилатлар билан ҳосил қилган кўш тузлар (*coffeinum natriobenzoicum* ва *coffeinum natriosalicylicum*) ҳолида ишлатилади. Кофеин марказий нерв системасини кўзғатади ва оз миқдорда кишининг иш қобилиятини оширади. Кофеин саклайдиган чой, кофе ва какаонинг кенг истеъмол қилиниши ана шунга асосланган. Шунингдек, кофеин юрак фаолиятини ва сийдик ажралишини кучайтиради.

Тропан гуруҳи алкалоидларидан энг аҳамиятлилари атропин ва кокаиндир.

**Атропин** доривор белладонна ва бангидевона ўсимликлари таркибида учрайдиган алкалоид. Атропин — кристалл модда, энг кучли заҳарлардан бири. Жуда кичик дозада тиббиётда дори сифатида қўлланилади. У силлиқ мускуллар спазматик равишда қисқариб турадиган ҳар хил касалликларда ёрдам қилади. У ичак, жигар ва буйрак санчикларида ва бронхиал астмада наф беради. Атропин бундай ҳолларда силлиқ мускулларнинг бўшашига сабаб бўлади ва оғрик сезгиларига барҳам беради:



**Кокаин** Жанубий Америкада ўсадиган кокка ўсимлигининг барглари таркибида учрайди. Кокаин 98°C да суюқланадиган кристалл модда. Тиббиётда кокаин алкалоидининг хлорид кислотали тузи кўз, қулоқ, томоқ, бурун бўшлиғидаги шиллиқ қаватлар касалликларида ҳамда операция қилишда оғрик қолдирувчи восита сифатида қўлланилади. Кокаин наркотик таъсирга эга (кокаинизм).

## IV ҚИСМ

### БИОПОЛИМЕРЛАР ВА УЛАР ТУЗИЛИШИНING ТАРҚИБИЙ ҚИСМЛАРИ, ЛИПИДЛАР

#### БИОПОЛИМЕРЛАР

Юқори молекуляр бирикмалар (полимерлар) — органик моддаларнинг энг муҳим гуруҳи бўлиб, уларнинг молекуляр массаси бир пача 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, бўгим, 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 кон қуядиган аппаратлар, турли катетерлар ва тиббий найчалар тайёрланмоқда. Шундай қилиб, сунъий юқори молекуляр бирикмалар кимёсида яшги 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 киради. Биополимерлар хужайраларда борадиган биосинтез жараёнида ҳосил бўлади ва ҳамма тирик организмларнинг муҳим таркибий қисми ҳисобланади.

Биополимерларнинг биологик функцияси тиббий биологик мутахассислигидаги қатор фанлар ва, айниқса, биокимё фани томонидан ўрганилади. Биз эса куйида биополимерларнинг тузилиши ва кимёвий хоссаларини ўрганамиз.

## ПЕПТИДЛАР ВА ОКСИЛЛАР

Ҳамма тирик мавжудотнинг асоси сифагида оксиллар аллақачондан бери тадқиқотчилар эътиборининг марказида бўлиб келди. Оксиллар кимёсининг икки юз йилдан ортиқроқ тарихи тажриба усулларининг тинимсиз такомилланиши билан тула 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. Финер, Т. Курциус, М. Бергман, Ф. Шорм, Ф. Сенжер ва бошқалар катта ҳисса қўшдилар.

Оксиллар хужайра кимёвий фаолиятининг моддий асосини ташкил қилади. Табиатда оксилларнинг функцияси ҳар томонламадир. Улар орасида ферментлар (биокатализаторлар), гормонлар, тузувчи оксиллар (кератин, эластин, коллаген), ташувчи оксиллар (гемоглобин, миоглобин), қисқарувчи (актин, миозин), химоячи (иммуноглобулинлар), заҳарли (илон заҳари, дифтерия токсини) оксиллар ва бошқалар бор.

Оксилларнинг молекуляр массаси кенг доирада ўзгариб туради ва кўп миллион дальтонлар билан ўлчаниши мумкин. Молекуляр массанинг қийматига қараб текнирилаган моддани пептидлар ва оксилларга ажратилади. Пептидларнинг молекуляр массаси оксилларникидан кичик. Биологик нуқтаи назардан қараганда пептидлар оксиллардан ўз фаолиятининг чекланганлиги билан фарқ қилади. Пептидлар учун ҳаммадан кўра бошқарувчанлик функцияси 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 ўрталаридан бошлаб, яъни биринчи пептидли гормон — окситоциннинг тузилиши аниқланиб, сўнгра синтезлангандан кейин, пептидлар кимёси мустақил аҳамият касф этди.

Яқинда аниқланган бош миyaning пептидлари — нейропептидлар катта қизиқиш уйғотди. Бу пептидларнинг ўқиш ва эслаб қолиш жараёнларига таъсир қилини, уйқуну бошқариши, оғриқни қолдириш таъсирига эга эканлиги аниқланди.

Ҳозирги вақтда оксилларнинг тузилиши билан уларнинг функцияси орасидаги боғлиқлиқни ўрганиш соҳасида, оксилларнинг организм фаолиятидаги муҳим жараёнларда иштирок этиш механизмини аниқлашда, кўп касалликларнинг пайдо бўлиши ва ривожланишининг молекуляр асосларини тушунишда катта муваффақиятларга эришилди. Давримизнинг муҳим масалаларидан бири оксилли кимёвий синтезлаш бўлиб қолди.

Табий пептидлар ва оксилларнинг аналогларни синтетик йўл билан олиш жуда кўп масалаларни аниқлашга, жумладан, бу бирикмаларнинг хужайра даражасида таъсир қилиш механизмини

ўрганишга, пептидлар ва оксиллар фаоллиги билан уларнинг фазовий тузилиши орасидаги боғлиқликни аниқлашга, янги доривор вазиталар яратишга имкон беради. Оксилни кимёвий йўл билан олиш, шунингдек, сифатли озиқ-овқат маҳсулотларини синтезлаш билан ҳам боғлиқ. Бутун жаҳон соғлиқни сақлаш ташкилотининг маълумотларига кўра, планетамиз аҳолиси ярмидан кўпроғининг овқатланишини, шу овқатларда оксил етишмаслиги туфайли, қониқарли деб эътироф қилинмайди. Дунё миқёсида озуқа оксилнинг камчилиги йилига 15 млн. тоннага тенг. Қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришининг ривожланиш суръатлари инсониятнинг оксилга бўлган эҳтиёжини тўлиқ қондира олмайди. Бу муаммони ҳал қилиш йўлларида бири — сунъий озуқа оксилни яратишдир. Бизнинг мамлакатимизда бу соҳада кенг тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу тадқиқотлар натижасида нефть углеводородлари ва саноат чиқиндилари асосида озуқа ачиткиларини 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 ҳосилаларни бўлиб, умумий  $R-CH-COOH$  формулага эга. α-Аминокислоталарда битта амин



ва битта карбоксил (бир асосли миноаминокислота), битта амин ва иккита карбоксил (кислота ҳоссаи икки асосли моноаминокислота), битта карбоксил ва иккита амин гуруҳлар (ишқорий ҳоссаи 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 парчаланганидек, оксиллар гидролизланганда α-аминокислоталарга парчалади. Ҳамма оксиллар таркибида доимо бўладиган энг муҳим α-аминокислоталар сони йигирмага тенг. Бу аминокислоталардан баъзилари инсон организмда 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 эса ал м а ш и н м а й д и г а н аминокислоталар дейилади. Алмашинмайдиган аминокислоталар инсон организм учун жуда ҳам муҳим аҳамиятга эга. Уларга валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин ва триптофан киради. 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.

Юқоридаги  $\alpha$ -аминокислоталардан ҳар бир инсон бир кеча-кундузда 21—31 граммгача истеъмол қилиши керак.

**Номлар мажмуи, таснифи ва изомерияси.** Кўнчилиқ  $\alpha$ -аминокислоталар эмпирик ном билан аталади. Чунинчи, 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).

$\alpha$ -Аминокислоталарни рационал номлар мажмуи бўйича атанда  $\alpha$ -аминокислоталар қайси кислоталарнинг ҳосиласи бўлса, шу кислоталар номи олдига амин о олд кўшимчаси қўшиб аталади, радикалидаги углерод атомлари эса карбоксилдан кейин  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ва ҳоказолар билан белгиланади. Масалан,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  аминокислота,  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$   $\alpha$ -аминопропион кислота деб



юритилади.

$\alpha$ -Аминокислоталарни х а л қ а р о ў р и н б о с а р л и номлар мажмуи бўйича атанда тегишли кислота номига а м и н о олд кўшимчаси қўшилиб, аминогурух  $\text{NH}_2$  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,  $\alpha$ -аминокислоталарнинг биринчи иккита намоюндаси турли номлар мажмуида қуйидагича номланади:



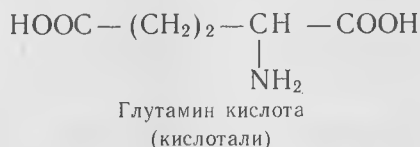
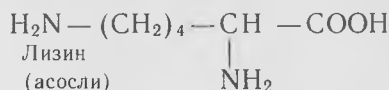
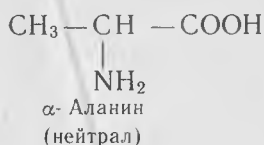
Гликокол ТН  
Аминосирка кислота РН  
Аминоэтан кислота ХУН

$\alpha$ -Аланин ТН  
 $\alpha$ -Аминопропион кислота РН  
2-Аминопропан уксилота ХУН

$\alpha$ -Аминокислоталар, уларни гуруҳларга бўлишда асос килиб, олинган белгиларга қараб, турлича тасниф қилинади.

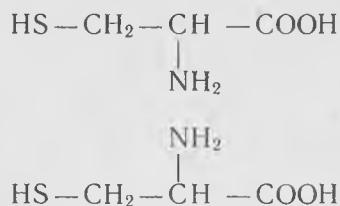
**Радикал R нинг кимёвий табиатига қараб  $\alpha$ -аминокислоталар** очик занжирли, ароматик ва гетероҳалкали аминокислоталарга бўлинади. Очик занжирли радикалда карбоксил —  $\text{COOH}$  гуруҳ, амин —  $\text{NH}_2$  гуруҳ, гидроксил —  $\text{OH}$  гуруҳ ва олтингурут бўлиши мумкин. Шунга кўра, очик занжирли  $\alpha$ -аминокислоталар бир асосли моноаминокислоталарга (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин) икки асосли моноаминокислоталарга (аспарагин ва глутамин кислоталар), бир асосли диаминокислоталарга (лизин, аргинин), гидроксаминокислоталарга (серин, треонин) ва олтингурут сакловчи аминокислоталарга (цистеин, цистин, метионин) бўлинади.

Молекуладаги карбоксил ва аминогурӯҳларнинг умумий сонига кўра  $\alpha$ -аминокислоталар нейтрал (бир асосли моноаминокислоталар), асосли (бир асосли диаминокислоталар) ва кислотали (икки асосли моноаминокислоталар) бўлади. Масалан:



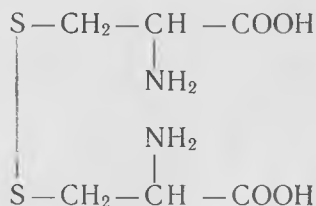
Юқоридаги  $\alpha$ -аминокислоталар ичида олтингугурт сакловчи аминокислоталарнинг функцияси кўпроқ ўрганилган. Масалан, метионин ҳамма оксилларда, айниқса, ферментлар ва гормонларда сакланади ҳамда метабولىк жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Метионин организмда содир бўладиган метилланиш реакцияларида (норадреналин  $\rightarrow$  адреналин, коламин  $\rightarrow$  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

$\alpha$ -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.

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг радикаллари қутбланган ёки қутбланмаган бўлиши мумкин. Оксилларда  $\alpha$ -аминокислоталарнинг қутбланмаган радикаллари одатда макромолекуланинг ичида жойлашади ва гидрофобли таъсирланишни келтириб чиқаради.

Энг муҳим  $\alpha$ -аминокислоталар

Аминокислотанинг тузилиши	Номи	Қисқартirilган номи	Изоэлектрик нукта, рН
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	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
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Цистин	Цис — Цис	5,00
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин	Мет	5,74

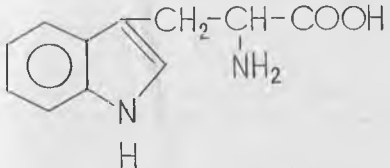
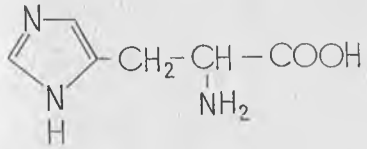
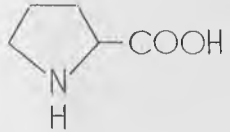
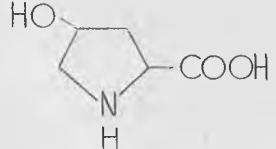


Аминокислотанинг тузилиши	Номи	Қискартирилган номи	Изоэлектрик пукта. рI
---------------------------	------	---------------------	-----------------------

**Ароматик  $\alpha$ -аминокислоталар**

	Фенилаланин	Фен	5,66
	Тирозин	Тир	5,48

**Гетероҳалқали  $\alpha$ -аминокислоталар**

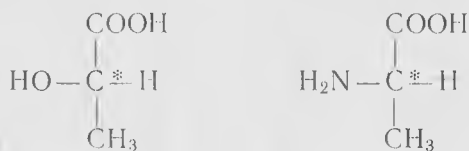
	Триптофан	Три	5,89
	— Гистидин	Гис	7,59
	Пролин	Про	6,30
	Гидрокси-пролин	Про-ОН	5,80

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг қутбланган радикалларида ионланмайдиган ёки ионланмайдиган функционал гуруҳлар мавжуд бўлади. Масалан, тирозин ва серин молекулаларининг қутбланган радикалида функционал —ОН гуруҳ мавжуд бўлиб, у тирозин учун ионланадиган гуруҳ ҳисобланса, серин учун ионламайдиган гуруҳ ҳисобланади. Тирозин молекуласидаги ОН гуруҳининг ионланишига сабаб унинг фенол гидроксигида эканлиги ўз-ўзидан тушунарлидир. Радикалида ионланадиган функционал гуруҳ сақлаган  $\alpha$ -аминокислоталарга аспарагин ва глутамин кислоталар, тирозин, цистеин, лизин, аргинин ва гистидин киради. Оксилларда бу  $\alpha$ -аминокислоталарнинг ионланадиган функционал гуруҳлари одатда макромолекуланинг юзасида жойлашади ва электростатик (ионли) таъсирлашни юзага келтиради.

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг қутбланган ионланмайдиган радикалларида ёки спирт гидроксиги, ёхуд амид гуруҳ сақланади. Бундай радикаллар тутган  $\alpha$ -аминокислоталарга мисол қилиб серин, треонин ва гидроспролинни кўрсатиш мумкин.

Табиий манбалардан олинадиган қарийб ҳамма  $\alpha$ -аминокислоталар оптик фаолликка эга, чунки улар молекуласидаги  $\alpha$ -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.

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг нисбий конфигурацияси, худди гидросиклилоталардаги каби, конфигурацион эталон — глицерин альдегиди бўйича аниқланади. Табиий  $\alpha$ -аминокислоталар L-сут кислотага каби конфигурацияга эга, яъни L-катор моддаларга киради:



L — сут кислота

L — аланин

**Олиниш усуллари.** L-катор  $\alpha$ -аминокислоталар олишнинг усуллари кўп ва яхши ўрганилган. Бу усуллардан асосийлари қуйидагилардир.

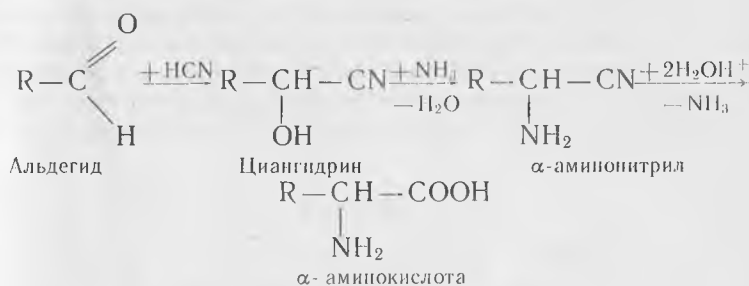
1. **Оксилли моддаларни гидролизлаш.** Маълумки, оксиллар гидролизланганда L —  $\alpha$ -аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. ҳозирги вақтда бу араланимадан алоҳида соф L —  $\alpha$ -аминокислоталарни ажратиш олишга имкон берадиган қатор усуллар ишлаб чиқилган. Талайгина аминокислоталар кўп миқдорда ана шу усулда олинади, чунки бу усул аминокислоталарни синтез йўли билан олишга қараганда, иқтисод жиҳатдан фойдалидир.

2. **Синтетик йўл билан  $\alpha$ -аминокислоталарни олиш ва уларни энантиомерларга ажратиш.** Бу усулда аввал рацемик  $\alpha$ -аминокислоталар синтезланиб, сўнгра улар алоҳида-алоҳида энантиомерларга

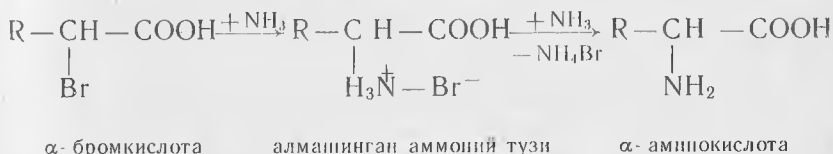
ажратилади. Ҳозирги вақтда рацематни энантиомерларга ажратиш учун кимёвий ёки ферментатив усуллардан фойдаланилмоқда.

Лаборатория шароитида  $\alpha$ -аминокислоталар куйидаги 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, оралиқ маҳсулоти сифатида циангидрин ҳосил бўлади. Кейин циангидрин  $\alpha$ -аминонитрилга, сўнгра эса гидролизланиб  $\alpha$ -аминокислотага айланади:



б)  **$\alpha$ -Галогенкарбон кислоталарни аммонолизлаш.**  $\alpha$ -Галогенкарбон кислоталарга кўп миқдорда аммиак таъсир эттирилса  $\alpha$ -аминокислоталар ҳосил бўлади:



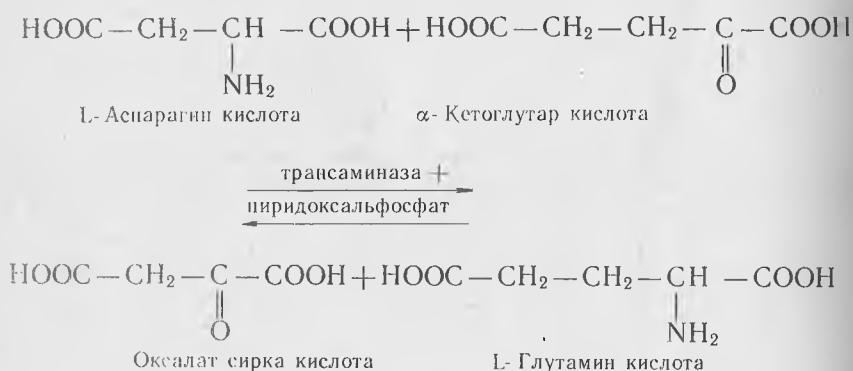
3. Инсон ва ҳайвон организмида  $\alpha$ -аминокислоталар  $\alpha$ -кетокислоталарни қайтариш ёки аминалмашмаштириш (трансминлаш) усули билан олинади.

а) Организмда кетоникислоталар аммиак иштирокида қайтарувчи агент НАД·Н билан қайтарилиши натижасида  $\alpha$ -аминокислоталарга айланади. Масалан, хужайрада карбон сувлар метаболизмининг маҳсулоти  $\alpha$ -кетоглутар кислота НАД·Н билан қайтарилиб L-глутамин кислотага айланади:



Бу реакцияда фақат битта фазовий изомер, яъни L- қатор  $\alpha$ - аминокислотанинг ҳосил бўлиши ушбу реакциянинг катализатори бўлган ферментнинг фазовий махсус тузилиши билан тушунтирилади.

б) Аминалмаштириш (трансаминлаш) реакцияси  $\alpha$ - аминокислоталар биосинтезининг асосий усули ҳисобланади. Бу реакция трансаминлаш 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 алмашилишидир. Организмда L- аспарагин кислота ва  $\alpha$ - кетоглутар кислотадан L- глутамин кислотанинг олиниши аминалмаштириш реакциясининг мисол бўла олади:

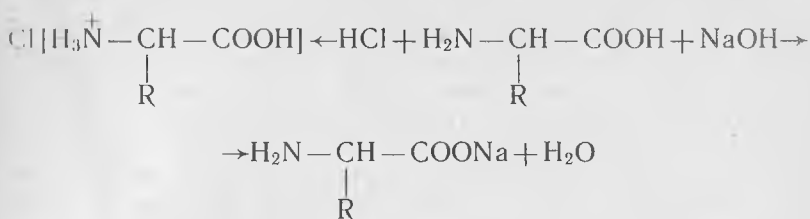


Аминалмаштириш процесси оксиллар (аминокислоталар) ва карбон сувлар (кетокислоталар) метаболизм орасидаги боғловчи звенодир. Бу жараён ёрдамида баъзи бир аминокислоталарнинг ортқича миқдори бошқа моддаларга айлантирилади ва шу йўл билан ҳужайралардаги  $\alpha$ - аминокислоталарнинг миқдори бошқариб турилади.

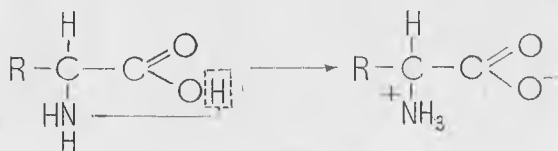
**Физикавий хоссалари.**  $\alpha$ - Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Кўпчилик табиий аминокислоталар оптик фаол моддалардир. D- қатори  $\alpha$ - аминокислоталар аччиқ ёки таъмсиз, L- қатори  $\alpha$ - аминокислоталар эса одатда ширин таъмга эга.

**Кимёвий хоссалари.**  $\alpha$ - Аминокислоталар бифункционал бирикмалар бўлиб, молекуласида ҳам амин-, ҳам карбоксил гуруҳлар сақлайди. Шунга кўра улар карбоксил гуруҳ ва аминогуруҳга ҳос реакцияларга киришади, кислота-асосли хоссани намоян қилади.

1. **Кислота-асосли хоссалари.** Молекуласида кислота ( $\text{COOH}$ ) ва асос ( $\text{NH}_2$ ) хоссали функционал гуруҳлар мавжуд бўлгани учун  $\alpha$ - аминокислоталар амфотер бирикмалар ҳисобланади. Улар ишқорлар билан ҳам, кислоталар билан ҳам тузлар ҳосил қилади:



$\alpha$ -Аминокислоталардаги функционал гуруҳлар бир молекуланинг ўзида ўзаро таъсирлашади ва ички тузлар ҳосил қилади. Аминокислоталарнинг ички тузлари ҳосил бўлишида карбоксил гуруҳдан алкариб чиққан водород иони аминогуруҳга бирикади, бунда аминогуруҳ алмашинган аммоний ионига айланади:



Ички туз молекуласининг икки жойида қарама-қарши зарядлар бўлиб, молекула  $\text{NH}_3^+$  кўринишидаги мусбат ионга, ва  $\text{COO}^-$  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.

$\alpha$ -Аминокислоталар қаттиқ ҳолатда биполяр ион ҳолида бўлади.  $\alpha$ -Аминокислоталарнинг баъзи бир ўзига хос хоссалари: юқори ҳароратда суюкланиши, учувчан эмаслиги, сувда эриши ва қутбсиз органик эритувчиларда эримаслиги уларнинг биполяр ион тузилишига эга эканлиги билан тушунтирилади.

Сувли эритмаларда  $\alpha$ -аминокислоталар биполяр ион, катион ва анион шаклларнинг мувозанатдаги аралашмаси ҳолида бўлади. Мувозанатнинг ҳолати муҳит рН га боғлиқ.



Бренстед назарияси нуктаи-назаридан қараганда тўлик протонланган  $\alpha$ -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 пошда эса фақатгина битта кислотали  $NH_3^+$ — гуруҳ бор. Биполяр иондан протоннинг ажралиши  $\alpha$ -аминокислота анион шаклининг, яъни карбоксилат-ионнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бренстед назарияси бўйича карбоксилат-ион асос ҳисобланади.  $\alpha$ -Аминокислоталар карбоксил гуруҳининг кислотали хоссасини ифодалайдиган  $pK_{a1}$  нинг қийматлари одатда 1 дан 3 гача оралиқда, аммоний гуруҳининг кислоталилигини ифодалайдиган  $pK_{a2}$  нинг қийматлари 9 дан 10 гача бўлган оралиқда ётади.

Мувозанатнинг ҳолати, яъни сувли эритмада рН нинг маълум қийматларида  $\alpha$ -аминокислота турли шаклларининг нисбати, радикалнинг тузилишига, биричи 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  $\alpha$ -аминокислоталар учун умумийдир.

$\alpha$ -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:

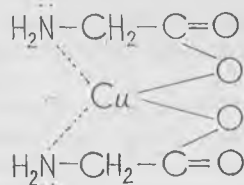
$$pI = \frac{1}{2}pK_{a1} + pK_{a2}$$

Изоэлектрик нуктада  $\alpha$ -аминокислота молекуласининг зарядлар йиғиндиси 0 га тенг. Биполяр ионларнинг электр майдонида силжиши кузатилмайди. Мухит рН нинг қийматлари рI қийматидан кичик бўлганда,  $\alpha$ -аминокислотанинг катион шакли катодга ҳаракат қилса, рН нинг қийматлари рI қийматидан юқори бўлганда  $\alpha$ -аминокислотанинг карбоксилат-иони анодга силжийди.  $\alpha$ -Аминокислоталарни ажратишнинг электрофорез усули ана шунга асосланган.

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг кислота-асосли хоссаси уларни ажратиш ва аниқлаш учун ионалмашинувчи хроматографияни қўллашга имкон беради.

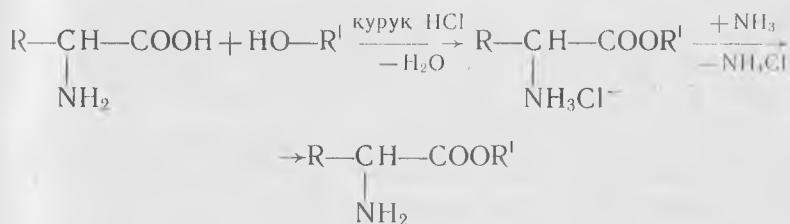
## 2. Карбоксил гуруҳининг реакциялари.

а). Тузларнинг ҳосил бўлиши.  $\alpha$ -Аминокислоталар асослар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилишни юқорида кўриб ўтган эдик.  $\alpha$ -Аминокислоталар, шунингдек, оғир металллар катионлари билан ҳам реакцияга киришади. Ҳамма  $\alpha$ -аминокислоталар янги тайёрланган мис (II)-гидроксиди билан яхши кристалланадиган кўк рангдаги ички комплекс тузлар ҳосил қилади.  $\alpha$ -Аминокислоталар мисли тузларининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бундай тузда мис иони қўшимча валентликлар ёрдамида аминогрухлар билан боғланган. Молекула ичида унинг айрим атомларини боғловчи қўшимча валентликлар ҳисобига бўладиган комплекс ҳалқали бирикмалар ички комплекс бирикмалар ёки хелатлар дейилади.

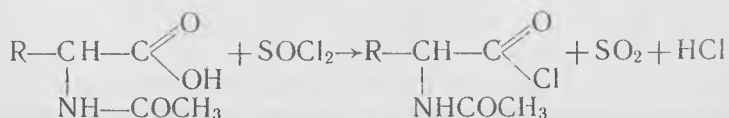
б) Мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши.  $\alpha$ -Аминокислоталар, бошқа органик кислоталар сингари, спиртлар таъсирида мураккаб эфирларга айланади. Бу реакция курук HCl катализаторлигида олиб борилгани сабабли ҳосил бўлган мураккаб эфир хлоргидрат тузи ҳолида бўлади. Соф мураккаб эфир олиш учун реакция аралашма аммиак билан қайта ишланади:



Аминокислотанинг  
мураккаб эфири

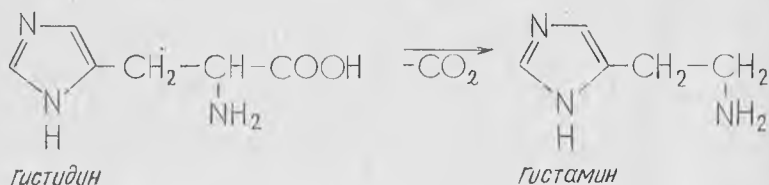
$\alpha$ -Аминокислоталарнинг мураккаб эфирлари эркин аминокислоталардан фарқли равишда биполяр ион тузилишига эга эмас, шунинг учун улар органик эритувчиларда яхши эрийди ва учувчан. Бинобарин  $\alpha$ -аминокислоталарнинг мураккаб эфирлари парчаланмай ҳайдалади ва шу туфайли  $\alpha$ -аминокислоталарнинг мураккаб аралашмасини ажратиш учун аввал аралашма этерификация қилиниб, сўнгра ҳайдалади.

в) Галогенангидридларнинг ҳосил бўлиши. Аминогруҳи муҳофазат қилинган  $\alpha$ -аминокислоталарга тионилхлорид ёки фосфорхлороксид таъсир эттирилса, хлорангидридлар ҳосил бўлади:



Галогенгидридларни олиш  $\alpha$ -аминокислота карбоксил гуруҳини фаоллаштириш усулларида бири бўлиб, полипептидлар синтезида қўлланади.

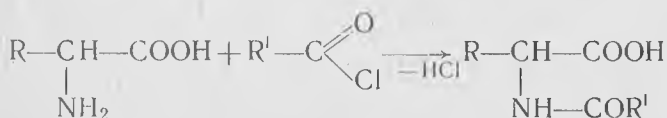
г)  $\alpha$ -Аминокислоталарнинг декарбоксилланиши.  $\alpha$ -Аминокислоталар молекуласидаги битта углерод атомида иккита ҳар хир хусусиятли гуруҳлар ( $\text{NH}_2$  ва  $\text{COOH}$ ) мавжуд бўлгани учун улар осон декарбоксилланади.  $\alpha$ -Аминокислоталар лаборатория шароитида  $\text{CO}_2$  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,  $\beta$ -аланин каби биоаминлар ва биорегуляторлар тегишли  $\alpha$ -аминокислоталарнинг декарбоксилланиши натижасида ҳосил бўлади.

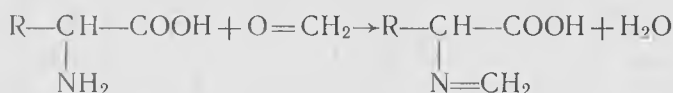
3. Аминогуруҳнинг реакциялари.

а). N-ацилҳосилларнинг олиниши.  $\alpha$ -Аминокислоталар кислота галогенангидридлари ёки ангидридлари билан ацилланганда  $\alpha$ -аминокислоталарнинг N-ацилҳосиллари олинади.



Олинган N-ацилҳосилалар осон гидролизланади ва дастлабки  $\alpha$ -аминокислота эркин ҳолда ажралиб чиқади. Шунинг учун ҳам  $\alpha$ -аминокислоталарни ациллаш реакциясидан улардаги аминогруҳни муҳофаза қилиш учун фойдаланилади.

б)  $\alpha$ -Аминокислоталарга формальдегиднинг таъсири.  $\alpha$ -Аминокислоталарга формальдегид таъсир эттирилганда N-метиленҳосилалар олинади:

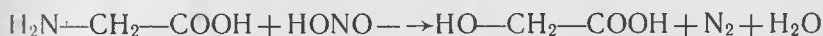


Бу реакцияда қўшилган формальдегид аминогруҳни боғлаши туйфайли карбоксил гуруҳ эркин ҳолда ажралади ва уни ишкор билан



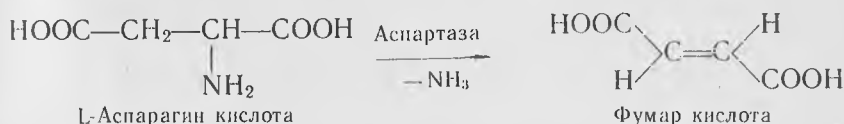
титрлаш мумкин. Шунинг учун формальдегид иштирокида аминокислоталарни титрлаш аминокислоталарнинг микдорини аниқлашда қўлланади (Зёренсен усули).

в)  $\alpha$ -Аминокислоталарга нитрит кислотанинг таъсири.  $\alpha$ -Аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилганда  $\alpha$ -гидроксикислоталар ҳосил бўлади:

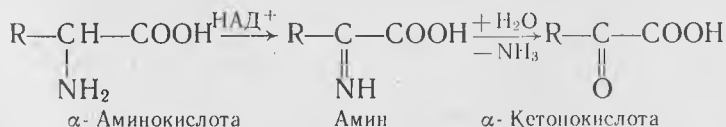


Бу реакцияда ажралиб чиққан азотнинг ҳажмига қараб  $\alpha$ -аминокислоталарнинг микдори ҳақида фикр юритиш мумкин (Ван-Слайк усули).

г). Аминсизланиш реакцияси.  $\alpha$ -Аминокислоталарнинг биологик муҳим реакцияларидан бири аминсизланиш реакциясидир. Бу реакция ёрдамида организмдаги  $\alpha$ -аминокислоталарнинг ортиқча микдори органик кислоталарга айланади. Аминсизланиш реакцияси қислород иштирокисиз (а) ёки оксидловчилар таъсирида (б) бориши мумкин. Қислород иштирокисиз аминсизланиш ферментлар таъсирида боради, бунда аммиак ажралиб чиқиб,  $\alpha$ ,  $\beta$ -тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:

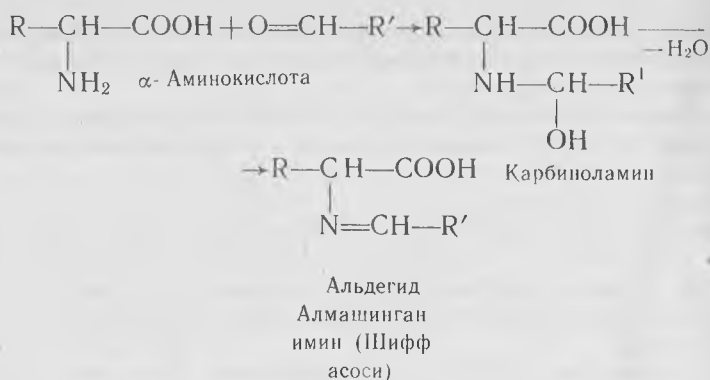


б) Оксидланиб аминсизланиш оксид аза ферментлари иштирокида боради. Бу ферментларнинг коферменти НАД<sup>+</sup> ҳисобланади. Реакция жараёнида аммиак ажралиб чиқиб, пировардида тегишли  $\alpha$ -кетоникислота ҳосил бўлади:

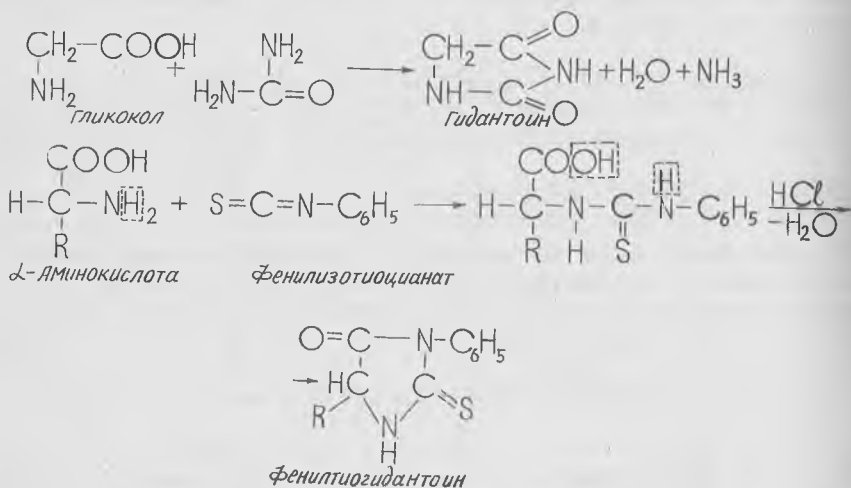


д) Алмашинган иминлар (Шифф асоси) нинг ҳосил бўлиши.

$\alpha$ -Аминокислоталар альдегидлар билан ўзаро таъсирлашганда аввал карбиноламинлар, сўнгра эса алмашинга иминлар ҳосил бўлади:



ж) Гидантоин ва фенилтиогидантоинларнинг ҳосил бўлиши (Эдман реакцияси).  $\alpha$ -Аминокислоталар мочевина билан реакцияга киришиб гидантоин, фенилизотиоцианат билан эса фенилтиогидантоинларни ҳосил қилади:



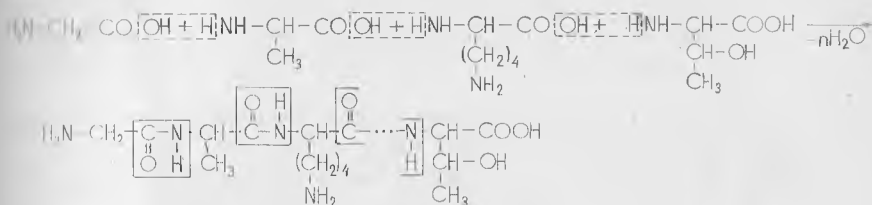
Бу реакция пептидларнинг бирламчи тузилишини аниқлашда катта аҳамиятга эга.

### ПЕПТИД ВА ОКСИЛЛАРНИНГ БИРЛАМЧИ ТУЗИЛИШИ

Пептид ва оксиллар  $\alpha$ -аминокислоталардан тузилган юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар) дир. Молекуласида 100 тагача аминокислоталар қолдиклари сақлаган юқори молекуляр бирикмаларни пептидлар, 100 дан ортиқ аминокислоталар қолдикларини сақланганларни эса оксиллар деб аташ шартли равишда қабул қилинган. Пептидлар ўз навбатида олигопептидларга (ўнтага-

α-аминокислота қолдикларини сақлайди) ва полипептидларга боғлангача аминокислота қолдикларини сақлайди) бўлинади.

Пептид ёки оксилнинг макромолекуласини мономер звенолар тартибда пептид боғининг ҳосил бўлиши билан борадиган α-аминокислоталарнинг поликонденсатланиш маҳсулоти деб қараш мумкин. Масалан:



Ҳозирги вақтда оксил молекулалари бир ёки бир неча полипептид занжирлардан иборат бўлиши аниқланган. Ҳар бир полипептид занжир очик, тармоқланган ва ҳалқали бўлиши мумкин. Фик полипептид занжирнинг бир учиди эркин ҳолдаги карбоксил-гурух тутган аминокислота (бу C—учли аминокислота) турса, иккинчи учиди эркин ҳолдаги аминогурух тутган (N—учли аминокислота) аминокислота бўлади. Агар бир полипептид занжирдаги диаминокислотанинг иккита аминогурухига иккита полипептид занжир бирикса, тармоқланган полипептид занжир вужудга келади. Ҳалқали полипептид занжирларда бундай аминокислоталар мавжуд бўлмайди.

Пептидлар ўзаро, фақат аминокислоталар қолдикларининг сони ва табиати билангина эмас, балки аминокислоталарнинг полипептид занжирда жойланиш тартиби билан ҳам фарқланади. Оксил молекулаларининг жуда катта молекуляр оғирликка эга эканлиги ва тоғ хилма-хиллиги шу билан тушунтирилади. Ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, ўнта ҳил аминокислотадан  $10^{10} - 10^9 = 9 \cdot 10^9$  ҳил декапептидлар тузиш мумкин.

**Пептидларни ажратиб олиш ва тузилишини аниқлаш.** Пептидларнинг эрувчанлигидаги фарқ кам бўлгани учун аралашмалардан алоҳида пептидларни ажратиб олиш учун махсус усуллардан фойдаланилади. Фракцион диализ, тақсимловчи хроматография, адсорбцион хроматография, электрофорез ва бошқалар ана шундай усулларга киради. Ажратиб олинган пептидни ифодалаш, унинг тузилишини аниқлаш учун аминокислоталар таркиби микдорий таҳлил қилинади ва пептид занжирнинг учларидаги гуруҳлар аниқланади.

Пептидларнинг тузилишини ўрганиш икки хил йўналишда олиб борилади: а) пептидларнинг тўлиқ ва қисман гидролизланишини синчиклаб ўрганиш; б) гидролизнинг энг сўнгги маҳсулоти бўлган аминокислоталардан мураккаброк моддалар синтез қилини. Сўнгги синтез қилиб олинган моддалар пептидларнинг ёки оксилларнинг гидролизланиши жараёнида ҳосил бўлган оралик маҳсулотлар билан таққосланади.

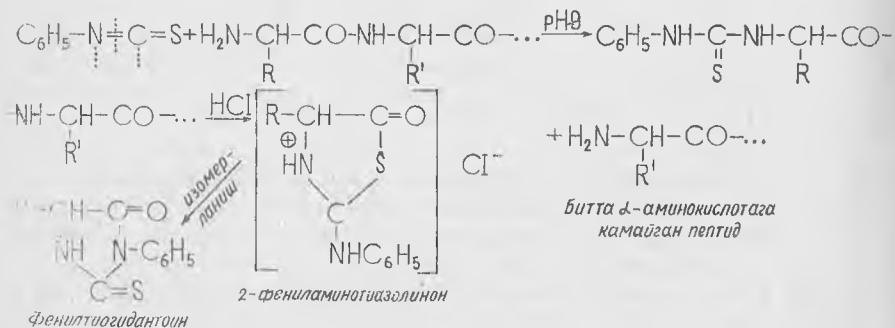
Пептид таркибидаги аминокислоталарни аниқлаш учун ушн, одатда, суюлтирилган хлорид ёки сульфат кислоталар билан гидролизланади. Бунда ҳамма аминокислоталар туз ҳолида ҳосил бўлади. Триптофан бундан мустасно бўлиб, у гидролиз жараёнида парчаланиб кетади. Шунинг учун ҳам триптофани аниқлаш учун бошқа усуллар талаб қилинади. Ишқорлар ҳам пептидларни гидролизлайди, аммо ишқорлар таъсирида кўпчилик аминокислоталар рацематланади. Пептидларни гидролизлашни яна ферментлар (пепсин, трипсин, эрепсин, пептидазалар) таъсирида ҳам олиб бориш мумкин.

Пептидларнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган  $\alpha$ -аминокислоталар ҳар хил усуллар билан ажратиб олинади. Бу усулларга Э. Фишер таклиф этган  $\alpha$ -аминокислоталар мураккаб эфирларини вакуумда фракциялаб ҳайдаш, газли хроматография, коғозли хроматография ва бошқа усуллар киради.

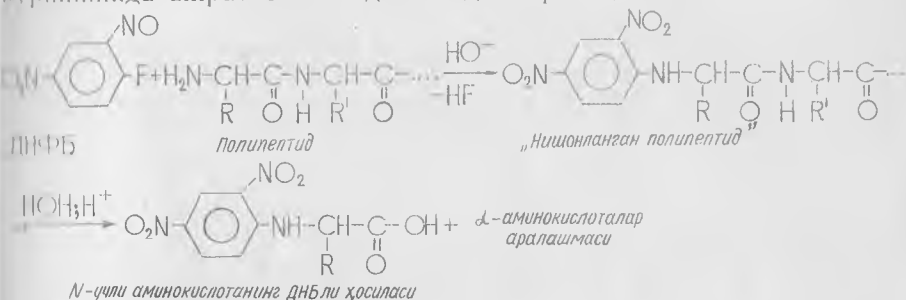
$\alpha$  Аминокислоталарни ажратиб олиш ва аниқлашнинг энг қулай усулларидан бири уларни ионалмашинувчи смолаларда ҳарорат ва рН ливг ҳар хил қийматларида бўлишдир.

**Пептид занжирнинг учларидаги гуруҳларни аниқлаш.** Пептидларнинг тузилишини аниқлашда унинг учларидаги гуруҳларни аниқлаш 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-фениламинотиазолинон ҳосиласи кўринишида ажралиб чиқади. Олинган 2-фениламинотиазолинон ҳосиласи осонлик билан фенилтиогидантоинга изомерлангач ажратиб олинади ва тузилиши маълум бўлган  $\alpha$ -аминокислоталар билан таққосланади.

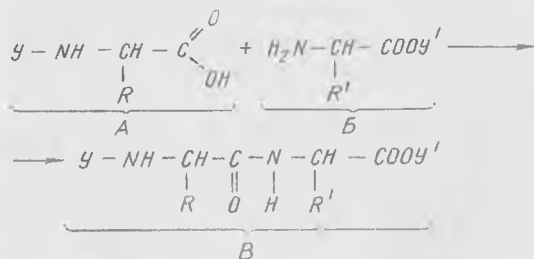
Пептид ёки оксил молекуласининг қолдиги яна юқоридагидек ўзгаришларга учратилиб, натижада кейинги аминокислота фенилтиогидантоин ҳолида ажратиб олинади. Шу усул билан бирин-кетин ўнтагача аминокислоталарни олиш ва шу билан уларнинг кетма-кетлигини, яъни пептидларнинг бирламчи тузилишини аниқлаш мумкин:



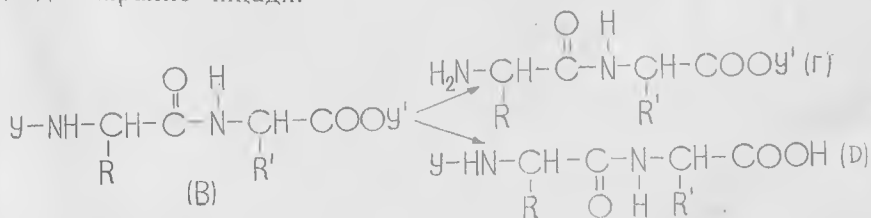
Полипептид молекуласидаги аминокислоталар кетма-кетлигини синклацининг дастлабки усули Ф. Сенжер (1945) томонидан таклиф қилинган бўлиб, бу усулда полипептидга кучсиз ишқорий муҳитда 2,4-динитрофторбензол-ДНФБ таъсир эттирилади. Бунда полипептиднинг N-учидаги α-аминокислота ДНФБ билан реакцияга киришади. Сўнгра олинган «нишонланган полипептид» гулиқ гидролизланади, гидролизатдан N-учли аминокислота ДНБ ли ҳосила бурнишида ажратиб олинади ва идентификация қилинади:



**Пептидларнинг синтези.** α-Аминокислоталарни маълум тартибда боғлаш учун карбоксил ва аминогрухлар орасидаги номақбул конденсатланишни олдини олувчи «химоя қилувчи гуруҳ» лар керак. Бундай химоя қилувчи гуруҳлар кейинчалик пептид боғларга кетмаган ҳолда ажралиб чиқиши зарур. Бу шартга жавоб берадиган пептид синтези қуйидагича олиб борилади:

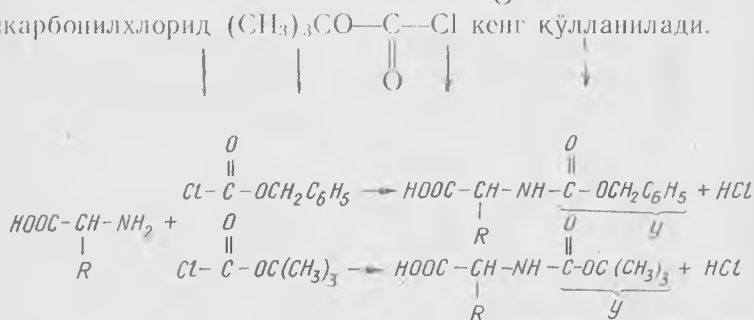


Аминогурухи (Y) гуруҳ билан химоя қилинган аминокислота (A) карбоксил гурухи ( $\text{Y}'$ ) билан химоя қилинган аминокислота (B) билан конденсатланади. Бунда гулиқ химоя қилинган дипептид (B) ҳосил бўлади. Сўнгра дипептид (B) дан ё Y, ёки  $\text{Y}'$  таълаб чиқариб юборилади. Бунда ёки карбоксил, ёхуд аминогрух эркин ҳолда ажралиб чиқади:



Ҳосил бўлган алмашишган (Г) ёки (Д) пептидлар функционал гуруҳларидан бири химоя қилинган кейинги молекула  $\alpha$ -аминокислота билан конденсатланади ва ҳоказо.

Аминогуруҳни химоя қиладиган реагентларни топиш соҳасидаги тадқиқотлар карбоат кислота хлорангидриднинг ҳосилалари энг қулай реагентлар эканлигини кўрсатди. Ҳозирги вақтда бу ҳосилалардан карбобензоксилхлорид  $C_6H_5CH_2O-C(=O)-Cl$  ва *учламчи* - бутоксенкарбонилхлорид  $(CH_3)_3CO-C(=O)-Cl$  кеиғ қўлланилади.



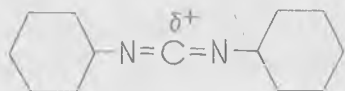
Химоя қилиш учун киритилган карбобензоксилгуруҳни чиқариб юбориш учун химояланган молекула палладий катализаторлигида водород билан қайтарилса, *учламчи*-бутоксенкарбонилгуруҳни чиқариб юбориш учун эса молекулага водород бромид ва сирка кислоталар аралашмаси таъсир эттирилади. Бу шароитда пептид боғ ўзгаришсиз сақланиб қолади.

$\alpha$ -Аминокислоталарнинг карбоксил гуруҳини химоя қилиш учун этерификация фойдаланилади. Кейинчалик карбоксилни химоя қилиш учун киритилган гуруҳни чиқариб юбориш учун химояланган молекула ишқорий муҳитда гидролизланади. Бу шароитда мураккаб эфир гидролизланган ҳолда, пептид боғи ўзгаришсиз қолади, чунки ишқорий муҳитда пептид боғи қийинчилик билан парчаланadi.

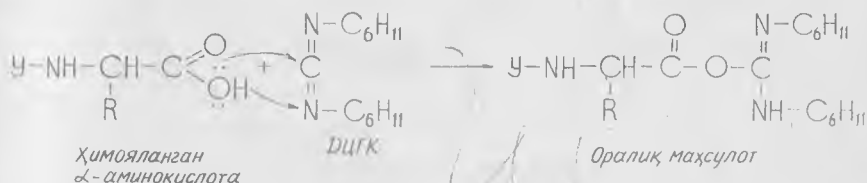
Бир  $\alpha$ -аминокислотанинг карбоксил гуруҳи билан бошқа  $\alpha$ -аминокислотанинг аминугуруҳи орасида пептид боғнинг ҳосил бўлиши нуклеофил ўрин олиш механизми буйича боради. Гидроксил гуруҳнинг карбонил гуруҳ билан  $\rho$ ,  $\pi$ -таъсирланиши туфайли карбоксил гуруҳнинг электрофиллиги юқори эмас. Шунинг учун ҳам бундай реакцияларда катализатор қўллани ёки карбоксил гуруҳни ангидридга ёхуд хлорангидридга ўтказиш билан активлаш лозим.

Пептидларнинг қаттиқ фазали синтезида қаттиқ модда (полимер) юзаси билан кимёвий боғланган ва ўркин  $NH_2$  гуруҳ тугган  $\alpha$ -аминокислота аминугуруҳи химоя қилинган ва карбоксил гуруҳи

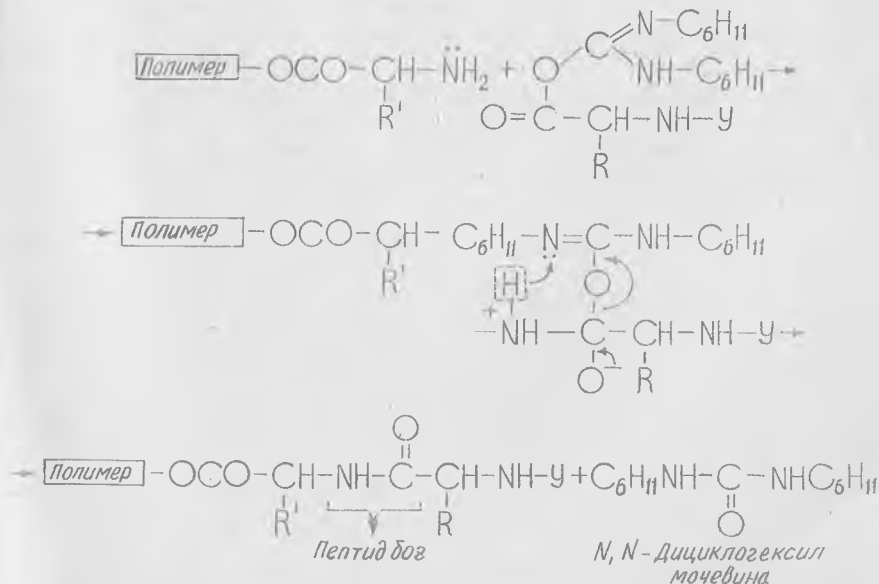
фаолланган бошқа  $\alpha$ -аминокислота молекуласи билан узаро таъсирланади. Карбоксил гуруҳни фаоллаш учун аминугуруҳи химоя қилинган аминокислотага дициклогексилкарбодиимид (ДЦГК) таъсир эттирилади. ДЦГК кўш боғли бирикмадир:



Кўш боғлар кучли реакцияга киришувчанлик хоссасига эга. Кислоталар билан узаро таъсирлашганда ДЦГК кимёвий тузилиши ва реакция қобилияти ангидридларга ўхшаш оралиқ бирикма ҳосил қилади:



Реакция қобилияти кучли бўлган оралиқ маҳсулот полимерда маҳкам ўрнашган  $\alpha$ -аминокислотанинг аминугуруҳи билан реакцияга киришади:



Шундай қилиб, пептидларнинг қаттиқ фазада синтезида  $\alpha$ -амино кислотанинг карбоксил гуруҳи дициклогексилкарбодимид билан фаоллаштирилади. Бунда ҳосил бўлган кучли реакцион қобилиятли ангидридсимон оралиқ маҳсулот қаттиқ фазада маҳкам ўрнашган аминокислота билан реакцияга киришиб алмашишган 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), онкозон ости бези гормони инсулин (51 та аминокислотадан тузилган) ва антибиотик С грамицидин (10 та аминокислотадан тузилган) кирди.

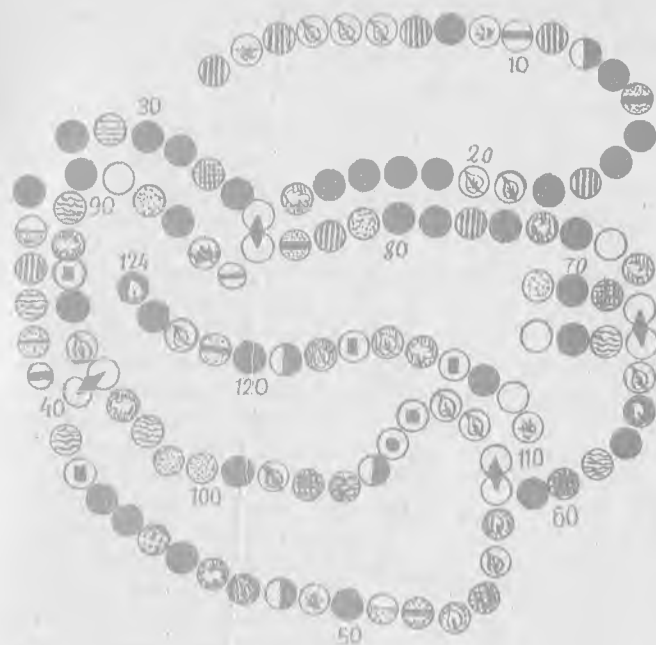
### ОКСИЛЛАРНИНГ ИККИЛАМЧИ, УЧЛАМЧИ ВА ТҮРТЛАМЧИ ТУЗИЛИШИ

Ҳозирги вақтда оксил молекулаларининг бир ёки бир қанча пептид занжирлардан ташқил тошганлиги 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  $\text{—S—S—}$  орқали боғланган бўлади. Оксил молекуласининг полипептид занжирида  $\alpha$ -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 тушунириб бера олмайди. Полипептид занжирнинг фазода жойланиши алоҳида аҳамият касб этади. Валент бурчакларга ва аминокислота қолдиқларининг ўзаро жойланишига мос равишда полипептид занжир одатда спиралсимон буралган бўлади. Бу **оксил молекуласи тузилишининг иккинчи тартиби** ёки оксилларнинг иккиламчи тузилиши дейилади. Спиралнинг мустаҳкамлиги унинг кўпинча урамларидаги CO ва NH гуруҳлар орасида водород боғланишининг  $\text{>C=O} \cdots \text{NH}$  ҳосил бўлиши билан аниқланади

(39-расм). Полипептид занжирда спираль ҳолатда уралган аминокислота радикаллари спиралнинг ташқи томонига йўналган бўлади. Бу эса учламчи тузилишининг ҳосил бўлиши учун аҳамиятли. Ҳамма вақт ҳам барча полипептид занжирлар спиралсимонлашмаган. Турли оксиллар ҳар хил даражада спиралланганлиги билан ифодаланади. Баъзи бир текширилган оксилларда спиралланиш даражаси II дан 100% гачадир.

Баъзи бир оксиллар, масалан, соч кератини, чўзилганда  $\alpha$ -спираллар шакли чизиксимон шаклга яқинлашади, кўпинча молекулалар орасида молекулалараро водород боғланишлар  $\text{>C=O} \cdots \text{NH}$   $\text{>C}$



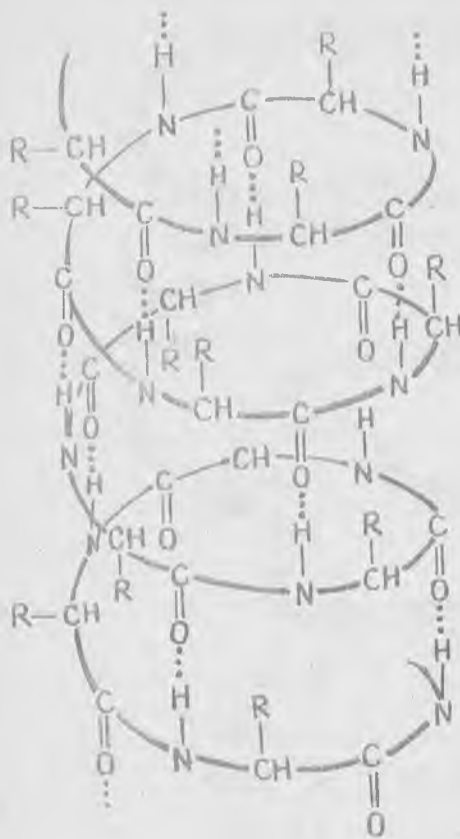
- |                    |                     |                             |
|--------------------|---------------------|-----------------------------|
| Лизин              | Гистидин            | Лейцин                      |
| Глутамин кислотаси | Метионин            | Пролин                      |
| Треонин            | Аспарагин кислотаси | Валин                       |
| Аланин             | Серин               | Глицин                      |
| Фенилаланин        | Аспарагин           | Изолейцин                   |
| Аргинин            | Тирозин             | Дисульфид (-S-S-) кўприклар |
| Глутамин           | Цистеин             |                             |

38-расм. Оксил молекуласининг бирламчи тузилиши

вужудга келади. Оксилларнинг бундай иккиламчи тузилиши  $\beta$ -структура деб аталади.

Баъзи бир мураккаб оксиллар молекуласида уларнинг учламчи ва, ҳатто тўртламчи тузилиши ҳам мавжуд бўлади. Учламчи тузилиш полипептид занжирини бириккан функционал гуруҳларнинг ўзаро таъсири натижасида шаклланиб туради. Масалан, карбоксил — COOH гуруҳлар билан амино NH<sub>2</sub> гуруҳлар туз кўпригини, олтингугурт атомлари дисульфид S—S кўприкларини ҳосил қилади. Гидроксил — OH ва карбоксил — COOH гуруҳлар мураккаб эфир кўприкларини ҳосил қилади. Демак, юқоридаги кимёвий боғлар иштирокида спираль ҳолатдаги полипептид занжирлар фазода маълум шаклни эгаллаб, оксилнинг учламчи тузилишини ҳосил қилади (40-расм, а).





39-расм. Оксил молекуласининг икки-ламчи тузилиши.



40-расм. Оксил молекуласининг а — учламчи, б — тўртламчи тузилиши

Учлами тузилишининг фазол жойлашуви ўзига хос биолог фаолликни ифодалайди.

Бир нечта учламчи тузилишга эга бўлган полипептидлардан ташкил топган бирикмаларга турламчи 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 узаро таъсирланишлар ҳисоби га сақланиб туради. Оксиллар органик бирикмалар ривожланишининг юкори шаклидир.

#### ОКСИЛЛАРНИНГ ТАСНИФИ

Оксиллар оддий оксиллар ва мураккаб оксилларга бўлинади. Оддий оксиллар протеинлар деб, мураккаб оксиллар эи протеидлар деб аталади. Протеинлар фақат аминокисоталар қолдиқларидан иборат ва гидролизланганда фақат аминокислоталар ҳосил булади. Мураккаб оксиллар молекуласид эса оддий оксиллардан ташқари оксил бўлмаган қисм протетик гуруҳ бўлади. Му

раққаб оксиллар таркибига протетик гуруҳ сифатида углеводлар, нуклеин кислоталар, фосфат кислота, бўёқ моддалар, ёғлар ва шу кабилар киради.

### ПРОТЕИНЛАР

Хар хил эритувчиларда эрувчанлигига қараб 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 оқиди (тухум альбумини), қон зардобиди (зардоб альбумини), сутда (сут альбумини) бўлади. Альбуминларнинг молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмайди.

Глобулинлар сувда эримайдиган оддий оксиллардир, улар тузларнинг ўртача концентрацияли эритмаларида, масалан 8–10 % ли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  эритмаларида эрийди. Глобулинларни чўктириш учун улар эритмасини ё сув билан суюлтириш ёки эритманинг концентрациясини туз қўшини билан ошириш лозим. Глобулинлар молекуласи альбуминлар молекуласига қараганда бирмунча йирик. Глобулинлар сутда (сут глобулини), қон зардобиди (зардоб глобулини) бўлади. Зардоб глобулинининг баъзи бир фракциялари юқумли касалликларга нисбатан организмда иммунитет ҳосил қилиши аниқланган.

Глобулинлар яна тухумда, мускулларда ва ўсимликлар уруғида (қаноп, нўхот) учрайди.

Одатда, протеинлар жумласига **п р о т е и н о и д л а р** деб аталувчи оксиллар ҳам киритилади. Протеиноидлар сувда, тузлар, ишқорлар, кислоталар эритмаларида эримаслиги, гидролизга чидамлилиги билан фарқ қилади. Бу оксиллар жумласига ҳайвонлар организмидида муҳим роль ўйнайдиган бир қанча оксиллар киради. Терп, соч, гириок, шох таркибига кирувчи кератин, шак таркибига кирувчи фиброин шулар жумласига киради.

### ПРОТЕИДЛАР

Протеидлар таркибидидаги оксилсиз моддалар — протетик гуруҳларнинг хилига қараб бир неча гуруҳчаларга бўлинади. Улардан энг муҳим аҳамиятга эга бўлганлари билан танишиб чиқамиз.

Хромопротеидлар — бу гуруҳ оксиллари оксил қисмдан ва бирор бўёқ моддидан иборат. Хромопротеидлар гуруҳининг вакили гемоглобиндир. Гемоглобин организмда кислород таниувчи сифатида муҳим роль ўйнайди. У глобин оксиди ва бўёқ модда — гемдан иборат. Гем мураккаб тузиллишга эга бўлиб, унинг таркибидида азот ҳамда темир атомлари бор.

Нуклеопротеидлар — ҳужайра ядроларининг таркибига кириб, гидролизланганда оддий оксилга ва нуклеин кислоталарга парчланади. Нуклеин кислоталар уз навбатида гидролизланиб

карбонсув, фосфат кислота ва пурин ҳамда пиримидин асосларига парчаланadi. Нуклеопротеидлар ишқорларда эрийди, кислоталарда эса эримайди.

Фосфопротеидлар — гидролизланганда оддий оксил билан фосфат кислотага ажралади. Нуклеопротеидлардан фарк қилиб, гидролизланганда пурин асосларини ҳосил қилмайди, кучсиз кислота хосасига эга. Бу оксилларнинг вакили сут кезенидир.

Гликопротеидлар - гидролизланганда оддий оксилга ва углеводга парчаланadi, сувда эримайди, суюлтирилган ишқор эритмаларида эрийди. Бу оксилларнинг вакили сулакда буладиган муцидир.

Липопротеидлар - оксил моддадан ҳамда ег ёки ёгсимон моддадан ташкил тошган

Кейинги йилларда оксилларнинг юқорида келтирилган таснифи билан бир қаторда бошқача таснифдан ҳам фойдалана бошланди. Бу таснифга кура, оксиллар молекулаларининг шаклига кура иккига катта гуруҳга: а) толали ёки фибрилляр оксиллар ва б) глобуляр оксилларга булинади.

Толали ёки фибрилляр оксилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда булади. Жундаги кератин, мускуллардаги миозин ва бошқалар фибрилляр оксилларга мисол була олади.

Глобуляр оксилларнинг молекулалари шарсимон шаклда булади. Альбуминлар, глобулинлар, шунингдек протендлар глобуляр оксиллардир. Глобуляр оксиллар молекулалари фибрилляр оксиллар молекулаларига қараганда анча мураккаб тузилган, улар организмда муҳимроқ ва мураккаброк функцияларни бажаради.

### **Оксилларнинг хоссалари.**

Баъзи бир оксиллар (жун, ипак) сувда ёки сувли эритмаларда эримайдиган каттик ҳолатдаги моддалардир. Оксилларнинг аксарият купчилиги сувда ёки тузлар эритмасида яхши эрийдиган суюқ ёки куюқ ҳолидаги моддалардир.

Оксиллар эритмалари коллоид эритмалардир. Оксиллар эритмаларига спирт, ацетон, оғир металллар (Cu, Pb, Hg, Fe) тузларининг эритмалари, кислоталар ва бошқалар қушилса, оксил чукмага тушади. Оксиллар эритмаларига ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қушиб оксилларни тозалаш ва бир-бирдан ажратиб олиш мумкин. Эритмаларидан чуктирилаётганда баъзи оксилларнинг тузилиши узгаради ва эримайдиган ҳолатга утиб қолади, яъни денатурацияланади. Ҳамма табиий оксиллар оптик фаол моддалардир. Уларнинг купчилиги қутланган нур сатҳини чапга буради, бироқ ўнга бурадиган оксиллар ҳам бор.

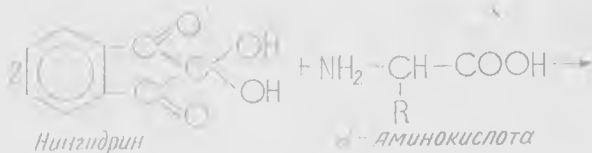
Аминокислоталар сингари оксиллар ҳам уз молекуласида ҳам кислотали, ҳам асосли гуруҳларни сақлайди, шунинг учун ҳам купчилик оксиллар амфотер хоссаларга эга. Бирок инсбатан кислотали ёки аксинча, асосли табиатга эга булган оксиллар ҳам булади. Кислотали табиатга эга булган оксиллар молекуласида икки асосли аминокислоталар, асосли табиатга эга булганлари молекула-

сизда икки асосли аминокислоталар, асосли табиатга эга бўлганлари молекуласида эса диаминомонокarbon кислоталар булади. Оксил молекуласида икки асосли аминокислота бўлганда, молекула кислотали хоссани белгилайдиган битта эркин карбоксил гуруҳ сақлайди; диаминомонокarbon кислота мавжуд бўлганда эса асосли хоссини белгилайдиган эркин аминогуруҳ сақлайди.

### АМИНОКИСЛОТАЛАР ВА ОКСИЛЛАРНИ СИФАТ ВА МИҚДОРАН АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

$\alpha$ -Аминокислоталар ва оксиллар учун қатор сифат реакциялари мавжуд бўлиб, улар аминокислоталар ва оксиллар таҳлилининг асосида ётади.

**Нингидрин реакцияси.**  $\alpha$ -Аминокислоталар учун умумий сифат реакция - бу нингидрин билан реакциядир. Реакция маҳсулоти кўк-бинафша рангга буялган булиб, 570 нм соҳада ютилиш максимуми беради:



Бу реакция  $\alpha$ -аминокислоталарни миқдоран спектрофотометрик аниқлашнинг ҳам асосида ётади.

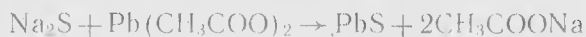
Бундан ташқари, алоҳида ҳар бир  $\alpha$  аминокислоталарни аниқлашга имкон берадиган хусусий реакциялар ҳам мавжуд. Қуйида шу реакцияларни кўриб чиқамиз.

**Эрлих реакцияси.** Триптофани аниқлаш учун унинг эритмасига сульфат кислота нитрокида *метилендиаминбензилальдегид* қўшилади. Бунда эритма қизил-бинафша рангга буялади. Бошқа  $\alpha$ -аминокислоталар бу реакцияни бермайди. Бу реакциядан фойдаланиб оксилнинг парчаланиш маҳсулотларида триптофан миқдоран аниқланади.

**Ксантопротеин реакцияси.** Бу реакция ёрдамида радикалида ароматик табиатли ҳалқалар туғар  $\alpha$  аминокислотага (фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан) таъсир қилади. Масалан, тирозин нитрат кислота таъсирида нитроланишга учиради. Бунда аминокислотанинг ароматик ҳалқаси нитроланади. Кейин унга аммиак ёки ишқор эритмаси таъсир эттирилса, сарик ранг зарғалдоқ рангга ўтади.

Заргалдоқ рангининг ҳосил бўлишини фенол гидроксилининг ионлашгани ва анион билан ҳалқадаги  $\pi$ -электролар ўзаро таъсирлашганининг кучайиши билан тушунтирилади.

**Олтингугурт сақловчи  $\alpha$ -аминокислоталарга сифат реакция.** Таркибида олтингугурт сақланган  $\alpha$ -аминокислоталар — цистеин, цистин, метионин бор оксидлар эритмасини ортқича натрий ишқорни эритмага билан қайнатилиб, сунигра унга бир печа томчи қўриғини ацетат  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  эритмаси қўшилса, эритма қўнғир-қора рангга бўялади ёки қора чуқма ҳосил бўлади. Бу реакциянинг моҳияти қуйидагича тушунтирилади. Оксид таркибидаги олтингугурт сақловчи  $\alpha$ -аминокислоталар ишқор билан қайнатилганда аминокислота таркибидаги олтингугурт натрий сульфид  $\text{Na}_2\text{S}$  га утади. Ундаги олтингугурт аниони эса қўриғини катиони билан қўриғини сульфиднинг қора чуқмасини ҳосил қилади:



**Биурет реакцияси.** Оксид эритмасига суялтирилган 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 ортқича миқдорда қўшмаслик керак. Ақс ҳолда ҳосил бўладиган кўк рангли мис (II) гидроксид бинафша рангини иқоблаб, қуринишига ҳалая беради.

## XV БОБ УГЛЕВОДЛАР

Углеводлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ҳаётида муҳим аҳамиятга эга. Улар озиқ-овқат таркибига киради. Инсоннинг энергияга булган эҳтиёжи овқатланишда кўп миқдорда углеводлар қабул қилиш ҳисобига қондирлади.

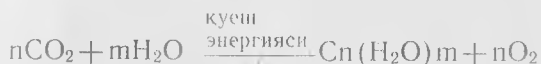
Углеводларнинг айрим турлари ўсимлик ҳужайралари қобили таркибига киради ва механик таянч вазифасини бажаради. Бу турдаги углеводлардан қимёвий қайта ишлаш нули билан суниин шак, портловчи модда ва бошқалар олинади.

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 булган намояндаси — глюкоза ўсимлик шарбатларида, меваларда ва айниқса узумда (узум шакари номи шундан келиб чиққан) кенг тарқалган. Глюкоза инсон ва ҳайвонлар қонида ҳамда тўқмаларида 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 алади.

Углеводлар ўсимликларда фотосинтез жараёнида ҳосил булади. Фотосинтез жараёнини умумий кўринишида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Шундай қилиб, углеводлар йиғилган энергиянинг узига хос кимёвий «манбаси» бўлиб хизмат қилади. Бу энергия организмда соғир буладиган углеводларнинг метаболизми жараёнида ажралиб чиқади:



### Углеводлар

Ажралиб чиқаётган энергиянинг бирмунча миқдори иссиқликка айланса, асосий қисми аденозинтрифосфат (АТФ) молекулаларида кимёвий энергия шаклида тупланади. 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).

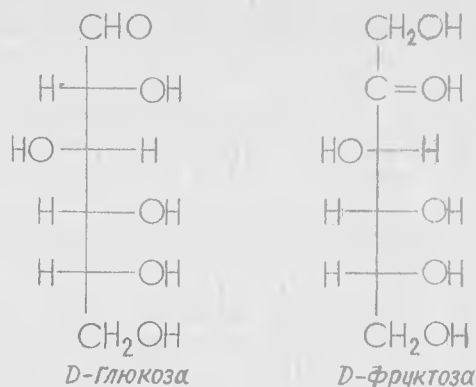
— Мураккаб углеводлар ёки полисахаридлар (полиозалар).

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 булмаган полисахаридларга бўлинади. Сахароза ва мальтоза шакарсимон полисахаридларга, крахмал ва пеллюлоза эса шакарсимон булмаган полисахаридларга мисолдир.

### МОНОСАХАРИДЛАР. МОНОЗАЛАР. ОДДИЙ УГЛЕВОДЛАР.

Моносахаридлар кимёвий жиҳатдан полигидроксальдегидлар ва полигидроксикетонлар бўлиб, улар молекуласи учун шохланмаган углерод занжири хусусиятлидир. Альдегид гуруҳ сақлайдиган моносахаридлар ал д о з а л а р деб аталса, кетон гуруҳ сақлайдиган моносахаридлар кетозалар деб аталади. Оза — кўшимчаси ҳамма моносахаридларнинг номи учун ҳосидир. Альдозаларнинг энг муҳим вакили — глюкоза, кетозаларники — фруктозадир:

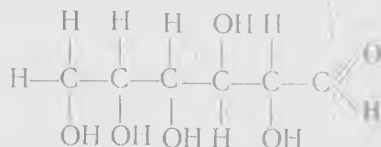


Моносахаридлар углерод занжирининг узунлигига (учтадан унгагача углерод атоми) қараб триоза, тетроза, пентоза, гексоза, гептоза ва бошқаларга бўлинади. Молекуласида учта углерод сақлаган альдотриозага мисол қилиб глицерин альдегид  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$  ни, кетотриозага мисол 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 қараши мумкин. Моносахаридлардан пентоза ва гексозалар табиатда энг кўп тарқалган ва муҳим аҳамиятга эга. Шундай қилиб, моносахаридлар оксогуруҳининг табиати ва углерод занжирининг узунлигига қараб тасниф қилинар экан.

ИЮПАК номлар мажмуи буйича хоҳлаган альдопентоза 2, 3, 4, 5-тетрагидроксипентаналь деб аталса, хоҳлаган альдогексоза -- 2, 3, 4, 5, 6-пентагидроксигексаналь деб аталади. Бирок, халқаро номлар мажмуи углеводлар кимесида амалда ишлатилмайди. Одатда углеводларнинг тарихий номларидан фойдаланилади.

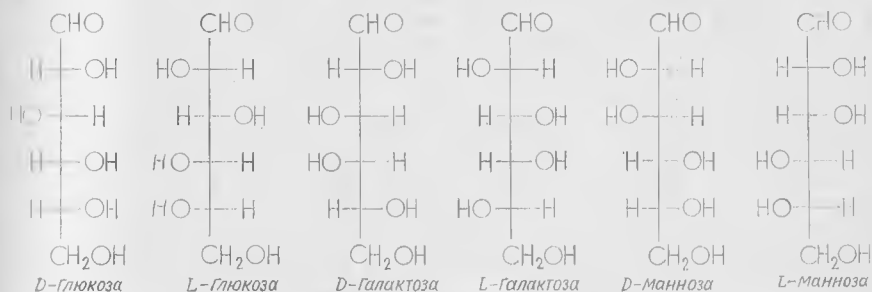
### МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ФАЗОВИЙ ИЗОМЕРИЯСИ

Альдогексоза, масалан, глюкоза, формуласини куриб чиксак, унда тўртта хираллик маркази борлигини курамиз:

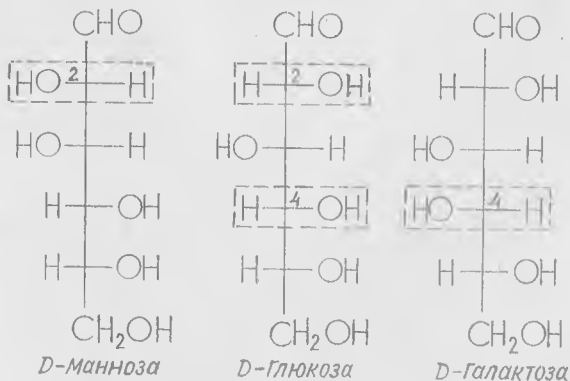


Шунинг учун Вант-Гофф формуласи  $N=2^n$  га кўра альдогексозалар  $2^4=16$  та фазовий изомер ҳолида мавжуд бўла олади. Альдогексозанинг барча 16 та фазовий изомери маълум. Улардан бири табиий D-глюкозадир. 16 фазовий изомердан ҳар бирининг битта оптик антиподи (энантимери) ва 14 та диастереомери бор.

Манижуд 16 та фазовий изомерлар ўз навбатида 8 жуфтга бўлилади. Ҳар жуфтдаги моносахаридлар ўзаро оптик антиподлар бўлиб, улардан бири қутбланиш текислигини қанча унғга бурса, иккинчиси шунча чапга буради. Масалан, D- ва L-глюкозалар бир-бирига шебаган оптик антиподлардир, улар яна энантиомерлар деб ҳам аталади. Бу фазовий изомерлар Э. Фишер таклиф қилган гасвирий формулалар билан ифодаланади. Э. Фишер формуласининг афзаллиги шундаки, у жуда оддий ва тушунарлидир, лекин бу формула модданинг ҳақиқий тузилишини ақс этгирмайди. Ҳар бир жуфт бир хил ном билан аталади, лекин уларнинг олдига D- ва L- ҳарфи кўйилади. Масалан:

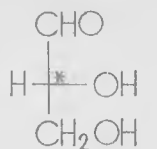


Моносахаридлар кимёсида фақат битта углерод атомининг конфигурацияси билан фарқланадиган диастероомерлар э п и м е р л а р деб аталади. Масалан, D-глюкоза ва D-манноза C-2 нинг конфигурацияси бўйича энимер моносахаридлардир. D-глюкоза билан D-галактоза эса C-4 нинг конфигурацияси бўйича энимердир:

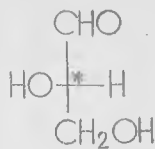


Ҳозирги вақтда М. А. Розановнинг таклифи билан моносахаридлар конфигурацияси бўйича D-ва L-қаторга бўлилади. Моносахаридларнинг конфигурацияси эса D+ ва L(-) глицерин альдегиднинг конфигурациясига шебаган аниқланади:



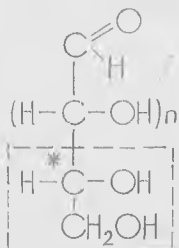


*D-(+)-глицерин альдегид*

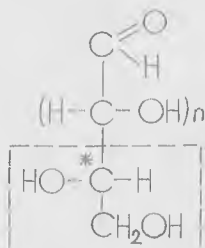


*L-(-)-глицерин альдегид*

Охирги асимметрик углерод атоми ўннга бурувчи D-глицерин альдегиднинг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар D-қаторга, чапга бурувчи L-глицерин альдегиднинг конфигурациясига эга бўлган моносахаридлар эса L-қаторга киритилади:

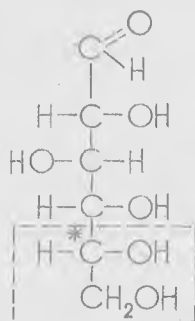


*D-қатор моносахарида*

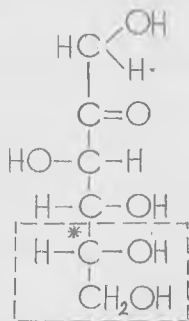


*L-қатор моносахарида*

Оптик фаоллик молекуланинг барча асимметрик атомларидаги атомлар гуруҳининг конфигурациясига боғлиқ бўлганлиги туфайли моносахариднинг D- ёки L-қаторга маъсублиги 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*



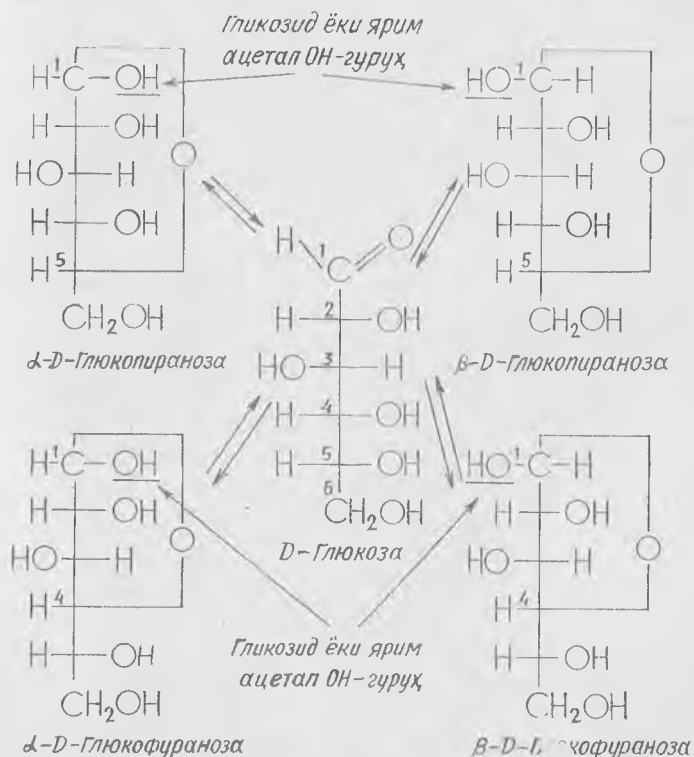
*D(-)-фруктоза*

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 ҳанузгача энг кўп

қулланилади 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 ҲАЛҚАЛИ ШАКЛЛАРИ ВА ҲАЛҚА-ОКСО ТАУТОМЕРИЯ

Э. Фишернинг тасвирий формуллари ёрдамида очиқ зашжирли моносахаридлар ифодаланади. Бирок моносахаридлар ҳалқали шаклларда ҳам бўлади. Глюкозанинг ҳалқали тузилиш формуллари аввал рус олими А. А. Колли (1870 й.), кейинроқ эса немис олими Б. Толленс (1883 й.) таклиф этган. Маълумки, углерод атомлари зашжирли тўғри чизик шаклида эмас, балки эгилган ҳолда бўлади, шу туфайли фазода тўртинчи ва бешинчи углерод атомларининг гидроксиллари альдегид гуруҳга яқинлашади. Бу функционал гуруҳларнинг нуклеофил бирикши механизми бўйича узаро таъсирланиши натижасида ҳалқали ярим ацетал ҳосил бўлади. Альдогексозаларда альдегид гуруҳ билан асосан бешинчи углероддаги гидроксил реакцияга киришади, чунки бунда термодинамик турғун бўлган олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлади. Бундай ҳалқа 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 ҳалқа ҳосил бўлади:

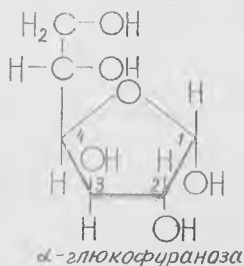
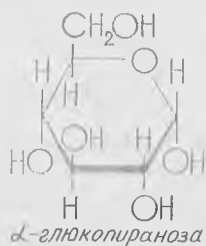


Моносахаридларнинг ҳалқали шаклларида кўшимча хираллик маркази пайдо бўлади, чунки илгари оксогурух таркибига кирган углерод атоми асимметрик углерод бўлиб қолади. Ҳосил бўлган бу хираль марказ аномер марказ деб, тегишли иккита фазовий изомерлар эса  $\alpha$ - ва  $\beta$ -аномерлар дейилади.  $\alpha$ - ва  $\beta$ -аномерлар ҳалқали тузилиши пиранозалар ва фуранозалар таркибига кирувчи ярмацетал гидроксилнинг фазода жойланишига қараб бир-биридан фарк қилади. Агар глюкоза молекуласидаги ярмацетал гидроксилнинг ҳолати ҳалқали шакл ҳосил бўлишида иштирок этаётган гидроксилнинг ҳолати билан бир хил бўлса, бундай ҳалқали шакл  $\alpha$  аномер дейилади. Аксинча бўлса  $\beta$ -аномер дейилади. Глюкозанинг бу иккала аномери эритмада осонлик билан бир-бирига ўтиб туради. Шунга асосланиб глюкопираноза ва глюкофуранозаларнинг  $\alpha$ - ва  $\beta$ -аномерларини юкоридаги кўринишда кўрсатилганидек ёзиш мумкин.

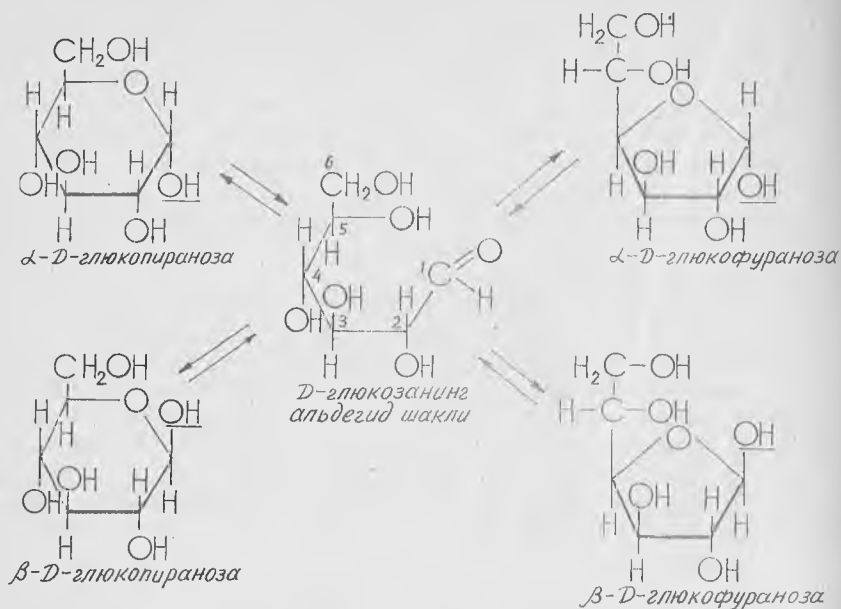
$\alpha$ - ва  $\beta$ -аномерлар молекуласидаги аномер углерод атомлари қарама-қарши конфигурацияга эга бўлсада, молекулада яна бир нечта хираллик маркази бўлганлиги учун, бу аномерлар бир-бирига нисбатан энантиомерлар бўлмай, балки диастереомерлар ҳисобланади. Бинобарин, улар физикавий ва кимёвий хоссалари билан фарқланади. Масалан, D-глюкопиранозанинг  $\alpha$ -аномери  $146^\circ\text{C}$  да суюкланса,  $\beta$ -аномери  $150^\circ\text{C}$  да суюқланади.

Шундай қилиб, моносахаридлар фазовий кимёсида аввал маълум бўлган энантиомерлар ва диастереомерлар деб аталадиган атамалар билан бир қаторда эңимерлар ва аномерлар деб аталадиган кўшимча атамалар билан танишидик. Эңимерлар ва аномерлар диастереолирларнинг бир кўринишидир. Эңимерлар 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 ҳалқали шаклларини ифодаловчи Колли-Толменс формулалари фақат атомларнинг бирикиш тартибини кўрсатиб, ҳалқанинг ҳақиқий тузилишини, водород атомлари ҳамда гидроксил гуруҳларнинг ҳалқа текислигига нисбатан жойлашишини 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 ҳалқали шаклларини олти ва беш аъзоли ҳалқа шаклида ифодалайди:







Глюкозанинг очик занжирли альдегид (оксо) ва ёпиқ занжирли (ҳалқали) шакллари ўзаро мувозанат ҳолатида бўлиб, бир-бирига ўтиб туради. Бу ҳодиса ҳалқа-оксо таутомерия деб аталади.

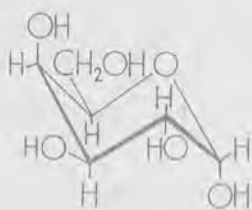
Моносахаридлар, жумладан, глюкоза, қаттиқ ҳолатда ҳалқали тузилишга эга. Қайси эритувчидан қайта кристалланишга қараб D-глюкоза ёки  $\alpha$ -D-глюкопираноза (спирт ёки сувдан), ёхуд  $\beta$ -D-глюкопираноза (пиридиндан) ҳолида олинади. Бу аномерлар солиштирма буриш бурчагининг қиймати билан фарқланади:  $\alpha$ -аномернинг  $[\alpha]_D^{20} = 112^\circ$  бўлса,  $\beta$ -аномерники  $+19^\circ$  га тенг. Шу аномерлардан бирининг янги тайёрланган эритмасининг оптик фаоллиги кузатилганда солиштирма бурувчанликнинг қиймати маълум вақт давомида ўзгариб туриши ва нихоят  $[\alpha]_D^{20} + 52,5^\circ$  га тенг бўлганда ўзгармай қолиши аниқланди. Бу ҳодиса мутаротация деб аталади. Шундай қилиб, мутаротациянинг асосида моносахаридларнинг очик ва ёпиқ таутомер шаклларда бўла олиши ва уларнинг ҳаракатчан 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 ҳалқали яримацетал шакллари олтинчи ва бешинчи углерод гидроксيلي водородининг иккинчи ҳолатдаги карбонил кислотасига бирикиши натижасида ҳосил бўлади.

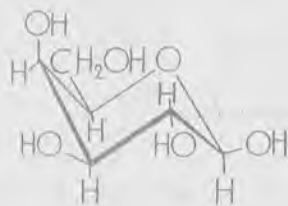


$\alpha$ -Аномердан фаркли равишда  $\beta$ -аномер молекуласида ҳамма катта функционал гуруҳлар экваториал ҳолатда жойлашган, шунинг учун D-глюкопиранозанинг таутомер аралашмасида микдоран  $\beta$ -аномер кўп бўлади (68 %).

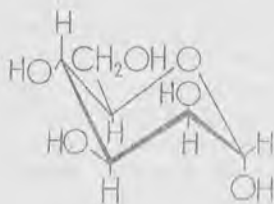
Маълумки, бошқа ҳамма D-альдогексозалар D-глюкозадан C-2, C-3, C-4, C-5 лардаги гидроксилнинг ҳолати билан фарқланади, бинобарин, ҳамма гидроксил гуруҳлар экваториал жойлашган  $\beta$  — D-глюкопиранозадан фарқли равишда бу моносахаридларда гидроксил гуруҳларнинг маълум қисми аксиал ҳолатда бўлади. Масалан, D-галактопиранозада C-4 даги OH-группа аксиал ҳолатда бўлса, D-маннопиранозада C-2 даги OH — группа аксиал ҳолатда жойлашган бўлади:



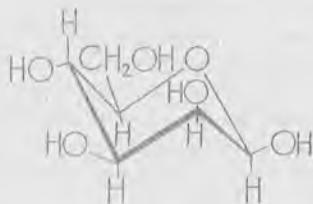
*$\alpha$ -Галактопираноза*  
(30%)



*$\beta$ -Галактопираноза*  
(70%)



*$\alpha$ -Маннопираноза*  
(69%)



*$\beta$ -Маннопираноза*  
(31%)

D-маннопираноза аномерлари аралашмасида  $\alpha$ -аномер микдоран кўп бўлади (69 %). Бунинг сабаби шуки,  $\alpha$ -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  $\beta$ -аномер кўп бўлса, D-маннопираноза аномерлари аралашмасида микдоран  $\alpha$ -аномер кўп бўлар экан. Демак, моносахариднинг энг қулай ва тургун конформацияси ҳақида фикр юритилганда фақат яримасегагал гидроксилнинг ҳолатини эмас, балки ҳамма омилларни ҳисобга олиш керак экан.

Моносахаридларнинг конформацион тузилишининг мураккаб карбонсувлар иккиламчи тузилишининг асосида ётади.

**Табиатда учраши ва олиниш усуллари.** Моносахаридлар табиатда эркин ҳолда ва бирикмалар ҳолида учрайди. Масалан, глюкоза узум





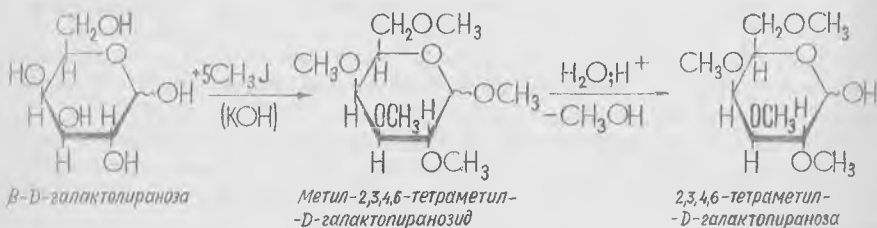
бўладиган  $\alpha$ -глюкозидаза  $\alpha$ -глюкозид боғни поргаласа, бодомдан олинадиган фақат  $\beta$ -глюкозидаза фақат  $\alpha$ -глюкозид боғни парчаласа, бадомдан олинадиган  $\beta$ -глюкозидаза фақат  $\beta$ -гликозид боғни парчалайди. Шунинг учун ҳам ферментатив гидролиздан гликозид углевод 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 сақловчи агликон сифатида кўпинча феноллар, стероидлар ва моносахаридларнинг ўзи иштирок этади. Бундай гликозидлар О-гликозидлар деб аталади, чунки бу гликозидларда моносахарид қолдиғи билан агликон кислотод атоми орқали боғлангандир. О-гликозидларга мисол қилиб арбутин ва амигдалин глюкозидларини кўрсатиш мумкин.

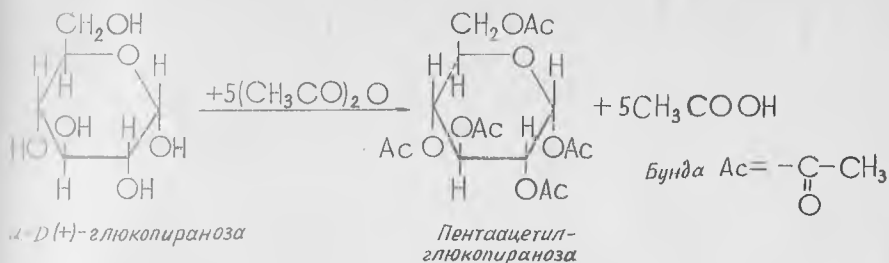
Моносахарид қолдиғи агликон билан яна азот атоми орқали ёки олтингугурт атоми орқали боғланган бўлиши мумкин. Бундай гликозидлар тегишли равишда N-гликозидлар ёки S-гликозидлар деб юритилади. N-гликозидларга мисол қилиб нуклеин кислоталар кимёсида муҳим аҳамиятга эга бўлган нуклеозидларин, S-гликозидлар намояндаси сифатида эса синигринни кўрсатиш мумкин.

Доривор ўсимликлардан олинадиган ва тиббиётда қўлланадиган кўпгина доривор моддалар гликозидлар типиде тузилган.

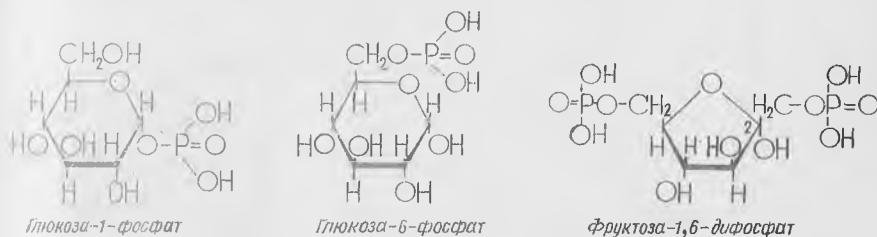
**2. Оддий ва мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши.** а) Моносахаридларнинг спирт гуруҳлари алкилгалогенидлар (метилйодид, этилйодид ва бошқалар) ёки алкилсульфатлар (диметилсульфат) билан ўзаро реакцияга киришганда оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бунда дастлаб гликозид гидроксиги ҳам реакцияга киришиб, гликозид ҳосил қилади. Бироқ кислотали муҳитда гликозиддаги гликозид боғи осон парчаланиб нировардида моносахариднинг тетраметил ҳосиласи олинади. Масалан:



б) Моносахаридлар таркибидаги гидроксил гуруҳларнинг водородлари кислота қолдиклари билан алмашиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Масалан, глюкоза сирка ангидрид таъсирида пентаацетил глюкозага ўтади:



Моносахаридларнинг мураккаб эфирларидан уларнинг фосфат кислота билан ҳосил қилган эфирлари (фосфатлари) муҳим аҳамиятга эга. Рибоза ва дезоксирибозанинг фосфатлари нуклеин кислоталар ва коферментлар молекуласида таркибий қисм сифатида сақланади. Углеводларнинг метаболизи, фотосинтез, бижғиш 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-1-фосфат ҳолида ажралиб чиқади. Глюкоза-6-фосфат эса организмда глюкозанинг АТФ билан фосфорланиши ҳисобига ҳосил бўлади:



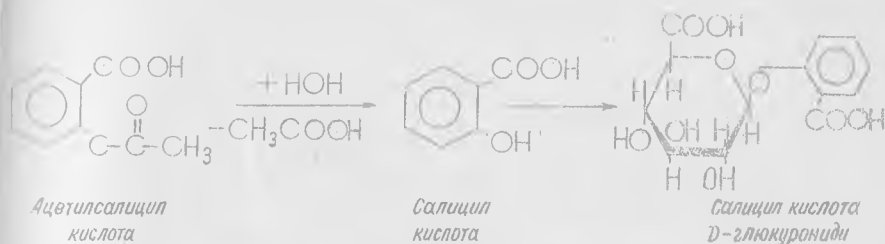
**3. Оксидланиш реакциялари.** Оксидланиш углеводлар кимёсида муҳим реакция ҳисобланади. Оксидланиш реакцияларидан қатор бирикмаларни синтезлашда ҳамда биокимёвий таҳлилда биологик суюқликларда (қон, сийдик) моносахаридларни (жумладан, глюкозани) аниқлашда фойдаланилади.

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 гликурои кислоталар ҳосил бўлади.

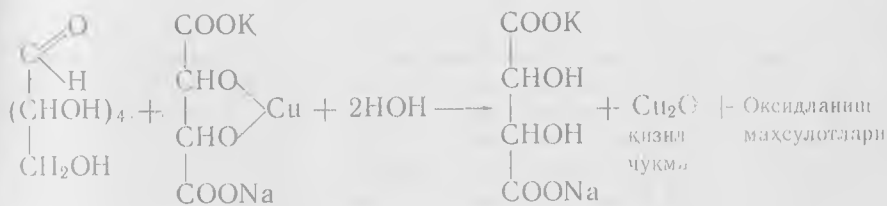
Альдозалар *нейтрал муҳитда* оксидланганда ҳам фақат альдегид гуруҳ оксидланиб гликон кислоталар — полиоксикислоталар ҳосил бўлади. Масалан, D-глюкоза бромли сув билан оксидланганда D-гликон кислота, D-манноза оксидланганда эса D-маннон кислота ҳосил бўлади:



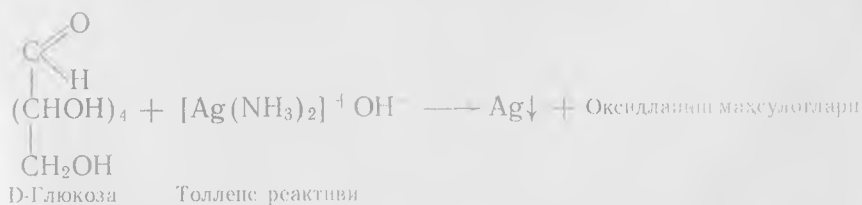
D-Глюкурои кислота муҳим биологик аҳамияга эга, чунки дучилик захарли моддалар организмдан глюкуронидлар ҳолида синдик билан чиқариб юборилади. Масалан, ацетилсалицил кислота, иншкроги, унинг гидролизланиш маҳсулоти — салицил кислота катидаги D-глюкуронид шаклида организмдан чиқарилади:



Альдозаларнинг ишқорий муҳитда оксидланиши соф альдегидларнинг оксидланишидан бир оз фарк 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:

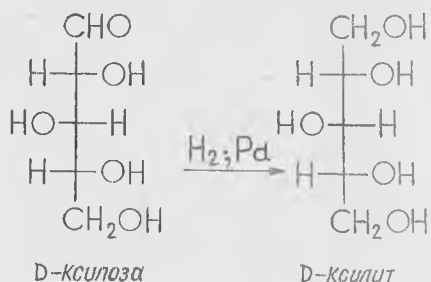


Альдозалар мис (II)-катиони сақловчи Фелинг суюқлиги билан ҳам оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришади. Буида ҳам мис (II)-катиони мис (I)-катионигача қайтарилади ш оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



Юқорида келтирилган реакциялар моносахаридларни аниқлаш ва миқдорий таҳлил қилишда кенг қўлланилади.

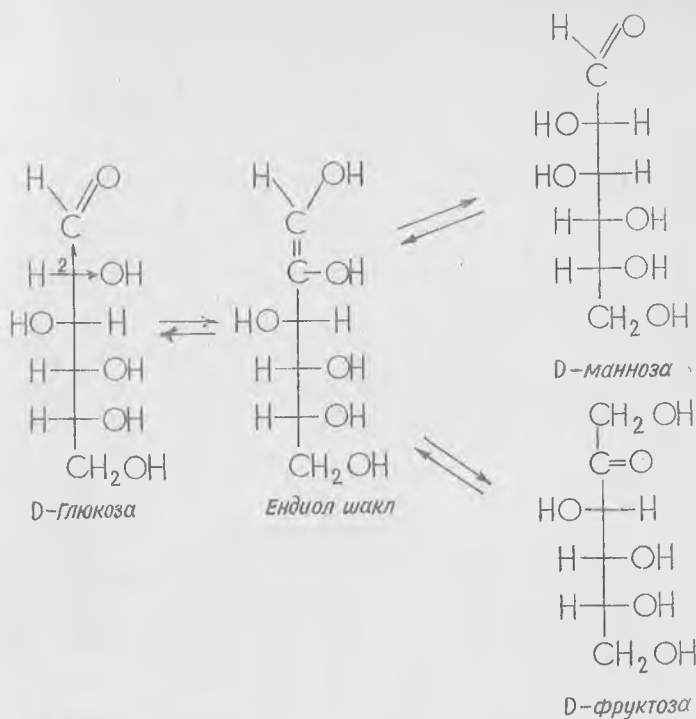
**4. Қайтарилыш реакциялари.** Моносахаридлар металл катализаторлар (палладий, никель) иштирокида водород билан қайтарилганда қўн атомли спиртларга айланади. Бунда пентозалар — пентитларни, гексозалар — гекситларни ҳосил қилади. Масалан, D-ксилоза қайтарилганда D-ксилит ҳосил бўлади:



Шунга ўхшаш глюкоза қайтарилганда сорбит, манноза қайта қайтарилганда эса маннит ҳосил бўлади.

Олинган қўн атомли спиртлар — кристалл моддалар булиб, сувда яхши эрийди, ширин таъмга эга ва қўнинча қандли диабет касаллигида беморларга сахароза ўрнига тавсия этилади (ксилит, сорбит).

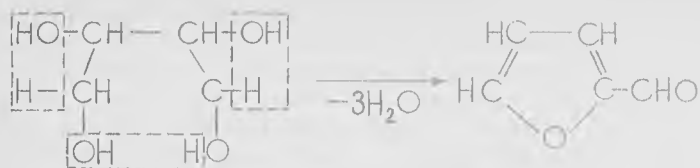
**5. Эпимерланиш реакцияси.** Моносахаридлар ишқорлар таъсирида ўзгаринга учрайди. Масалан, суюлтирилган ишқорлар уй ҳароратида D-глюкозани қисман D-манноза ва D-фруктозага айлантиради. Чунинчи D-глюкозанинг сувли эритмасига оҳакли сув қўшилса, беш кечаю кундуздан кейин бу эритманинг таркиби қуйидагича 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.

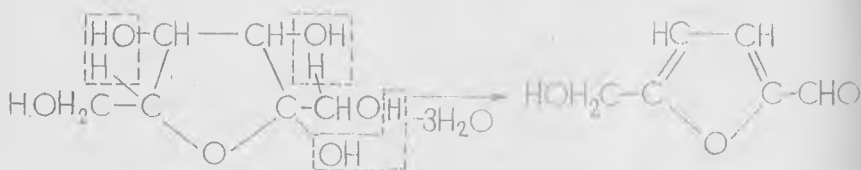
Моносахаридларнинг кучсиз ишқорий эритмалари қайнатилганда моносахарид молекуласи парчланиб турли маҳсулотлар, шу жумладан, сут ва чумоли кислоталари ҳосил бўлади.

**6. Дегидратланиш реакцияси.** Кучли минерал кислоталар, масалан, водород хлорид кислота билан қиздирилганда моносахаридлар дегидратланади. Бунда альдопентозалар **фурфурол** ҳосил қилса, кетогексозалар-**5-гидрокси метилфурфурол** ҳосил қилади:



Альдолпентоза

Фурфурол



Фруктофураноза

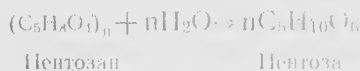
5-Гидроксиметилфурфурол

Фурфурол ва 5-гидроксиметилфурфурол феноллар ва ароматик аминлар билан конденсатланиш реакцияларига киришини хоссасига эга. Бунда буялган маҳсулотлар ҳосил бўлади. Масалан, фурфурол анилин билан қизил рангга буялади (пентозаларга сфат реакция); 5-гидроксиметилфурфурол эса резорцин билан қизил ранг ҳосил қилади (фруктозага Селиванов реакцияси).

#### ПЕНТОЗА, ГЕКСОЗА ВА ДЕЗОКСИМОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ЭНГ МУҲИМ НАМОЯНДАЛАРИ

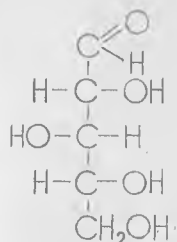
Пентозалар  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  табиатда асосан бирикма ҳолида полисахарид пентозанлар  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$  ҳамда усмаллик ва ёғоч элими таркибида бўлади. Пентозанлар ёғоч, похол ва шу набилар таркибида анчагина миқдорда (10–15%) сақланади.

Пентозалар асосан пентозанларни суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида гидролиз қилиб олинади.

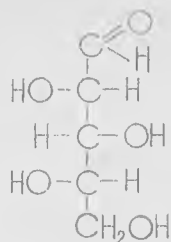


Пентозалар моносахаридлар учун хос булган юқорида куриб ўтилган барча реакцияларга киришади. D-Ксилоза ва D-рибоза пентозаларнинг энг муҳим намояндалари ҳисобланади.

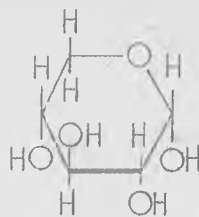
D-Ксилоза (ёғоч шакари) ёғоч, похол, бугдой сомон ёки кунгабоқар шөлүхаси таркибидаги ксиланларнинг  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$  гидролизланиши натижасида ҳосил бўлади:



*D(+)-ксилоза*



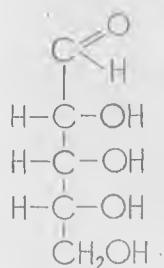
*L(-)-ксилоза*



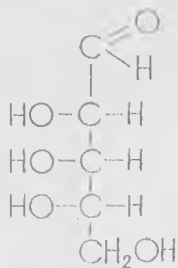
*α-D(+)-ксилопираноза*

Табий D(+) — ксилоза кристалл модда бўлиб, 143°C да суоқланади.

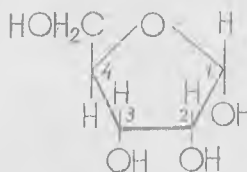
**D-Рибоза** қолдиқлари гоёт қатта биологик роль ўйновчи оқсил ядроси — нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталар ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради:



*D-Рибоза*



*L-Рибоза*



*α-D(+)-рибофураноза*

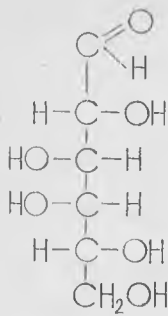
Гексозаларнинг энг муҳимлари D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза ва D-фруктозалардир.

**D-Глюкоза** (узун шакари ёки декстроза) эркин ҳолда фақат усимликларда эмас, балки ҳайвонлар организмида ҳам учрайди. Шунингдек, глюкоза лавлаги шакари, суг шакари таркибига киради; крахмал, гликоген ва целлюлоза каби юқори молекуляр полисахаридлар эса ўзаро ҳар хил усулда бириккан глюкоза қолдиқларидан иборат.

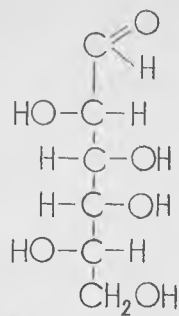
Тиббиётда соф глюкоза эритмалар ҳолида баъзи бир касалликларда қонга юбориш учун, шунингдек, таблеткалар ишлаб чиқаришида ишлатилади.

**D-Галактоза** глюкозанинг табиатда кенг тарқалган фазвий изомеридир. У глюкозадан фақат тўртинчи углероддаги атомлар гуруҳининг жойлашиши билан фарқланади:

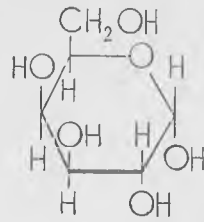




*D(+)-Галактоза*

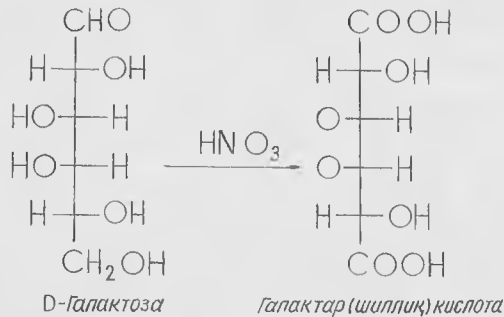


*L(-)-Галактоза*

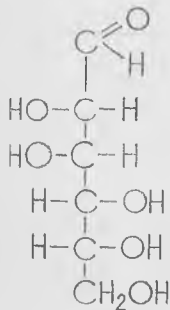


*α-D(+)-Галактопираноза*

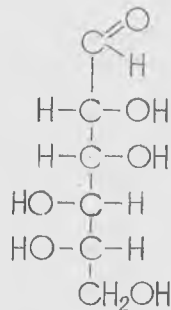
**D-Галактоза** сут шакарининг гидролизланиши натижасида D-глюкоза билан бирга ҳосил бўлади. У яхши кристаллангани учун бу аралашмадан осон ажратиб олинади. Сувсиз галактоза 165,5°С да суюқланади. Мувозанатланган эритмада D-галактозанинг солиштирма бурувчанлиги  $[\alpha]_D = +81^\circ$  га тенг. Галактозанинг ўзига хос реакцияси — нитрат кислота билан оксидланиб сувда ёмон эрийдиган, ойтик фаол бўлмаган икки асосли шиллик (галактар) кислотани ҳосил қилишидир:



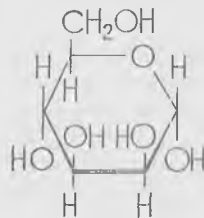
**D Манноза** — глюкозанинг фазовий изомери бўлиб, ундан фақат иккинчи углероддаги атомлар гуруҳининг жойланиши билан фарқланади:



*D(+)-Манноза*



*L(-)-Манноза*



*α-D(+)-Маннопираноза*

D-(+)-Манноза қолдиқлари тош ёнғок полисахаридларининг тузилишида иштирок этади. D-Манноза қолдиқлари яна айрим пальмалар меваси таркибида бўлади. Мувозанатланган эритмада D маннозанинг солиштирма бурувчанлиги  $[\alpha]_D = +14,25^\circ$  га тенг.

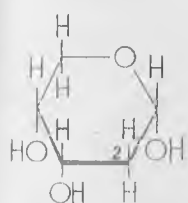
D-Фруктоза (мева шакари, левулоза) ширин мевалар, қамиш шакари в асал таркибида глюкоза билан биргаликда учрайди.

Асалда 22 та углеводлар борлиги аниқланган, улардан 12 тасининг тузилиши тасдиқланган: фруктоза, глюкоза, сахароза, тураноза, мальтоза, изомальтоза, мелибиоза, гянтибиоза, рафиноза, мелизитиоза, мальтотриоза, стахиоза ва бошқалар. Фруктоза айрим ўсимликларда учрайдиган полисахарид — и н у л и н таркибига ҳам киради ва асосан уни гидролизлаб олинади.

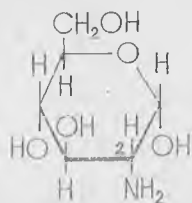
D-Фруктоза одатдаги шароитда  $2C_6H_{12}O_6 \cdot 1/2H_2O$  таркибли кристалл ҳосил қилади ва  $102-104^\circ C$  да суюқланади. У шакардан анча ширин бўлиб, мутаротация ҳодисасига учрагач, қутбланиш текислигини чапга буради. Шу туфайли уни левулоза деб ҳам аталади. Мувозанатланган сувли эритмада D-фруктозанинг солиштирма бурувчанлиги  $[\alpha]_D = -92^\circ$  га тенг.

Фруктозани бошқа моносахаридлардан ажратиб турадиган ўзига хос реакция — Селиванов реакциясидир: фруктоза эритмасини кучли хлорид кислота ва резорцин иштирокида қиздирилса, эритма гезда тўқ қизил рангга бўялади.

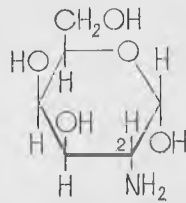
Дезоксимоносахаридларнинг муҳим намояндаларига 2-дезоксид-рибоза, 2-дезоксид-2-аминоглюкоза (глюкозамин) ва 2-дезоксид-2-аминогалактоза (галактозамин) лар киради:



2-дезоксид-D-рибоза



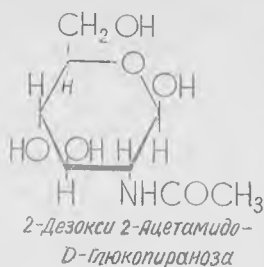
2-дезоксид-2-амино-глюкоза ёки глюкозамин ёки хитозамин



2-дезоксид-2-амино-галактоза ёки галактозамин ёки хондрозамин

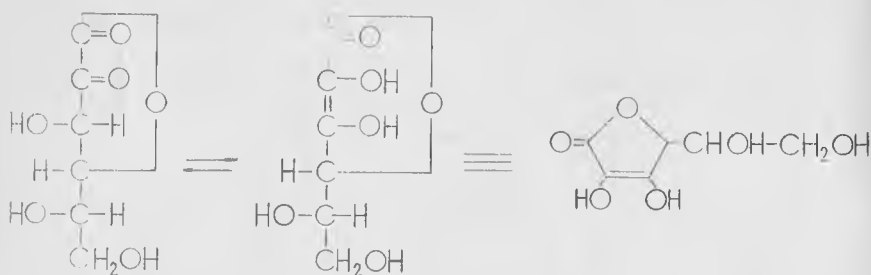
2-Дезоксид-D-рибоза қолдиқлари ғоят катта биологик роль ўйнавчи нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталар ва бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради.

Глюкозамин ва галактозаминлар аминокшарлар туркумига киради. Аминокшарлар — спирт гидроксиди аминокшарга алмашиган монозалар ҳосилаларидир. Глюкозамин қолдиғи хитин деб аталувчи полисахарид таркибида, галактозамин қолдиғи эса тоғай таркибига кирувчи полисахаридлар таркибида учрайди. Аминокшарлар кучли асос хоссага эга, кислоталар билан яхши кристалланадиган тузлар ҳосил қилади. Шунингдек, аминокшарларнинг аминокшаруҳи сирка кислота, баъзида эса сульфат кислота билан ацилланган бўлиши мумкин.



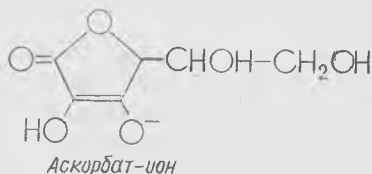
Аскорбин кислота ёки С дармондори. Аскорбин кислота табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ва ҳайвонлар организми учун жуда зарур моддadir. У барча меваларда, сабзавотларда, лимон, апельсин ва наъматакларда булади. Инсон организми учун бир суткада 50 мг ва ундан ортиқ аскорбин кислота керак. Истеъмол қилинаётган овқатда аскорбин кислота етишмаса, киши цинга касалиги билан оғрийди, унинг юкумли касалликларга турғунлиги камаяди.

Аскорбин кислота кимёвий жиҳатдан 2-кето-L-гулон кислотанинг  $\gamma$ -лактонидир:

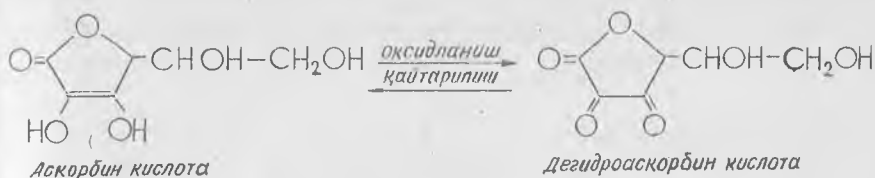


*L* - Аскорбин кислота

Аскорбин кислота—190°C да суюкланадиган кристалл модда, у сувда эрувчи дармондорилар туркумига киради, енол гидроксилларидан бирининг диссоциланиши ҳисобига кислотали хоссага эга ( $pK_a$  4,2). Тузлар ҳосил бўлишида  $\gamma$ -лактон ҳалқаси очилмайди:

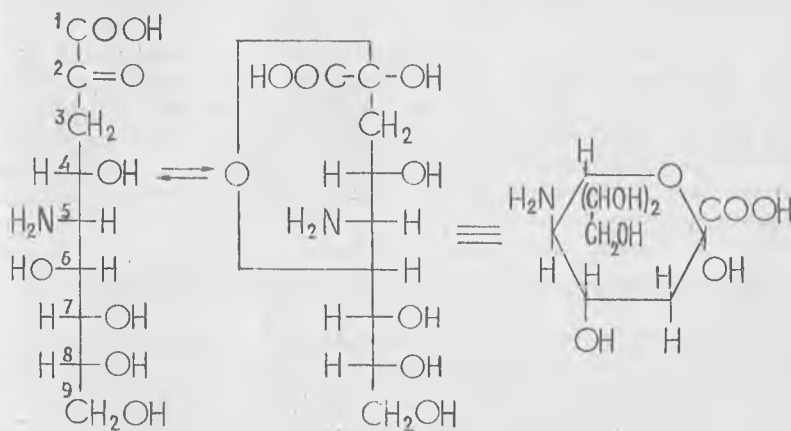


Аскорбин кислота кучли қайтарувчи. У оксидланганда дегидроаскорбин кислотага ўтади, бу кислота эса тезда қайтирилиб, яна аскорбин кислотага айланади:



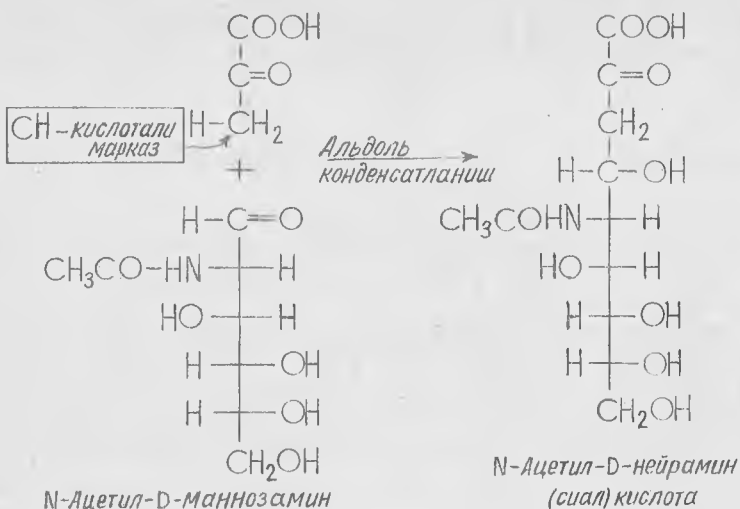
Организмда бу жараён юмшоқ шароитда амалга ошади ва хужайрада содир бўладиган баъзи бир окисланиш-қайтарилиш рақцияларнинг асосида, жумладан,  $\beta$ -аминокислота пролиннинг окисланиши асосида ётади.

**Нейрамин кислота.** Моносахаридлар ҳосилалари ичида пейрамин кислота муҳим ўрин тутади. У 1941 йилда миядан ажратиб олинган. Нейрамин кислота кўп функционал бирикма бўлиб, понулозамин кислоталар туркумига киради. Моносахаридларга ўхшаш нейрамин кислота очик зағжирли ва ҳалқали (пираноза) шаклларда мавжуд бўлади:



3,5-Дидвэокси-5-аминононулон (нейрамин) кислота

Табиатда нейрамин кислота, одатда, N-ва O-ацил ҳосилалар ҳолида учрайди. Ацил, яъни кислота қолдиғи 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 пирозум кислота ва N-ацетил-D-маннозаминнинг альдоль 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 интироқ этадиган мия ганглюозидларининг таркибига киради.

### ШАКАРСИМОН ПОЛИСАХАРИДЛАР. ОЛИГОСАХАРИДЛАР

Шакарсимон полисахаридлар жумласига молекуласи олтитагача моносахарид қолдигидан ташкил топган углеводлар киради. Шакарсимон полисахаридларнинг иккинчи номи — олигосахаридлар (грекча олигос — кўп бўлмаган) шундан келиб чиққан.

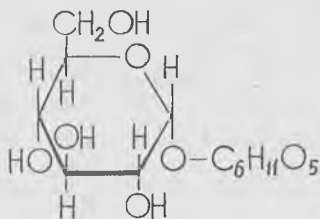
Олигосахаридлар бир қанча хоссаларга кўра оддий углеводларга анча яқин туради. Масалан, олигосахаридлар сувда осон эриб, чин молекуляр эритмалар ҳосил қилади, кўп ҳолларда улар ширин таъмга эга, яхши кристалланади.

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  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  умумий формула билан ифодала-

нади. Улар гликозидлар типи бўйича тузилган бўлиб, ундаги агликон ролини иккинчи молекула моносахарид бажаради:



Дисахаридлар гликозидлар тишида тузилганлиги учун кислотали муҳитда осон гидролизланади.

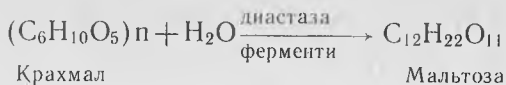
Дисахаридлар ҳосил бўлишида бир моносахарид доимо ўзининг глюкозид гидроксيلي билан қатнашади, иккинчи моносахарид молекуласи эса ё глюкозид гидроксيلي билан ёки бошқа бирорта спирт гидроксيلي билан қатнашади. Агар дисахаридлар молекуласи ҳосил бўлишида бир моносахарид молекуласи глюкозид гидроксيلي, иккинчи моносахарид молекуласи эса спирт гидроксيلي билан қатнашса, бундай дисахаридлар молекуласида альдегид гуруҳга осон ўта оладиган эркин гликозид гидроксيلي бўлади (ҳалқали-оксо-таутомерия). Бундай дисахаридлар мутаротация ҳодисасини беради, альдегидларга хос 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 киради.

Иккала молекула моносахаридларнинг глюкозид гидроксиллари ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлган дисахаридларнинг молекуласида альдегид гуруҳга осон ўта оладиган гуруҳи йўқ. Бундай дисахаридлар альдегидларга хос реакцияларга киришмайди, оксим ва гидразонлар ҳосил қилмайди, цианид кислотани бириктириб олмайди. Шунинг учун ҳам бундай дисахаридлар **қайтармайдиган дисахаридлар** деб аталади. Бу дисахаридларга сахароза мисол бўлади.

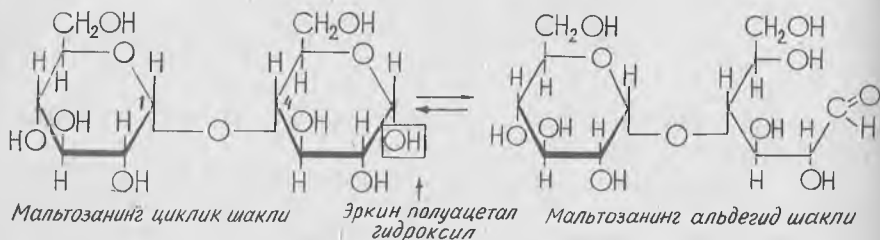
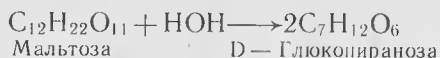
Дисахаридлар молекуласида бир нечта озод спирт гидроксиллари мавжуд бўлгани учун улар кўп атомли спиртларнинг ҳоссаларини қайтаради: мис (II)-гидроксидни эритиб кўк рангли эритма ҳосил қилади, осон метилланади ва ацетилланади.

Қуйида биз дисахаридларнинг айрим намояндалари билан танишиб чиқамиз.

**Мальтоза ёки солод шакари.** Мальтоза крахмалга солод (ундирилган бугдой майсаси) таркибидаги диастаза ферменти таъсир эттирилганда ҳосил бўлади, шунинг учун у яна солод шакари деб ҳам юритилади:



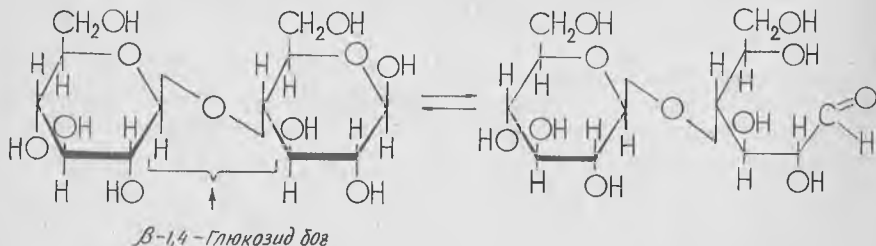
Мальтоза гидролизланганда икки молекула D-глюкопиранозага парчаланеди:



Мальтоза молекуласида икки молекула D-глюкопиранозанинг қолдиклари  $\alpha$ -1,4-гликозид боғ билан бириккан. Гликозид боғ ҳосил қилишда иштирок этган аномер углерод атоми  $\alpha$ -конфигурацияга эга, эркин глюкозид гидроксил тутган аномер углерод атоми эса ёки  $\alpha$ - ( $\alpha$ -мальтоза), ёхуд  $\beta$ - ( $\beta$ -мальтоза) конфигурацияга эга бўлиши мумкин. Мальтоза Фелинг суюқлигини қайтаради, «кумуш қўзғу» 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.

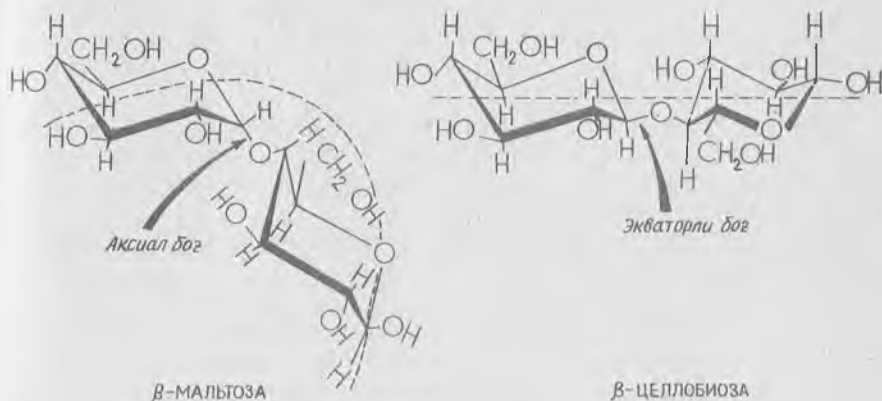
Мальтозани кимёвий ном билан аташда глюкозид боғ ҳосил қилишда глюкозид гидроксид билан иштирок этган биринчи глюкоза молекуласи иккинчи глюкоза молекуласининг C-4 даги ўринбосари деб қаралади ҳамда унинг номи охиридаги «оза» қўшимчаси «озил» қўшимчага алмаштирилади. Иккинчи глюкоза молекуласи номидаги «оза» қўшимчаси эса сақланиб қолади. Ниҳоят шунини ҳам эслатиб ўтамизки, дисахариднинг тўлиқ номида ҳар иккала аномер углерод атомининг конфигурацияси кўрсатилиши керак.

**Целлобиоза** ўзаро  $\beta$ -1,4-гликозид боғи орқали бириккан икки молекула D-глюкопираноза қолдикларидан ташкил топган. Мальтозадан фаркли равишда гликозид боғи ҳосил бўлишида иштирок этган аномер углерод атоми  $\beta$ -конфигурацияга эга:



Целлобиоза целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. У мальтоза каби қайтарувчи дисахаридлар, мальтоза киришган кимёвий реакцияларга киришади.

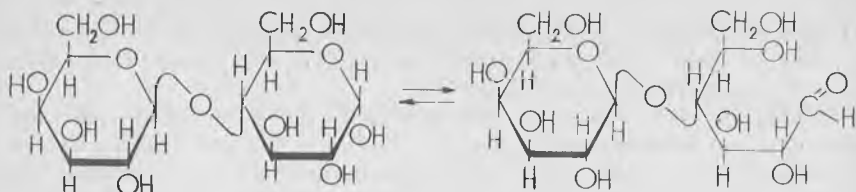
Мальтоза ва целлобиоза орасидаги конфигурацион фарк улар орасидаги конформацион фарққа ҳам сабабчи бўлади: мальтозадаги  $\alpha$ -гликозид боғи — экваториал жойлашган ҳолда, целлобиозадаги  $\beta$ -гликозид боғи — экваториал жойлашган. Бу дисахаридларнинг конформацион тузилиши целлобиоза молекулаларидан ташкил топган целлюлозанинг чизиксимон тузилишига ва мальтоза қолдиқларидан ташкил томган амилоза (крахмал)нинг тугунсимон (ўрамсимон) тузилишига сабабчи бўлади.



Инсон организмида мальтоза  $\alpha$ -глюкозидаза (мальтаза) ферменти билан парчаланadi.  $\alpha$ -Глюкозидаза ферменти целлобиозани парчаламайди, целлобиоза  $\beta$ -глюкозидаза ферменти билан парчаланadi.  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -конфигурацияга эга. D-Глюкопиранозанинг аномер углерод атоми эса ёки  $\alpha$  — ( $\alpha$ -лактоза), ёхуд  $\beta$ -конфигурацияга ( $\beta$ -конфигурацияга ( $\beta$ -лактоза)га бўлиши мумкин:





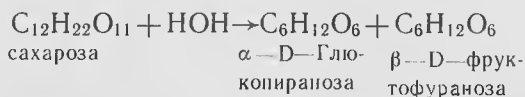
Лактозанинг ҳалқали шакли

Лактозанинг альдегид шакли

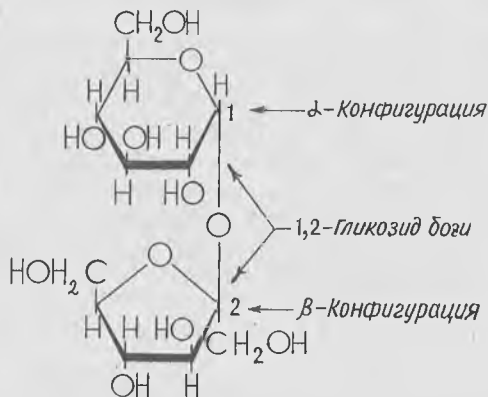
Юқорида кўрсатилганидек, лактозанинг таутомер шакллари ўзаро мувозанатда бўлади, шунинг учун ҳам, у альдегидларга хос реакцияларга киришади. Лактоза бошқа шакарлардан гигросконик эмаслиги билан фарқланади, шунингдек фармацияда осон гидролизланувчи дори сакловчи порошоклар тайёрлашда ишлатилади. Лактозанинг аҳамияти гоят катта, чунки у муҳим озуқа модда бўлиб, одам ва сут эмизувчи ҳайвонларнинг ўсаётган организми учун айниқса зарур.

**Сахароза (камиш шакари ёки лавлагли шакари)** шакар қамишда ва қанд лавлагиди жуда кенг тарқалган (куруқ массага нисбатан 28% гача сақланади). Бундан танқари у пальма мевасида, жўхорида ҳам кўп микдорда сақланади.

Сахароза гидролизланганда  $\alpha$ -D-глюкопираноза ва  $\beta$ -D-фруктофураноза ҳосил бўлади:



$\alpha$ -D-Глюкопираноза билан  $\beta$ -D-фруктофураноза колдикларини боғлаб турувчи гликозид боғ ҳар иккала моносахарид аномер углерод атомидаги гидроксилларнинг ўзаро таъсирлашуvidан ҳосил бўлган, шунинг учун сахароза молекуласида эркин яримацетал гидроксил бўлмайди. Шу сабабли сахароза ҳалқа-оксо-таутомерияга учрамайди, унинг эритмаси мутаротация ҳодисасини бермайди, сахароза қайтарувчанлик хоссасини намоён қилмайди — Толленс ҳамда Фелинг реактивлари билан реакцияга киришмайди:



Сахароза каби қайтармайдиган дисахаридларни помлашда иккинчи молекула моносахариднинг номи глюкозидлар учун хос бўлган «озид» қўшимчаси 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 ҲАММАГАН МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР ЎКИ ЮҚОРИ ПОЛИСАХАРИДЛАР

Шакарга ҳаμμαган мураккаб углеводлар ўки юқори полисахаридлар кимёвий тузилиши жиҳатидан полиглизозидлар деб қаралади. Юқори полисахарид таркибидаги ҳар бир моносахарид қолдиги ўзидан олдинги моносахарид билан бирорта спирт гидроксил гуруҳи (кўпинча С-3, С-4, С-6 дагиси) билан бириккан бўлса, ўзидан 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 хоссаси намоён қилади. Юқори полисахаридларнинг глюкозид типидида 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 киради.

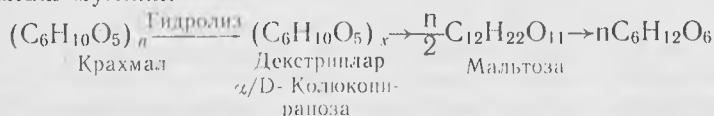
Гетерополисахаридлар ҳар хил моносахаридлар ўки уларнинг ҳосилаларидан ташкил топган. Гетерополисахаридларга кўпчилик ҳайвонлар ва бактериялардан олинадиган полисахаридларкиради, улар нисбатан кам ўрганилган, бироқ улар организмда муҳим биологик роль ўйнайди. Гетерополисахаридлар организмда оксиллар билан боғланиб, мураккаб комплекслар ҳосил қилади. Гетерополисахаридларга гиалурон кислота, хондроитинсульфатлар ва гепарин киради.

## ГОМОПОЛИСАХАРИДЛАР

**Крахмал**  $(C_6H_{10}O)_n$  — фотосинтез маҳсулоти бўлиб, яшил барглarda доначалар кўринишида бўлади. Ўсимликдан ажратиб олинган крахмал аморф кўринишдаги оқ порошок модда. Уни сувга солиб ивитилса, 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 қутбланган нур сатҳини ўнгга буради, унинг солиштира бурувчанлиги  $[\alpha]_D = +195^\circ$  га тенг. Крахмални тез қиздирилса, ундаги гигроскопик нам (10—12%) ҳисобига макромолекула занжирининг кичикроқ қолдиқларга гидролитик парчаланиши содир бўлади ва декстринлар деб аталадиган полисахаридлар аралашмаси ҳосил бўлади. Декстринлар сувда крахмалга нисбатан яхши эрийди.

Крахмал ундирилган бугдой таркибидаги диастаза ва сўлакдаги пталин 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  $\alpha$ -D-глюкопиранозага парчаланadi.

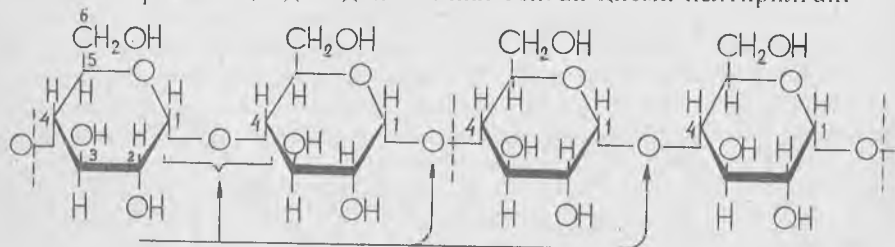
Ферментлар ёи кислоталар таъсирида крахмалнинг аста гидролизланиб глюкоза ҳосил бўлиш жараёнини қуйидаги кўриниш билан ифодалаш мумкин:



бу ерда  $x > n$ .

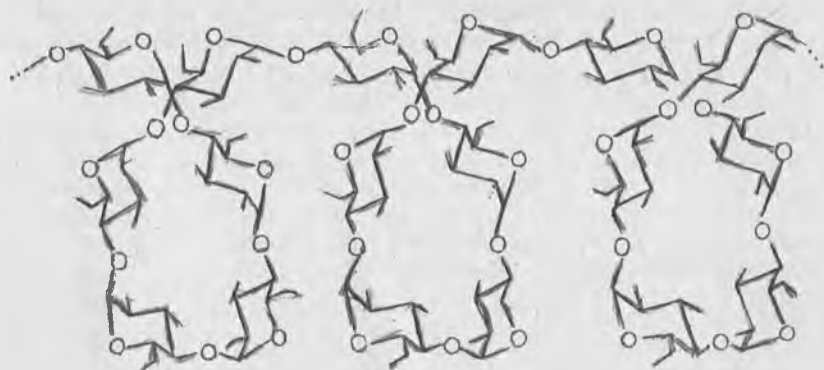
Крахмал мураккаб тузилишга эга, у D-глюкопираноза қолдиқларида ташкил топган иккита гомополисахарид — амилоза (20—30%) ва амилопектин (70—80%) дан ташкил топган.

**Амилоза** молекуласида 1000—6000  $\alpha$ -D-глюкопираноза қолдиқлари  $\alpha$ -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 қолдигидан ташкил топган қисми келтирилган:



$\alpha$ -1,4-Глюкоза боғи

Амилоза қисми

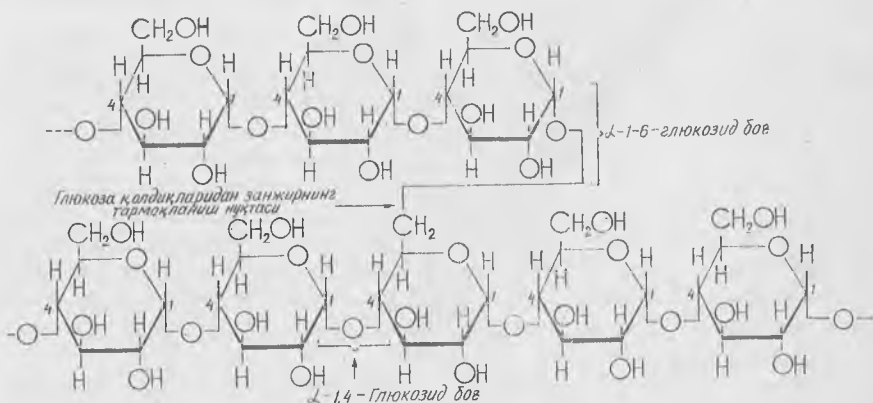


*Амилоза спиралсимон занжири*

41- расм. Амилозанинг спиралсимон занжири

Рентген тузилиши тахлил маълумотларига кўра амилозанинг макромолекуласи спиралсимон тузилган (41- расм). Спиралнинг ҳар бир ўрамига олти моносакхарид қолдиғи 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  $\alpha$ -1,4- глюкозид боғлар орқали бириккан. Бироқ тармоқланиш нукталарида  $\alpha$ -1,6- гликозид боғ ҳам мавжуд бўлиб, бунда бир  $\alpha$ -*D*- глюкопираноза қолдиғининг биринчи углерод атоми бошқа  $\alpha$ -*D*- глюкопираноза қолдиғининг олтинчи углерод атоми билан боғланган бўлади. Куйида 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 кизгиш бинафша ранг беради.

Крахмал турли-туман мақсадларда ишлатилади. У озик-овқат маҳсулотни 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** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> запас озик модда сифатида ҳайвон организмида синтезланади ва у муҳим роль ўйнайди. Гликоген инсон ва ҳайвонларнинг барча тўқималарида бўлади. У жигарда 20 % гача, мускулларда 4 % гача учрайди. Мускул ҳаракати пайтида гликоген сут кислотасага парчалангани ва унинг миқдори камаяди. Организм тўқималарида гликогендан бир қатор мураккаб ўзгаришлар натижасида сут кислота ҳосил бўлиш жараёни гликоген олиз деб аталади.

Гликоген ок аморф модда бўлиб, иссиқ сувда яхши эрийди. Гликоген эритмасининг солиштирма бурувчанлиги  $[\alpha]_D = +196^\circ$  га тенг. Гликоген баъзи ферментлар ва кислоталар таъсирида гидролизга учраб мальтоза, сўнгра эса глюкоза ҳосил қилади.

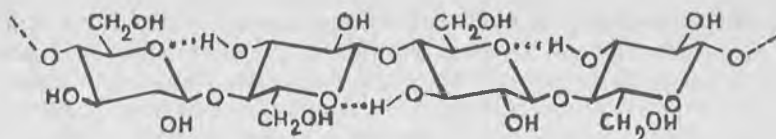
Гликоген тузилини жиҳатдан амилопектинга ўхшаш. Унинг молекуласида ҳам  $\alpha$ -1,4 ва  $\alpha$ -1,6-глюкозид боғлари мавжуд, амилопектиндан кўп тармоқланганлиги билан фарқ қилади. Одатда, гликоген молекуласидаги тармоқланиш нукталари орасида 10—12 та, баъзида эса 6 та *D*-глюкопираноза қолдиқлари жойлашади. Молекуланинг бундай кучли тармоқланганлиги гликогеннинг энергетик вазифасини бажаришда 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 кизил рангдан кизил-қўнғир ранггача бўялади.

**Целлюлоза ёки клетчатка** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> ҳам табиий юқори полисахарид бўлиб, барча ўсимликлар таркибига киради ва уларда хужайра қобикларини ҳосил қилади. Ёғоч ўз таркибида 50—70 % целлюлоза сақлайди. Зигир ва қаноп 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  $\beta$ -1,4—гликозид боғлари орқали боғланган. Целлюлозанинг макромолекуласи шохланган эмас, унда 2500 дан 12000 тагача  $\beta$ -*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 атомнинг  $\beta$ -конфигурацияга эга эканлиги

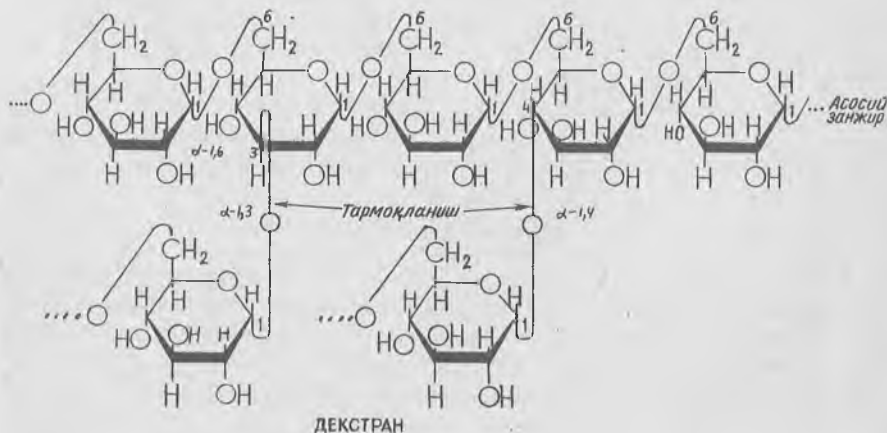


42- расм. Целлюлоза молекуласининг бир қисми ва ундаги водород боғланишлар

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, тозалликни ва кимёвий инертликни таъминлайди. Целлюлозадаги ҳар бир  $\beta$ -D- глюкопираноза қолдиғида 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 (нортловчи моддалар, коллоксиллин), сирка кислота (сунъий ипак) лар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ҳамда ксантогенати (вискоза ипаги 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 *Jeucanostos mesenteroides* микроорганизминини сахароза эритмасига таъсир эттириб олинади.

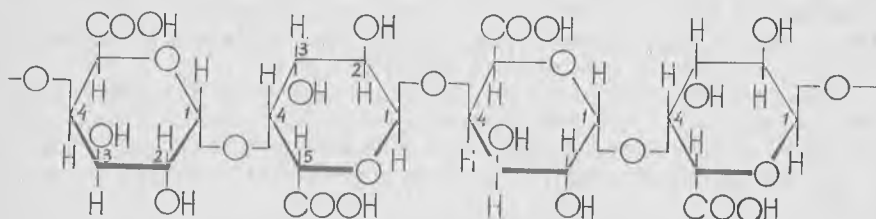
Декстранлар  $\alpha$ -D- глюкопираноза қолдиқларидан ташкил топган. Декстранлар макромолекулалари кучли шохлангандир. Уларда асосий гликозид боғ — бу  $\alpha$ -1,6- гликозид боғдир, тармоқланиш нукталарида эса  $\alpha$ -1,4-;  $\alpha$ -1,3; гоҳо-гоҳо эса  $\alpha$ -1,2- гликозид боғлари ҳам учрайди. Қуйида декстран макромолекуласининг маълум бир қисми тармоқланиш нукталари билан бирга келтирилган:



Табий дextrанларнинг молекуляр массаси жуда катта. Унинг қиймати ўн миллионлар билан ҳисобланиб, чамаси  $0,5 \cdot 10^9$  га етади. Шу туфайли табиий дextrанлар ёмон эрийди, бинобарин, улардан инъекцион эритмалар тайёрлаб бўлмайди. Кислотали гидролизга қисман учратилиб ёки ультратовуш таъсир эттириб табиий дextrанларнинг молекуляр массаси 50—100 минггача туширилади ва шу ҳолда қоннинг ўрини босувчи суюқлик тарзида қўлланилади. Бундай дextrанлар «клиник дextrанлар» дейилади. Иттифоқимизда ишлаб чиқиладиган клиник дextrан полиглюкин деб аталади.

Молекуласининг кучли шохланган тузилиши туфайли дextrанлар 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 қондикларидан ташкил топган занжир бўлиб, унда бир молекуланинг биринчи углерод атоми иккинчи молекуланинг тўртинчи углерод атоми билан  $\alpha$ -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.

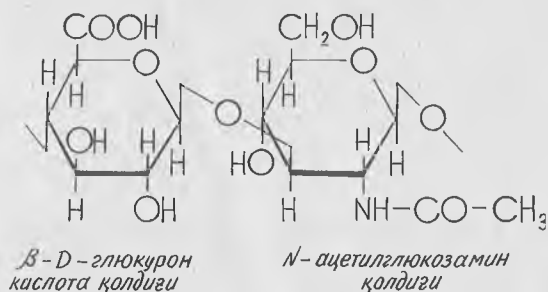
Пектин моддалар — аморф порошоклардир, улар органик кислоталар иштирокида сахароза билан илвира ҳосил қилади. Бу илвира озиқ-овқат саноатида ширин дирилдоқ таомлар, мармелад ва бошқалар тайёрлашда ишлатилади.

Баъзи бир пектин моддалар турли жароҳатларни даволаш таъсирига эга бўлиб, қатор тиббий моддалар асосида ётади (масалан, баргизуб ўсимлигидан олинадиган «плантаглюцид» моддаси).

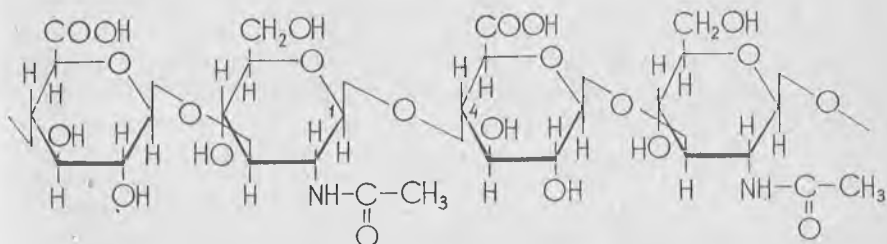
#### ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЛАР

**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  $\beta$ -1,3- глюконозид боғ билан боғланган глюкорон кислота ва *N*- ацетилглюкозамин қолдиқларидан ташкил топган дисахарид қисми ётади:



Гиалурон кислота молекуласида бундай дисахарид қисмлари ўз навбатида  $\alpha$ -1,4- глюкозид боғлари орқали бириккан:



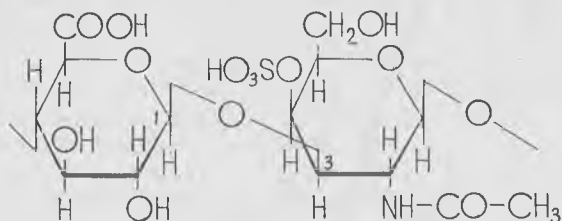
Ҳар хил манбалардан олинган гиалурон кислоталарнинг молекуляр массаси 1600 дан 6400 гача ўзгариб туради. Гиалурон кислота жуда катта ёпишқокликка эга. Тўқималарнинг инфекция киришига турғунлиги гиалурон кислотанинг жуда катта ёпишқоклиги билан белгиланади. Гиалурон кислота, шунингдек, бўғимлар учун мой 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 қолдиқларини сақлайди. Ҳозирги вақтда хондроитин-4- сульфат ва хондроитин-6- сульфат билан танишамиз.

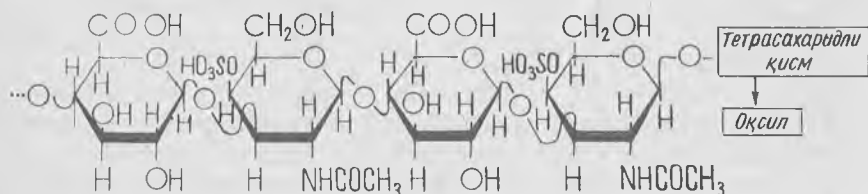
Хондроитин-4- сульфат тоғайнинг асосий таркибий қисмларидан бири бўлиб, қуритилган тоғай оғирлигининг 40 фоизини ташкил этади. Бундан ташқари, хондроитин-4- сульфат яна терида, кўзнинг мугуз пардасида, кўзнинг оқ пардасида ва суякларда сақланади. Хондроитин-4- сульфат асосида навбатлашиб келадиган ва  $\beta$ -1,3- гли-



козид боғ билан боғланган глюкоурон кислота ва 4-ҳолатда сульфатланган *N*-ацетилгалактозамин қолдиқларидан тузилган дисахарид қисми ётади:



Хондроитин-4-сульфат молекуласида юқорида ифодаланган дисахарид қисмлари  $\beta$ -1,4-гликозид боғлари орқали боғланган. Хондроитин-4-сульфатнинг молекуляр массаси 40 000—50 000 атрофида. У организмда сув ва  $\text{Ca}^{+2}$  ионларини боғлайди. Хондроитин-4-сульфат эркин ҳолда учрамайди. У тўқималарда тетрасахаридли қисм ёрдамида оксил билан боғланган бўлади. Тетрасахаридли қисм кетма-кет бириккан битта *D*-глюкоурон, иккита *D*-галактоза ва битта *D*-ксилоза қолдигидан ташкил топган. Тетрасахаридли қисм охиридаги *D*-ксилозанинг яримацетал гидроксيلي оксилнинг полипептид занжиридаги  $\alpha$ -аминокислота — сериннинг гидроксил гуруҳи билан боғланган бўлади:

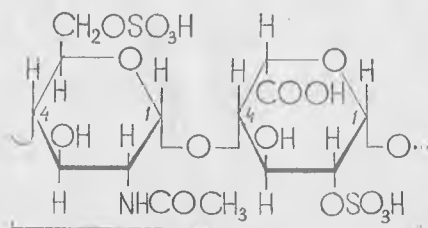
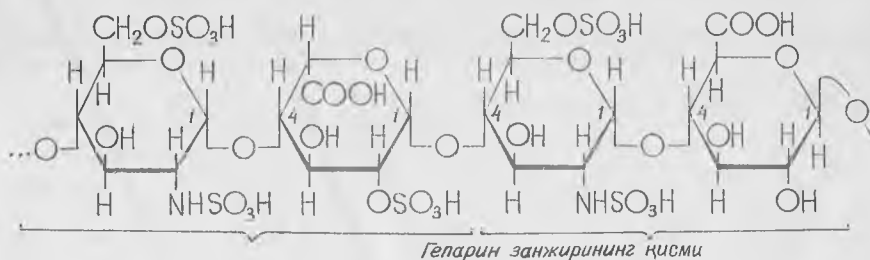


Хондроитин-4-Сульфат

Оксилнинг полипептид занжирига йигирматача хондроитин-4-сульфат молекуласи бирикиши натижасида аралашган биополимер хондроитинсульфатпротеин (протеогликан) ҳосил бўлади.

**Гепарин.** Гепарин биринчи марта жигар (hepar) дан ажратиб олинган. Кейинчалик гепарин кўпчилик тўқима ва орган (мускул, ўпка ва бошқа) ларда топилди. Гепарин молекуласи асосида  $\alpha$ -1,4-гликозид боғ билан боғланган *D*-глюкозамин ва урон кислоталардан ташкил топган дисахарид ётади. Гепариннинг тузилишида урон кислоталардан *D*-глюкоурон ва  $\alpha$ -идурон кислоталар иштирок этади.

Дисахарид фрагментлари ўзаро  $\alpha$ -1,4— ва  $\beta$ -1,4-гликозид боғлари билан бириккан. Гепариннинг макромолекуласида *L*-идурон кислота билан тугаган дисахарид қисмидан кейин  $\alpha$ -1,4-гликозид боғ, *D*-глюкоурон кислота билан тугаган дисахарид қисмидан кейин эса  $\beta$ -1,4-гликозид боғ бўлади



Глюкозамин қолдикларининг кўпчилигида аминогурux сульфатланган, маълум қисмида эса ацетиллаган. Бундан ташқари, сульфогурux 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 гоят катта, у қон томирларда қоннинг қуюлиб қолишига тўсқинлик қилади. Шунинг учун агар инсонда қоннинг қуйилиши ошса ва томирларда қоннинг ивиб қолиш хавфи туғилса, унга гепарин моддаси юборилади. Бундан ташқари, гепарин липидлар ва холестерин алмашинувини бошқаришда иштирок этади. Бу эса атеросклероз касаллигида алоҳида аҳамиятга эга.

#### АРАЛАШ БИОПОЛИМЕРЛАР ҲАҚИДА 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 бўлинади.

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 С — 5 бўйича энимери-*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*- ацетилглицероамин кислота қолдиқларини сақлайди.

## XVI боб

### НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР

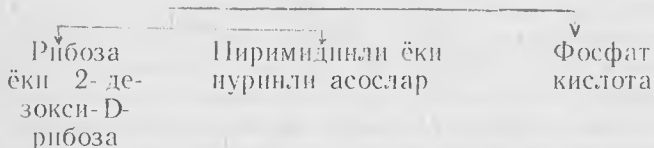
Нуклеин кислоталар ирсий белгиларининг наслдан-наслга ўтишида ва оксиллар биосинтезида муҳим роль ўйнайди. Нуклеин кислоталар биринчи марта швейцариялик кимёгар Ф. Мишер (1868) томонидан хужайра ядроларида аниқланган. Кейинчалик бунга ўхшаш моддалар хужайра протоплазмасида ҳам топилди.

Нуклеин кислоталар кимёвий жиҳатдан биологик полимер моддалар бўлиб, улар гидролизланганда биринчи навбатда мононуклеотидлар ҳосил бўлади, шунинг учун ҳам баъзан нуклеин кислоталарни мононуклеотидлар деб юритилади.

Мононуклеотидлар ўз навбатида пиримидинли ва пуринли асослар рибоза ёки 2- дезокси — *D*- рибоза ҳамда фосфат кислотага гидролизланади:

Нуклеин кислоталар

↓  
Мононуклеотидлар



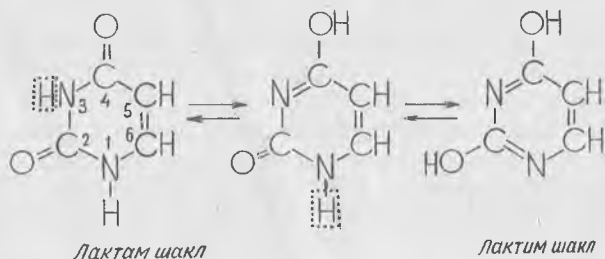
Молекулаларида рибоза сақлаган нуклеин кислоталар рибонуклеин кислоталар (РНК), 2- дезокси-*D*- рибоза қолдиги сақлаганлари эса дезоксирибонуклеин кислоталар (ДНК) деб аталади. ДНК асосан хужайралар ядросида, РНК эса асосан рибосомаларда, хужайра протоплазмасида ва оз миқдорда хужайра ядросида сақланади.

### АЗОТ АСОСЛАРИ

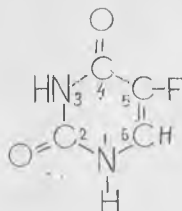
Юқоридаги тасвирда кўрсатилганидек, нуклеин кислоталар таркибига пиримидинли ва пуринли асослар киради. Пиримидинли асосларга *урацил*, *тимин* ва *цитозин*, пуринли асосларга эса *аденин* ва

гуанин киради. Бу асосларнинг ҳаммаси умумий ҳолда азот асослари деб аталади.

Урацил ёки 2,4-дигидроксиимидин шароитга қараб куйидаги таутомер шаклларда бўлиши мумкин:

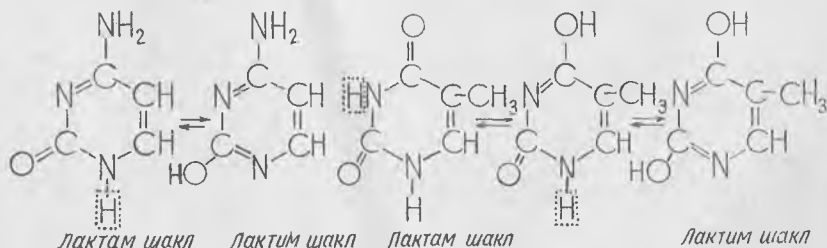


Урацилнинг баъзи бир ҳосилалари тиббиётда кенг қўлланилади. Ана шундай ҳосилалардан бири 5-фторурацилдир:



5-фторурацил антиметаболитлар гуруҳига киради. У тиббиётда ўсимталарга қарши курашда, айниқса, ичак ўсимтасига қарши курашда кенг ишлатилади.

Урацил билан бир қаторда тузилиши жиҳатидан унга яқин бўлган цитозин ва тимин муҳим аҳамиятга эга. Цитозин 4-амино-2-гидроксиимидин, тимин эса 5-метилурацилдир:



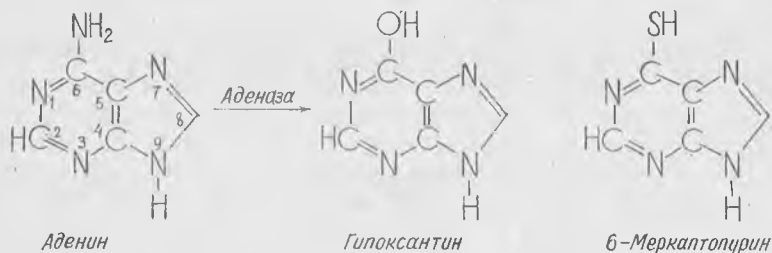
Пиримидинли асосларнинг  $\begin{matrix} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{matrix}$  гуруҳ сақлаган таутомер шакллари

лактам шакллар деб аталади, чунки бундай гуруҳ лактамларда сақланади;  $\text{—N=C—}$  гуруҳ сақлаган бошқа таутомер шакл эса



лактим шакл деб аталади. Бу шакллардан лактам шакл тургун бўлиб, нуклеин асослари шу таутомер шаклда нуклеин кислоталар таркибига киради. Лактам-лактим таутомерия пиримидин ва пурийн ҳосилаларида доимо учраб туради.

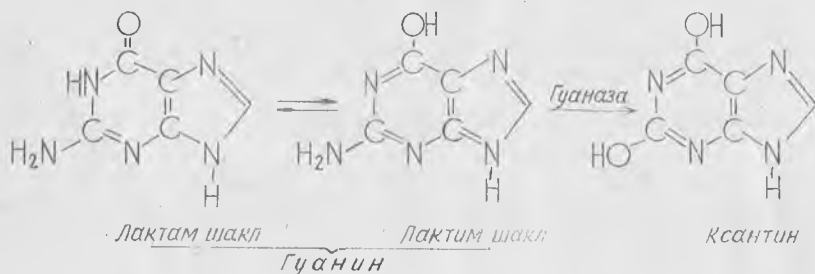
Аденин ёки 6-аминопурийн табиатда кенг тарқалган. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида (мускул, жигар ва бошқалар) у эркин ҳолда сақланади. Адениннинг аминогуруҳи аденин дезаминаза ферменти, шунингдек пнитрит кислота таъсирида осонлик билан гидроксилга алмашинади, натижада аденин гипоксантинга айланади.



Адениннинг тузилини аналоги 6-меркаптопурийн пурийн ҳосилаларининг антиметаболитидир. У тузилиши жиҳатдан аденин ва гипоксантинга яқин. Бу бирикмаларнинг тузилиши аналоги бўлгани ҳолда 6- меркаптопурийн пурийн алмашинувиға фаол аралашади ва нуклеин кислоталар синтезини барбод қилади.

6- Меркаптопурийн оғир кечаётган лейкозни даволашда ишлатилади. У, шунингдек, ревматоидли артрит, сурункали гепатитни даволашда ҳам қўлланади.

Гуанин ёки 2-амино-6-гидроксипурийн 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).

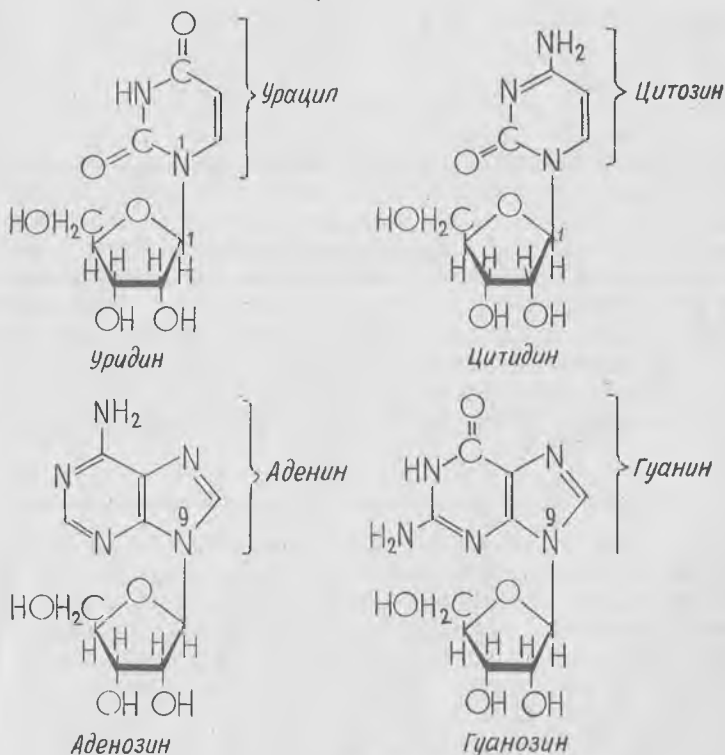
Бошқа асослар жуда кам миқдора сақланади ва улар «минор асослар» деб аталади. Уларга юқорида кўриб ўтилган гетероҳалқали асосларнинг метилланган ва гидрогеилашган ҳосилалари, шунингдек, гипоксантин киради.

### НУКЛЕОЗИДЛАР

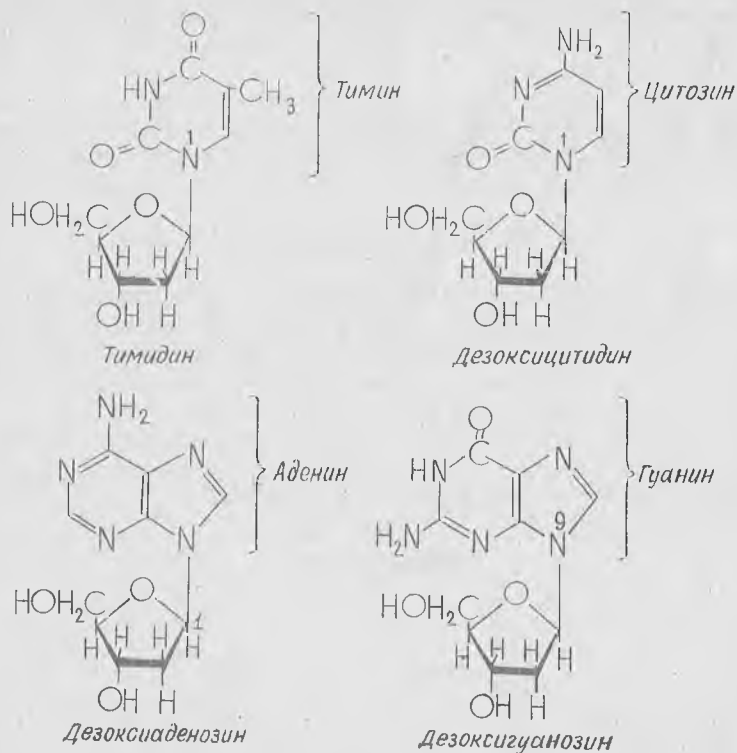
Нуклеин асосларнинг рибоза ёки дезоксирибоза билан ҳосил қилган N-гликозидлари нуклеозидлар деб аталади. Гликозид боғи рибоза ёки дезоксирибозанинг аномер углерод атоми C-1 ни пиримидинли асосларнинг 1- N ёки пуринли асосларнинг 9- N билан боғлайди. Бунда ҳаммавақт β- гликозид боғ ҳосил бўлади.

Углевод қолдигининг табиатига қараб нуклеозидлар рибонуклеозидларга ва дезоксирибонуклеозидларга бўлинади. Қуйида биз уларнинг тузилиш формулаларини келтираамиз.

#### Рибонуклеозидлар



Дезоксирибонуклеозидлар



21-жа д в а л

Нуклеин кислоталарнинг таркиби

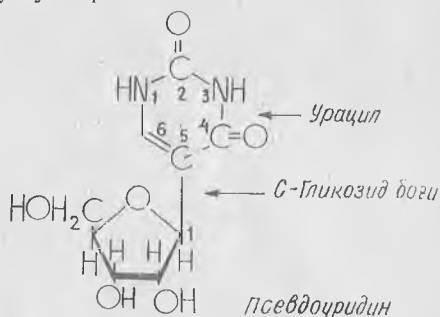
Нуклеин кислота	Шакар қисми	Асослар	Анорганик кислота
ДНК	Дезоксирибоза	Аденин (А), Гуанин (Г), Цитозин (Ц), Тимин (Т)	$H_3PO_4$
РНК	Рибоза	Аденин (А), Гуанин (Г), Цитозин (Ц), Урацил (У)	$H_3PO_4$

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. Пурилли нуклеозидлар жуда осон гидролизланган ҳолда пиримидинли нуклеозидлар фақат кучли кислотали муҳитда ва қиздирилганда гидролизланади, ҳолос.

Баъзи бир РНК таркибига юқоридаги рибонуклеозидлар ва минор

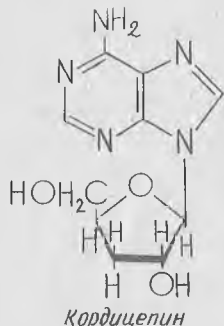
нуклеозидлардан ташқари яна псевдоуридин деб аталган гайриоддий нуклеозид киради. Бу нуклеозид  $\psi$  билан белгиланади. Унинг тузилишидаги ўзига хослик шундан иборатки, у тузилиши жиҳатдан N-гликозид эмас, балки C-гликозиддир. Псевдоурининг гидролизга юқори даражада турғунлиги унинг C-гликозид эканлиги 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 бормокда. Ҳозирги вақтда микроорганизмлар, шунингдек ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан ажратиб олинган бундай нуклеозидларнинг сони бир неча ўнларга етди.

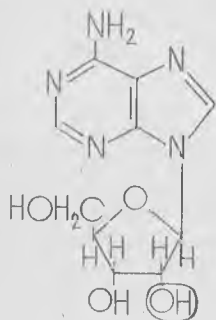
Нуклеозид-антибиотиклар тузилиши жиҳатдан одатдаги нуклеозидларга яқин бўлиб, улардан ёки углевод қолдиғидаги, ёхуд гетероҳалқали асос қолдиғидаги айрим қисмларнинг тузилиши билан фарқланади. Пиримидинли асос сақлаган нуклеозид-антибиотиклар кўпинча цитидинга ўхшаш бўлса, пуринли асос сақлаган нуклеозид-антибиотиклар 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 углеродида OH гуруҳнинг йўклиги билан фарқланади:

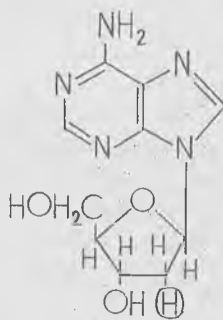




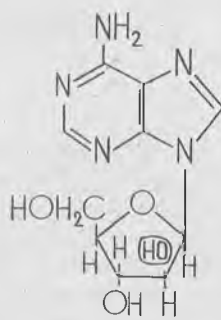
Хозирги вақтда табиий нуклеозидлардаги рибоза ва дезоксирибозанинг муҳим ролини ҳисобга олган ҳолда уларнинг шаклини ўзгартини билан янгидан-янги доривор воситалар яратилмоқда. Масалан, аденинли нуклеозидлардаги D- рибоза ёки D- дезоксирибоза ўрнига синтезлаш жараёнида D- арабиноза киритиш натижасида 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*



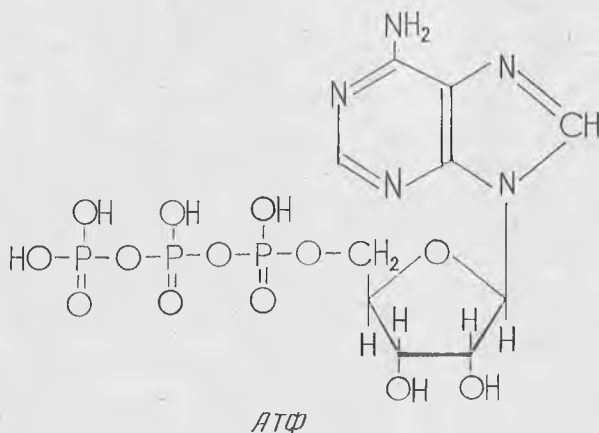
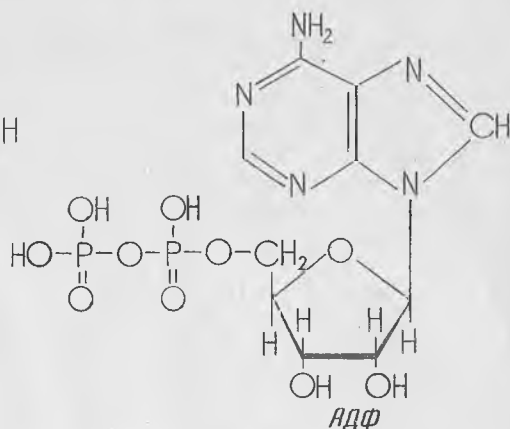
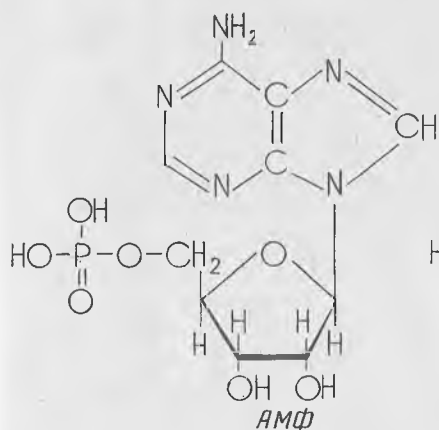
*Аденин дезоксирибозиди*



*Аденин арабинозиди*

## НУКЛЕОТИДЛАР

Нуклеотидлар — нуклеозидларнинг фосфатларидир. Одатда нуклеозидларда пентоза қолдирғининг С—3 ёки С—5 ҳолатидаги гидроксил гуруҳ фосфат кислота билан этерификацияланган бўлади. Пентозанинг тузилишига қараб нуклеотидлар рибонуклеотидлар (РНҚ нинг мономер звеноси) ва дезоксирибонуклеотидларга (ДНК нинг мономер звеноси) бўлинади. Нуклеозидлар таркибидаги шакарнинг, одатда, 5- ҳолатига битта, иккита ёки учта фосфат кислота қолдиқлари занжирсимон бирикиб, 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.

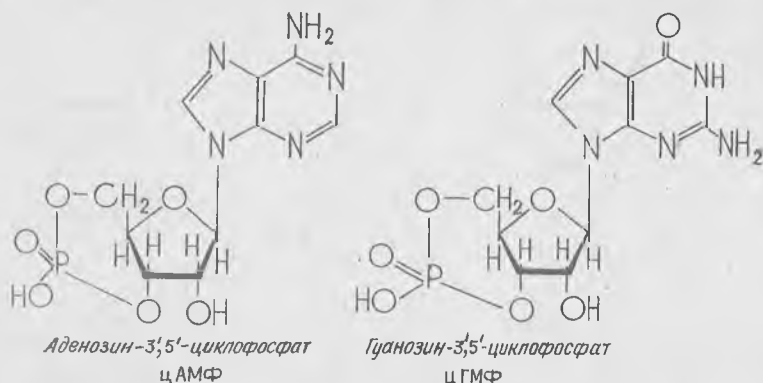
Нуклеотидларнинг аҳамияти гоյат катта. Нуклеозидполифосфатлар кўпчилик биокимёвий реакцияларнинг коэнзимлари ва энергия манбаи ҳисобланади: улар оксиллар, углеводлар, ёғлар ва бошқа моддаларнинг биосинтезида иштирок этадилар.

АДФ ва АТФ молекулаларидаги 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 10 000 дан 16 000 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 ҳалқали нуклеотид — аденозин-3', 5'-циклофосфат (цАМФ) ва гуанозин — 3', 5'-циклофосфат (цГМФ) бўлади:



Ҳалқали нуклеотидлар ҳужайра ичидаги жараёнларни бошқарадиган муҳим моддалардир. Масалан, цАМФ қатор инерт оксиллари цАМФ — боғлиқ 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 ўтаемиз.

#### НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДА ТУШУНЧАЛАР

Нуклеотидлар фосфат кислота ёрдамида узун занжирга бирикиб поликонденсатланишнинг юқори молекуляр маҳсулотлари — нуклеин кислоталарни ҳосил қилади. Бунда рибонуклеотидлардан РНК, дезоксирибонуклеотидлардан эса ДНК ҳосил бўлади. Тадқиқотлар натижасида РНК ва ДНК лар бир хил типда 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.

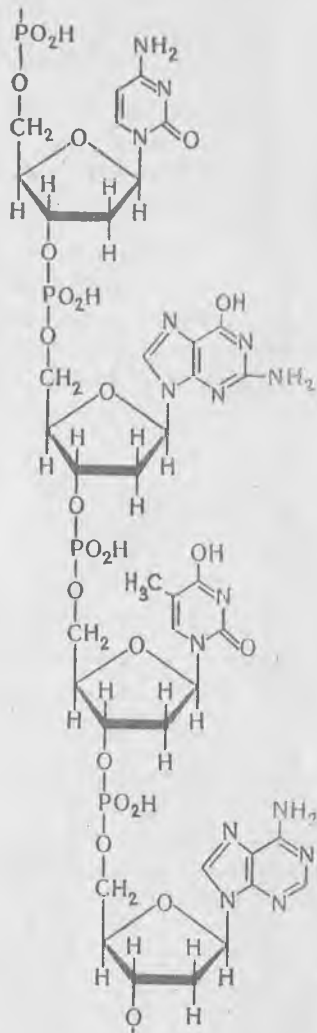
Юқоридаги айтилганларга асосланган ҳолда ДНК молекуласининг тўртта мононуклеотиддан ташқил тонган қисмини куйидаги кўринишда ифодалаш мумкин (43-расм).

Шундай қилиб, ковалент боғлар билан полинуклеотиднинг туташ занжирига боғланган нуклеотид звеноларнинг кетма-кетлиги нуклеин кислоталарнинг бирламчи тузилиши дейилади. Полинуклеотид занжирнинг бир учида бошқа нуклеотида билан боғланмаган фосфат кислота қолдиғи бўлади ва шунинг учун ҳам латинча Р харфи билан белгиланади, полинуклеотид занжирнинг иккинчи учида шакар молекуласи қолдиғининг учинчи ҳолатида фосфат кислота билан боғланмаган эркин спирт гидроксيلي 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 қайтарилadi, аммо иккинчи марта парчалашда полинуклеотид занжири биринчи марта парчаланган жойлардан эмас, балки бошқа жойлардан гидролизланади ва ҳосил мўл бўлган қисмлардаги нуклеотидларнинг кетма-



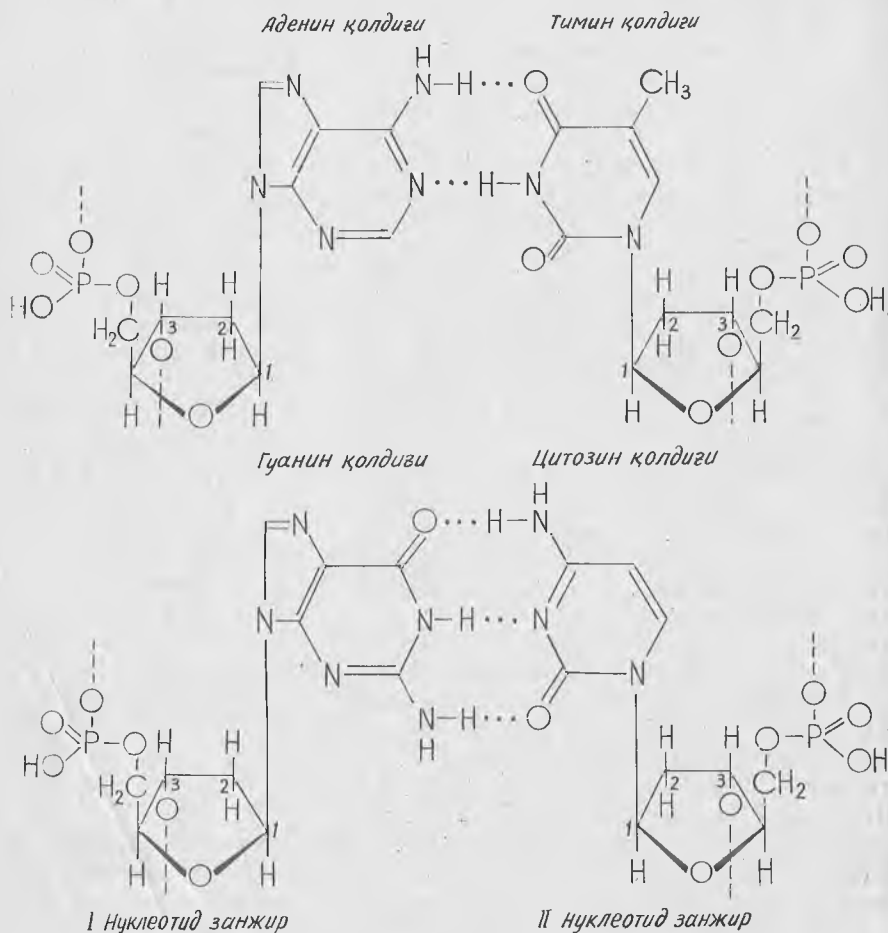
*ДНК занжири бир қисмининг бирламчи тузилиши*

кетлиги аниқланади. Сўнгра биринчи ва иккинчи гидролиз натижалари қиёслашиб полинуклеотиднинг бирламчи тузилиши ҳақида фикр юритилади.

Ташувчи РНК ( $r$ -РНК) лар нисбатан кичик молекуляр массага эга бўлгани учун улар кўпроқ ўрганилган. Ҳозирги вақтда юздан ортиқ  $r$ -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. Нуклеотид асосларнинг комплементар жуплари

қилдилар. Бунга асосан ДНК молекуласи иккита спиралсимон бурилган жуда узун полидезоксирибонуклеотид занжирлардан иборат. Бу спиралсимон занжирлар умумий ўқ атрофида тўғри ўралган бўлади. Ҳар иккала занжирнинг гетероҳалкали 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).

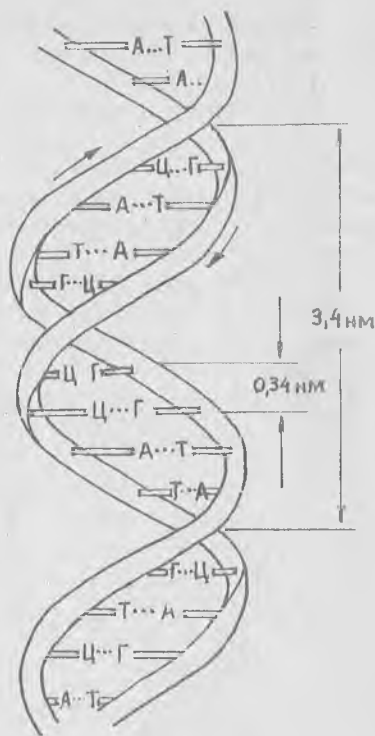
Биринчи занжирнинг пуринли асосларига ҳаммавақт иккинчи занжирнинг пиримидинли асослари мос келади ва аксинча. Пиримидинли ва пуринли асосларнинг айнан шундай жуфтлашиши ДНК қўш спиралларининг занжир узунлиги бўйлаб бир хил диаметр (1,8—2,0 нм) га эга бўлишини ҳамда мустаҳкамлигини таъминлайди.

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 жуфтнинг 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.

Ниҳоят 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 спирал

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 ТАЪСИРЛАНИШNING РОЛИ

Занжирларнинг комплементарлиги ДНК муҳим функциялари — ирсий белгиларни сақлаш ва наслдан-наслга ўтказишнинг кимёвий асосини ташкил этади.



Хужайра бўлигanda 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 ядрога ДНК нинг ёзилган (чувалган) занжирда хабарчи РНК (и — РНК) молекуласининг синтези содир бўлади. Бу и — РНК, ўз навбатида, цитоплазмада оқсилнинг биосинтези учун матрица бўлиб хизмат қилади. Ўз-ўзидан тушунарлики, вужудга келган и — РНК занжири ДНК нинг шу и — РНК синтезланган занжирига комп-

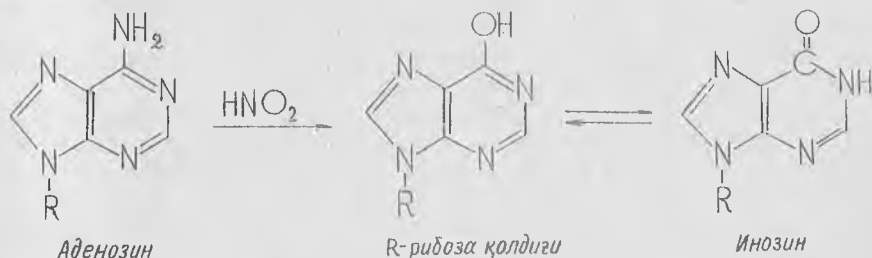
46- расм. ДНК репликацияси

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 аминогуруҳ гидроксил гуруҳга 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 жуфтини ҳосил қилади.

Мутаген моддалар деб аталадиган ҳар хил кимёвий бирикмалар таъсирида содир бўладиган мутациялар наслини бошқариш ва яхшилашда катта аҳамиятга эга. Бу йўлдаги тадқиқотлар натижалари кишлоқ хўжалиги экинлари навларини саралашда антибиотиклар, дармондори, озуқа ачиткилари ишлаб чиқарадиган микроорганизмлар штаммларини 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 узларининг биокаталитик вазифасини фақат коферментлар билан биргаликдагина бажаради. Ҳамма ферментлар оқсил моддалардир.

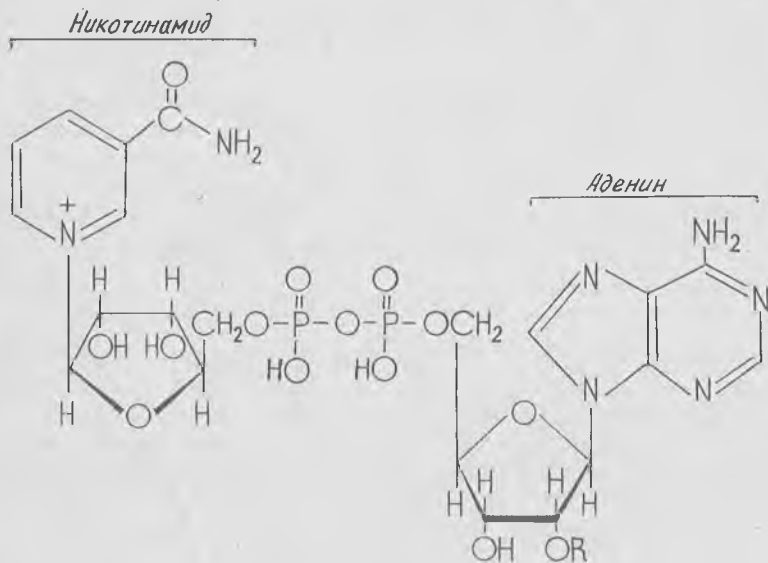


Коферментлар, аксинча, оксиллар эмас, улар оддийрок тузилишга эга ва аорганик (металл ионлари) ёки органик табиатли моддалардир. Органик коферментлар бирикмаларнинг турли синфига оид бўлади. *Нуклеозидполифосфатлар* макроэргик бирикмаларнинг муҳим гуруҳини ташкил қилади. Организмнинг ҳамма тўқималарида эркин ҳолда фақатгина нуклеозидларнинг монофосфати эмас, балки диҳамда трифосфатлари ҳам сақланади. Айниқса аденин сақловчи нуклеотидлар — АМФ, АДФ ва АТФ лар кеиғ тарқалгандир. Бу нуклеотидлар бир-бирига ўтиб туради. АМФ дан АДФ ва АТФ ҳосил бўлади.

Масалан, углеводларнинг фотосинтези жараёнида ютилган қуёш 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.

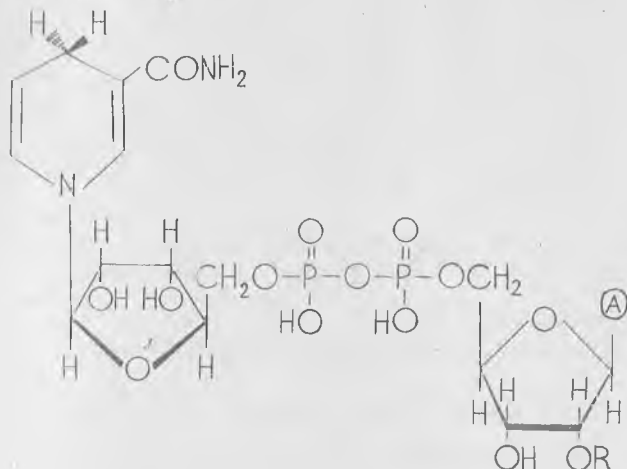
Аденин сақловчи коферментлар билан бир қаторда бошқа нуклеотидлар ҳам катта аҳамиятга эга. Чунончи, уридин сақловчи коферментлар углеводларнинг ўзаро бир-бирига ўтишида, цитидинтрифосфат (ЦТФ) липидларнинг биосинтезида, гуанозинтрифосфат (ГТФ) оксиллар синтезида иштирок этади.

Коферментларнинг яна бир муҳим гуруҳига *никотинамиднуклеотидли* коферментлар киради. Никотинамидадениндинуклеотид ( $\text{НАД}^+$ ) ва унинг фосфати ( $\text{НАДФ}^+$ ) ўз таркибида пиридиний катионини сақлайди.  $\text{НАД}^+$  ва  $\text{НАДФ}^+$  лар организмда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этади. Уларнинг бу хоссаси молекуладаги пиридиний катионининг гидрид — ионни қайтар бириктириб олиш қобилиятига асосланган. Одатда, коферментнинг пиридиний катиони сақлаган қайтарилмаган шакли  $\text{НАД}^+$  билан, қайтарилган шакли эса  $\text{НАД} \cdot \text{Н}$  билан белгиланади:



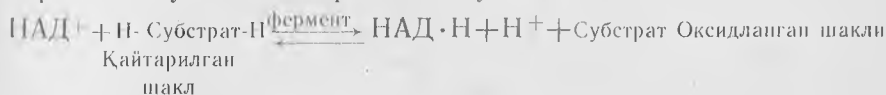
R=H *Никотинамидадениндинуклеотид (НАД<sup>+</sup>)*

R=PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> *Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ<sup>+</sup>)*



R=H *Никотинамидадениндинуклеотид (НАД·Н)*

НАД<sup>+</sup> иштироки билан организмда борадиган оксидланиш жараёлини куйидагича ифодалан мумкин:



Бу реакцияда субстрат протон ва гидрид — ионни (Н<sup>+</sup> ва Н<sup>-</sup>) йўқотади. НАД<sup>+</sup> гидрид — ионни бириктириб 1,4-дигидропиридин ҳосила (НАД·Н) га айланади, протон эса эркин ҳолда ажралиб чиқади. Энди олинган НАД·Н+Н<sup>+</sup> қайтарилиш билан боғлиқ бўлган бошқа биологик жараёнларда иштирок этади.

### ЛИПИДЛАР

Ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан қутбланмаган эритувчилар ёрдамида ажратиб олинадиган 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 киради.

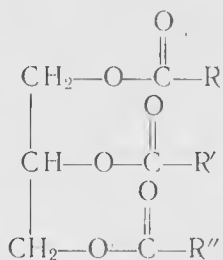
Липидлар икки гуруҳга — совунланадиган, яъни гидролизга учрайдиган ва совуланмайдиган липидларга бўлинади. Совунланадиган липидлар ўз навбатида оддий ва мураккаб липидларга бўлинади. Совунланадиган оддий липидларга ёғлар, мойлар ва мумлар кирса, совунланадиган мураккаб липидларга фосфолипидлар, сфинголипидлар ва гликолипидлар киради. Нихоят, 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.

## ХVII 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:



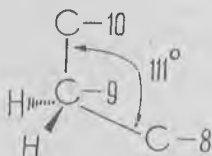
Бу ерда R, R', R'' — лар бир асосли юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган ёғ кислоталарнинг радикаллари.

Триацилглицеринлар нейтрал совунланадиган липидларга киради.

Глицерин ёғларнинг доимий 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 қармоқланмаган тузилишга эга. Ёғлар таркибида, қўшича, 16 ёки 18 та 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 ташкари, ёғлар таркибида шундай 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 радикалларидаги 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 ифодаланадимики, бунда қўшни углерод атомлари (C-8 ва C-10) билан боғланган иккита  $\sigma$ -боғлар қоғоз текислигида ётса, қолган иккита C—H  $\sigma$ -боғлар текисликдан ташкарида, яъни текисликнинг олдида ва орқасида ётади. Бу ҳолатда углерод атомлари орасидаги валент бурчак нормал бурчакка яқин бўлиб,  $111^\circ$  га тенг:

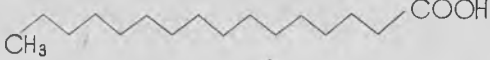





$C_{sp^3}-C_{sp^3}$  боғлар атрофида эркин айланиш ҳисобига кислоталарнинг углерод занжири ҳар хил конформацияларда бўлиши мумкин, бироқ тўйинмаган кислоталарнинг узун углерод занжирлари, одатда, энг турғун бўлган эгри-бугрисимон конформацияда бўлиши аниқланган (22-жадвалга қаранг).

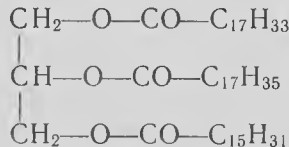
Тўйинмаган кислоталарнинг углеводород радикалларида  $sp^3$ -гибридланган углерод атомлари билан бир қаторда  $sp^2$ -гибридланган углерод атомлари ҳам бор. Бундай углерод атомларидаги ўринбосарлар бир текисликда  $120^\circ$  га яқин бурчак остида жойлашади. Шундай қилиб, тўйинмаган ёғ кислоталарида узун углерод занжирларининг эгри-бугрисимон конформацияси ўринбосарлар бир текисликда жойлашган қисмлар (соҳалар) билан бўлинади. Бунда занжирнинг қисмлари ёки қўш боғ тутган углеродлардаги водород атомлари қўш боғ текислигига нисбатан *цис*-ёки *транс* — жойлашиши мумкин ( $\pi$ -диастереомерлар). Аниқланишича, табиий тўйинмаган кислоталар углеводород радикалларидаги ҳамма қўш боғларда водород атомлари қўш боғ текисликларига нисбатан *цис* — ҳолатда жойлашган экан. Шунинг учун диастереомер турининг олдида «олл» қўшимчаси қўйилади («олл» қўшимча инглизча «all» — «ҳаммаси» сўзидан олинган). Қўш боғнинг мавжудлиги грек ҳарфи  $\Delta$  (дельта) билан белгиланиб, унинг ўнг тарафи ва юқорисига қўйилган сонлар билан қўш боғнинг печанчи углероддан бошланиши кўрсатилади (22-жадвалга қаранг).

Одатда, табиий ёғ молекуласига турли хил ёғ кислоталар киради, битта кислотанинг учта қолдиғини сақловчи триацилглицеринлар кам учрайди. Триацилглицеринларни аксарият кўп қўлланиладиган

## Энг муҳим юқори молекуляр ёғ кислоталарининг тузилиши

Кислоталарнинг номи ва умумий формуласи	Тузилиши	Суюқланиш 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 $\Delta^{9,12,15} C_{17}H_{29}COOH$		16
олл-цис-Арахидон кислота $\Delta^{5,8,11,14} C_{19}H_{31}COOH$		-5
		-12
		-49

тарихий номенклатурада номлашда ёғ молекуласини ташкил қилувчи кислоталар қолдикларининг номлари бир-бирига қўшиб айтилади. Бунда аввал тўйинмаган кислота, кейин кичик молекуляр оғирликка эга бўлган ва, ниҳоят, катта молекуляр оғирликка эга бўлган кислота номи ёзилади. Масалан, ушбу ёғ



глицериннинг олеопальмитостеарати деб номланади. Бу ёғ халқаро номлар мажмуида 1-олеиноил-2-стеароил-3-пальмитоилглицерин дейилади.

**Олиниши.** Ёғларни табиий манбалардан (ҳайвон ва ўсимликлардан) олинади. Ёғларни синтез қилиб олиш иктисодий жиҳатдан фойдасиздир.

**Физикавий хоссалари.** Ёғлар сувда эримайди, органик эритувчи-

тарда, масалан, диэтил ва петролей эфирларда яхши эрийди. Айрим эфир оддий ҳароратда қаттиқ моддалар (масалан, кўй ва мол ёғи) бошқалари юмшоқ (сариёғ), ҳатто суюқ ҳолда (масалан, ўсимлик мойи, балиқ мойи) бўлади. Одатда, суюқ ёғлар мойлар деб юритилади.

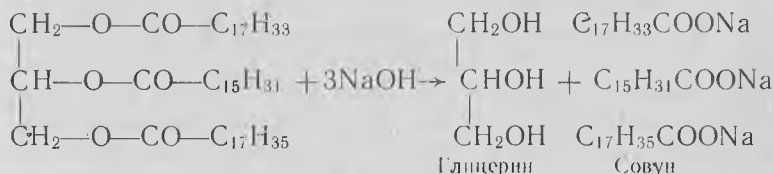
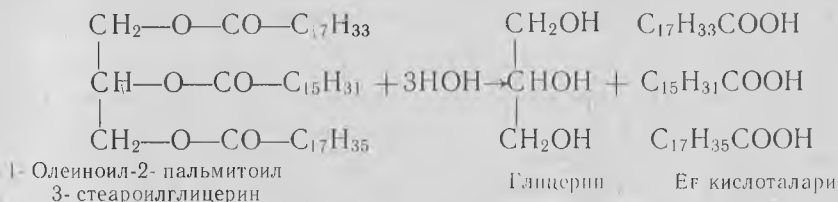
Ёғларнинг консистенцияси улар таркибида қандай ёғ кислоталар борлигига боғлиқ. Молекуласида тўйинган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар — қаттиқ, тўйинмаган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар эса суюқ бўлади. Бундан ташқари, ёғ молекуласида углерод атомларининг сони ортган сари суюқланиш ҳарорати 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 тузилиши ўрганилади, халқ хўжалиги учун қимматбаҳо маҳсулотлар (совунлар) олинади. Гидролиз — организмда ёғлар метаболизмининг биринчи босқичидир.

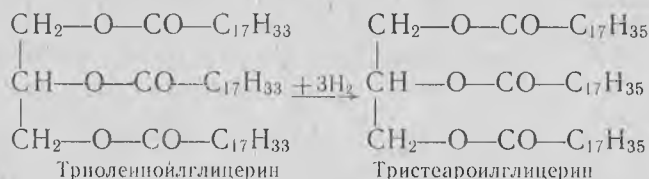
Гидролиз жараёни сапоатда кизитилган буғ ёрдамида, лабораторияда эса ўювчи ишқорларнинг эритмалари таъсирида ўтказилади. Бунда глицерин ва ёғ кислоталари, ёки глицерин ва совун ҳосил бўлади:



Бу реакция биомолекуляр пуклеофил ўрин олиш  $S_N2$  механизми бўйича кечади.

Инсон ва ҳайвон организмда гидролиз липаза деб аталувчи ферментлар ёрдамида боради. Ёғларни ферментлар ёрдамида гидролизлаш усули саноатда ҳам қўлланилмоқда. Бунинг учун қанақунжут ўсимлиги уруғида кўп миқдорда бўладиган ва қорамолнинг қорин ости безида сақланадиган липазадан фойдаланилмоқда.

2. Ёғларни гидрогенлаш. Суюқ ёғлар, яъни мойлар катализаторлар ёрдамида водородни бириктириб қаттиқ ёғларга айланади. Бу усул ёғларни гидрогенлаш дейилиб, уни биринчи марта С. А. Фокин саноатда амалга оширган. Реакция  $160-200^\circ\text{C}$  да, 2—15 атм босимда никель катализаторлигида боради:

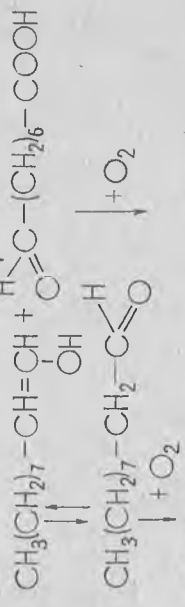
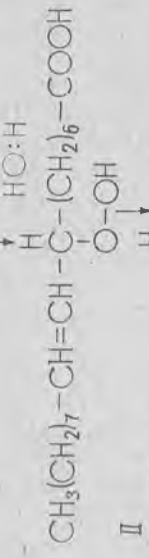
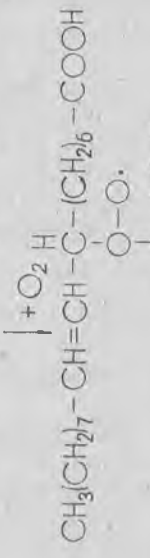
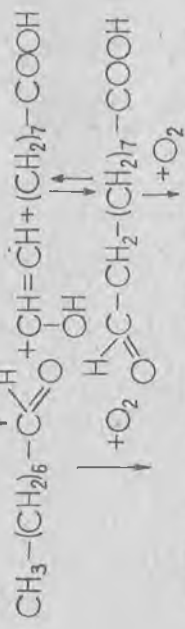
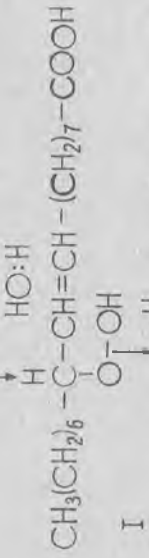
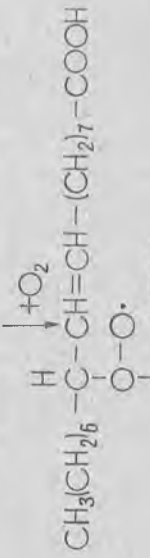


Шу усул билан ўсимлик мойларидан олинган қаттиқ ёғлар соломаслар дейилади. Бу ёғлар тозаланиб сут, тухум, дармондори ва бошқалар билан аралаштирилади. Бунда маргарин ҳосил бўлади. Маргарин эса озик-овқат саноатида кенг истеъмол қилинади.

3. Ёғлар ва тўйинмаган ёғ кислоталарининг оксидланиши. Ёғлар ва уларнинг таркибий қисмлари иштирокида борадиган оксидланиш жараёнлари турли-тумандир. Ана шундай жараёнлардан бири ёғларнинг тахирланиши дейилиб, унинг асосида гидролизланиш ва ҳаво кислороди билан оксидланиш ётади.

Оксидланиш жараёни таркибига тўйинмаган кислоталар кирган ёғлар (мойлар) да содир бўлади. Оксидланиш эркин-радикал механизми бўйича бориб пероксидлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар ва альдегидокислоталарнинг қўланса ҳидли 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  $\pi$ -электронлари билан ўзаро таъсирлашуви билан тушунтирилади. Олеин кислота молекуласида бундай метилен гуруҳлардан иккитаси (С-8 ва С-11) мавжудлиги туфайли, олеин кислотанинг пероксид билан эркин-радикал механизми бўйича оксидланишини қуйидагича ифодалаш мумкин. Бунда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлган турғун бўлмаган I ва II гидропероксидлар парчаланиб, аввал альдегидлар, кейин эса моно-ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади.



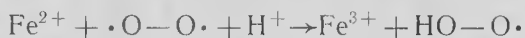
47-расм. ЕР кислота қисмларининг пероксидті оксидланиши



Мойларда содир бўладиган оксидланиш жараёнлари тўғрисида **пероксид сони** бўйича фикр юритилади. Пероксид сони — пероксидлар иштирокида калий йодиддан ажралиб чиқадиغان йоднинг физи билан ифодаланади.

Иккита қўш боғ орасида жойлашган метилен гуруҳдаги С — Н боғ айниқса қўш кучсизлангандир. Шу туфайли оксидланиш жараёни политўйинмаган (линол, линолен, арахидон ва бошқалар) кислота-лар сақловчи триацилглицеринларда энг кизгин боради.

Организмда НО· ва НОО· радикаллари темир (II)- ионининг сувли муҳитда кислород билан оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан:

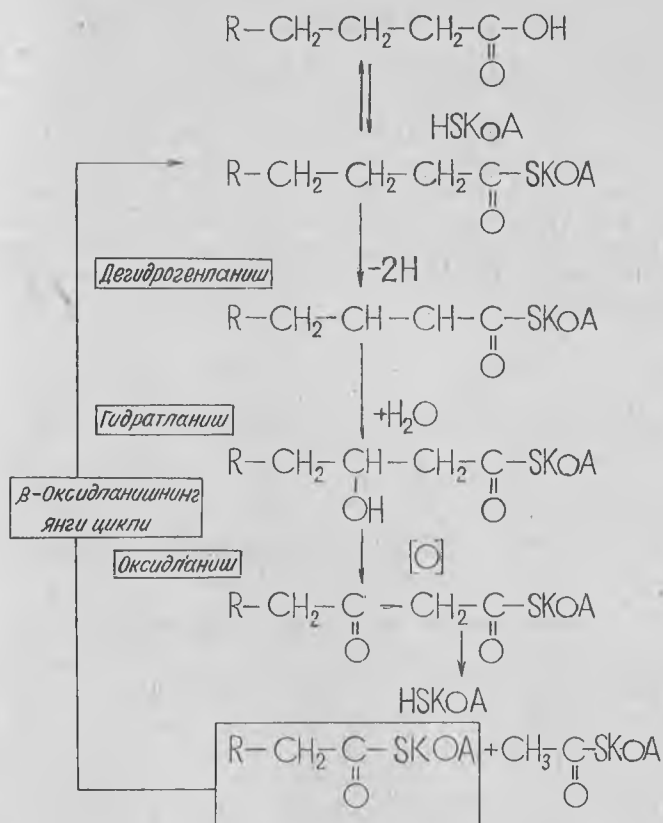


Пероксидли оксидланиш хужайра мембранаси шикастланишининг асосий сабабчиси бўлади.

Инсон организми учун углеводлар асосий «ёкилғи» 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 кўринишида иштирок этади. Кейинги босқич — гидратланиш, ундан кейингиси — оксидланиш бўлиб, пировардида β- кетоникислота ҳосил бўлади.

Егларнинг озиклик қиймати уларнинг таркибига кирувчи, организмда синтез қилинмайдиган, алмаштириб бўлмайдиган ёғ кислоталарнинг миқдори билан аниқланади. Бундай кислоталарга биринчи навбатда линол кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  қиради. Инсоннинг линол кислотага суткалик эҳтиёжи 3—6 г ни ташкил этади. Бунча миқдордаги кислота 12—15 г ўсимлик мойида (кунгабоқар, жўхори, пахта) бўлади. Сариеғ таркибида эса линол кислота кам миқдорда бўлади. Суткада 100 г сариеғ 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 сақловчи ўсимлик мойлари қўниш билан қопланади. Организмда алмашмайдиган тўйинмаган ёғ кислоталарнинг етишмовчилиги холестерин алмашинувини бузади ва юрак-томир касалликлари (атеросклероз) нинг юзага келишига олиб келади.



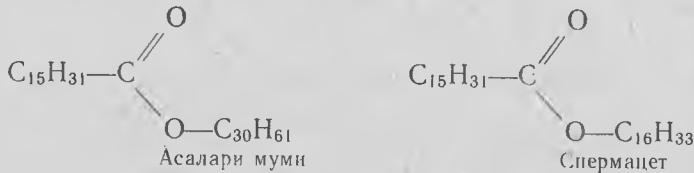
48- расм. Туйинган ёғ кислоталарнинг А коферментли хосиллари кўринишида β- окисдланиши

Тиббиётда зайтун мойи кенг қўлланилади. У яраларни, куйганни даволашда, тропик яраларнинг битишида, гинекологияда — эрозияни даволашда, офтальмологияда — кўз касасининг 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, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, К, Е, Р дармондорилари 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 яхшилади.

## МУМЛАР

Мумлар юкори молекуляр ёғ кислоталарининг юкори молекуляр спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирларидир. Улар инсон ва ҳайвон терисини муҳофаза қилади ҳамда ўсимликларни қуришдан сақлайди. Мумлар таркибига қўпинча юкори молекуляр ёғ кислоталаридан пальмитин  $C_{15}H_{31}COOH$  ва церотин  $C_{25}H_{51}COOH$  кислоталар, юкори молекуляр спиртлардан эса цетил  $C_{16}H_{33}OH$  ва мирицил  $C_{30}H_{61}OH$  спиртлар киради. Масалан, асалари муми — пальмитин кислотанинг мирицил эфири бўлса, спермацет — пальмитин кислотанинг цетил эфиридир:



Мум ҳам, спермацет ҳам доришуносликда косметик ва даволувчи суртма мойлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

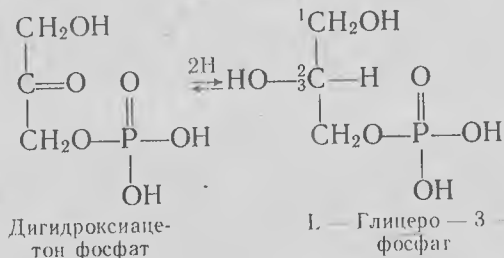
### СОВУНЛАНАДИГАН МУРАККАБ ЛИПИДЛАР

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.

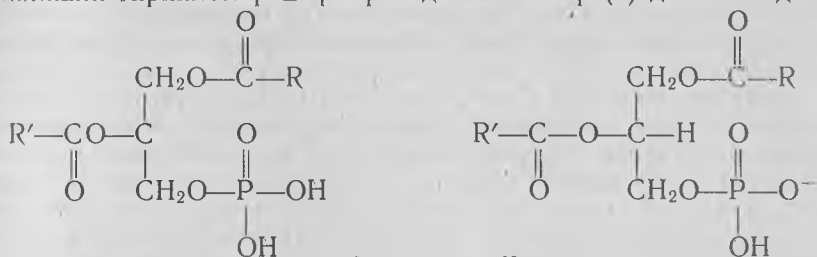
### ФОСФОЛИПИДЛАР

Фосфолипидлар — гидролизланганда фосфат кислота ҳосил бўладиган липидлардир. Ҳамма табиий фосфолипидлар асосида L-глицеро-3-фосфат ётади. L-Глицеро-3-фосфат организмда дигидроксиацетон фосфатдан глицерофосфатдегидрогеназа ферменти иштирокида ҳосил бўлади:



Фосфолипидларда L-глицеро-3-фосфатнинг C-1' ва C-2 ҳолатдаги спирт гидроксиллари ёғ кислоталар билан эфирланган бўлади.

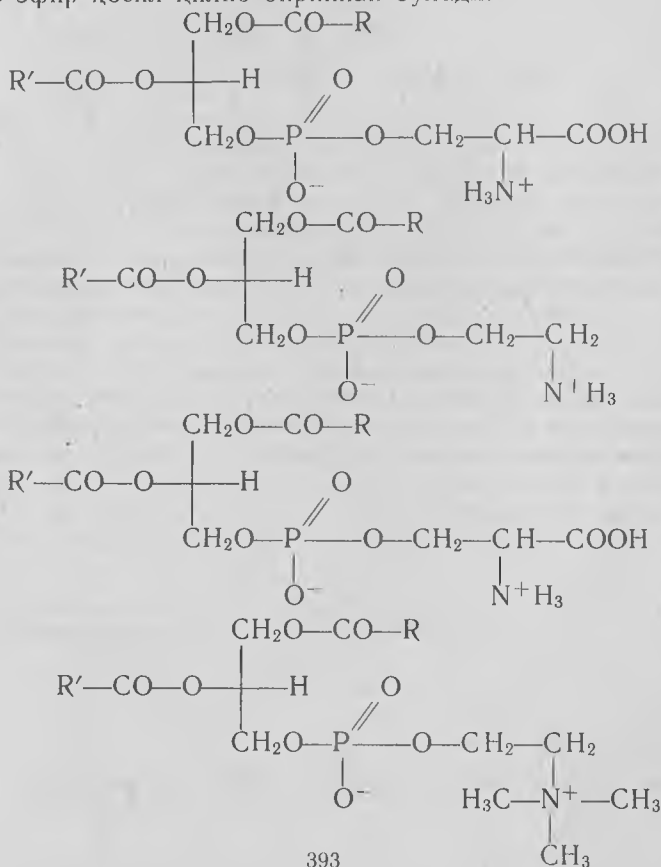
Аксарият, табиий фосфолипидларда С-1 ҳолатдаги спирт гидроксили тўйинган, С-2 ҳолатдаги спирт гидроксили эса тўйинмаган юқори молекуляр ёғ кислоталари билан эфирланган бўлади. Бундай тузилишли бирикмалар L- фосфатид кислоталар (I) деб аталади.



L- фосфатид кислоталар

Организмда (рН~7,4) фосфат кислотанинг эркин гидроксиллари-дан бири ионланган ҳолда (II) бўлиши аниқланган.

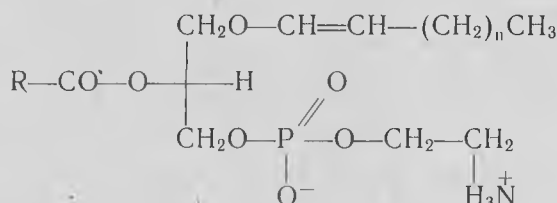
Фосфолипидларда L- фосфатид кислота молекуласидаги фосфат кислота қолдиги ўз навбатида серин, коламин ва холин билан мураккаб эфир ҳосил қилиб бириккан бўлади:



## 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 типидаги спирт қолдиғи ва оддий эфир боғи билан боғланган. Плазмалогенларга мисол қилиб этаноламин қисмини сақлаган қуйидаги плазмалогенни кўрсатиш мумкин:

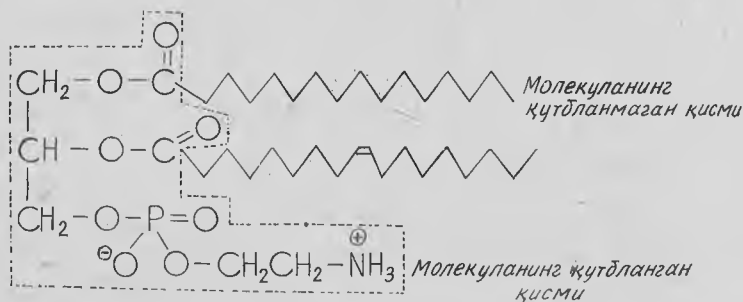


I. Фосфатидальэтанолламин ( $n=9-15$ )

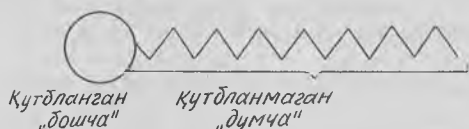
Плазмалогенлар марказий нерв системаси липидлари умумий миқдорининг тахминан 10 фоизини ташкил қилади.

Фосфолипидлар сутда, тухум саригида, мия ва нерв тўқималарида, шунингдек ўсимликларнинг уруғида, масалан соя, пахта уруғида, жўхори донида 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 гуруҳидан, гидрофоб қисми эса юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг эгри-бугрисимон конформациядаги узун занжирли радикалларида тузилган. Шунга кўра, фосфолипид молекуласини соддалаштирилган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:



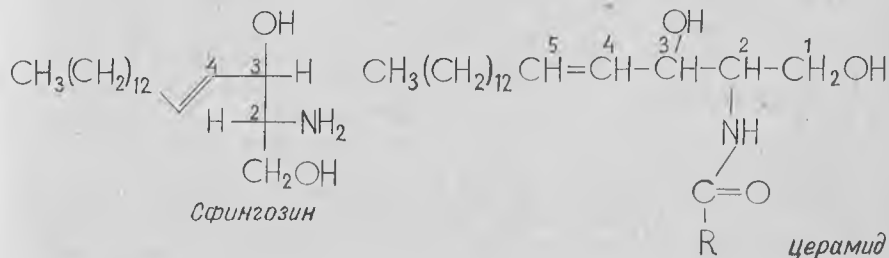
Шундай тузилиш туфайли фосфолипидлар сувли фазада мицеллалар ҳосил қилиб, уларда қутбланмаган «думча»лар мицелланинг ичида, қутбланган «бошча»лар эса ташқарисида жойлашади:



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 ролинин 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 қўш боғ *транс* – конфигурацияга, С-2 ва С-3 асимметрик углерод атомлари эса D-конфигурацияга эга.





уларда цереброзидлардаги моносахарид қолдиғи ўрнида мураккаб олигосахарид қолдиғи бўлади.

Гликолипидлар ҳужайра мембранасининг ташқи сиртига жойлашган бўлиб, турли сигналларни (нерв импульси, гормон таъсири, таъхари моддалар таъсири ва бошқаларни) қабул қилишда ва ҳужайра протоплазмасига ўтказиб беришда катта роль ўйнайди.

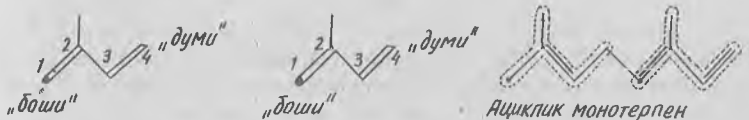
## XVIII б о б

### СОВУНЛАНМАЙДИГАН ЛИПИДЛАР

Ишқорий ёки кислотали муҳитда гидролизланмайдиган липидлар совунлаймайдиган 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 **изопреноидлар** деб аталади.

#### ТЕРПЕНЛАР

Терпенлар табиий бирикмаларнинг катта бир гуруҳи бўлиб, икки ва ундан ортиқ очиқ ёки ёпиқ занжир ҳолида бириккан изопрен  $C_5H_8$  қолдиқларидан иборат. Терпенлар молекуласидаги изопрен қолдиқлари ўзаро изопрен қолдасига биноан бириккан. Бу қоидага кўра бир изопрен молекуласининг биринчи углерод атоми («боши») бошқа изопрен қолдиғининг 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, терпеноидлар 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



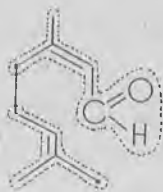
кўра терпенлар қуйидаги тўрт гуруҳга бўлинади: 1) очиқ занжирли герпенлар (молекуласида иккита ёки учта қўш боғ бўлади); 2) бир ҳалқали терпенлар (молекуласида битта ҳалқа ва иккита қўш боғ бўлади); 3) икки ҳалқали терпенлар (молекуласида иккита ҳалқа ва битта қўш боғ сақланади); 4) уч ҳалқали терпенлар (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.

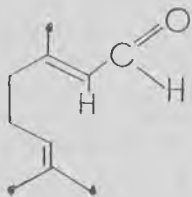
### ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ТЕРПЕНЛАР

Очиқ 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.

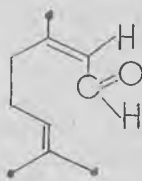
Цитраль  $C_{10}H_{16}O$  — ациклик монотерпен бўлиб, унинг углерод скелети «бони» «думига» типи бўйича бириккан иккита изопрен қолдигидан тузилган.



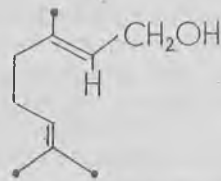
Цитраль кўпчилик эфир мойларда учрайди. У, айниқса, лимон мойида кўп микдорда бўлади. Цитраль учун геометрик изомерия мавжуд бўлиб, унинг иккита  $\pi$ -диастероизомери — цитраль *a* ва цитраль *b* маълумдир:



Цитраль *a*, гераниаль  
(транс-изомер)



Цитраль *b*, нераль  
цис-изомер



Гераниол спирт

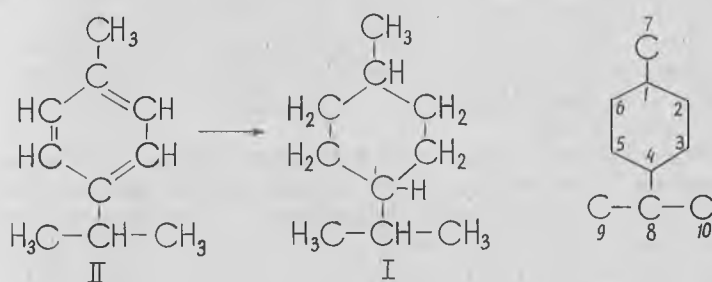
Цитрални юқорида формуласи келтирилган гераниол спиртнинг оксидланиш маҳсулоти деб қарашимиз мумкин.

Цитраль ўткир лимон ҳидли сарғиш мойдир. Тиббиётда, асосан, кератит, конъюнктивит каби кўз касалликларини даволашда ишлатилади. У оғриқни қолдирувчи ва яллиғланишни даволовчи таъсир кўрсатади.

### БИР ҲАЛҚАЛИ ТЕРПЕНЛАР

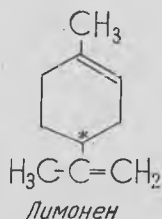
Бир ҳалқали терпенлар ва уларнинг кислородли бирикмаларини ментан қаторидаги углеводородларнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Шунинг учун ҳам бир ҳалқали терпенлар ментан қаторининг терпенлари деб аталади.

Ментан (I) ни ёки *n*-метилизопропилциклогексанни тўлиқ гидрогенланган цимол (II) деб қарашимиз мумкин. Ментаннинг ўзи табиатда учрамайди. У суюқлик бўлиб, цимолни гидрогенлаб олинади. Ментаннинг кўп сонли ҳосилаларини аташни осонлаштириш мақсадида унинг формуласидаги углерод атомлари қуйида кўрсатилганидек тартибли рақамланади:



Бир ҳалқали терпенларнинг намояндаси — лимонендир.

**Лимонен** молекуласида иккита қўш боғ бўлиб, улардан бири ҳалқадир. Биринчи ва иккинчи атом углерод атомлари орасида, иккинчиси эса учта углеродли ён занжирда сақланади:

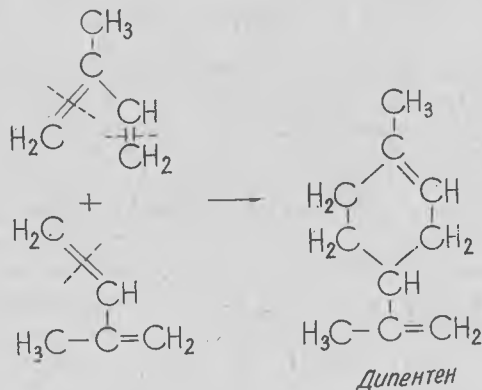


Лимоненнинг тузилиши рус олими Е. Е. Вагнер томонидан аниқланган. Лимонен молекуласида битта хираллик маркази бор (у юлдузча билан белгиланган), шунинг учун у бир жуфт энантиомерлар кўринишида учрайди. (+) — Лимонен апельсин, сельдерей ва зира мойида, (—) — лимонен эса лимон ва арча мойида учрайди.

Рацемат лимонен/динентен деб ҳам аталади. Уни олиш учун икки молекула изопрен  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$   $300^\circ\text{C}$  да қиздириб

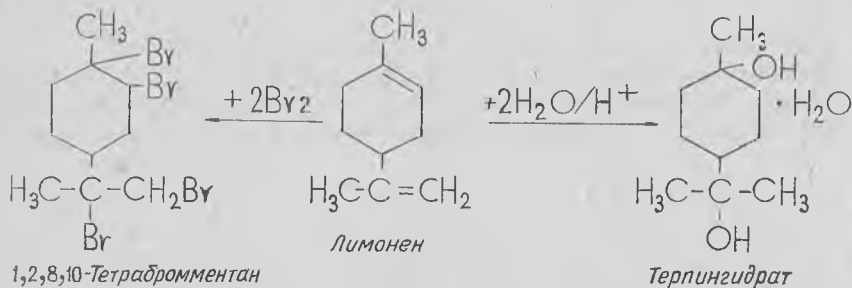


полимерланади:



Дипентен скипидарнинг баъзи бир турларида, масалан, француз скипидарида бўлади. Шунингдек, каучук курук ҳайдалганда ҳам диентен ҳосил бўлади.

Лимонен кимёвий хоссалари жиҳатдан алкенларнинг хоссаларини қайтаради: бромни ва сувни бириктириб олади. Бромни бириктирганда 1, 2, 8, 10-тетрабромментан, суюлтирилган сульфат кислота иштирокида гидратланганда эса терпин ҳосил бўлади:

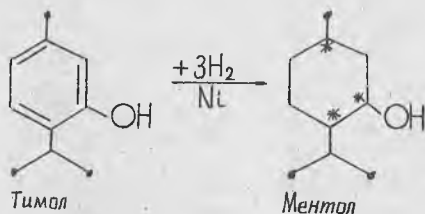


Ҳосил бўлган терпин ёки 1,8-ментандиол бир молекула сув билан кристалланиб термингидратга ўтади. Терпингидрат кристалл модда бўлиб,  $115-117^\circ\text{C}$  да суюкланади. У тиббиётда бронхит касаллигида балғам кўчирувчи восита сифатида, баъзи ҳолларда эса антисептик ва кучсиз сийдик ҳайдовчи модда сифатида қўлланади.

Ментанинг 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:

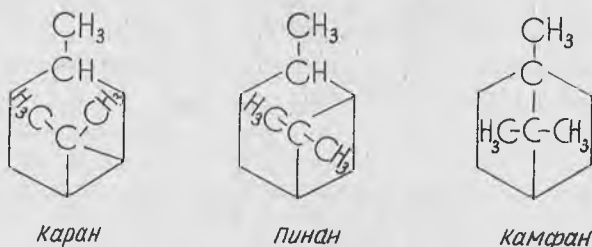


Ментол 42,5°C да суюқланадиган ялпиз ҳидли кристалл модда. У сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Молекуласида учта хираллик маркази бўлгани учун ментол оптик фаолиятга эга. Ментол терига суркалганда терини совитади, шу туфайли у бош оғриганда тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади. Шунингдек, ментол антисептик хоссага ҳам эга ва, кўпинча, бурун ва томоқнинг шиллик пардалари яллиғланганда қўлланади.

#### ИККИ ҲАЛҚАЛИ ТЕРПЕНЛАР

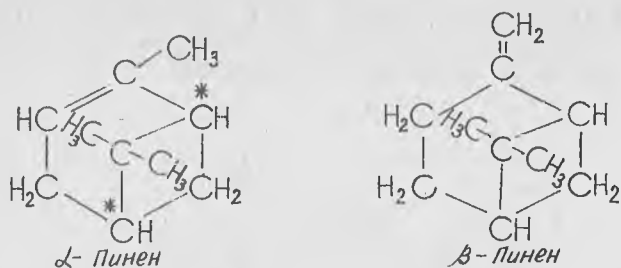
Икки ҳалқали терпенлар молекуласида иккита ҳалқа бўлади. Кимёвий реакцияларда улар икки атом бромни бириктириб олади, демак, икки ҳалқали терпенлар молекуласида битта қўш боғ сақланади.

Углерод занжирининг тузилишига кўра икки ҳалқали терпенлар бир неча гуруҳга бўлинади. Улардан каран, пинан ва камфан гуруҳларига кирувчи терпенлар диққатга сазовордир:



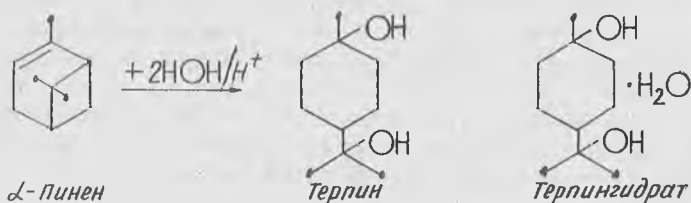
Икки ҳалқали терпенларнинг энг аҳамиятлиси — пинан гуруҳига кирадиган пинендир.

**Пинен.** Қўш боғнинг жойланишига кўра α- ва β-пиненлар мавжуд бўлиб, улар терпентин мойининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади:



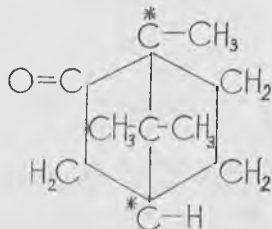
$\alpha$ - Пинен 155—156°C да,  $\beta$ - пинен эса 162—163°C да қайнайдиған суюқлик. Пиненларнинг тузилишини ҳам рус олими Е. Е. Вагнер аниқлаган. Пинен молекуласида иккита хираллик маркази мавжуд, шунинг учун унинг ўнга ва чапга бурувчи оптик фаол изомерлари ҳамда оптик фаол бўлмаган рацемати мавжуд.

Кимёвий хоссалари жиҳатдан пинен галогенларни, водород галогенидларни, сувда бириктириб олади. Бирикиш реакциялари кўпинча тўрт аъзоли ҳалқанинг узилиши билан боради. Масалан,  $\alpha$ - пиненга 25—30 % ли сульфат кислота узок таъсир эттирилганда пинен молекуласидаги кўш боғ ҳамда тўрт аъзоли ҳалқа узилади ва бўшаган валентликларга икки молекула сув бирикади. Натижада терпин ҳосил бўлади:

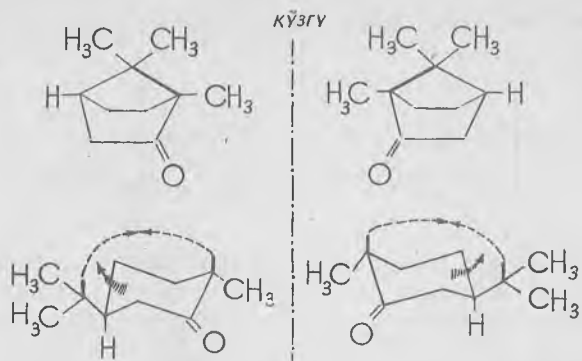


Аввал айтиб ўтилганидек, кристаллга тушаётган терпин бир молекула сув билан бирикиб терпингидратга айланади.

**Камфора.** Камфора кимёвий жиҳатдан камфанинг кислородли ҳосиласи — икки ҳалқали кетондир:



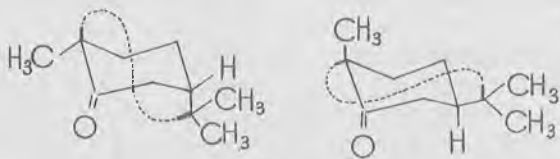
Камфора иккита хираллик марказига эга, шунинг учун у тўртта фазовий изомерлар ( $2^2=4$ ) кўринишида бўлиши керак. Бирок, ҳозир



49- расм. Камфоранинг энантиомерлари ва кўприкли боғланишининг ҳосил бўлиши

камфоранинг фақат бир жуфт энантиомерлари маълум, ҳолос (49- расм).

Ҳар иккала энантиомерларда кўприкли боғланиш *цис* — боғлар ҳисобига уланади, иккинчиси энантиомерлар жуфтининг ҳосил бўлишида ҳалқа *транс* — боғлар ҳисобига улиниши керак, бу эса фазовий қийнчиликлар туфайли мумкин эмас (йўғон чизиклар билан кўприк ҳосил қиладиган боғлар кўрсатилган):



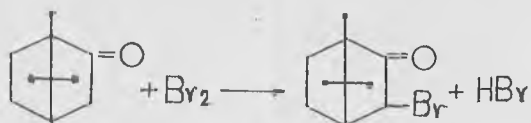
(+) — Камфора Японияда ўсадиган дафна дарахтидан олинади. Синтезлаб олинadиган камфора — рацемат камфорадир. (—) — Камфора пихта мойидан, яъни оқ қарағайнинг эфир мойидан олинади.

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 целлулоид ишлаб чиқаришда ҳамда тутунсиз порох олишда ишлатилади.

**Брокамфора** — камфора ҳидига ўхшаш ҳидли кристалл модда, сувда эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди.

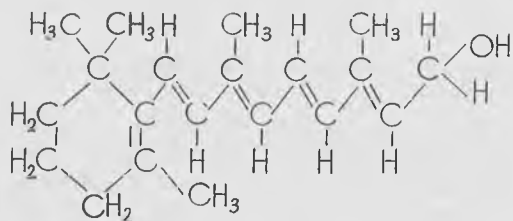
Камфора молекуласидаги карбонил гуруҳ ёнидаги  $\text{CH}_2$  нинг водород атомлари, бошқа ҳалқали кетонларда бўлгани каби кўзғалувчандир. Шунинг учун ҳам камфорага бром таъсир этти-

рилганда шу метиллен гуруҳ водородларидан бири бромга ўриш 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 саригида, 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 тўхтайти, киши вазни камайиб кетади, кўзнинг мугуз пардаси — энг устки тиник пардаси қовжираб қолади, юқумли касалликларга қаршилик кўрсатиш қобилияти сусаяди.  $A_1$  дармондори етишмаганда шабкўрлик бошланади.

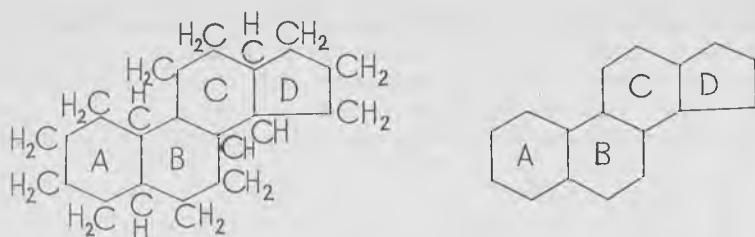
Кимёвий хоссалари жиҳатдан  $A_1$  дармондори бирламчи спиртларнинг ҳамда оралатма кўш боғли бирикмаларнинг хоссаларини намоён қилади.

**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 қизил пигмент каротинга яқиндир. Каротиноидлар одатда мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди. Каротиноидлар молекуласида қатор оралатма кўш 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 қизил кристаллар ҳолида сабздан ажратиб олинган.



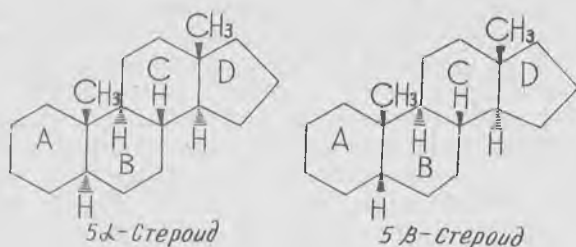




Стероидларга қуйидаги бирикмалар: 1) стеринлар ва уларга яқин бўлган D гуруҳ дармондорилари; 2) ўт кислоталар; 3) буйрак усти бези гормонлари; 4) жинсий гормонлар; 5) «юррак» гликозидларнинг агликонлари; 6) сапонинларнинг стероид агликонлари ва баъзи бир бошқа моддалар киради. Юқорида номлари қайд этилган бирикмаларнинг ўзи стероидларнинг ниҳоятда аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

**Стероидларнинг фазовий изомерияси.** Алмашинмаган стеран молекуласидаги олтита умумий углерод атомлари асимметрик углерод атомлари бўлиб, у олтмиш 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 тасаввуирдаги халқа 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.

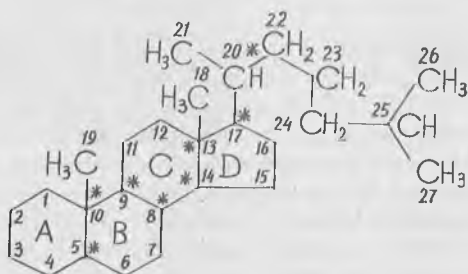
Умумий углерод атомларидаги водородлар ва ўринбосарларнинг тасаввурдаги ҳалқалар текислигининг остида ёки устида жойлашганлиги тегишли равишда  $\pi$ - ва  $\alpha$ - ҳарфлари билан белгиланади. A ва B ҳалқалар бирикишининг фазовий кимёси бешинчи ҳолатдаги водород атомининг фазодаги ҳолати билан кўрсатилади:  $5\pi$ -стероид A ва B ҳалқаларининг *транс* — ҳолатда бирикканлигини,  $5\alpha$ -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  $\alpha$ -конфигурация каби белгиланади. Баъзи бир 3-оксистероидларда, масалан, ўт кислоталарда, учрайдиган қарама-қарши конфигурация  $\pi$ -конфигурация дейилади. Формулаларни ёзишда конфигурацияларнинг фарқини кўрсатиш учун учинчи углерод атоми билан гидроксил орасидаги боғ огутиш йўғон чизик ( $\alpha$ -конфигурация), ёки пунктир ( $\pi$ -конфигурация) билан ёзилади).

### СТЕРИНЛАР ВА D<sub>2</sub> ДАРМОНДОРИ

Стеринлар — полихалқали кристалл ҳолидаги спиртлар бўлиб, холестерин деб аталувчи углеводороднинг ҳосилалари ҳисобланади. Холестан циклопентанпергидрофенантериандан C-10 ва C-13 ҳолатларда метил гуруҳларнинг ҳамда циклопентан ҳалқасига бириккан саккизта углероддан ташкил топган шохланган ён занжирнинг мавжудлиги билан фарқ қилади:



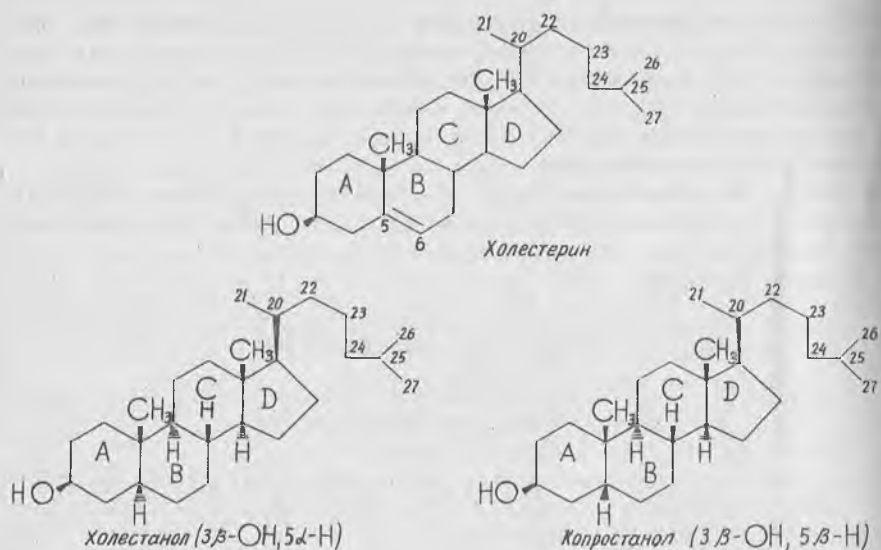
Холестан

Ҳамма стеринлар холестериннинг 3-окс ихосилалари 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  $\Delta$  ҳарфи билан белгиланиб, унинг юқорисига қўш боғ нечаник углероддан бошланишини кўрсатувчи сон қўйилади).

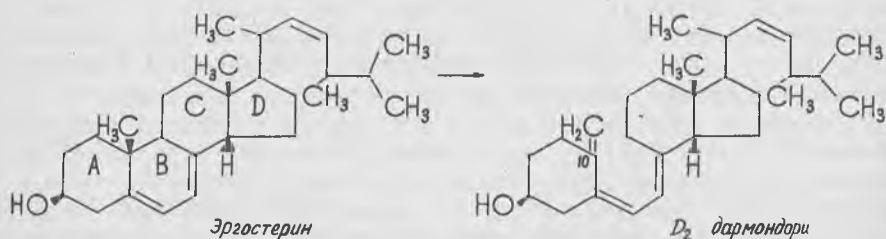
Холестерин қайтарилганда қўш боғ узилади ва иккита водород атоми бирикади. Бунда 5-углерод атомида хираллик маркази пайдо бўлганлиги туфайли дигидрохолестерин иккита фазовий изомер шаклда — *цис* — изомер ва *транс* — изомер ҳолида бўлади (H ва CH<sub>3</sub> ларнинг A/B ҳалқалар системасининг бир ёки қарама-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 микдорда сақланади ва ундан ажратиб олинади. Холестериндан фарқли 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 —  $\Delta^7$ , иккинчиси эса ён занжирда —  $\Delta^{22}$  жойлашган. Демак, эргостерин молекуласи ҳаммаси бўлиб учта қўш боғ сақлайди. Молекулада оралатма қўш боғлар —  $\Delta^5$  ва  $\Delta^7$  мавжудлиги туфайли ультрабинафша соҳада эргостерин учун ўзига хос бўлган ютилиш спектри бўлиб, шу билан эргостеринни бошқа стеринлардан фарқ 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

ишида  $D_2$  дармондори энг аҳамиятли бўлиб, тиббиётда кенг қўлланилади.  $D_2$  дармондори сугда, сариғда, тухум сариғда, айниқса балиқ мойида энг кўп сақланади. Уни эргостеринга ультрабинафша нурлар таъсир этиб олиш мумкин. Бунда қатор ўзгаришлар содир бўлиб, пировардида В ҳалқа узилади ва яна битта — тўртинчи қўш боғ —  $\Delta^{10}$  вужудга келади.

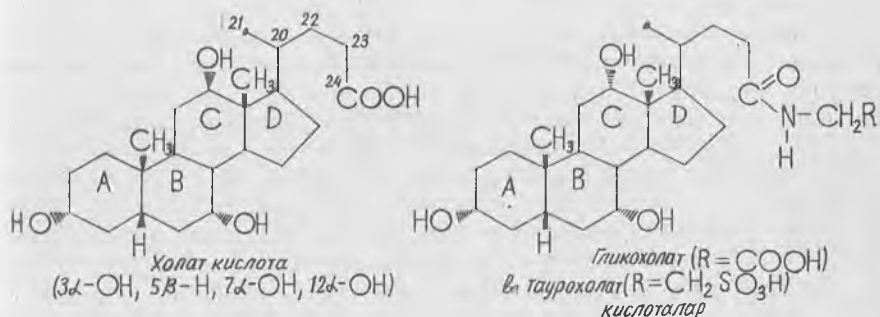
Афтидан, инсон териси ультрабинафша нурлар билан нурланганда ҳам ундаги эргостерин  $D_2$  дармондорига ёки унга яқин моддаларга айланади.

$D_2$  дармондори рангсиз нинасимон кристалл модда бўлиб, сувда эримайди, 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. Қуйида биз шу ўт кислоталар билан танишамиз.

**Ҳолат кислота** ўт суюқлигида 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. Ҳолат кислотада учта гидроксил бўлиб, улар 3-, 7-, ва 12- ҳолатларда жойлашган ва  $\alpha$ -конфигурацияга эга:



Бошқа ўт кислоталар ҳолат кислотадан гидроксил гуруҳларнинг сони билан фарқланади. Масалан, дезоксихолат кислотада иккита гидроксил гуруҳ бўлиб, улар 3- ва 12- ҳолатларда, литоҳолат кислотада эса фақат битта гидроксил гуруҳ бўлиб, у 3- углерод атомида жойлашган.

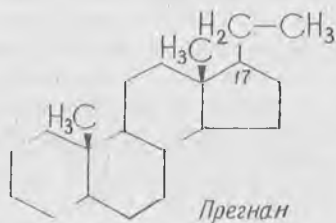
Ўт суюқлигида ўт кислоталар одатда бошқа моддалар билан, жумладан, аминокислоталар билан жуфтлашган ҳолда бўлади. Ана шундай жуфтлашган ўт кислоталарга мисол қилиб пептидсимон тузилган глихолат ва тауроҳолат кислоталарни кўрсатиш мумкин (юқоридаги формулага қаранг).

Ўт кислоталар жуда муҳим физиологик аҳамиятга эга, чунки улар ёғларни эмульсиялаб, уларнинг қонга сўрилишини осонлаштиради.

Соф ўт кислоталар сувда қийинчилик билан эрийди, аммо уларнинг ишқорий 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 КОБИГИНИНГ ГОРМОНЛАРИ

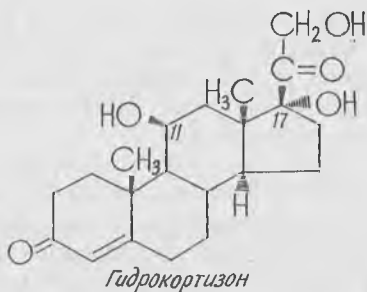
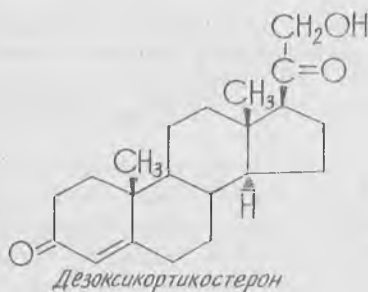
Буйрак усти безининг қобиғидан модда алмашинувининг ҳар хил томонларига таъсир кўрсатадиган қиркка яқин гормонлар ажратиб олинган. Ҳамма кортикостероидлар углеводород прегнаннинг ҳосилаларидир. Прегнан ўз навбатида стеран ҳосиласи бўлиб, С-10 ва С-13 ҳолатларда иккита метил гуруҳларни, С-17 ҳолатда эса этил гуруҳни сақлайди:



Таъсир кўрсатиш табиатига кўра кортикостероидлар, одатда, иккита гуруҳга бўлинади: минерал моддалар ва сув алмашинувига таъсир кўрсатувчи минералокортикостероидлар ва, асосан, углеводлар алмашинувига таъсир кўрсатувчи глюкокортикостероидлар.

Минералокортикостероидларнинг энг муҳим намоянчаси дезоксикортикостерон бўлиб, молекуласининг учинчи ҳолатида карбонил, тўртинчида — кўш боғ ва ўн еттинчида — оксацетил  $—CO—CH_2OH$  гуруҳни сақлайди. Дезоксикортикостерон организмда натрий ионларини ушлаб қолиб, калцийни ажралиб чиқишини кучайтиради. Бу эса ўз навбатида тўқималарнинг сувни бириктириб олишини оширади.

Глюкокортикостероидларнинг энг муҳим намояндаларидан бири — гидрокортизондир:

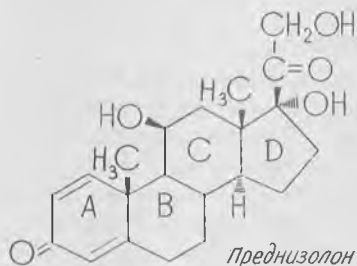


Гидрокортизон тузилиши жиҳатдан дезоксикортикостерондан фарқ қилиб, С-11 ва С-17 ҳолатларда иккита гидроксил гуруҳларни сақлайди. С-17 ҳолатдаги гидроксил гуруҳ оксиацетил гуруҳга нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган.

Гидрокортизон глюкоза синтезланишини кучайтиради, жигарда гликогеннинг тўпланишига, қонда глюкоза микдорининг ошишига олиб келади ва модда алмашинувининг боришига қатор таъсир кўрсатади. Гидрокортизон, шунингдек, яллиғланишга қарши даволаш таъсирига ҳам эгадир.

**Преднизолон** ёки  $\Delta^1$  — дегидрогидрокортизон. Преднизолон — ёки сариқ тусли кристалл модда. Сиртда яхши эрийди, сувда эримайди. У гидрокортизоннинг дегидрогенланган аналогидир. Фармакологик таъсири ва фаоллиги бўйича преднизонга яқин.

Ҳозирги вақтда тиббиётда турли кортикостероидлар ва уларнинг синтетик аналоглари кенг қўлланилмоқда.

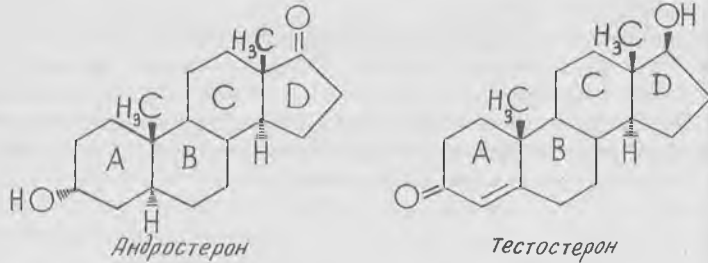


### ЖИНСИЙ ГОРМОНЛАР

Аёллар ва эркеклар жинсий безларида ишлаб чиқариладиган жинсий гормонлар бутун организмга таъсир кўрсатади. Уларнинг таъсири эркек ва аёлларнинг ўзига хос қиёфасига 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 иқтисод жиҳатдан фойдалидир.

## ЭРКАКЛАРНИНГ ЖИНСИЙ ГОРМОНЛАРИ, ЁКИ АНДРОГЕН МОДДАЛАР

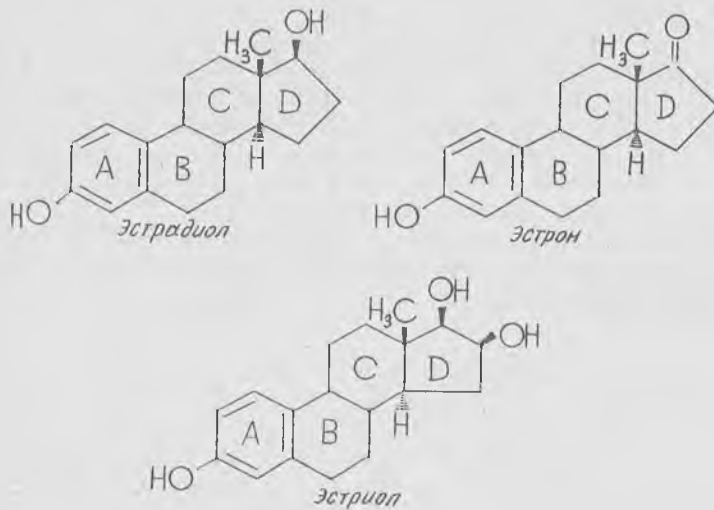
Бу гуруҳ гормонларнинг энг муҳим намояндалари тестостерон ва андростерондир. Тестостерон уруғдонда ҳосил бўладиган асосий гормон бўлса, андростерон организмда тестостероннинг кимёвий ўзгариш маҳсулоти бўлиб, сийдик билан ажралиб чиқади. Ҳар иккала гормон ҳам углеводород андростаннинг ҳосиласидир:



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 спектрининг ультрабинафша қисмида ўзига хос ютилиш соҳани беради.

Андростерон — тестостероннинг А ҳалқаси гидрогенилаиб, 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 эстраниннинг ҳосилаларидир:



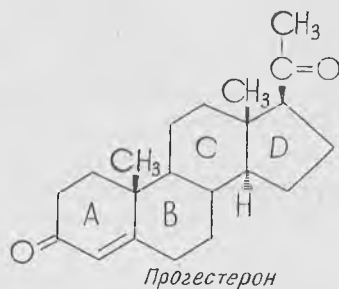
Бу бирикмалардаги А ҳалка ароматик табиатга эга бўлгани туфайли С-3 ҳолатдаги гидроксил кислотали (фенол) табиатга эга.

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 олинadиган 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 камайди 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 сарик 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 қўни бог 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 кетишнинг баъзи турларида, бепуштликда, ҳомилани вақтидан олдин туғилишига йўл қўймаслик мақсадларида қўлланади. У мойли эритмалар ҳолида мускуллар ичига ёки тери остига юборилади.



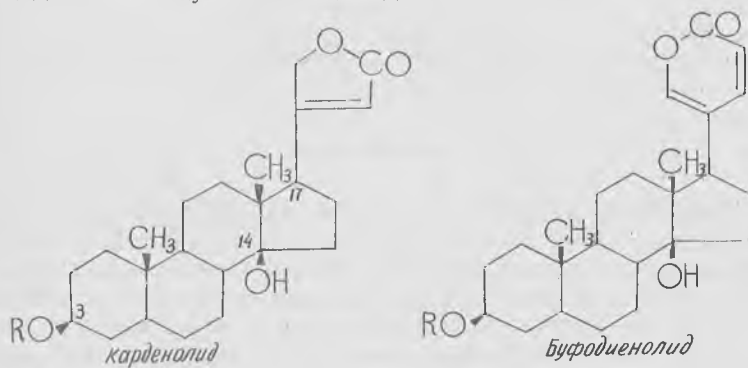
## «ЮРАК» ГЛИКОНЛАРИНИНГ АГЛИКОНЛАРИ

Баъзи бир ўсимликларда, масалан, ангишвонагул (*Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*), строфант (*strop antus 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 парчланади. Гликозидларнинг агликони кўпинча генин деб ҳам аталади. Баъзи бир гликозидлар гидролизланганда шакар ва гениндан бошқа яна сирка кислота ҳам ҳосил бўлади.

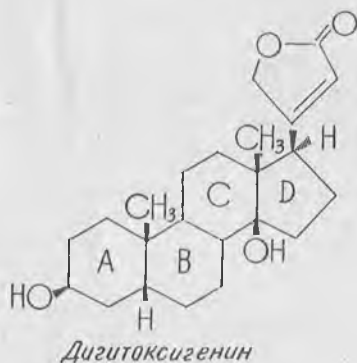
Қатор юрак гликозидлари генинларининг тузилиши яхши ўрганилган. Улар молекуласида циклопентанпергидрофенантрен ҳалқаси бўлиб, унинг циклопентан қисми юрак гликозидлари учун хос бўлган тўйинмаган лактон ҳалқаси билан боғланган. Юрак гликозидлари агликонларида беш аъзоли ( $\gamma$ -лактон) ва олти аъзоли ( $\delta$ -лактон) ҳалқалар сақланади. Шунга кўра юрак гликозидлари иккита гуруҳга бўлинади: карденолидлар — агликон 23 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада битта кўш боғ сақлайди ва буфодиенолидлар — агликон 24 та углерод атоми ҳамда лактон ҳалқада иккита кўш 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 олинадиган 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 захарига яқин.

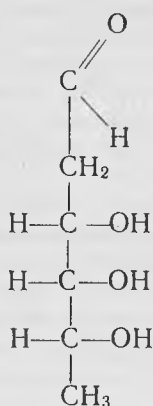
**Дигитоксигенин** — ангишвонагул гликозидлари дигитоксин ва ланатозид А нинг генинидир. Унинг молекуласидаги циклопентан — пергидрофенантрен ҳалқасида иккита ангуляр метил гуруҳ ва иккита гидроксил бўлиб, бу гидроксиллар С-3 ва С-14 ҳолатларда жойлашган. С-3 ҳолатдаги гидроксил шакар қисми билан бирикиб гликозидлар ҳосил бўлишида иштирок этади. С-17 ҳолатда циклопентан — пергидрофенантрен ҳалқасига тўйинмаган  $\gamma$ -лактон ҳалқаси бириккан.



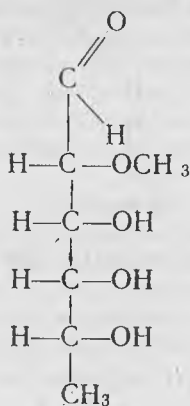
Дигитоксигениндаги С-3 гидроксил  $\beta$ -конфигурацияга, А/В ҳалқалар *цис* — конфигурацияга эга.

**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.

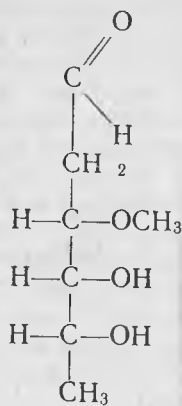
Юрак гликозидлари гидролизланганда, тузилиши жиҳатидан ўзига хос моносахаридлар ҳосил бўлади. Чунончи, D-дигитоксоза, D-дигиталоза, D-цимароза шундай моносахаридлар жумласидандир:



D- дигитоксоза



D- дигиталоза



D- циммароза

Юрак гликозидларининг 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 КЎРСАТКИЧИ

### A

Абсолют конфигурация — 54  
Агликон 414, 416  
A<sub>1</sub> дармондори 66  
Аденин 370, 381  
Адениндезаминаза 374  
Аденозин 371, 373, 3  
Аденозиндифосфат 374, 375  
Аденозинмонофосфат 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  
 $\alpha$ - Аланин 243, 306  
 $\beta$ - 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  
Аллоксазин 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  
 $\epsilon$ - Амиокапроин кислота 244  
Аминокислоталар 236, 305  
 $\alpha$ - Аминокислоталар 305  
Алкенлар 117, 126  
Алкиллар 126, 178  
Алкинлар 118, 122  
Алкоголизлаш 143  
Алкоголят 153  
Алкокси гуруҳ 150  
Алкоксид-ион 195, 85  
Аллен 108  
Аллен углеводородлар 108  
Аллиламин 146  
Апабазин 302  
Анальгин 280  
Анестезин 262  
Анилин 170, 172, 173, 177, 261  
Анилин гидросульфат 175  
Анилин хлорид 175  
 $\alpha$ - Аномер 340, 336  
 $\beta$ - 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  
 $\alpha$ - Амипомой кислота 237  
 $\beta$ - Амипомой кислота 241

γ- Аминомой кислота 243  
 α- Аминосиртлар 233  
 p- Аминосалицил кислота 259  
 p- Аминофеноллар 264  
 Аммоний асослари 87  
 Аммоний изоцианат 6  
 Аммолизлаш 143, 177  
 Ацетолмочевина 231  
 Ацетилнитрат 125, 206  
 p- Ацетилнейрамин кислота 353, 368  
 Ацетилсалицил кислота  
 к. Аспирин  
 p- Ацетилфосфат 206, 285, 206  
 Ацетилхолин 209, 234  
 Ацетилхолинхлорид 235  
 Ацетолизлаш 143  
 Ацетонитрил 212  
 Ацетон 152, 119, 198  
 Ацетондикарбон кислота 247  
 «Ацетонли жисмлар» 254  
 Ацетосирка кислота 248, 254  
 Ацетосирка эфир 248, 254, 281  
 Апидофоблик 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 секетет 279  
 Ароматик углеводородлар 170, 180  
 Асалари муми 392  
 Асимметрик углевод атоми 51  
 Аскорбин кислота 353  
 Асосий занжир 108  
 p- 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  
 Ангишвонагул гликозидлари 415

## Б

Бирламчи бутилхлорид 203  
 Барбитуратлар 293  
 Барбитур кислота 293  
 Бачадон 413  
 Барбитал 293  
 Баркарорлик нуктан назари 68  
 Батохром силжиш 26  
 Бензиламин 173

Бензилбромид 136  
 Бензил радикали 103  
 Бензил сирт 148, 193  
 Бензил хлорид 137  
 Бензимидазол 280  
 Бензоил хлорид 204  
 Бензой альдегид 181  
 Бензой кислота 201, 193, 215  
 Бензофуран 384  
 3, 4- Бензипирен 135  
 Бетаин 274  
 Блокли 377  
 Билирубин 273  
 Бимолекуляр реакция 141  
 Нуклофил 388  
 Биополимерлар 5, 303  
 Биотин 278  
 Биоялар ион 313  
 Бирикиш реакцияси 93  
 Биринчи тур ўрибосарлар 129  
 Бирламчи изобутил спирт 149  
 Биурет 230  
 Биурет реакцияси 230, 330  
 Бош квант сон 68  
 Биополимерлар 367  
 Бошлангич тузилиш 14  
 β- Бог 76  
 δ- Бог 73  
 Бог 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  
 Броннол 160  
 Бурилган конформация 47  
 1, 3- бутадиен 119  
 Бутамид 232  
 p- 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 қ. Кротон кислота  
 3- Бутен кислота 216  
 p- Бутил 98  
 1- Бутин 111  
 2- Бутин 111  
 Бутирофенон ҳосилалари 197  
 Буфоденолидлар 414, 415

## В

В<sub>1</sub> дармондори 282  
 В<sub>2</sub> дармондори 297  
 В<sub>6</sub> дармондори 288

В<sub>12</sub> дармондорн 274  
Вазелин 106  
Вазелин мойи 106  
Вазопрессии 324  
Валент бурчак 73  
Валент бурчакларнинг киймати 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 к. 3- Бутен-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 пазария 6  
Водород боғланиш 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  
Гений 414  
Генетик информация 381  
Гепарин 366  
п- Гептан 103  
Гераниол 16, 398  
Герашил 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  
Гидантоин 318  
Гидантоин кислота 231  
Гидразин 191, 212  
Гидразон 191  
Гидратлаш 218  
«Гидроксикислота калити» коидаси 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  
Гинсохром 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  
Гликоп-кислоталар 343  
Гликурон кислоталар 343  
Гликопротеидлар 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  
Глюкокортикостероидлар 410

D- Глюкурон кислота 345, 365  
Гомологик механизм 91  
Гомологик қатор 96  
Гомологлар 96  
Гомополисахаридлар 359  
Гормонлар 4, 276, 304  
Гош-конформация 47  
Гуанидин 232  
Гуанин 369, 371  
Гуаниндезаминаза 370  
Гуанозин 371  
«Гувохлар» 21  
Гушт-сут кислота 53

## Д

Дактилоскопик соха 29  
Дармондорилар 265, 388  
В дармондори 162  
D<sub>2</sub>- 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  
n- Декан 97  
Декагидрохинолин 289  
Декалин 134  
Декарбаксилаза 251, 316  
Декарбоксиланиш 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  
n- Диастереомерия 109  
π- Диастересмерия 56  
Дибазол 388  
Дивинил 108  
Дигидронафталин 134  
Дигонал гибридланиш 72  
Диен синтези 93  
Дикаин 260  
Дикетопиперазинлар 240, 241  
Димедрол 233  
Димер 117  
Диметиламин 170, 173  
2, 3- Диметил-1- аминобензол 171  
N,N- Диметиланилин 173

M- Диметилбензол 121  
O- Диметилбензол 121  
p- 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  
Дипронилкетон 184  
Дитерпенлар 397, 404  
Дифениламин 170, 179  
Дифенилкетон 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

## Е

Еғлар 233, 516, 386

## Ж

Женева номлар мажмуи 13  
Жинсий гормонлар 412

## З

Занжирли радикал реакция 101  
Зайтун мойи 391  
Захарли 364

## И

Изадрин 66  
Изобутил 149  
Изобутил хлорид 137  
Изовалериан альдегид 184  
Изовалериан кислота 201, 215  
Изокротон кислота 63, 216  
Изoleyцин 305  
Изолимон кислота 247

Изомерлар 51  
Изомой альдегид к. Диметилсирка альдегид  
Изомой кислота 201  
Изонитрил 176  
Изопентил 98  
Изопреноидлар 397  
Изопрен коидаси 347  
Изопропил 126  
Изопропилкарбинол 149  
Изопропилмеркаптоп 167  
Изопропилсирка альдегид 181  
Изопропил хлорид 18, 114, 136  
Изофтал кислота 226  
Изохиолин 267, 284, 291  
Изоэвгенол 164  
Иккиламчи бутил 98, 145  
Иккиламчи бутил спирт 149  
Иккиламчи бутил хлорид 136, 137  
Иккинчи тур ўринбосарлар 129  
Имидазол 269, 278  
Иминол 211  
Индол 267, 274  
β-Индолилпироузум кислота 275  
β-Индолилсирка кислота 275  
Индуктив таъсир 80, 115  
Инозит к. Циклогексангексол  
Интермедиатлар 91, 112  
Инфракизил спектроскопия 27  
Иприт 178  
Ихтиол 278  
Ички молекуляр сувсизланиш 155  
«ИЮПАК коидалари» 14

## И

Йодал 139, 272  
2-Йодиррол 271  
1-Йодпропартилсорбиат 219  
Йод сони 387  
Йодоформ 137, 139  
Йўналтириш коидалари 128

## К

Кадаврин 178  
Калий оротат 292  
Камфан 401  
Камфора 402  
Канакушжут 388  
Каприл кислота 308  
Каприн кислота 389  
Капрон кислота 201  
Каран 401  
Карбамид к. Мочевина  
Карбамин кислота 229  
Карбамоилхолил хлорид 235  
Карбанион 195  
Карденолидлар 415  
Карбакатион 112, 114  
Каробензоксидхлорид 229  
Карбоксилат-ион 198, 199

Карбоксил гуруҳ 198, 311, 371  
Карбон кислоталар 198  
Карбонил гуруҳ 179  
Каротин 404  
Каротиноидлар 404  
Катехоламинлар 164, 236  
Қаҳрабо кислота 220  
Квант сонлар 68, 69  
Квартет 36  
К дармондори 133  
Керотит 399  
Кеталь 189  
α-Кетоглутар кислота 253, 311  
Кето-енол таутомерия 265  
Кетозалар 331  
Кетоксим 190  
β-Кетомой кислота к. Ацетосирка кислота  
Кетонлар 179  
Кетониккислоталар 248  
α-Кетопропион кислота к. Пироузум кислота  
Кефалинлар 394  
Кимёвий реакция 91  
Кимёвий силжиш 34  
Кислота амиди 211  
Кислота гидразидлари 212  
Кислоталик константаси 83  
Кислота уреидлари 230  
Клетчатка 362  
Ковалент бог 72, 377  
Ковалент богнинг кутблилиги 72, 73  
Ковалент богнинг кутбланувчанлиги 73  
Ковалент богнинг узунлиги 73  
Коденн 299, 300  
Кокаин 299, 301  
Кокарбоксилаза 281  
Коламин 233, 393  
Коламинкефалинлар 392  
б-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<sup>+</sup>, 286, 317



Коферментлар 381  
Козим 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  
Ксантонреин реакцияси 329  
Ксилитинлар 170  
D-Ксилит 346  
D-Ксилоза 348  
м-Ксиллол 123  
о-Ксиллол 124,123  
п-Ксиллол 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 к. 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  
Липопротеидлар 328  
Лъежномлар мажмуи 13

## М

Магнит квант сон 69  
макроэргик бог 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  
 $\alpha$ -Манноза 333, 350  
Маргарин 388  
Маргарин кислота 201  
Масс-спектрометрия 38  
Махсус сут кислота 49  
Медиал 294  
Мезовино кислота 57, 245  
Мезоннозит 162  
Мезомер таъсир 80, 81  
Мезомерия энергияси 76  
Ментан 401  
Ментол 399  
Мепротан 229  
Меркапталлар 189  
Меркантанлар 85, 166  
6-Меркаптоурил 370  
Меркапидлар к. Тиолатлар 85  
Метан 143, 199  
Метанол к. 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 к. Изопропилсирка альдегид 181  
2-Метилбутан кислота 199  
Метилхлорид 137  
Метийодид 137  
Метилмеркаптан к. Метантиол  
N-Метилпиридиний йодид 285  
N-Метилпиридиний катион 285  
2-Метилпропанал к. Диметилсирка альдегид  
2-Метилпропан 143, 97  
2-Метил-1-пропанол к. Бирламчи изобутил спирт 2-Метил-2-пропанол к. Учламчи бутил спирт  
2-Метилпропен 111  
3-Метилпропен кислота 216  
Метилпропилектон 184  
Метил радикали 102  
Метилсалицилат 258  
Метил спирт 153, 156  
Метилтиометан к. Диметилсульфид  
Метилтиоурацил 227, 292  
Метилфенилкетон 180, 184  
Метилхлорид 101, 137  
2-Метил-1-хлорпропан  
2-Метил-2-хлорпропан 137  
Метилхолантрен 135

Метилциклопептап 97  
Метилэтиламин 170  
Метилэтилкарбиол 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  
Минор асослар 371  
Миристин кислота 385  
Макроэлементлар 391  
Мирицил спирт 150, 392  
Мирсен 397  
Мис гликолят 160  
п-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 йўналтирини 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  
 $\alpha$ -Нафталинсульфокислота 133  
 $\beta$ -Нафталинсульфокислота 133  
1,4-Нафтахинон 133  
Нафтацен 130  
Нафтил 133  
 $\alpha$ -Нафтиламин 133, 135  
 $\beta$ -Нафтиламин 133, 135  
4-( $\beta$ -Нафтилметокс)  
пиразол 157  
 $\alpha$ -Нафтилпропаргил эфир 153  
 $\beta$ -Нафтол 133, 148, 158  
Нейрамин кислота 353  
Неопентил 98

Нейропептидлар 304  
Никель катализатор 388  
Никотин 378, 298  
Никотинамид 286  
Никотинамидадениндинуклеотид  
(НАД<sup>+</sup>) 286, 382  
Никотинамидадениндинуклеотид  
фосфати (НАДФ<sup>+</sup>) 382  
Никотин кислота 280  
Нингидрин реакцияси 329  
Нитрил 211, 212  
Нисбий конфигурация 55  
м-Нитробензальдегид 197  
м-Нитробензой кислота 130, 213  
о-Нитробензой кислота 190, 213, 213  
п-Нитробензой кислота 130, 213, 259  
Нитрит кислота 381  
Нитробензол 186, 172  
Нитробирималар 144  
Нитрозамин 176  
Нитролаш реакцияси 103, 125  
Нитроловчи аралашма 125  
Нитролий-катион 125  
Нитрон толаси 218  
 $\alpha$ -Нитронафталин 133  
 $\beta$ -Нитронафталин 133  
 $\beta$ -нитропиридин 267  
4-Нитропиридин 266  
2-Нитропиррол 271  
2-Нитроглюкоза 277  
о-Нитротолуол 214  
п-Нитротолуол 214  
п-Нитрозофенол 264  
о-Нитрофенол 128  
п-Нитрофенол 228, 264  
5-Нитрофурфурол 277  
Новокаин 226, 260  
Новокаинамид 260  
RS-номлар мажмун 335  
5-НОК 290  
н-Нопан 97

3-(Нонаноилоксиметил)-пиразол 157  
Норадреналин 235  
Норсульфазол 263, 282, 283  
Носимметрик триметилбензол 122  
Нуклеаза 377  
Нуклеин кислоталар 295, 368,  
Нуклеозидлар 472, 371, 375  
Нуклеопротеинлар 245, 327  
Нуклеотидлар 377  
Нуклеофил реагент 88, 203  
Нуклеофил реакция 88, 203

## О

Оддий ангидридлар 301  
Оддий эфирлар 12,88  
Озокерит 106  
Олма 391  
Оксазол 278  
Оксалат кислота 218, 221

Оксалат сирка кислота 223, 253, 246, 312  
Оксин 290  
Окситонин 321  
Оксобирикмалар 179  
п-Октан 97  
Октан сони 148  
Оксидланиш-кайтарилиш реакци-  
ялари 94, 280  
Оксидловчи 94  
Оксоий асослари 87  
Оксоий иони 87, 155  
Октет назарияси 74  
Одвин кислота 216  
Олангопентидлар 318  
Олигосахаридлар 354  
Олма кислота 225, 217, 245  
Оний асослар 86  
Оралатма қўш боғли дненлар 116, 118  
р-Орбитал 69  
S-Орбитал 69  
Орбитал квант сон 68  
Органик радикал 14  
Органик кислоталар 391  
Очик занжирли амишлар 169  
Очик занжирли полимерланиш 118  
Окенилар 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  
Пенициллилар 283  
1,3-Пентадиен 111  
Пентаметилсиднамин к. Кадаверин  
п-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  
Пенап 401  
Пинеридин 290  
Пиразин 291  
Пиразол 278, 280  
Пиразоза-5 280  
Пиразоза ҳалқаси 339  
Пирамидинли асослар 365  
Пирицетам 244

Пиридазин 291  
Пиридин 261, 267  
Пиридинли азот атоми 267  
Пиридиний хлорид 284  
N-Пиридинсульфотриоксид 271  
Пиримидин 269, 291, 368  
Пирокатехин 162, 164  
Пироллиз 105  
Пируозум кислота 243, 248, 353  
Пиррол 266, 270, 271  
Пиррол-2-сульфо кислота 271  
Пирролин 271  
Пирролин азот атоми 268  
Пирролидин 271  
Пируватлар 251  
Плазмалогенлар 394  
Плантаглюцид 364  
Плексиглас 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  
Полнэтилен 303  
Порфин 268  
Порфинлар 268  
Прегнан 410  
Преднизолон 411  
Прегестерон 413  
Проинон альдегид 189  
Пролин 274, 353  
Промедол 288  
Простогландинлар 390  
1,2-пропадиен 111  
Пропанди кислота к. Малон кислота  
Пропан 9.  
1,2-Пропандиол к. 1,2-пропиленгликол  
2-Пропанол 153  
Пропанон к. Ацетон  
2-Пропантиол к. Изоирилмеркаптан  
1,2,3-Пропантриол 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  
n-Пропилхлорид 137  
1-Пролин 111  
2-Пролин кислота қ. Пропаргил  
кислота  
Проион кислота 201, 212  
Проион 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  
Пукак кислота 389

## Р

Радикал реакциялар 98, 101  
Радикал-функционал номлар маж-  
муи 17  
Рационал номлар мажмуи 12  
Реагент 204  
Реакцион қобилият 93  
Реакция механизми 94  
Региоселективлик 103  
Резервин 301  
Резорцин 162,164  
Рентген тузилиш таҳлил  
усули 40,41  
Репелентлар 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 қ. Аскорбин кислота  
Себацин кислота 389  
Семикарбазид 191  
Семикарбазон 191  
Серин 234, 393  
Серинкефалинлар 405  
Серотонин 276  
Сесквитерпенлар 397  
Сефалекслар 364  
Сил 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  
Стероид 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  
m-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  
p, p, П-Таъсирланиш 72  
П, П-Таъсирланиш 77  
Таксимланиш коэффициенти 22

Теобромин 301, 416  
Теофиллин 301  
Терефтал 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  
Тетраметилмедиамин к. Путресцин  
Тетраметилсилан 34  
Тетратерпенлар 397, 404  
Тетрахлорметан 137  
Тетраэдр 53  
Тетраэдрик гибридлиниш 70  
Тетраэдрик конформация 385  
Тиазин 267  
Тиазол 278  
Тиазолидин 284  
Тимидин 372  
Тимин 292, 371, 372, 368  
Тимол 153, 168, 401  
Тиол гуруҳ 170  
Тиоллар к. Меркаптанлар  
Тиолятлар 85, 168  
Тиофен 277, 266  
Тиофан 208, 277  
Тиофен-2-сульфо кислота 277  
Тиофосфамид 178  
Тиоэфирлар к. Сульфидлар  
Тирозин 305  
Токофероллар 165  
 $\alpha$ -Токоферол к. Е дармондори  
Толуидинлар 170  
Толуол 128, 214  
Торсион кучлиниш 46  
Трансаминлаш 312  
Транскрипция 381  
Треонин 344, 305  
Триацилглицеринлар к. Еглар  
Триброминилин 177  
Трибромфенол 129  
Тривиал номлар мажмуи 12  
Тригонал гибридлиниш 71  
Тример 117  
Триметиламин 176  
Триметилкарбинол 149  
Триоллар 159  
Триплет 36  
Тринтамин 275  
Тринтофан 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  
Туйинмаган углеводородлар 117  
Тулкин функцияси 68  
Тусилган конформация 45  
Тухтатилган конформация 45

## У

Углеводлар 330  
Углеводородлар 95  
Узум кислота 62  
Уратлар 297  
Урацил 292, 368, 373  
Уреаз 230  
Уренд кислоталар 231  
Урендсирка кислота 231  
к. Гидантонн 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 бутоксикарбоинилхло-  
рид 229, 322  
Ут кислоталар 410, 444

## Ф

Фазовий изомерлар 41, 58  
Фарингит 391  
Фенаптрин 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  
Фенилтиогидантонн 318  
Фенилэтил эфир 152  
Фенобарбитал 224  
Фенокси гуруҳ 148  
Феноксидбензол 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  
Фосфоенолпируозум кислота 252  
Фосфоенолипируват 252  
Фосфолинидлар 162, 392, 393, 395  
Фосфопроцендлар 328  
Фосфорилаза 342  
Фруктоза 344, 351, 332  
D-Фруктоза 351  
Фтал ангидрид 147, 226  
Фтал кислота 226  
Фталенилар 227  
Фтивазид 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

Халқа-оксо-таутомерия 349  
Халқаро номлар мажмуи 14,19  
Характеристик гуруҳ 14,21  
Характерли частоталар 30  
Хелатлар 160,230, 315  
Хиогидрон 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  
Хромопротеидлар 327  
Хромофор гуруҳлар 26

## Ц

Целлобиоза 356  
Целлюлоза қ. Қлетчатка  
Церамид 396  
Цереброзидлар 396  
Церотин кислота 392  
Цетил спирт 150, 392  
Цигидрин 310, 311  
Цинкоболамин қ. В<sub>12</sub> 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 қ. Формальдегид  
Чумоли кислотаси 181,201, 209,214

## Ш

Шакарсимон полисахаридлар  
қ. Олигосахаридлар

Эвгенол 164  
 Эвкалипт 398  
 Эгри-бугри конформация 47,385  
 Экваториал боғлар 49,357  
 Экстракциялаш 19  
 Элаидин кислота 65  
 Электроманфийлик 84  
 S-(Электрон 70  
 p-Электрон 70  
 Электроноакцептор уринбосарлар-  
 лар 81, 210  
 Электронодонор уринбосарлар 81, 190  
 Электрон спектроскопия 25  
 Электрофил реагент 125  
 Электрофил реакция 125  
 Эмпирик формула 266  
 Энантиомерлар 61,64, 53,311  
 Энергетик тўсик 46  
 Энтеросептол 290  
 Эцифлурин 147  
 ЭПР усули 32  
 Эпимерлар 333, 346  
 Эргостерин 408  
 Эрлик реакцияси 329  
 Эстераза 208  
 Эстрадиол 413  
 Эстриол 413

Эстран 412  
 Эстрон 413  
 Этазол 263  
 Этакридин 291  
 Этан 99, 136  
 Этандиксилогта 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  
 Этиленимин 177, 179  
 Этил йодид 150, 156  
 Этилсульфат 113, 156  
 Этил спирт 113, 148, 153, 156  
 Этил хлорид 137, 146  
 Этип 111, 113  
 Этоксин гуруҳ 150

## Ю

Юмшок асослар 89  
 Юмшок кислоталар 89  
 Юрак гликозидлари 199, 416

## МУНДАРИЖА

СУЗ БОШИ	3
К И Р И Ш	5
Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси	7
Биоорганик кимёнинг биология ва тиббиёт учун аҳамияти	8
<b>I қисм. Органик бирикмаларнинг тузилиш асослари.</b>	<b>10</b>
<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 урганишининг биотиббидёт таҳлили учун аҳамиятли бўлган усуллари	19
Органик бирикмаларнинг тузилишини ашкларда 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 нухалари 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
Епиқ занжирли ўзаро таъсирлашган системалар	77
<i>V б о б.</i> Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссалари	82
Бренстед кислоталари ва асослари	82
Льюис кислоталари ва асослари	87
Қаттиқ ва юмшок кислота ҳамда асослар	89
<i>VI б о б.</i> Электрон нуктаи назардан кимёвий реакциялар ва реагентларнинг турлари	90
Реакция механизми ҳақида тушунча	91
<b>II қисм. Органик бирикмаларнинг биологик муҳим синфлари</b>	<b>95</b>
<i>VII.</i> Углеводородлар	95
Алканлар. Циклоалканлар. Тўйинган углерод атомида борадиган радикал урин олиш реакциялари ( $S_r$ )	96
Тўйинмаган углеводородлар. Тўйинмаган углеводородларга электрофил бириккиш реакциялари ( $A_r$ )	106
Ароматик углеводородлар. Ароматик катордаги электрофил урин олиш реакциялари ( $S_r$ )	120
Бензол ҳалқасидаги йуналтириш қодалари	128





18 1243

