

**МАВЗУ :КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАР ВА УЛАРГА ХОС БЎЛГАН
РЕАКЦИЯЛАР**

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат

1. Маърузанинг максоди:

Биологик тузилмаларда кечадиган жараёнларни урганишда карбонил гуруҳ сакловчи бирикмаларнинг A_N, S_N қобилиятини тушунишда уларни кимёвий хоссаларига асосланган билимларни шакллантириш.

2. ҚЎРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

1. Карбонил бирикмаларнинг реакция қобилияти
2. Альдегид ва кетонларда реакция марказларни аниқлаш
3. Альдегид ва кетонлар фаоллигига таъсир этувчи омиллари
4. Альдегид ва кетонларга хос бўлган нуклеофил бирикиш реакциялари
5. Альдегид ва кетонлар қаторидаги биологик фаол бирикмалар
6. Карбон кислоталарнинг реакция қобилияти
7. Карбон кислоталарда реакция марказлари
8. Карбон кислоталар фаоллигига таъсир этувчи омиллар
9. Карбон кислоталар ва уларнинг функционал хосилаларининг нуклеофил ўрин олиш реакциялари
10. Карбон кислоталар ва уларнинг функционал хосилаларининг қаторидаги биологик фаол бирикмалар

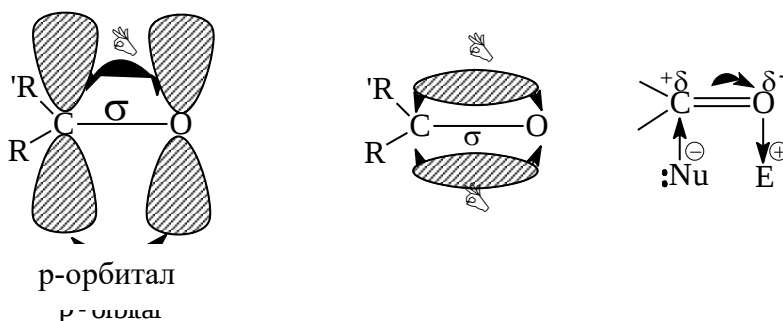
3. ҚУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Маърузани ўзлаштириш натижасида талабалар қуйидаги билимларга эга бўлишлари керак:

- альдегид ва кетон молекулаларида реакция марказларни аниқлашни
- альдегид ва кетонларни реакция қобилиятига таъсир этувчи омилларни
- альдегид ва кетонларга хос бўлган нуклеофил бирикиш реакцияларини
- биологик аҳамиятга эга бўлган альдегид ва кетонлар иштирокида борадиган реакцияларни
- Карбон кислота ва хосилаларининг молекулаларида реакция марказларни аниқлашни
- Карбон кислоталарни реакция қобилиятига таъсир этувчи омилларни
- Карбон кислоталар ва уларнинг хосилаларига хос бўлган нуклеофил ўрин олиш реакцияларини
- Биологик аҳамиятга эга бўлган карбон кислота ва функционал хосилалари иштирокида борадиган реакцияларни

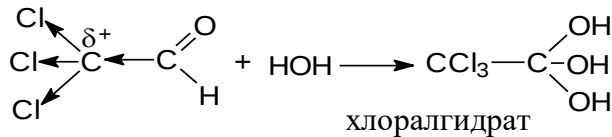
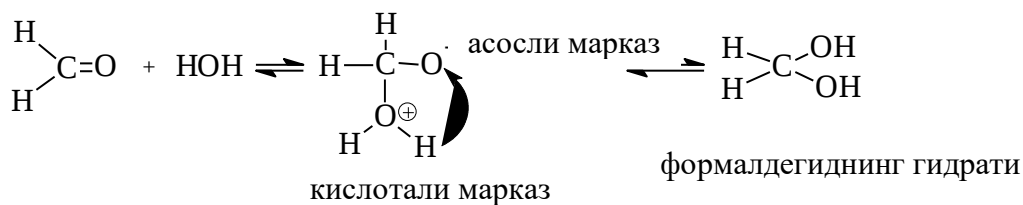
4. МАЪРУЗАНИГ МАЗМУНИ

Карбонил гуруҳини тузилиши

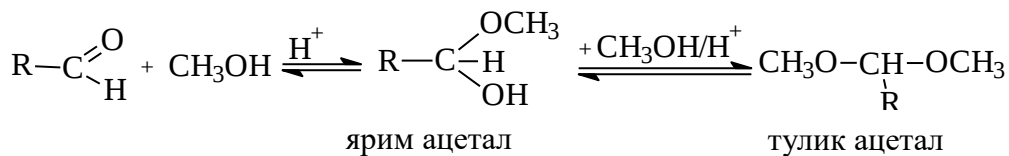


A_N реакциялар

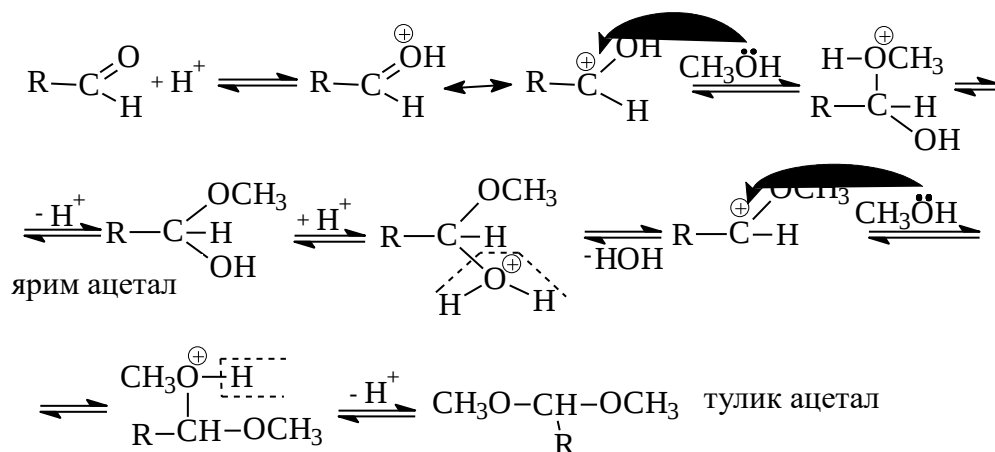
1. Гидратлаш



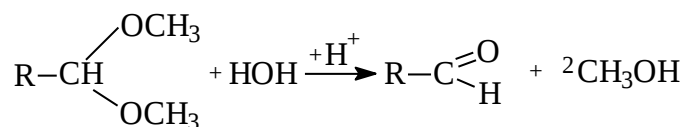
2. Спиртларнинг бирикиши (ацетал хосил булиш реакцияси)



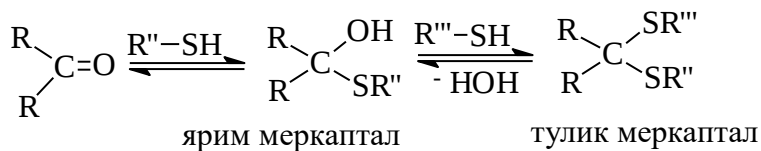
A_N механизми:



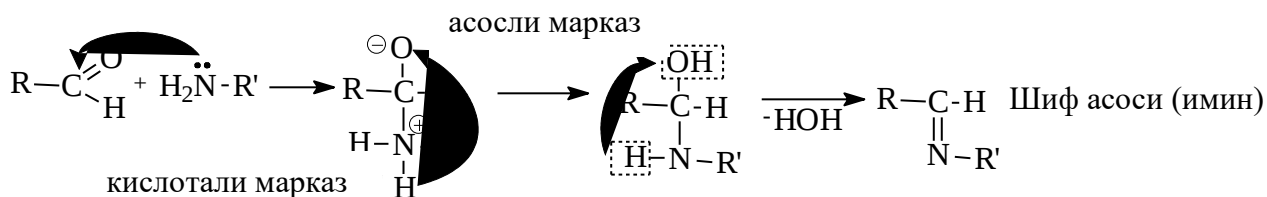
Ацеталларни гидролизи:



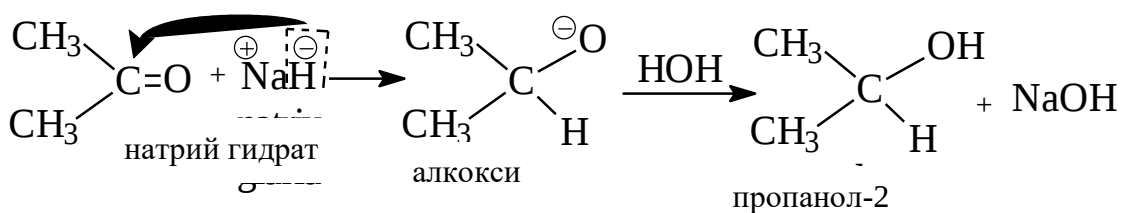
3. Тиолларнинг бирикиши.



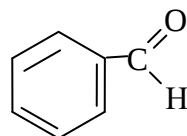
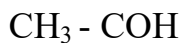
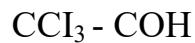
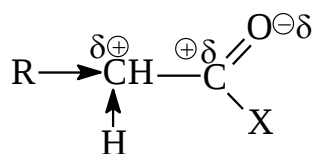
4. Бирламчи аминларнинг бирикиши.



5. Спиртларгача кайтарилиши:

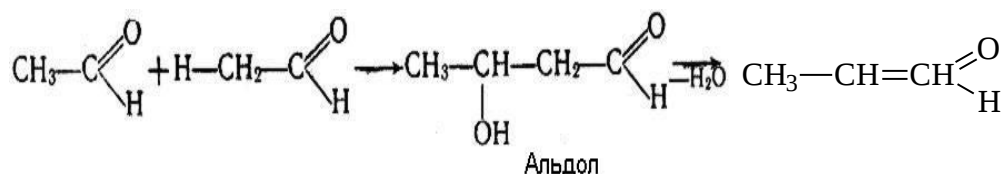


6. Алдол конденсация.

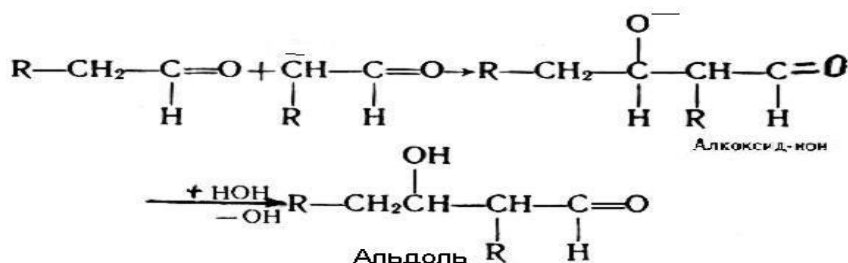


Карбонил гурухга нисбатан α -холатда жойлашган углеродга боғланган водородлар харакатчанлиги юқори бўлади. Бу харакатчанлик радикалдаги водород атомларининг галогенлар билан осон алмашинишига, оксогурухнинг енол шакл хосил қилишига, ҳамда конденсатланиш реакцияларига киришишига олиб келади. Масалан, сирка альдегид ёки ацетонга галоген таъсир эттирилса метил, радикалидаги водород атомлари бирин-кетин галогенга алмашинади.

CН-кислоталик марказ бўйича оксобирикмалар альдол ва кротон конденсатланиш реакцияларига киришади. Бу реакциялар кислота ва ишқорларнинг каталитик таъсирида боради. Масалан, сирка альдегид хона хароратида суюлтирилган ишқор эритмаси таъсирида альдолга айланади. Агар реакция қаттиқ шароитда олиб борилса, альдол дегидратланиб кротон альдегидга ўтади:



Реакциянинг биринчи босқичида ишқорнинг гидроксид – иони α -холатдаги харакатчан водородли протон холида тортиб олади, бунда мезомер анион (карбанион ва енолят-ион) хосил бўлади.

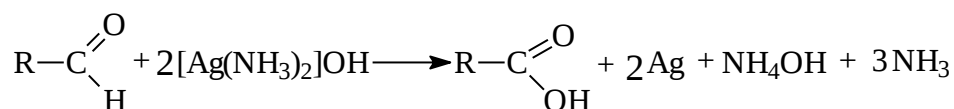


Кейинги босқичда карбанион оксобирикма бошқа молекуласининг карбонил гурухига нуклеофил бирикиб альдол аниони (алкоксид-ион)ни хосил қилади:

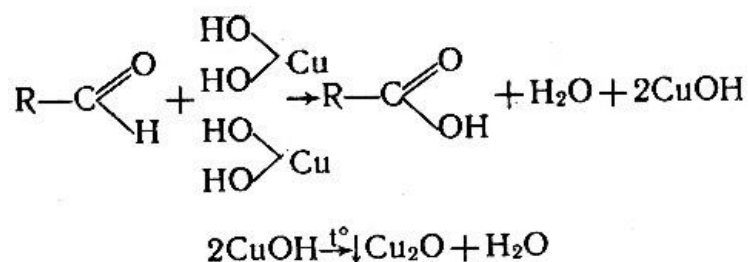
Алкоксид-ион гидроксид-ионга нисбатан кучлироқ асос бўлгани учун сув молекуласидан протонни тортиб олади ва альдолга айланади.

Альдол конденсатланиш туридаги реакциялар катта биологик аҳамиятга эга. Бу реакциялар организмда карбон кислота тиоэфирлари – кофермент А хосилалари иштирокида боради. Масалан, лимон кислотанинг биосинтези альдол конденсатланиш туридаги реакция бўйича бориб, бунда лимон кислота оксалатсирка кислота ва ацетилкофермент А дан хосил бўлади.

Кумуш оксид билан оксидлаш («кумуш кўзгу» реакцияси). Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб қиздирганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига ўтиради ва кўзгу хосил қилади.



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 киздирилганда альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)-гидроксид эса мис (I)-гидроксидгача қайтарилади. Аралашма қиздирилганда сарик рангли мис (I)-гидроксид кизил рангли мис (I)-оксидга айланади:

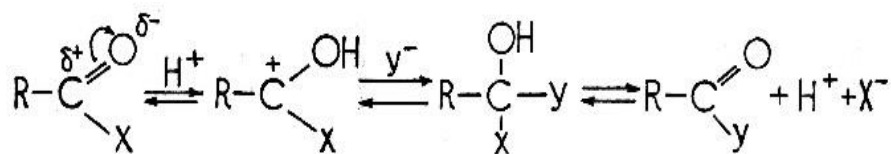


Юқоридаги оксидланиш реакциялари альдегидларга хос булган сифат реакциялардир.

Кетонлар «кумуш кўзгу» реакциясини бермайди, мис (II)-гидроксид билан оксидланмайди. Улар фақат калий перманганат ва хромли аралашма каби кучли оксидловчилар билан оксидланиши мумкин.

Карбон кислоталарнинг реакция қобилиятига таъсир этувчи омиллар

Нуклеofil ўрин олиш реакциялари етарли даражада кучли нуклеofil Y^- ва осон ажралиб чиқадиган X мавжудлигида ёки кислотали катализ шароитида боради. Бундай реакцияларнинг кўпчилигида кислотали катализ зарур бўлиб қолади, чунки ўринбосар X нинг $+\text{M}$ – таъсири оқибатида карбонил углерод атомининг қисман мусбат заряди камаяди ва бу заряд миқдори унга нуклеofil реагентнинг хужуми учун етарли бўлмай қолади. Бундай ҳолларда карбонил гуруҳ кислородининг протонланиши углерод атомида тулиқ мусбат заряднинг пайдо бўлишига олиб келади, бу эса ўз навбатида нуклеofil хужумини осонлаштиради:

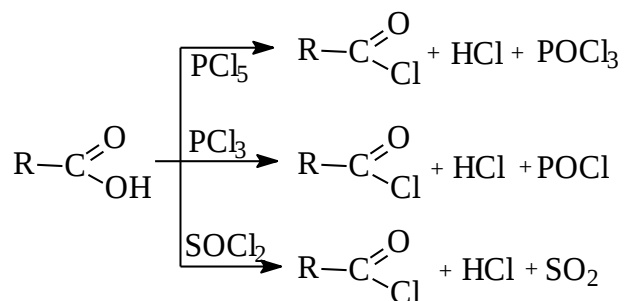


Углеводород занжирида электронодонор ўринбосар мавжудлиги карбонил углеродининг мусбат зарядини, шу билан унинг реакция қобилиятини пасайтиради, электроноакцептор ўринбосар эса бунга тескари таъсир этиб, модданинг реакция қобилиятини оширади. Карбон кислоталарнинг функционал хосилаларида чиқиб кетувчи гуруҳнинг нуклеofilлиги

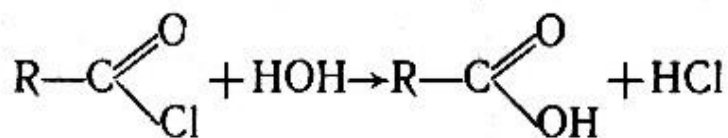
қанчалик кичик бўлса, уни тутган модданинг реакция қобилияти шунчалик катта бўлади. Шунинг учун карбон кислоталарнинг галогенангидридлари карбон кислоталарнинг ўзидан нуклеофил ўрин олиш реакциясида фаолроқ бўлади. Гетероатомнинг радиуси қанчалик катта бўлса бу атомни тутган модданинг реакция қобилияти юқорирақ бўлади. Шу муносабат билан карбон кислоталарнинг тиоэфирлари нуклеофил ўрин олиш реакциясида мураккаб эфирлардан фаолроқ бўлади.

Карбон кислота ва уларнинг функционал хосилаларининг нуклеофил ўрин олиш реакциялари

Галогенангидридларнинг хосил бўлиши. Галогенангидридлар $R-CO-NaI$ кислотага фосфорнинг галогенли бирикмалари (PCl_5 , PCl_3) ни ёки тионил хлорид ($SOCl_2$) ни таъсир эттирилганида хосил бўлади.

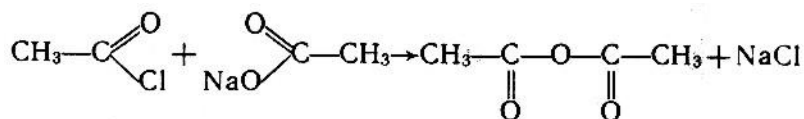


Галогенангидридлар жуда беқарор моддалар ҳисобланаиб, улар сув таъсирида водород хлорид ва тегишли кислотага парчаланади:

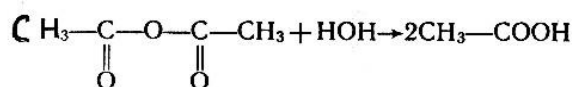


Галогенангидридлар турли моддалар молекуласига кислота қолдиғни киритиш (ациллаш) билан борадиган синтезларда кенг ишлатилади.

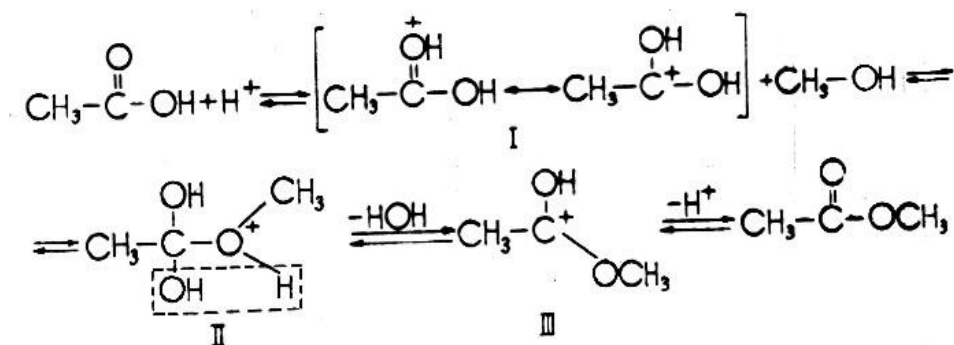
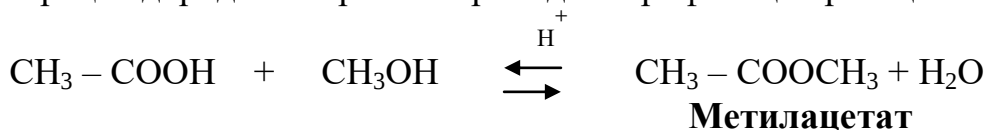
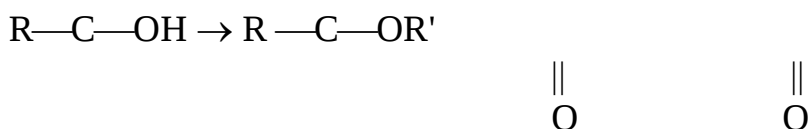
Ангидридларнинг хосил бўлиши. Карбон кислота гидроксили



водородининг кислота қолдиғи билан алмашилишидан кислота **ангидридлари** хосил бўлади. Амалда кислота ангидридлари кислота галогенангидридларига шу кислотанинг тузини таъсир эттириб олинади:

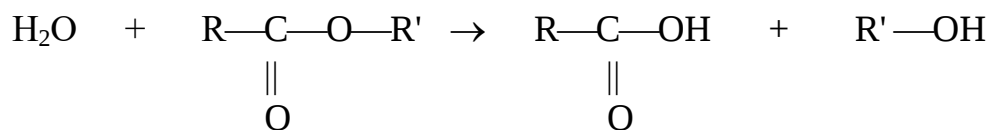


Яна органик ва минерал кислота қолдиқларидан ташкил топган аралашган ангидридлар ҳам мавжуддир. Ана шундай аралашган ангидридларга

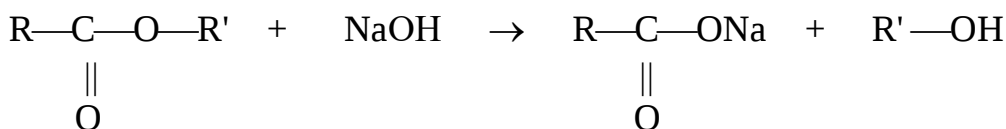


кимёвий мувозанати мураккаб эфир хосил бўлиш томонга силжийди.

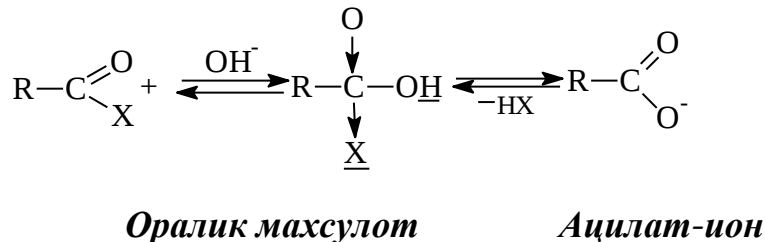
Мураккаб эфирларнинг ўзига хос энг мухим хоссаларидан бири уларнинг гидролизланишидир. Гидролизланиш натижасида дастлабки кислота ва спирт хосил бўлади:



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 хосил қилади.



Қоида карбон кислота тиоэфирлари, галогенангидридлари, ангидридлари ва амидлари учун ҳам таалуклидир. Ишқор таркибидаги кучли нуклеофил реагент — OH^- келтирилган моддалар масалан, мураккаб эфир карбонилидаги углерод атоми билан бирикиб оралик махсулот хосил қилади, сўнгра оралик махсулот, ўз навбатида, ацилат – ионга ажралади:

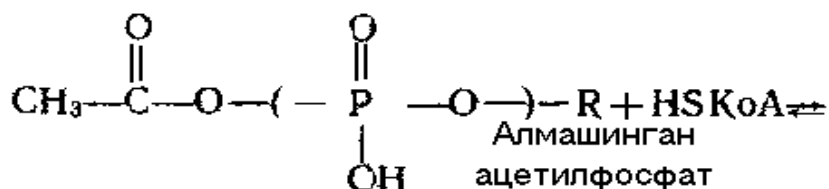


Бу ерда $\text{x} = \text{Cl}, \text{—O—C—R}; \text{—OR}; \text{—SR}; \text{—NR}_2$

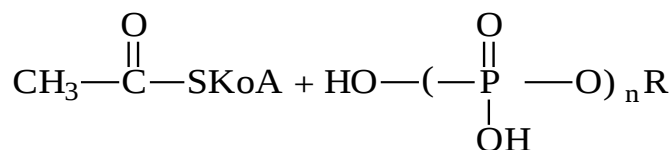
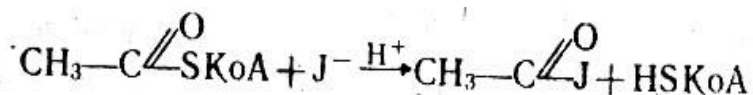
Табиий шароитда мураккаб эфирлар *эстераза* деб аталувчи ферментлар иштирокида осон гидролизланади.

Мураккаб эфирлар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, ўсимлик ва хайвонлар ҳаётида мухим ўрин эгаллайди. Улар гул ва меваларнинг хушбўй ёқимли хидларини таъминлайди, инсон ҳаёти учун мухим бўлган ё²лар ҳам мураккаб эфир табиатига эгадир.

Карбон кислота тиоэфирларидан организмда энг кўп учрайдигани *ацетилкофермент А* дир. У кимёвий жихатдан кофермент А ва сирка кислотадан хосил бўлган тиоэфирдир. Кофермент А одатда CoASH



каби, ацетилкофермент эса $\text{CH}_3\text{COS KoA}$ каби белгиланади.

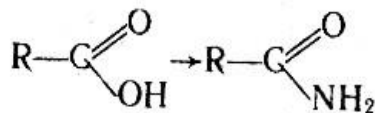


Ацетилкофермент А нинг хосил бўлиш усулларида бирида алмашинган ацетилфосфат кофермент А билан ферментатив қайтар парчаланади:

Ацетилкофермент А

Ацетилкофермент А ўз навбатида ацетилгурухни нуклеофил субстратларга ўтказувчи бўлиб хизмат қилади. Чунончи, холиннинг ацетилхолинга айланиши ацетилкофермент А иштирокида содир бўлади.

Кислота амидларининг хосил бўлиши. Карбоксилдаги гидроксилнинг аммиак қолдиғи – амингурух NH_2 билан алмашиниши натижасида кислота амиди хосил бўлади:

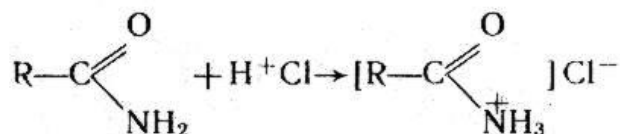


Кислота амидларини аммиак хосиласи деб ҳам қараш мумкин, бунда аммиакдаги бир водород атоми кислота қолдиғи – ацил $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$ га алмашинган деб ҳисобланади.

О

Кислота амидлари кучсиз кислотали ва кучсиз асосли хоссага эга. Аммиак молекуласига электронакцептор ацил қолдиғининг кириши кислота амидларида кучсиз кислотали хоссанинг намоён бўлишига олиб келади.

Кислота амидларидаги амингурухнинг $+\text{M}$ – таъсири оқибатидан яна бири – амидлар асосли хоссасининг аминларникига нисбатан кучсизлигидир. Кислота амидларининг кучсиз асосли хоссаси эса уларнинг кучли кислоталар билан туз ҳосил қилишида намоён бўлади, масалан:



Амид гурух —C—N— кўпгина биологик муҳим бирикмаларда,
 $\begin{array}{c} \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

жумладан, пептид ва оксилларда учрайди.

Карбон кислоталар ва хосилаларининг биологик аҳамияти

Чумоли кислота HCOOH карбон кислоталарнинг энг оддий намояндасидир, қон, мускул таркибида ҳам бўлади. Тоза, сувсиз чумоли кислота ўткир хидли, сув билан ҳар қандай нисбатда аралаша оладиган рангсиз суюқликдир. Чумоли кислота жуда ўювчи модда, унинг томчилари терида пўрсилдоқлар пайдо қилади; қичитқон ўт таъсирида яллиғланишнинг вужудга келиши ҳам чумоли кислота таъсири туфайлидир.

Тиббиётда чумоли кислотанинг 1,25% ли спиртли эритмаси бод касаллигини даволашда қўлланилади.

Сирка кислота CH_3COOH шакарларнинг сирка кислотали бижъиши махсулотидир. Сирка кислотанинг сувдаги 3-5% ли эритмаси сирка дейилади ва кундалик турмушда овқатга қўшиш учун, озиқ-овқат махсулотларини консервалашда ишлатилади. Тиббиётда сирка кислота айрим тузлар кўринишида, бир қатор доривор моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Сирка кислотанинг калийли тузи – калий ацетат CH_3COOK ўртамиёна сийдик хайдовчи восита, сирка кислотанинг кўрғошинли тузи–кўрғошин ацетат

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ кўрғошинли сирка деб аталади ва суюлтирилган эритма холида тери ва шиллиқ пардалар яллиғланганида ишлатилади.

Мой кислота $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH}$ бузилиб, тахир бўлиб қолган мой ва тер таркибида соф ҳолда учрайди. У мураккаб эфир холида ўсимлик мойи ва хайвон ёғи таркибида бўлади. Крахмал, шакар ёки глицерин махсус микроорганизмлар ёрдамида бижъитилганда ҳам мой кислота ҳосил бўлади. Мой кислотанинг баъзи бир мураккаб эфирлари хушбўй моддалар ҳамда эритувчилар сифатида ишлатилади.

Изовалериан кислота $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{COOH}$ соф ҳолда ҳамда мураккаб эфирлар холида валериан ўсимлиги илдизида учрайди. Шу сабабли изовалериан кислота валериан ўсимлиги илдизидан сув буғи билан ҳайдаш орқали ажратиб олинади. У валериана дамламаси, 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 озиқ-овқатлар учун консервант сифатида ишлатилади.

Натрий бензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ балзам кўчирувчи ва кучсиз дезинфекцияловчи восита ҳисобланади.

5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. Акролеинни этил спирти билан реакциясини ёзинг ва механизмини тушинтиринг
2. γ - Гидроксимой альдегиддан ярмацеталь олиш реакциясини ёзинг. Реакцияда катализаторнинг вазифасинини тушинтиринг
3. Этанол гидразонининг хосил бўлиш схемасини ёзинг ва тушинтиринг
4. Пропанальнинг 2,4- динитрофенилгидразин билан реакциясини ёзинг ва механизмини тушинтиринг
5. Натрий гидроксид иштирокида пропанальнинг альдоль конденсация реакциясини ёзинг ва механизмини тушинтиринг
6. Иккита альдегид – 2-метил-этилбутаналь ва 2-бутанальдан қайси бири альдоль конденсация реакциясида қатнашади? Реакциясини ёзинг ва механизмини тушинтиринг
7. Этаналь ва пропаноннинг альдоль конденсация реакциясини ёзинг. Олинган маҳсулотни қиздирса нима хосил бўлади?
8. Тегишли кислота ва спиртдан метилпропионат олиш реакцияси механизмини ёзинг
9. Нима учун карбон кислоталар метаболизм реакцияларида мураккаб эфир эмас тиоэфир шаклида иштирок этишини тушинтириб беринг.
10. Сирка кислота хлорангидридидан ацетамид олинг, реакция механизмини ёзинг. Кислотанинг ўзига қараганда хлорангидридини олиш афзаллигини тушинтиринг.
11. Пропан кислотанинг ангидриди ва метиламин бирикишида қандай модда хосил бўлади? Реакция механизмини тушинтиринг
12. Ацетанилид $C_6H_5-NHCOCH_3$ ветеринарияда қўлланади. Уни сирка кислота ва анилиндан хосил бўлиш реакциясини ёзинг.
13. Оксидланишга турли омилларни таъсири ҳақида гапириб беринг
14. Олтингугурт сақловчи моддалар оксидланишида қандай маҳсулотлар хосил улади?
15. Азотсақловчи бирикмалар оксидланишида қандай моддалар хосил бўлади?

6. ТАВСИЯ ЭТИЛГАН АДАБИЁТЛАР

I. Асосий:

1. А.Г.Махсумов, А.Ж.Жўраев. Биоорганик кимё. «Ибн Сино», Тошкент, 2007.
2. С.С.Қосимова, С.М.Машарипов, Қ.О.Нажимов. Умумий ва биоорганик кимёдан амалий машъулотлар. «Ибн Сино», Тошкент 2001.
3. И.М.Примухамедов. Органик кимё. «Медицина», Тошкент, 1990.
4. Ш.У.Абдуллаев ва бошқалар. Биоорганик кимёдан лаборатория машъулотлари учун методик қўлланмалар. Тошкент, 1988.

II. Қушимча:

1. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. «Медицина», М., 1993.

2. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. «Медицина» М., 1985.
3. А.Абдусаметов, С.Искандаров, Р.Шоймарданов. Органик химия. «Ўқитувчи», Тошкент. 1979.
4. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. «Просвещение», М., 1987.
5. А.Райлс ва б. Основы органической химии. «Просвещение», М., 1983.
6. З.Б. Гауптман ва б. Органическая химия. «Просвещение», М., 1983.
7. Дж. Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. «Мир», М., 1978.
8. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, 1982.