

МАЪРУЗА № 1

МАВУ: БИООРГАНИК КИМЁГА КИРИШ. СТЕРЕОМЕЗОМЕРИЯ ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИ БИЛАН БОҒЛИҚЛИГИ.

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат

1. МАВЗУНИНГ МАҚСАДИ:

Органик бирикмаларнинг тузилиши ва уларнинг реакцион қобилиятининг ўзаро боғлиқлигини кўрсатиш, органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши, стереоизомериянинг асослари билан таништириш.

2. КЎРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

- биоорганик кимё фанининг вазифалари
- биополимерлар, биобошқарувчилар гуруҳлари
- кимёвий тузилиш, конфигурация ва конформация
- изомерия турлари: тузилиш изомерияси ва стереоизомерия
- стереоизомерия турлари: энантиомерия, рацематлар, диастереомерия

3. КУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Маърузани эшитгандан сўнг талабалар биоорганик кимёнинг асосларини ўрганиш учун зарур бўлган тушунчалар ва атамаларни билиши, изомерия ва стереоизомерия асосларини, молекулада атомлар жойлашишини таърифловчи тушунчалар – кимёвий тузилиш, конформация, конфигурация кабиларни таърифини билиши, органик молекулаларнинг хоссаларини уларнинг таркиби, кимёвий ва стереокимёвий тузилиши билан боғлашни ўрганишлари керак.

4. МАЪРУЗАНИНГ МАЗМУНИ:

Биоорганик кимё фани ўрганадиган асосий сохаларига биологик полимерлар ва биобошқарувчилар киради.

Биополимерлар - юқори молекуляр табиий бирикмалар. Буларга пептидлар, оксиллар, полисахаридлар ва нуклеин кислоталар киради.

Биобошқарувчилар - модда алмашинувини кимёвий усул билан тартибга солувчи моддалардир. Уларга витаминлар, гормонлар ва кўпгина синтетик фаол бирикмалар киради.

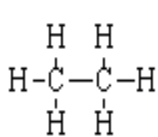
Органик бирикмаларнинг фазовий тузилиши(стереоизомерия).

Органик бирикмаларнинг биологик фаоллиги кўп жihatдан уларнинг фазовий тузилиши билан боғлиқ бўлади. Масалан, бир бирикманинг икки хил стереоизомерларидан бири организм фаолиятида иштирок этса, иккинчиси иштирок этмаслиги мумкин, яъни молекуладаги атомларнинг фазода жойлашиши уларнинг биокимёвий хоссаларини белгилаб беради.

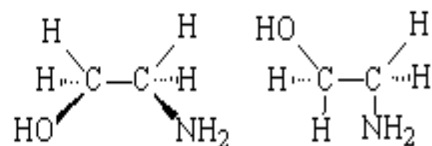
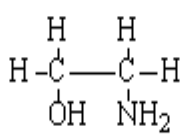
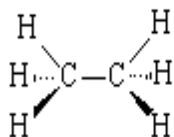
Органик бирикмаларнинг кўп хоссалари ва реакция қобилияти фақат таркиби билангина эмас, балки молекулада атомлар жойлашиши билан ҳам боғлиқдир. Бу боғлиқликларни кимёнинг соҳаларидан бири - стереокимё ўрганади. Бу соҳада ўрганилувчи изомерлар стереоизомерлар дейилади. Молекулада атомлар жойлашишини таърифлаш учун асосий учта тушунча: кимёвий тузилиш, молекуланинг конформацияси ва конфигурацияси кабилардан фойдаланилади. Кимёвий тузилиш молекуланинг таркибида қандай атомлар ва қандай тартибда боғланганлигини кўрсатади.

Моддалар тузилиши ва хоссаларини ўрганишда атомларнинг фазодаги жойлашиш тартибини таърифлаш учун конфигурация ва конформация тушунчалари кўрилади.

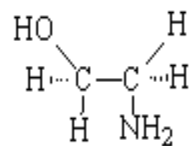
Агар молекула бир текисликда ётмаса у маълум конфигурацияга эга бўлади. Конфигурация – бу молекулада атом ва атом гурухларининг фазода жойлашиш тартибидир. Хар қандай молекула, атомларининг фазода жойлашишига қараб тетраэдр, уч бурчак, тўғри чизик, пирамида конфигурацияларини хосил қилади. Конфигурацияни график равишда кўрсатиш учун стереокимёвий формулалардан фойдалинилади. Масалан, тетраэдрик конфигурацияни кўрсатиш учун бир текисликда ётган иккита боғ тўғри чизик билан кўрсатилади. Текисликдан кузатувчига йўналган боғ бўялган уч бурчак, кузатувчидан фазога йўналган боғ эса штрихланган уч бурчак билан кўрсатилади.



Этан



Аминоэтанол



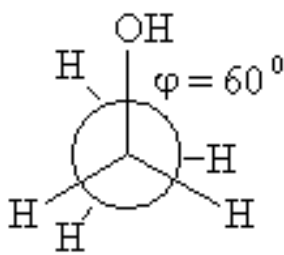
Конформация.

Конформация – атом еки атом гурухларнинг битта ёки бир нечта якка σ -боғ атрофида айланишидан ҳосил бўлган ва бир бирига утувчи ҳар геометрик шакллари.

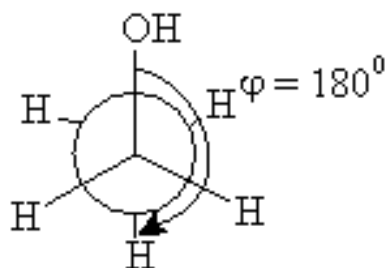
sp^3 гибридланган углерод атомини сақлаган бирикмаларда сигма боғ атрофида фазода тўсқинлик бўлмаса ўринбосарлар бир бирига нисбатан турли ҳолатларни эгаллайди. Шу ҳолатлар конформацион ҳолатлар дейилади. Яъни конформация ёки бурилиш изомерлари деб молекуланинг фазода оддий боғ атрофида айланиши натижасида биридан бирига ўтадиган геометрик шаклларига айтилади. Конформациялар (конформерлар) ёки бурилиш изомерлари одатда Ньюменнинг проекция формулалари билан кўрсатилади. Бу формулаларда кузатувчига яқин жойлашган углерод билан ва унинг боғлари белгиси билан, фазода йироқ жойлашган углерод атоми эса белгиси билан кўрсатилади. Ўринбосарлар бир бирига нисбатан жойлашиши бурилиш бурчаги φ билан белгиланади ва у торсион бурчак дейилади. Торсион бурчакнинг қийматига қараб турли хил конформациялар вужудга келади.



тусилган



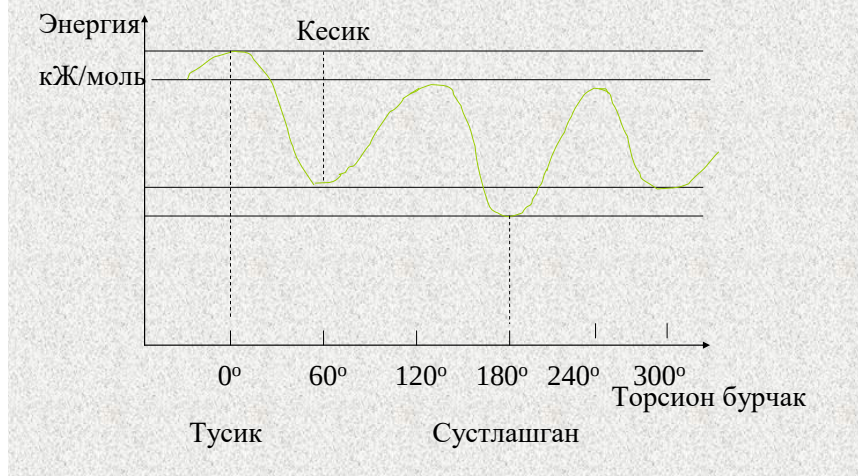
кийшайган



сустлашган(тормозланган)

Тўсиқ конформацияда ўринбосарлар ўртасидаги итарилиш кучи билан бўлиб, улар бир бирига яқин жойлашган бўлади. Шунинг учун уларнинг потенциал энергияси юқори бўлади ва бу турдаги конформациялар энергетик жиҳатдан энг қулайсиз ҳисобланади. Сустлашган конформацияда ҳажми билан бўлган ўринбосарлар фазода бир биридан йироқ жойлашиб бир бирига тўсқинлик қила олмайди ва бу турдаги конформация энергетик жиҳатдан энг қулай ҳисобланади.

Конформацияларнинг энергетик узгаришлари



Айлана бўйлаб 360° га айланишда тўсиқ конформация 3 маротаба, кесик 2 маротаба ва сушлашгани 1 маротаба ҳосил бўлади. Фазода уринбосарларнинг эркин айланишини қийинлашиши натижасида эз берадиган энергиянинг ортиши торсион кучланиш дейилади.

ҲАЛҚАЛИ УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯЛАРИ

Юқорида кўрилган конформациялар ва торсион кучланиш очик занжирли алифатик углеводородларда кузатилади, чунки улар эгиловчан бўлади. Кичик ҳалқали углеводородлар бундай эгиловчанликка эга эмас. Уларнинг молекуласида бурчак кучланиши ҳосил бўлади. Унинг таъсирида занжир узилишга интилади. Шу кучланиш туфайли циклопропан конформация ҳосил қилмайди. Циклобутан ва циклопентанларнинг конформациялари беқарор бўлади. Энергетик жиҳатдан циклогексаннинг конформациялари барқарор бўлади, ва бу турдаги конформациялар биологик фаол бирикмаларни ўрганишда ҳам қизиқиш уйғотади, чунки кўпчилик барқарор биологик фаол бирикмалар ўз таркибида олти аъзоли ҳалқаларни тутади. Шунинг учун уларнинг конформерлари алоҳида аҳамиятига эгадир. Циклогексан молекуласида σ - боғ атрофида кучсиз айланиш ҳисобига бурчак кучланиши кичик бўлган, бир текисликда ётмайдиган конформациялар ҳосил бўлади. Улар ўзига хос шакллари учун «кресло», «қайиқ», «твист» ва ҳ. Деб номланади. Улар бир бирига осон ўтиб туради:

ХАЛКАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ КОНФОРМАЦИЯСИ



Кресло конформациясида водород атомларининг бир бирига бўлган фазовий таъсири кичикроқ бўлганлиги учун, бу конформация қайиқ конформациясига нисбатан турғунроқ бўлади. Циклогексан конформациялари ҳосил бўлишида углерод атомлари билан боғланган водород атомлари фазода турли хил йўналишни эгаллайди. Симметрия марказига параллел равишда жойлашган C—H боғлари аксиал боғлар дейилади ва *a* ҳарфи билан кўрсатилади. Аксиал боғларга нисбатан 109^0 бурчак остида жойлашган боғлар эса экваториал боғлар дейилади. Шу боғларни фазода бир турини иккинчи турига ўтиши натижасида «Кресло» конформациясининг энергетик жихатдан бир хил бўлган икки хил шакли ҳосил бўлади. Энергия жихатидан турғун бўлган стереоизомерларда фазовий ҳажми катта бўлган ўринбосарлар халқа билан экваториал боғ ёрдамида боғланган бўлади.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯНИНГ ТУРЛАРИ

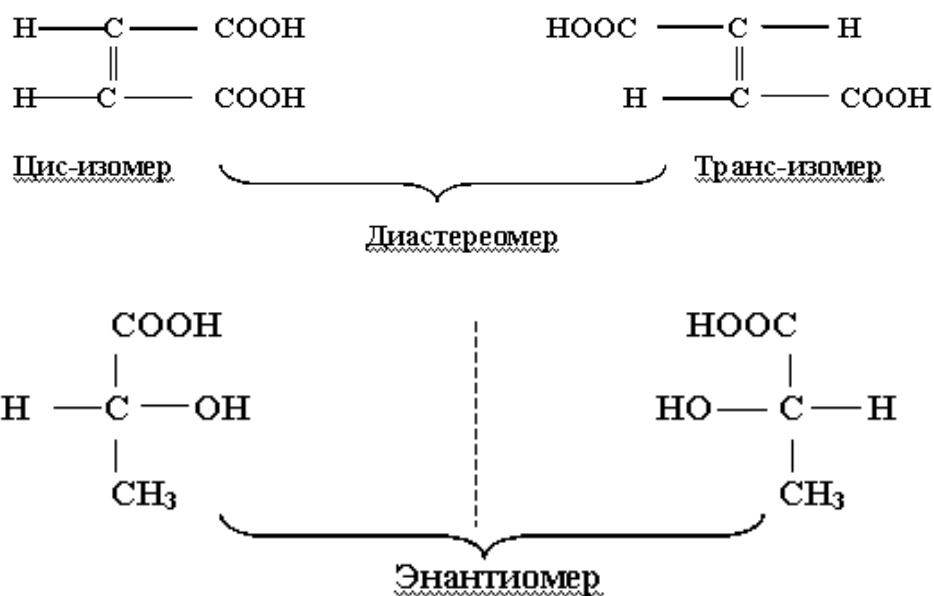
Стереоизомерлар икки хил турга бўлинади: геометрик(диастереомерия) ва оптик изомерларга.

Геометрик изомерия: $>C=C<$ боғини тутган бирикмалар тузилиши маълум даражада мустаҳкам бўлганлиги учун, ўринбосарлар қўш боғ атрофида эркин айлана олмайди, улар фақат қўш боғга нисбатан фазода турли ҳил тарафга йўналиши мумкин. Агар қўш боғ билан боғланган гурухлар турли табиатли бўлиб, иккаласи фазода қўш боғга нисбатан бир тарафга йўналса цис-изомер, ҳар ҳил тарафга йўналса транс-изомер ҳосил бўлади.

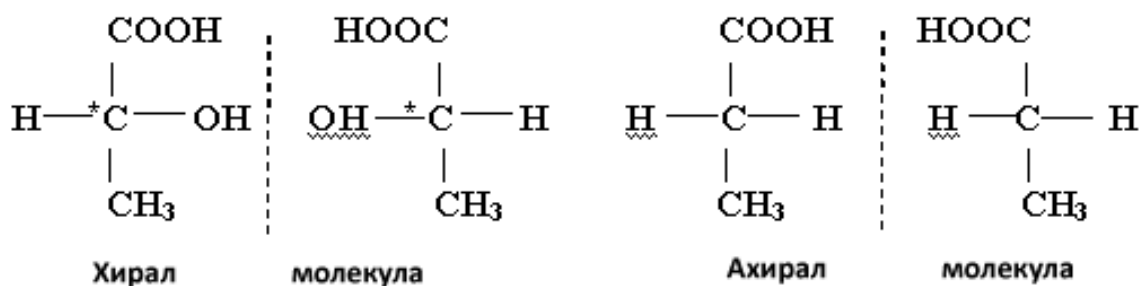
Шундай қилиб, диастереомерлар – бу бир-бирига жисм ва кўзгудаги акси деб қараш мумкин бўлмаган, ҳамда ҳар ҳил физик ва кимёвий ҳоссаларга эга бўлган изомерлардир.

Энантиомерлар эса – бир-бирини жисм ва унинг акси деб қараш мумкин бўлган, ҳамда физик ва кимёвий ҳоссалари бир ҳил бўлган изомерлардир.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ



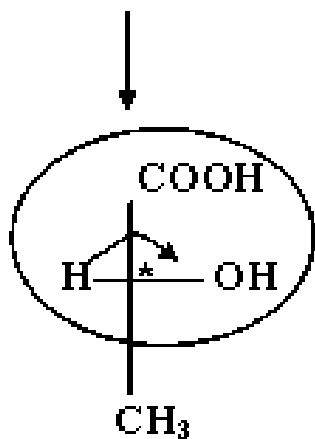
Энантиомерлар хирал ва ахирал бўлиши мумкин. Хирал молекулаларда тўртта ҳар ҳил ўринбосарлар билан боғланган асимметрик углерод атоми(хирал марказ) бўлади, уларда симметрия ўқи ва симметрия ўқи бўлмайди. Акс ҳолда молекула ахирал бўлади.



Хирал молекулалар оптик фаол бўлиб улар қутбланган нур текислиги буриши мумкин. Шунинг учун икки қатор изомер бўлади – бу ўнга бурувчи-Д ва чапга бурувчи – L. Хирал молекулалар Фишер проекциясида қуйдагича кўрсатилади:

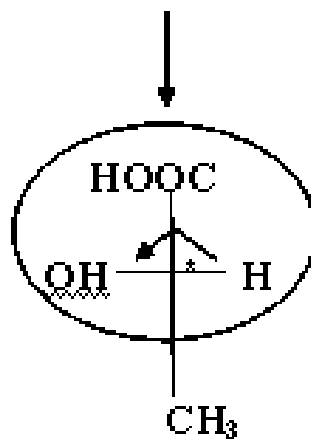
Фишер проекцияси

Оксикислотали калит



D-сут кислота

Оксикислотали калит

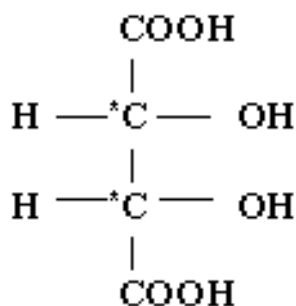


L-сут кислота

$$N = 2^n$$

N-стереоизомерлар сони

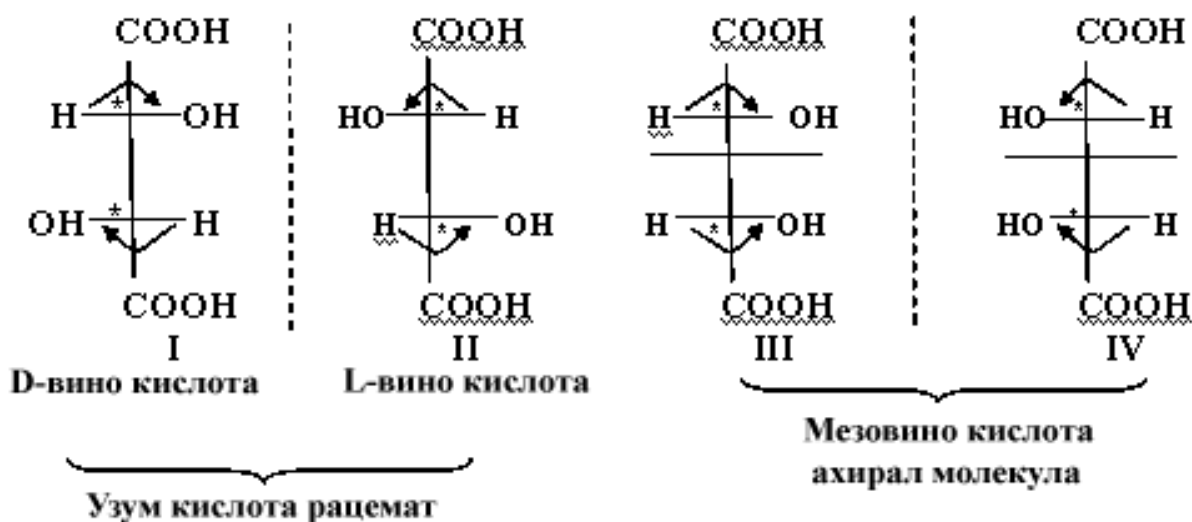
n-асимметрик углеродлар атомининг сони



Вино кислота

Кўпгина биологик фаол моддаларда бир нечта асимметрик углерод атоми бўлади. Масалан, вино кислота 2 асимметрик углерод атоми бор, шунинг учун бу формулага асосан бунда 4-та изомер мавжуд, яъни иккита жуфт энантиомер бўлиши мумкин.

ВИНО КИСЛОТА



Иккита энантиомернинг тенг миқдордага аралашмаси рацемат дейилади. Масалан, агарда рацемат тенг миқдорда D-вино ва L-вино кислоталарнинг аралашмасидан иборат бўлса, у ҳолда бундай рацемат узум кислота дейилади. Рацемат оптик фаол эмас, яъни кутбланган нур текислигини айлантирмайди.

Вино кислотадаги III ва IV шаклларда симметрия текислиги бўлгани учун улар ахирал бўлади. Буларни номлаганда номига мезо сўзи қўшиб аталади, яъни мезовино кислота дейилади.

5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. Биоорганик кимёнинг вазифалари
2. Стереокимёнинг вазифалари
3. Конфигурация турларини номланг
4. Конформация турларини номланг
5. Очиқ занжирли углеводородлардаги энг турғун конформацияни номланг
6. Халқали углеводородларнинг қайси конформацияси энг турғун хисобланади ва нима учун?
7. Оптик изомерия кузатиладиган биоорганик фаол бирикмаларни номланг
8. Энантиомерлар қандай хосслари билан бир биридан фарқ қилади?
9. Рацемат бу нима ва у қандай ажратилади?

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 машғулотлар. «Ибн Сино», Тошкент 2001.
3. И.М.Примухамедов. Органик кимё. «Медицина», Тошкент, 1990.
4. Ш.У.Абдуллаев ва бошқалар. Биоорганик кимёдан лаборатория машғулотлари учун методик қўлланмалар. Тошкент, 1988.

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.