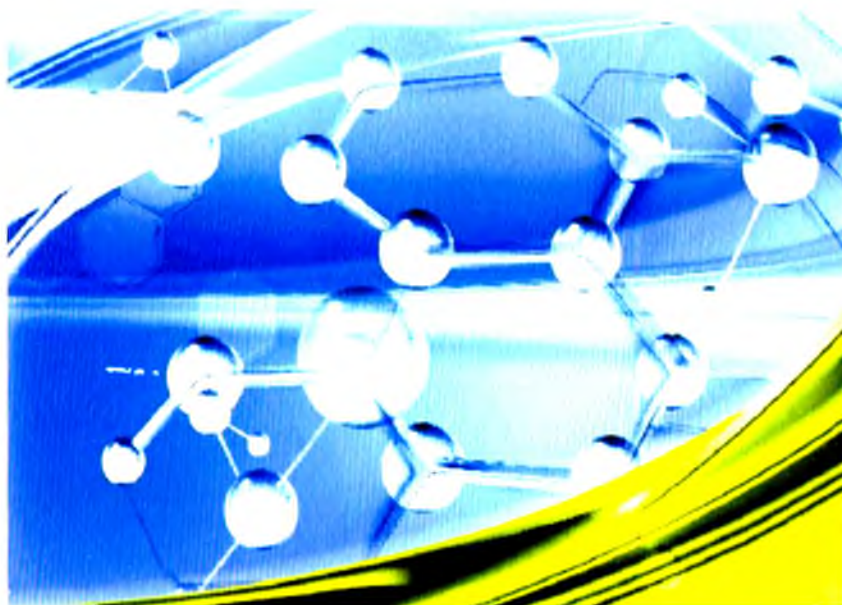




G'.Siddiqov, D.Xaydarova, N.Ismoilov, Sh.Abdullayev

TABIY GETEROHALQALI BIRIKMALAR KIMYOSI



**O'ZBEKISTON RESPUBLIKSASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO KAFEDRASI**

**TABIIY
GETEROHALQALI
BIRIKMALAR
KIMYOSI**

o'quv qo'llanma

«Vodiy Media»

Namangan
2019

UOK: 547.7
KBK: 24.236
S – 02

TABIIY GETEROHALQALI BIRIKMALAR KIMYOSI.

G'.Siddiqov, D.Xaydarova, N.Ismoilov, Sh.Abdullayev / o'quv qo'llanma.
Namangan: Vodiy Media, 2019. – 232 b. ISBN 978-9943-5394-5-7

Taqrizchilar:

O.Abdilalimov

NamMTI, kimyo fanlari nomzodi, dotsent

F.Xoshimov

NamMTI, texnika fanlari nomzodi, kafedra mudiri

S.Tojibayev

NamDU, texnika fanlari nomzodi nomzodi, dotsent v.b.

O'quv qo'llanmada geterohalqali birikmalar, ularning ochilish tarixi, ajratish uslublari, tuzilishini isbotlash, ayrim kimyoviy reaksiyalari, xalq xo'jaligida, tibbiyotda qo'llanilishiga e'tibor berilgan. O'quv qo'llanmadan magistrilar, bakalavrlar, ilmiy xodimlar foydalanilishi mumkin.

O'quv qo'llanmani texnik ishlarida yordam bergan A.Ashuratovga minnatdorchilik bildiramiz.

Tanlov o'quv qo'llanma Namangan davlat universiteti O'quv-uslubiy kengashining 2018-yil 16-maydagi № 10-son yig'ilishida ko'rib chiqilgan va nashrga tavsiya etilgan.

ISBN 978-9943-5394-5-7



© "Vodiy Media" nashriyoti
© G'.Siddiqov, D.Xaydarova, N.Ismoilov, Sh.Abdullayev 2019

“Kadrlar Tayyorlash Milliy Dasturi” da ta’limning integrallashuvi bilan talaba-yoshlarning ongini dunyoviy bilimlar bilan boyitishga, ularda tabiiy fanlarning turli sohalariga bo’lgan qiziqishini orttirishga e’tibor qaratilgan. Bugungi kunda xalq xo’jaligining ko’plab sohalarida geterohalqali birikmalar asosida olingan moddalar ko’plab ishlatiladi. Bular qishloq xo’jaligida pestitsidlar, tibbiyotda dori vositalari va boshqalardir. Geterohalqali birikmalar organik birikmalarning katta qismini tashkil etadi. Hozirgi zamon talablariga javob bera oladigan kimyogarlar geterohalqali birikmalar kimyosidan ma’lum bilim va ko’nikmalarga ega bo’lishi kerak. Oliy o’quv muassasalaridan kimyo sohasidagi nazariy, amaliy bilimlarni puxta biladigan va ulardan amaliyotda foydalana oladigan kadrlarni tayyorlash talab etiladi.

Universitetlarning 5A140501-Kimyو (bioorganik kimyo) mutaxassisligi bo’yicha tayyorlanadigan magistrlar kimyoning eng so’nggi yangiliklari, muammolari va istiqbollariga oid bilimlarni egallashi bilan birgalikda bioorganik kimyoning turli bo’limlariga oid chuqur bilim va ko’nikmalarga ega bo’lishi lozim. “Tabiiy geterohalqali birikmalar kimyosi” fanini o’rgatish magistrantlarga geterohalqali birikmalarning olinish usullari, fizik-kimyoviy xossalari nazariy asoslash imkonini beradi.

Bu qo’llanma geterohalqali birikmalarning turlari, nomenklaturasi, ularning olinish usullari, tuzilishi, kimyoviy xossalari va biologik xususiyatlarini o’rgatish, talabalarda turli atomlar tutgan geterohalqali birikmalarni sintez qilish rejalarini tuzish, fizik-kimyoviy xossalari nazariy asoslash ko’nikmalarini hosil qilishdan iborat. Bundan tashqari geterohalqali birikmalar sinflari, ular orasidagi genetik bog’lanish, gomologik qatorlari, izomerlari, nomlanishi, fizik, kimyoviy xossalari ularning tarkibi, tuzilishi va funktsional guruhlarining tabiatiga, molekulada joylashishi tartibiga bog’liqligini o’rgatishdan; qishloq xo’jaligi, tibbiyot, sanoat va kimyoning turli sohalarida ishlatiladigan geterohalqali birikmalar kimyosidan ma’lum bilimlarga ega bo’lishga tayyorlashdan iborat. Qo’llanmada geterohalqali birikmalar klassifikatsiyasi, nomenklaturasi, uch a’zoli bitta va ikkita geteroatom tutgan geterohalqali birikmalar, to’rt a’zoli geterohalqali birikmalar, besh a’zoli geterohalqali birikmalar, kondensirlangan besh a’zoli geterohalqali birikmalar, olti a’zoli geterohalqali birikmalar, ikkita geteroatom tutgan geterohalqali birikmalar, aromatik va noaromatik geterohalqali birikmalar, geterohalqali birikmalarning aromatiklik xossalari solishtirish kabi mavzular yoritilgan.

“Tabiiy geterohalqali birikmalar kimyosi” fani talabalarni nazariy bilimlar, amaliy ko’nikmalar, kimyoviy jarayonlarga uslubiy yondashuv hamda ilmiy dunyoqarashini shakllantirish vazifalarini bajaradi.

GETEROHALQALI BIRIKMALAR



Molekulasidagi halqa uglerod va boshqa element atomlaridan tashkil topgan moddalar geterohalqali birikmalar deb ataladi. Geterohalqa to'yingan, to'yinmagan geterohalqalar bo'lishi mumkin, ular gemoglobin, xlorofill, pirrol, tiofen strukturasi asosidir.

Halqa tarkibiga kirgan ugleroddan boshqa atomlar geteroatom deyiladi. Halqa hosil bo'lishida har qanday ikki valentli element ishtirok etishi mumkin. Geterohalqali birikmalar nihoyatda ko'p va turli tuman. Geterohalqali birikmalar halqadagi geteroatom soniga, tabiatiga va halqa tuzilishiga ko'ra sinflanadi.

Halqadagi atomlar soniga ko'ra ular, uch-, to'rt-, besh-, olti- va undan ko'p a'zolitlarga bo'linadi. Geterohalqali birikmalar orasida tabiatda keng tarqalgani barqaror halqaga ega bo'lganlari va katta

ahamiyatlisi azot, kislorod, oltingugurt tutgan besh va olti a zollari hisoblanadi. Buning sababi uglerod, azot, kislorod, oltingugurt atomlari bir xil gibridlangan holatda bo'lishi, hamda ular hajmini $-CH_2-$ yoki $-CH=$ guruhlar hajmiga yaqinligidir. Halqada $-CH_2-$ yoki $-CH=$ guruhini geteroatomga (N,O,S) almashtirish molekula geometriyasi va halqa kuchlanishiga ortiqcha ta'sir etmaydi.

Geteroatom tabiatiga ko'ra geterohalqali birikmalar azotli, kislorodli, oltingugurtli va hokazoga bo'linadi. Shuningdek, halqadagi bog'lar tabiati yani to'yinganlik darajasiga qarab to'yingan, to'yinmagan va aromatik geterohalqali birikmalarga bo'linadi.

1.To'yingan geterohalqali birikmalarga halqali oddiy efirlar, iminlar va laktamlar, halqali angidridlar kiradi.



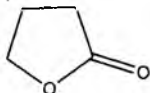
Etilen oksid



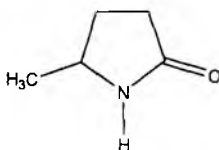
Etilenimin



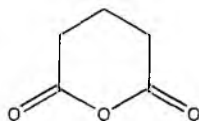
Tetragidrofuran



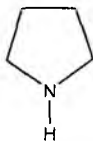
α -Butirolakton



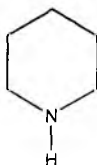
α -valerolaktam



glutar angidrid



tetragidropirrol

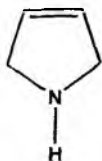


piperidin

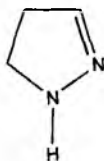
Uch a'zoli halqaga ega bo'lgan etilenoksid va etilenimin tsiklopropan kuchlanishga ega. Ularning ko'p reaksiyalari halqa ochilishi bilan boradi. Katta halqali to'yingan geterohalqali birikmalarning xossalari tegishli atsiklik birikmalarga o'xshab ketadi.

Masalan, laktonlar murakkab efirlar kabi nukleofil reagent hujumiga oson uchraydi, halqani ochilishi kuzatiladi.

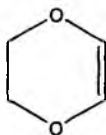
2. To'yinmagan geterohalqalarga 1,4-dioksen, pirrolin va pirazolinni misol qilib ko'rsatish mumkin.



Pirrolin



Pirrozin



1,4-dioksen

Ular molekulasida $C=C$ yoki $C=N$ qo'shbog' bo'lib to'yinmagan birikmalarga xos reaksiyalarga kirishadi. Ammo juda qarorsiz moddalar sanaladi.

3. Aromatik geterohalqalar geteroatomni o'z ichiga olgan tutashgan sistemaga ega bo'lib aromatiklik kriteriyasini to'la qanoatlantiradi. Ular aromatik birikmalarga xos tuzilishga ega va ular uchun xos reaksiyaga kirishadi.

Elektrofil o'rin almashinish reaksiyalari oson boradi va oksidlovchilar ta'siriga ancha barqarordir. Aromatik halqali geterohalqali birikmalar tabiatda keng tarqalgan va eng muhim amaliy ahamiyatli moddalarni o'z ichiga oladi.

Qo'llanmada ko'proq azotli, kislorodli va oltingugurtli besh, olti a'zoli bir, ikki, uch geteroatomli hamda benzol yadrosi bilan kondensirlangan halqali geterohalqali birikmalarga to'xtalinadi.

Organik kimyo sohasida e'lon qilinadigan tadqiqotlarning 2/3 qismi geterohalqali birikmalarga to'g'ri kelayotgani ham bu sohaning nechog'lik ahamiyatli ekanligidan dalolat beradi. Geterohalqali birikmalarning tabiatda va sanoatda ahamiyati nihoyatda katta.

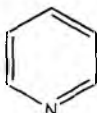
O'simlik xlorofili, qon gemini, geteroauksin, indigo, penisillin, RNK va DNK tarkibiga kiruvchi azotli asoslar, vitaminlar, antibiotiklar, alkaloidlar va boshqa ko'plab tabiiy moddalar geterohalqali birikmalarga kiradi.

Bo'yoqlarning juda katta muhim guruhi, shuningdek turli dori moddalar, kam zaharchan pestisidlar geterohalqali birikmalar hisoblanadi. Ular asosida juda noyob xususiyatli polimerlar olinadi.

Geterohalqalarning aromatliligi. Xyukkelning aromatlilik qoidasiga muvofiq halqali birikma aromatik xossa namoyon qilishi uchun, $4n+2$

umumlashgan, uzluksiz tutashgan zanjiri va halqa yassi strukturaga ega bo'lishi kerak.

Benzoldagi bitta $-\text{CH}-\text{sp}^2$ holatdagi ($=\text{N}-$) azotga almashtirganda yuqoridagi shartlar buzilmaydi. Azobenzol (piridin) benzol singari aromatik sistemaga ega. Buni rezonans energiyasi (146 kJ/mol) ham tasdiqlaydi.



Umuman aromatik yadrodagi $=\text{C}-\text{H}$ guruhlar birikmasi sp^2 gibrid holatdagi ($=\text{N}-$) azotga almashtirilganda sistemaning aromatikligi buzilmaydi.

Masalan xinolin, izoxinolin, pirimidin va pirazin ham aromatik sistemadir. Ammo bu tip birikmalarda azotning n-elektron jufti (umumlashmagan elektron juft) aromatik sekstet hosil bo'lishida qatnashmaydi va odatdagi tarzda protonlanadi. Bunda aromatik sistema buzilmaydi. Geterotsiklik halqa to'rtta uglerod va bitta azot atomidan hosil bo'lganda (pirrol) barqaror elektron sekstet to'rtta uglerod atomining qo'shboq' bilan bog'langan.

π -elektronlari azot atomining bir juft n-elektronlari hisobiga hosil bo'ladi. Bunda ham halqada sekstet elektronlarining umumiy sistemasi hosil bo'ladi va halqa aromatik xossa namoyon qiladi. Rezonans energiyasi 100 kJ/mol ga teng.

Geteroatom n-elektronlari bilan sp^2 gibridlangan ikkita uglerod atomlar orasiga joylanganda tutashish buzilmaydi.

Pirrol halqasi bunday elektron tuzilishi tufayli benzolga o'xshash yassi bo'lib hamma vodorod atomlari yadro yotgan yuzada joylashgan va elektronlar seksteti halqa osti va ustida yuqori elektron zichlikka ega bo'ladi.

Kislorod va oltingugurt atomlari ham umumlashmagan π -elektronlarga ega, shu sababli pirrolga o'xshash, ular ishtirokida ham aromatik sistema (furan va tiofen) hosil bo'ladi.

Xullas, har qanday aromatik halqada $-\text{CH}=\text{CH}-$ guruhni $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ va $-\text{S}-$ bilan almashtirilganda halqa aromatiklikni saqlab qoladi va aromatik xossa namoyon qiladi. Buning sababi yuqoridagi guruhlar izoelektron bo'lganligi uchun umumiy sistemaga bir xil son (2ta) dagi elektronlar qo'shadi.

Bunday birikmalar protonlanganda geteroatom π -elektron π -sekstetida ajralib halqa aromatikligi yo'qoladi.

Furan, pirrol va tiofenning delokallanish energiyasi har xil bo'lib y furan uchun 67,2 kJ/mol, pirrol uchun 88,2 kJ/mol va tiofen uchun esa 117,6 kJ/mol ga teng.

Demak besh a'zoli geterohalqali birikmalarning eng barqarori tiofendir. Buni delokallanish energiyasining yuqoriligi va benzolning delokallanish energiyasi yaqinligi ham ko'rsatib turibdi.

Geterohalqalilarning aromatik holati xarakterini ulardagi bog' uzunligi asosida ham xulosa chiqarish mumkinmi? Bunda quyidagi ma'lumotlardan foydalaning.

Geterohalqa	C-C	C-X		Alifatik birikma
Furan	0,144 0,135	0,137	106°	Aminlar 0,143
Pirrol	0,143 0,137	0,138	105°	Efirler 0,147
Tiofen	0,142 0,137	0,171	91°	Tioefir 0,182
Piridin	0,140 0,139	0,134	117°	

Aromatiklik darajasini rezonans energiyasi ham xarakterlaydi (KDJ-KJ)

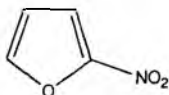
Birikma	MOX	Yonish issiqligi bo'yicha
Benzol	150	153,5
furan	80	92
pirrol	110	100
tiofen	120	117,1
piridin	134	167,4

Nomenklatura

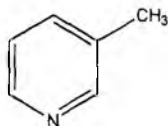
Ko'pincha uch va to'rt a'zoli geterohalqalar IYUPAK nomenklaturasida besh va olti a'zoli geterohalqalilar esa trivial nomlar bilan ataladi.

Geterohalqali birikmalarni oddiy vakillarini nomlashda trivial nomlardan foydalaniladi va o'rinbosarlarning holati α -, β -, γ - va hokazo harflar bilan ko'rsatiladi.

Masalan:



α -nitrofuran



β -metilpiridin

Geterohalqali birikmalarni nomlashda maxsus IYUPAK nomenklaturasidan ham foydalaniladi. Ayniqsa monotsiklik geterosikllarni bu sistemada nomlashda halqani kata-kichikligi, geteroatom soni, holati, tipi, to'yinmaganlik darajasi oddiy va qisqa nomda o'z ifodasini topadi. Bunda tegishli qo'simchalardan foydalaniladi. Bu nomenklaturaning asosiy qoidasi quyidagicha:

1. Geteroatom tabiati old qo'shimcha –oksa (O)-tia (S) –aza (N) bilan ifodalanadi. Diaza qo'shimchasi geterohalqada ikkita azot atomlari borligini bildiradi. Ikkita har xil geteroatomda esa geteroatomlarning katta kichiklik tartibi O, S, NH, N rioya qilinadi. Bitta kislorod bitta azot bo'lganda oksaza, oltingugurt va azotda tiaza qo'shimchalari qo'llaniladi.

2. Halqa katta kichikligi - ir- (3), -et (4), -al-(5), -in-(6) asoslarda o'z ifodasini topadi.

Eng muhim tabiiy fiziologik faol va dori moddalar yadrosini tashkil etgan geterohalqal birikmalar ularning sinflari nomlari halqadagi atomlarini nomlash tartibi quyida keltirilgan.

Geterohalqali birikmalarning nomenklaturasi aromatik birikmalar nomenklaturasiga o'xshash. Nomlashda geterohalqaning nomi asos qilib olinib, o'rinbosarning holati esa raqam bilan ko'rsatiladi. Nomerlash geteroatomdan boshlanadi.

Molekulada =NH ikkilamchi va uchlamchi =N- azot bo'lganda ikkilamchi kichik raqam bilan nomlanadi.

Besh a'zoli 1 va 2 geterohalqali geterohalqali birikmalar



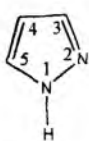
Furan



Pirrol



Tiofen



Pirazol



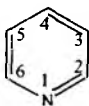
imidazol



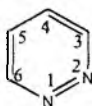
oksazol



tiazol



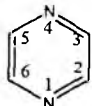
piridin



piridazin

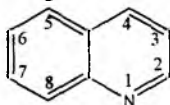


pirimidin

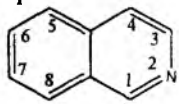


pirazin

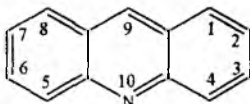
Olti a'zoli 1 va 2 geteroatomli geterohalqali birikmalar



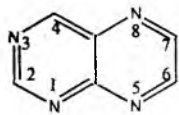
Xinolin



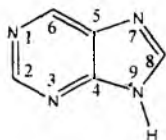
izoxinolin



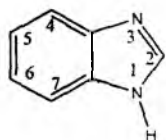
akridin



pteridin



purin



benzimidazol

3. To'yinganlik darajasi suffikslar-idin (N-li to'yingan haiqa)-an- (N bo'lmaganda ifodalanadi. To'yinganlikni ifodalashda tegishli geterohalqali birikma nomiga digidro, tetragidro, pergidro qo'shimchalari qo'shib hosil qilinadi. To'yinganlik yana o'rinbosar holatini ko'rsatuvchi son yoniga vodorod belgisini H yozish bilan ifoda qilinadi.

4. Atomlarni nomerlash geterohalqadagi geteroatomdan boshlanadi va o'rinbosarlar eng kichik sonlar bilan ifodalanishi kerak (namunaga qarang).



oksiran



aziridin



azetidin



oksolan



1,3-diazol



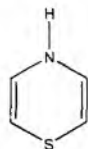
oksol



2,5-digidrooksol



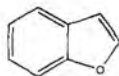
2-gidroksin



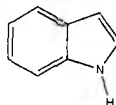
azin



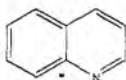
Kondensirlangan halqali geterohalqalar ham ko'pincha trivial nomlarga ega. Masalan kumarin, indol, xinolin. Sistematik nomlari halqalar nomidan hosil qilinadi, aromatik halqa benzo-, nafto-old qo'shimcha shaklida geterohalqa nomi oldida aytiladi.



Benzokumarin (kuntarin)



benzopirrol (indol)



Benzopiridin (xinolin)

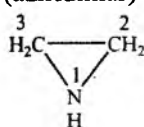
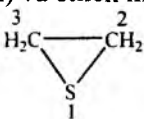
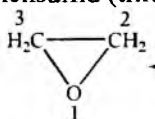
Quyidagi jadvalda geterohalqali moddalarning fizik xossalari taklif etilmoqda:

Nomlanishi	Suyuq.T	Qayn.T	Nomlanishi	Suyuq.T.	Qayn.T.
Furan	-30	32	Piridin	-42	115
Tetragidrofuran	-108	66	α -pikolin	-64	128
Furfuril spirti		171	β -pikolin		143
Furfurol	-36	162	γ -pikolin		144
Furankarbon kislota (pirosiz kislota)	134		Piperidin	-9	106
Pirrol		130	Pikolin kislota	137	
Pirrolidin		88	Nikotin kislota	237	
Tiofen	-40	84	Izonikotin kislota	317	
Indol	53	254	Xinolin	-19	238
			Izoxinolin	23	243

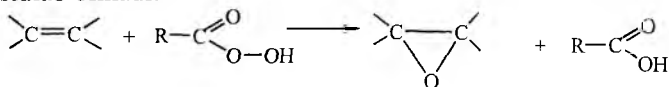
UCH A'ZOLI BIR GETEROATOMLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Uch a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalar xalq xo'jaligida, kimyo sanoatida, tibbiyot va qishloq xo'jaligida muhim rol o'ynaydi. Geterohalqali birikmalarning eng oddiysi uch a'zoli geterohalqali birikmalar hisoblanadi.

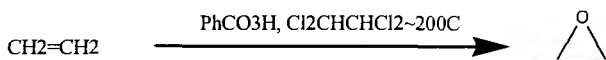
Uch a'zoli geterohalqali birikmalarga etilen oksid (oksiran), etilensulfid (tiiran) va etilen imin (aziridinlar) kiradi.



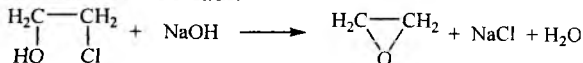
Bu geterohalqali birikmalardan oksiranlar (epoksidlar) efir moylari tarkibida uchraydi. Ammo ular asosan alkenlarni perkislotalar bilan oksidlab olinadi:



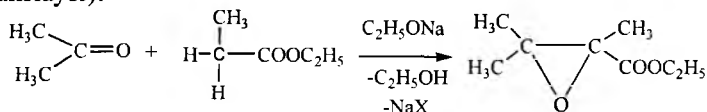
Epoksidlarni olishda etilen uglevodorodlarini nadvokislotalar yordamida oksidlab olingan.



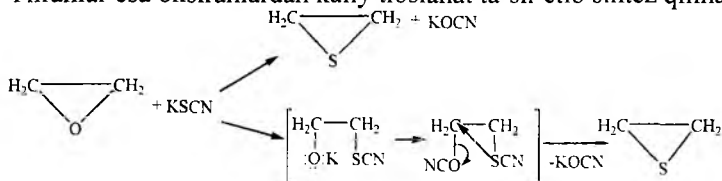
Galogenalkanollarning kuchli asoslar bilan reaksiyasi natijasida ham oksiranlar hosil bo'ladi:



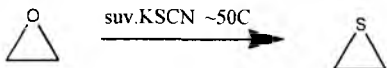
Oksiranlar yana α -galogenkislota efirlarining aldegid va ketonlar bilan natriy etilat ishtiriokidagi reaksiyasi orqali ham olinadi (Darzan reaksiysi):



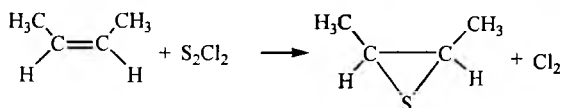
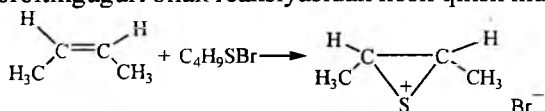
Tiiranlar esa oksiranlardan kaliy tiosianat ta'sir etib sintez qilinadi:



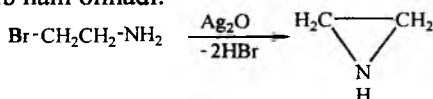
Oltingugurtli halqalarni olishda, epoksidlarga tiozianat ionini ta'sir etib olingan



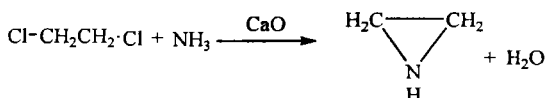
Tiiranlar alkenlarga S-galogeniollarni ta'sir etib hamda xloroltingugurt bilan reaksiyasidan hosil qilish mumkin.



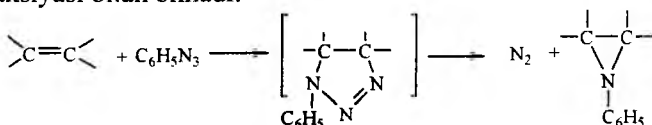
Aziridin β-brom etilamin gidrobromidga ham kumush oksid ta'sir etib ham olinadi:



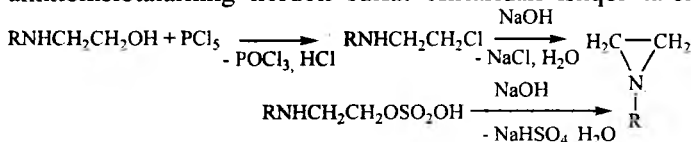
Sanoatda aziridin dixloreten va ammiakdan olinadi:



Aziridinlar C=C bog'li birikmalarni azidlar bilan siklobirikish reaksiyasi bilan olinadi:



Aziridinlar β-aminokislotalardan, β-galogenaminlardan yoki β-aminokislotalarning nordon sulfat efirlaridan ishqor ta'sirida olinadi:



Bu uch a'zoli geterohalqali birikmalar katta ahamiyatga ega, ulardan turli organik birikmalar va dorivor moddalar sintez qilinadi. Ulardan ozgina miqdorda polimerlarning tarkibiga qo'shilsa, polimer mahsulotlarning sifati yaxshilanadi.

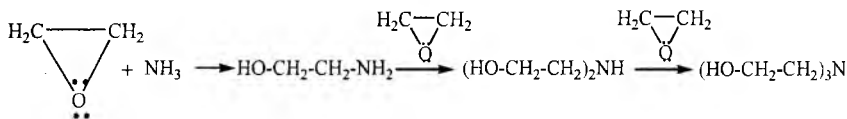
Uch a'zoli bir geteroatomli birikmalardan oksiran etilenglikol olishda ham xomashyo sanaladi.

Etilenoksidni ya'ni oksiranni yog' kislotalar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan murakkab efiri erituvchi va plastifikator sifatida qo'llaniladi.

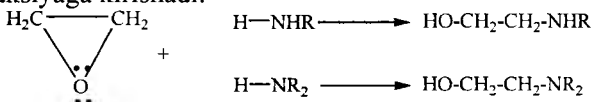
Etanolamin etilenoksid va ammiakdan olinadi. Emulgator, organik yarim o'tkazgich va erituvchi sifatida qo'llaniladi

Uch a'zoli geterohalkali birikmalar qutblangan molekular bo'lib, dipol momentiga ega. Masalan, oksiranning dipol momenti $\mu 1,88$ D ga teng. Molekula muntazam uchburchakdan iborat bo'lib, uning burchaklari -60° ga teng. Uch a'zoli geterohalkali birikmalar molekulasidagi S-O va S-N bog'lar qutblangan va undan tashqari kislorod va azot atomlarining taqsimlanmagan elektron juftlari mavjud.

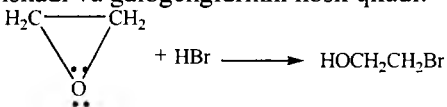
Shuning uchun, oksiranlar va tiiranlar nukleofil va elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Masalan oksiranlarning - NH_3 , RNH_2 , RMe , RMgX kabi nukleofillar bilan reaksiyalari oddiy sharoitda boradi:



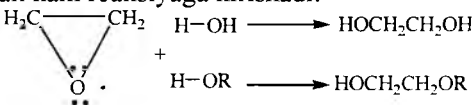
Birlamchi va ikkilamchi aminlar oksiran bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Oksiran vodorod bromid kislotalaning suvli eritmasi bilan reaksiyaga kirishadi va galogengidrinni hosil qiladi:

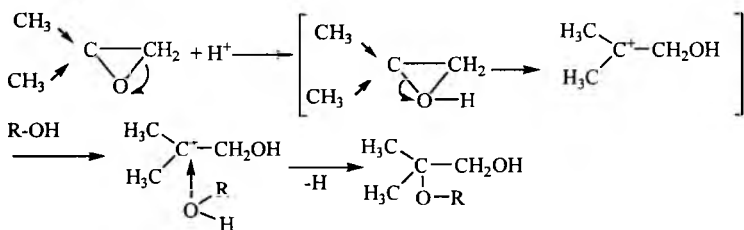


Kam miqdordagi katalizatorlar ishtirokida oksiran suv va spirtlar bilan ham reaksiyaga kirishadi:

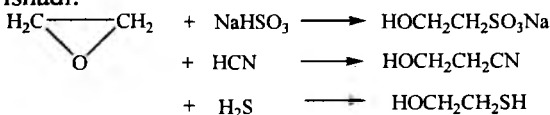


Katalizator vazifasini mineral kislotalar bajaradi. Oksiranning suv va spirtlar bilan reaksiyasi natijasida etilenglikol va turli sellozolvlar hosil bo'ladi.

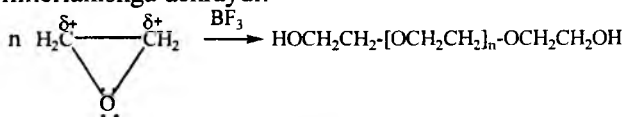
Noʻsimmetrik oksiranlar kislota taʼsirida spirtlar bilan boshqacharoq reaksiyaga kirishadi va reaksiya S_N1 mexanizmda boradi:



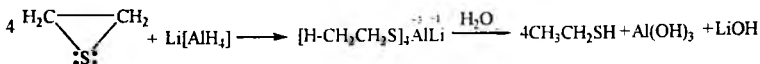
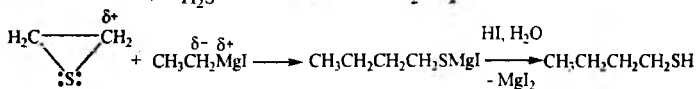
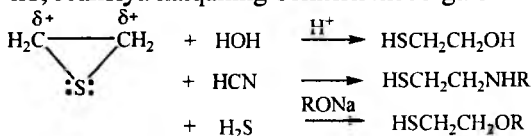
Oksiran natriy bisulfit, sianid kislota vodorod sulfid bilan reaksiyaga kirishadi:



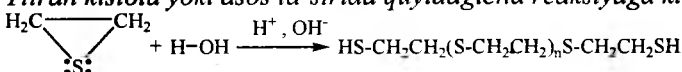
Suvsiz sharoitda Lyuis kisotalarida dimerlanish, oligomerlanish va polimerlanishga uchraydi:



Tiiranlarning kimyoviy xossalari oksiranning xossalriga oʻxshash boʻlib, reaksiya halqaning ochilish hisobiga boradi:



Tiiran kislota yoki asos taʼsirida quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Tiiranlar dorivor moddalar olishda va insektitsidlar, fungitsidlar olishda ishlatiladi.

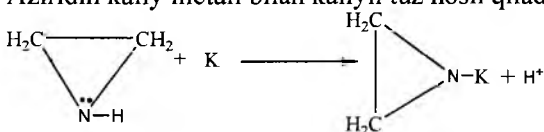
Aziridin (pK_a 7,98) kuchsiz asos azetidinga (pK_a 11,29) qaraganda. Asoslikning kichik siklli halqalarda mavjudligi kislorodli geterohalqalarda ham aniqlangan. Ular vodorod bog'lar hosil qila oladi. Oksetan va tietanlar tekislikda joylashgan molekulalardir. Kuchli halqadagi kuchlanish hisobida hamda geteroatomlarning kislotalik gidroliz sharoitida elektrofil kataliz natijasida ko'proq halqa uzilishi hisobida reksiyalar sodir bo'ladi. Nukleofil hujum geteroatom bilan tutashgan bitta uglerod atomi hisobida boradi:

Aziridin reaksiyalarini ikki guruhga ajratish mumkin. Hamda saqlanish va ochlish bilan boradigan reaksiyalar

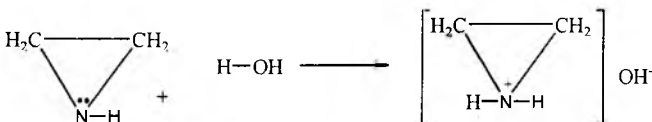
Aziridin va uning hosilalari asoslar bo'lib, ammiakga o'xshash kislotalar bilan tuz hosil qiladi:



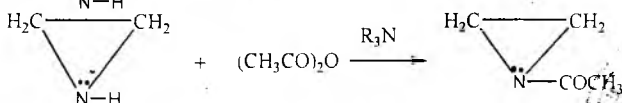
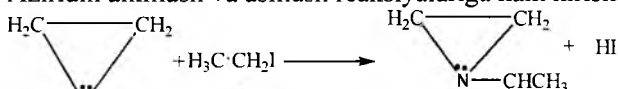
Aziridin kaliy metali bilan kaliyli tuz hosil qiladi:

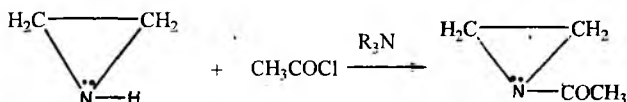


Aziridin nukleofil reagentlar bilan quyidagi reaksiyalarga kirishadi :

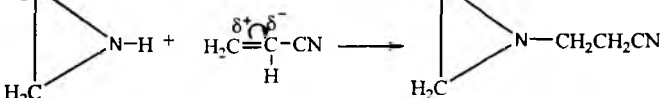
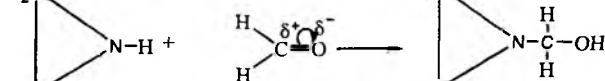
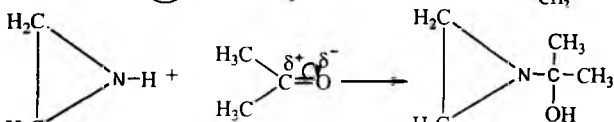
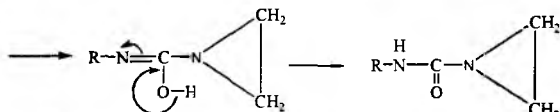
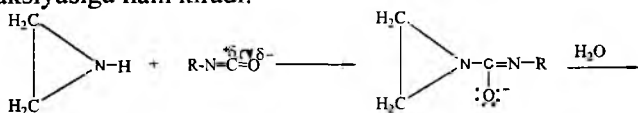


Aziridin alkillash va asillash reaksiyalariga ham kirishadi.

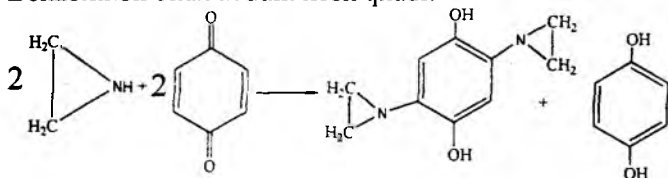




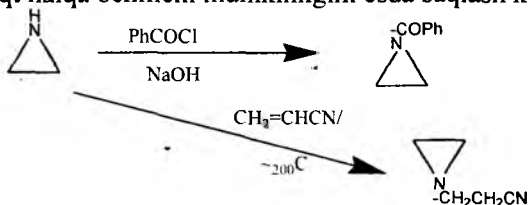
Aziridin faol qo'sh bog'li birikmalarlar bilan nukleofil birikish reaksiyasiga ham kiradi:



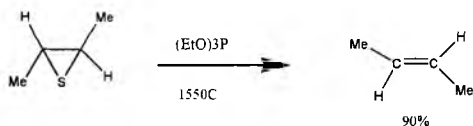
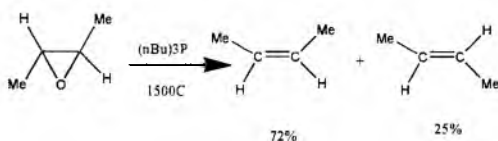
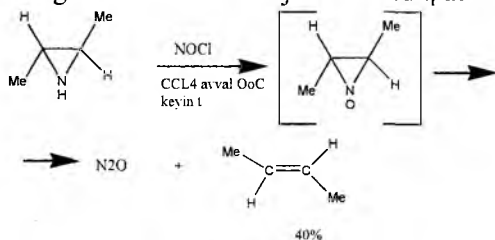
Benzoxinon bilan addukt hosil qiladi:



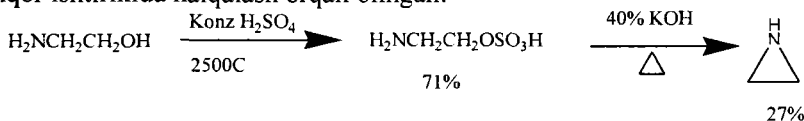
Aziridin va azetidinlar ikkilamchi aminlarga o'xshashdir, lekin hammavaqt halqa ochilishi mumkinligini esda saqlash kerak:



Uch a'zoli geterohalqali birikmalarda stereospesifik geteroatomlarning eliminitlanishini tajribalar tasdiqladi:



Aziridinlar 2-galogenaminlarni yoki 2-gidroksilamin sul'foefirlarni ishqor ishtirikida halqalash orqali olingan:

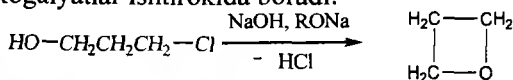


Xuddi shu uslubda azetidin ozroq miqdor bilan olingan. Uch va to'rt a'zoli kislorodli geterohalqali birikmalar tegishli galogengidrinlardan ham olingan.

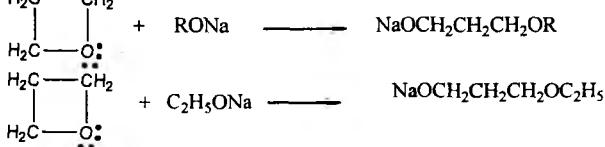
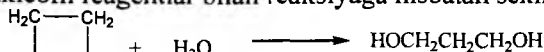
Tetragidrofuranlar ko'proq furanni qaytarib va 1,4-butandiolni kislotalar ta'sirida zikllab olingan.

TO'RT A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR – OKSETANLAR

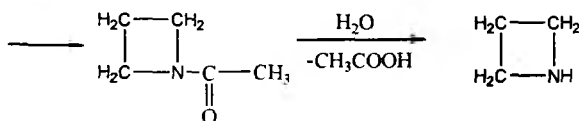
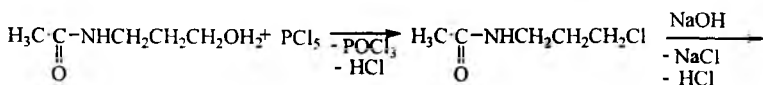
Oksetan to'rt a'zoli geterohalqali birikma bo'lib, asosan γ -galogenalkanollardan sintez qilinadi. Reaksiya ishqoriy yoki alkogolyatlar ishtirokida boradi:



Oksetan kimyoviy xossasi jihatdan oksiranga o'xshash bo'lsa ham nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga nisbatan sekin kirishadi.



To'rt a'zoli geterohalqali birikmalardan azitidin va uning hosilalari α -galogenoaminlardan va α -aminospirtlardan fosfor (V) xlorid ta'sir etib olinadi:



Azetidinlar kimyoviy xossalari bilan aziridinlarga o'xshash.

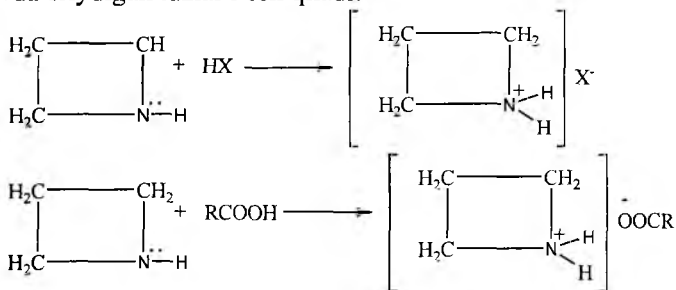
Shuning uchun kislotalar, faol reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Azetidin hamda aziridin halqadan barqarorroq.

Azetidin ishqoriy yer metallar bilan reaksiyaga kirishib tuz hosil qiladi:

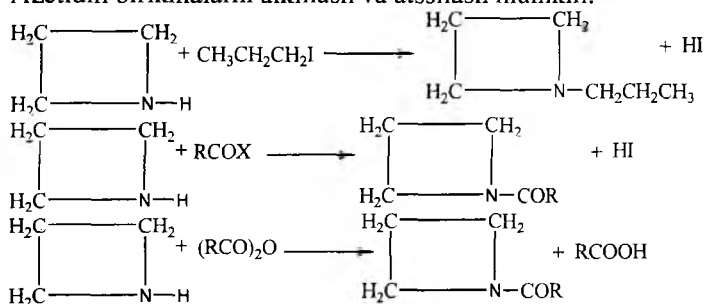
Masalan:



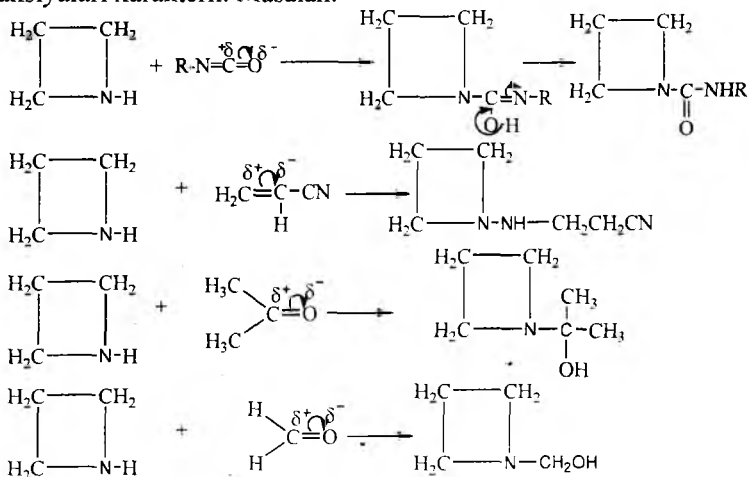
U galogen kislotalar, sulfat, nitrat va hatto karbon kislotalar bilan suvda eriydigan tuzlar hosil qiladi:



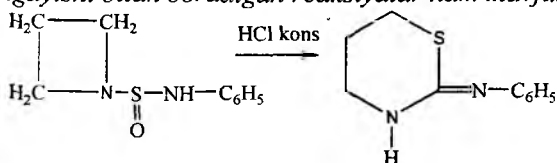
Azetidin birikmalarni alkilash va atssilash mumkin:



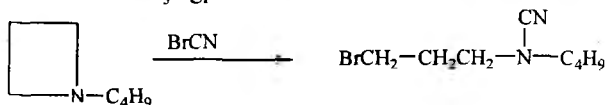
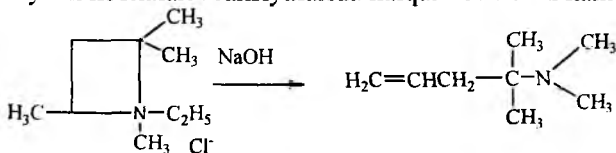
Ayniqsa azetidin faol qo'sh bog'li organik birikmalar bilan reaksiyalari xarakterli. Masalan:



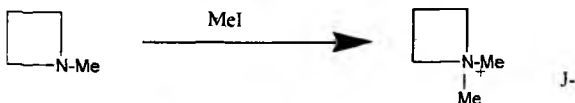
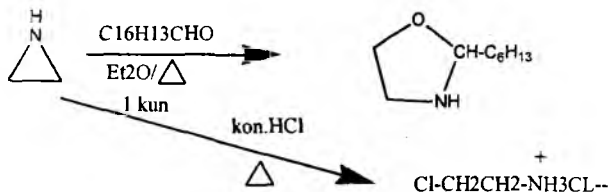
Yuqoridagi barcha reaksiyalarda halqa ochilmaydi. Azetidin halqani kengayishi bilan boradigan reaksiyalar ham mavjud:



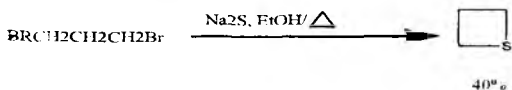
Ayrim hosilalari reaksiyalarida halqani ochilishi ham kuzatiladi:



Uch va to'rt a'zoli geterohalqalilarning uzilishi kislotalar ta'sirida faollashadi. Masalan C-N bog'lar asosan kislotali katalizda sodir bo'ladi:

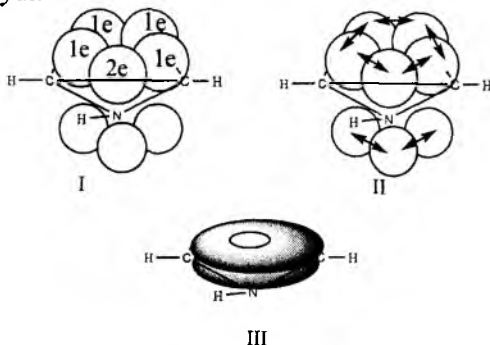


Tietanlar, tetragidrotiofenlar va tetragidrotiopiranlar sulfidni tegishli digalogenalkanlarga ta'sir qilib olingan



BESH A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR. PIRROL, TIOFEN, FURAN.

Eng sodda besh a'zoli geterohalqali birikmalarga pirrol, furan va tiofen kiradi. Agar I, II va III strukturalarni solishtirilganda ular tutashgan dienlarga, tegishli aminga, oddiy efir yoki sulfid (tioefir) xossalariga o'xshashi kerak. Lekin birikish reaksiyasini hisobga olmaganda, ular farqlanadi. Masalan tiofen sulfidlarga xos oddiy sharoitda oksidlanmaydi, pirrol esa aminlarga xos asoslik xossalarini namoyon qilmaydi.



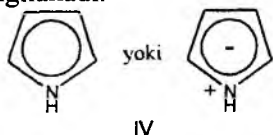
Pirrol molekulasi π -bog'lar hosil qiladi. π - bulut halqa tekisligining usti va ostida jami oltita π -elektronlar hisobidan aromatik sekstet hosil qiladi.



Bu geterohalqalar va ularning hosilalari elektrofil almashinishiga kirishish oddiy holatdir, nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel-Krafts bo'yicha asillash hamda Reymer-Timan reaksiyasi va diazoniyl tuzlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi. Yonish issiqligi ularda katta rezonans energiyasi borligini ko'rsatadi $-22-28$ kkal/mol ($92,11 \cdot 10^3 - 117,23 \cdot 10^3$ Dj/mol), bu benzoldagi rezonans energiyasidan ozroqdir [36 kkal/mol ($150,72 \cdot 10^3$ Dj/mol)] ular ko'proq tutashgan dienlarga qaraganda [taxminan 3 kkal/mol ($12,56 \cdot 10^3$ Dj/mol)]. Shularga asoslanib pirrol, furan va tiofen aromatik birikmalar hisoblanadi. Shu sababli I, II va III formulalar shu moddalarni haqiqiy holatini ifoda qilmaydi. Pirrol

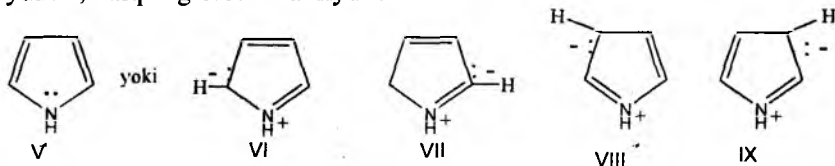
molekulasini molekulyar orbitalar tushunchalari orqali qaraganda halqadagi har bir atom u uglerodmi, azotmi boshqa atomlarning uchta sigma bog'lari bilan bog'langan. Bu bog'larni hosil qilishda atom uchta sp^2 -orbitalari sarflanadi, ular tekislikda 120° burchakda yotgandir (2,094rad.). Demak, har bir atom δ -bog' hosil qilishi uchun bitta elektron sarf bo'ladi, shunda halqadagi bitta uglerod atomida bitta elektron qoladi, azot atomida esa 2ta elektron qoladi, bu elektronlar p-orbitalarni egallaydi. p-orbitalar ustma-ust tushib halqa tekisligida yuqori va pastki qavatida π -bulut hosil qiladi, bu π -bulut oltita elektron tutadi ya'ni aromatik sekstetdir. π -elektronlarni delokalizasiyalangan halqani stabilizatsiyalanadi. Shu sababli pirrol juda past yonish issiqligiga ega, u aromatik halqaga xos reaksiyaga masalan almashinish reaksiyasiga kiradi.

Azotda erkin juft elektronlar hisobida azot tutgan moddalar asosligini belgilaydi, u halqa asosida kislotani protoni bilan qo'shila olmaydi. Shu sababli ko'pgina aminlardan farqli juda ham kuchsiz asosdir ($K_b \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$). Lekin shu sabab ham halqada yuqori elektron zichlikka ega va yuqori reaksiya qobiliyatiga boradi, masalan nitrozirlash reaksiyasiga va diazoniyl tuzlar bilan birikish reaksiyalarga kiradi bu esa asosan benzol hosilalari, fenollar va aminlarga xos xususiyatidir. Shu sababli, pirrolni IV formula orqali, doira orqali aromatik sekstetlar belgilanadi.



pirrol

Pirrolni V-IX strukturalar gibridi deb qarash kerak. Azot atomidan halqaga elektron berilgani ion strukturaga ega unda azot musbat zaryuadli, halqa uglerodi-manfiydir.



pirrol

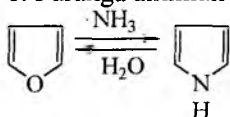
Furan va tiofen strukturalari pirrolga o'xshashdir. Pirrolga azot vodorod atomni tutsa, kislorod yoki oltingugurt juftlashmagan elektronlar juftini sp^2 -orbitalda tutadi. Azotga o'xshab, kislorod yoki oltingugurt atomlari π -bulutga juft elektronni beradi: furan va tiofen kuchli reaksiya qobiliyatli benzol hosilalariga o'xshaydi



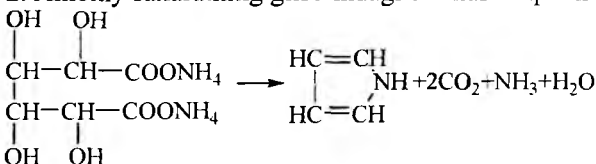
Pirrol va tiofen oz miqdorda toshko'mir smolasida mavjuddir. Toshko'mir smolasini fraksiyalab haydaganda (84°C qaynash harorati) tiofen benzol bilan birgalikda (80°C qaynash harorati) haydaladi. Bu usulda olingan benzol tarkibida 0,5% gacha tiofen bo'ladi va u ko'proq sulfat kislota ta'sirida ajratiladi.

Pirrol. Olinish usullari.

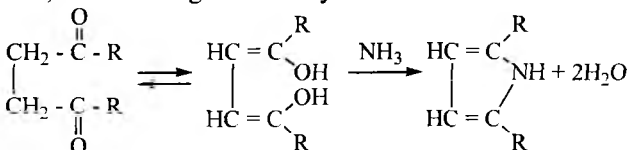
1. Furanga ammiak ta'sir ettirib.



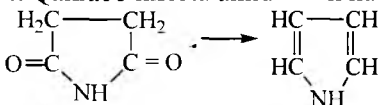
2. Amoniy saxaratning gliserindagi eritmasini qizdirib.



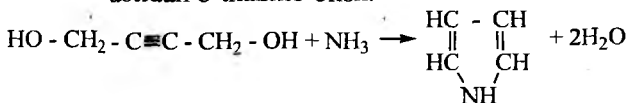
3. 1,4 diketonlarga ammiak yoki birlamchi aminlar ta'sir ettirib.



4. Qahrabo kislota amidini Zn kukuni qo'shib haydab

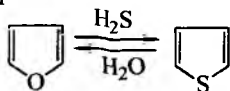


5. Ammiak va 1,4-butindiol bug'i 300 da Al_2O_3 va toriy oksid aralashmasi ustidan o'tkazilib olish.

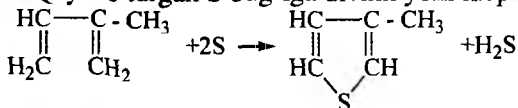


Tiofen. Olinish usullari

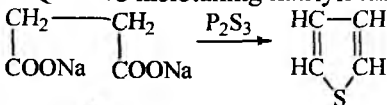
1. Furan bug'ini H_2S bilan birga 450 da Al_2O_3 ustidan o'tkazish orqali.



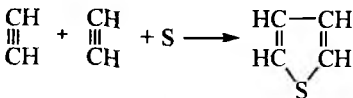
2. Qaynab turgan S bug'iga divinil yoki izopren yuborish orqali.



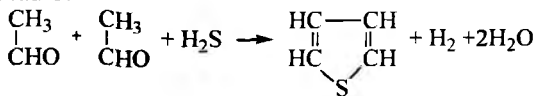
3. Qahrabo kislotaning natriyli tuziga fosfor (III) sulfid ta'sir ettirib.



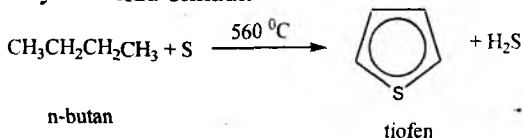
4. 300⁰C gacha qizdirilgan Temir kolchedani ustidan asetilen o'tkazib.



5. Aldegidlar bilan H_2S aralashmasi qizdirilgan Al_2O_3 ustidan o'tkazib.

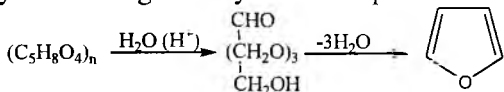


6. Sanoatda tiofen yuqori haroratda n-butan va oltingugurt orasidagi reaksiya asosida olinadi.

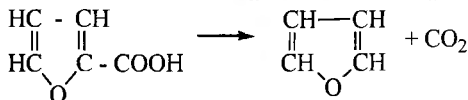


Furan. Furanni osonlik bilan, dekarbonillab furfuralni (uglerod oksidini eliminlab) (furfuraldegidni), u esa o'z navbatida makkajo'xori,

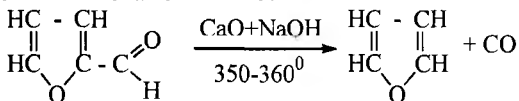
sholi, meva tutgan qismlaridan xlorid kislota bilan gidrolizlab olinadi. Bunda pentozanlar (polipentozanlar) pentozagacha gidrolizlanadi, ular keyinchalik degidratasiya bilan halqalanib furfuralga aylantiriladi.



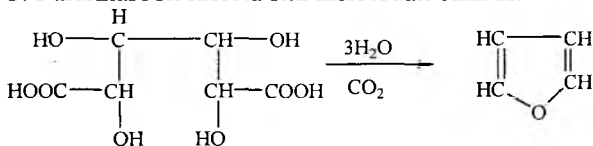
1. Furankarbon kislota dekarboksillab olinadi.



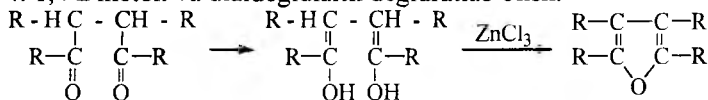
2. Natron ohak ustidan 350-360 da yoki maydalangan nikel ustidan 200 dan furfural o'tkazilib.



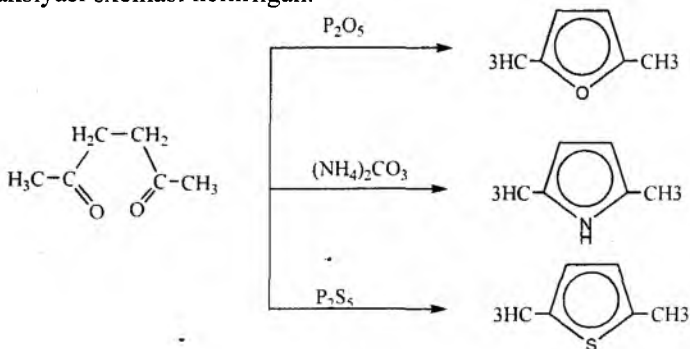
3. Furankarbon kislota sliz kislotadan olinadi.



4. 1,4 Diketon va dialdegidlarni degidratlab olish.



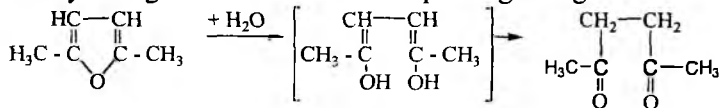
Quyida pirrol, furan va tiofenning dialmashigan hosilalari olinish reaksiyasi sxemasi keltirilgan.



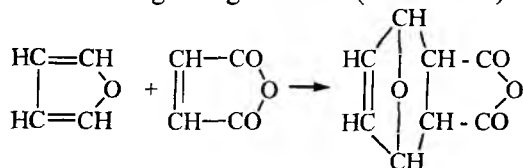
Kimyoviy xossalari.

Furanning xarakterli reaksiyalari quyidagilardir:

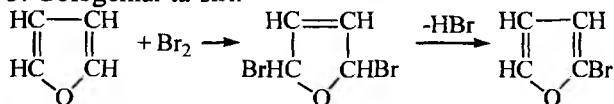
1. Suyultirilgan xlorid kislotasi bilan qizdirilganda gidrolizlanadi.



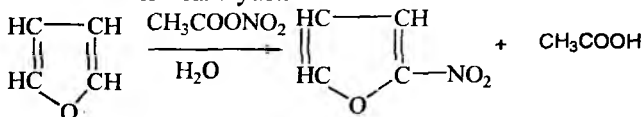
2. Malein angidridiga birikish (dien sintezi).



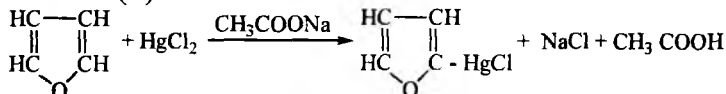
3. Gologenlar ta'siri.



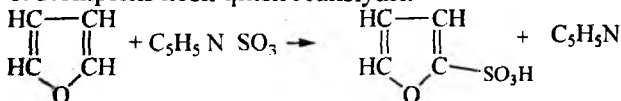
4. Nitralanish reaksiyasi.



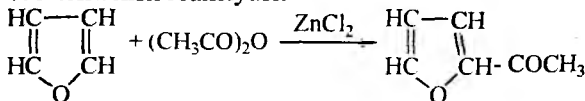
5. Simob (II) xlorid ta'siri.



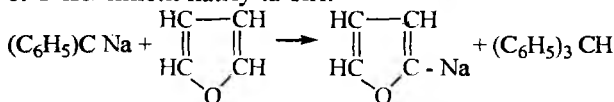
6. Kompleks hosil qilish reaksiyasi.



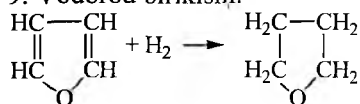
7. Atsillanish reaksiyasi.



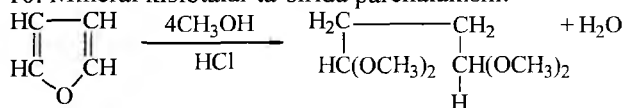
8. Trifenilmetil natriy ta'siri.



9. Vodorod birikishi.

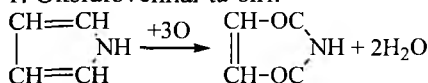


10. Mineral kislotalar ta'sirida parchalanishi.

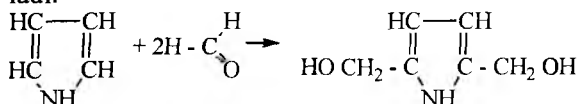


Pirrol.

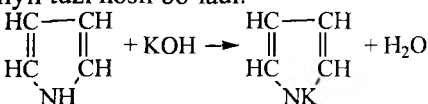
1. Oksidlovchilar ta'siri.



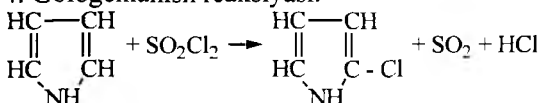
2. Ishqor ishtirokida formaldegid ta'sir ettirilsa, ikki atomli spirt hosil bo'ladi.



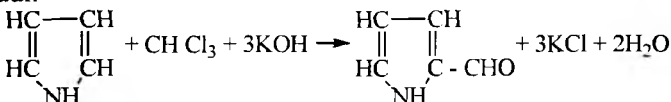
3. Pirrolga kaliy yoki suvsiz o'yuvchi kaliy ta'sir ettirilsa uning kaliyli tuzi hosil bo'ladi.



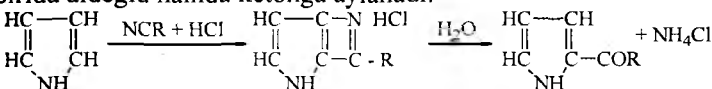
4. Gologenlanish reaksiyasi.



5. Pirrol xloroform va ishqor bilan reaksiyaga kirishib aldegid hosil qiladi.

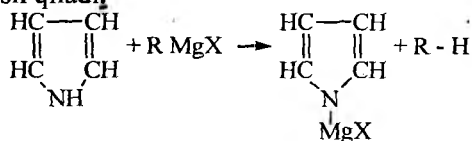


6. Pirrol hosilalari sianid kislota yoki nitrillar va xlorid kislota ta'sirida aldegid hamda ketonga aylanadi.

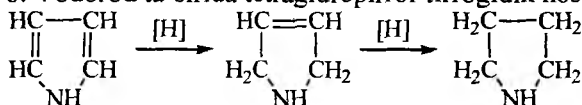


7. Azot atomida alkil gruppasi bo'lmagan pirrol birikmalari magniy

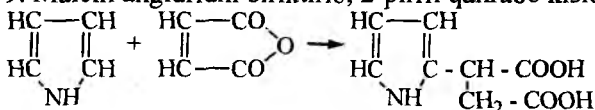
organik birikmalar bilan reaksiyaga kirishib pirrol magniygologanidlarni hosil qiladi.



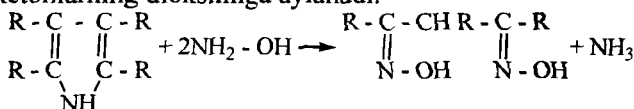
8. Vodorod ta'sirida tetragidropirrol-tirrogidik hosil bo'ladi.



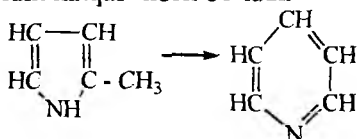
9. Malein angidridni biriktirib, 2-pirril qahrabo kislotaga aylanadi.



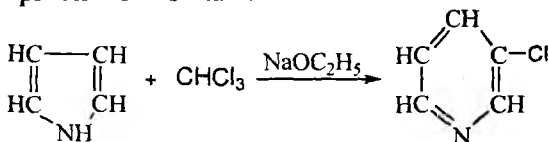
10. Pirrol hosilalari gidroksilaminning spirtidagi eritmasi ta'sirida 1,4 diketonlarning dioksimiga aylanadi.



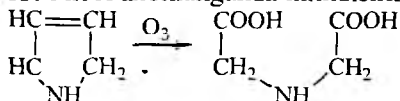
11. Alkilpirrollar qizdirilgan nay orqali o'tkazilsa, qayta gruppalanib piridin halqasi hosil bo'ladi.



12. Pirrol xloroform va natriy etilat ishtirokida qizdirilsa β -xlorpiridin hosil bo'ladi.

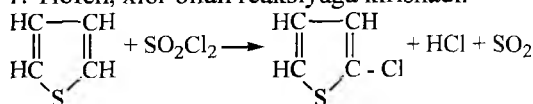


13. Pirrol azonlanganda imindisirka kislota hosil bo'ladi.

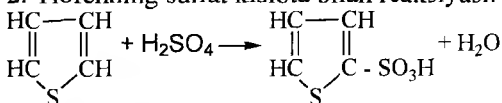


Tiofen.

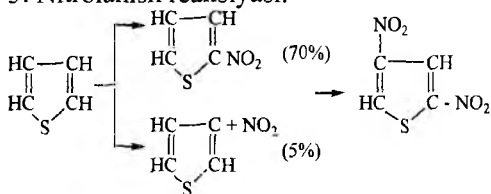
1. Tiofen, xlor bilan reaksiyaga kirishadi.



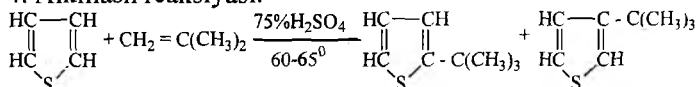
2. Tiofennig sulfat kislota bilan reaksiyasi.



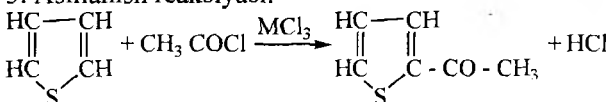
3. Nitrolanish reaksiyasi.



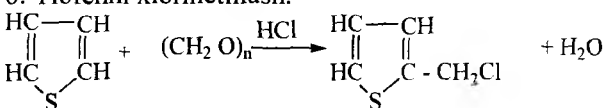
4. Alkillash reaksiyasi.



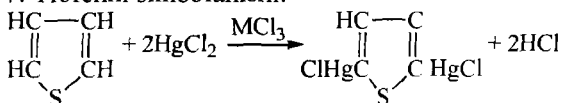
5. Asillanish reaksiyasi.



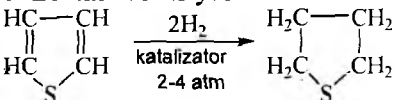
6. Tiofenni xlormetillash.



7. Tiofenni simoblanishi.



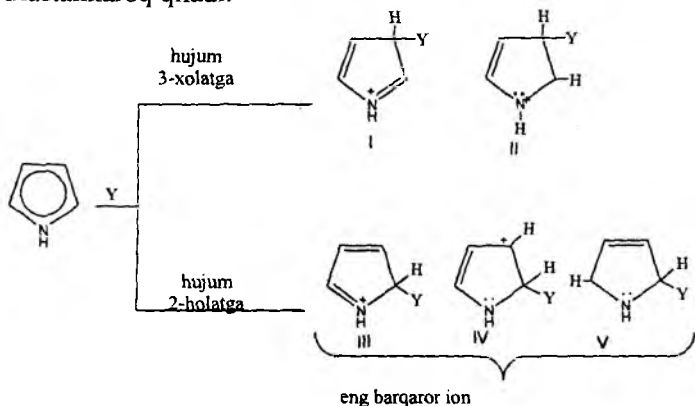
8. Birikish reaksiyasi.



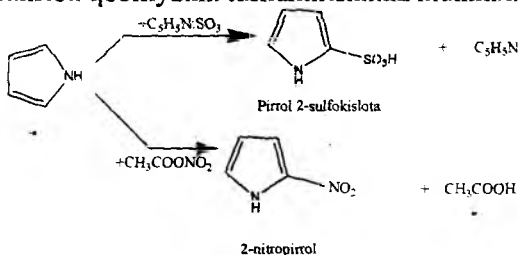
Xullas besh a'zoli geterohalqali birikmalar nitrolash, galogenlash, sulfolash va Fridel-Krafts bo'yicha asillash reaksiyalariga aromatik birikmalarga xos kirishadi. Ular benzolga qaraganda faol ayniqsa

aromatik aminlar va fenollarga mos keladi. Shu hisobida Reymer-Timan tip reaksiyalariga, nitrozirlash va diazoniy tuzlari bilan birikish reaksiyalari ham boradi.

Aromatik uglevodorodlarni elektrofil almashtirishda asosiy bosqich bu elektrofil reagentning aromatik halqaga birikib barqaror oraliq karboniy ioni hosil qilishidir. 3 holatga hujum etilishi I va II gibrid strukturalarni belgilaydigan oraliq karboniy ioniga keltiradi. 2 holatga ataka etilishi III va IV gibrid strukturalardan tashqari V strukturaga ham sababchi bo'ladi va qo'shimcha stabilanish shu struktura hisobida bo'lib ionni mustahkaroq qiladi.

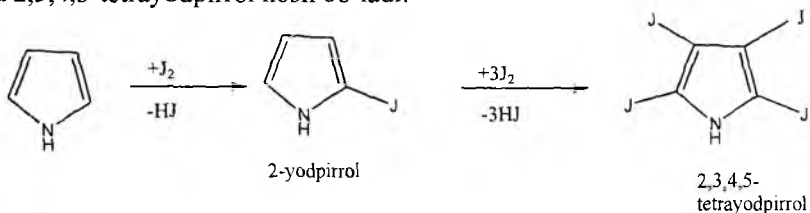


Boshqacha fikrlashga binoan 2 holatga hujum tez sodir bo'ladi chunki hosil bo'lgan musbat zaryad ikkita o'rniga uchta halqa atomida tarqalgandir. Pirrol benzolga qaraganda reaksiya qobiliyati yuqoridir bunga sabab III struktura ta'siridir. Bu strukturada har bir atom oltin elektronlardan iborat. Musbat zaryad hamma to'rt juft elektronlar umumlashishi hisobida tarqaladi. Shu sababli pirrol reaksiya qobiliyati anilina o'xshaydi, bunga sabab ikkala holatda ham azot atomining to'rt juft elektronlarni umumlashtiraolishidir. Shu tartibda furan va tiofen yuqori reaksiya qobiliyatini tushuntirishimiz mumkin.



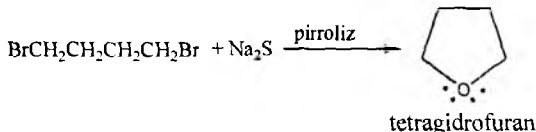
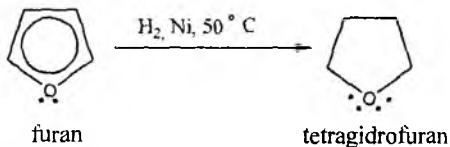
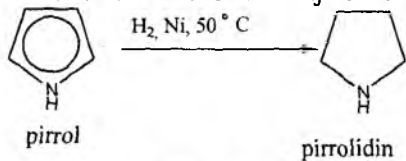
Pirrol va uning hosilalari aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi-
oson galogenlanadi, nitrolanadi va sulfolanadi.

Galogenlanganda masalan, yodlanganda, dastlab 2-yodpirrol, so'ngra esa 2,3,4,5-tetrayodpirrol hosil bo'ladi:



TO'YINGAN BESH A'ZOLI GETEROHALQALI MODDALAR

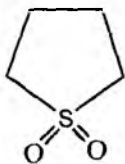
Pirrol va furan katalitik gidrogenlanganda tegishli to'yingan geterosikllar-pirrolidin va tetragidrofuranga aylanadi. Oxirgi modda ko'pincha asiklik moddalardan ajratib olinadi.



Aromatiklikni yo'qotilishi hisobida bu moddalar ikkilamchi alifatik amin, alifatik oddiy efir lyoki alifatik sulfidlarga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Pirrolidinda azot atomida erkin juft elektron bo'lgani uchun u aminlarga xos asoslikga ega ($K_b \sim 10^{-3}$). Pirrolni gidrogenlash uning asosligini 10^{11} marta oshiradi.

Tetragidrofuran erituvchi sifatida ko'proq qo'llaniladi. masalan alyuminiygidrid litiy bilan qaytarilayotganda, arilmagniyxloridlar

olinganda va gidroborirlashda. Tetragidrotiofenni oksidlaganda tetrametilensulfon (sulfolon) hosil bo'ladi, u ham erituvchidir.



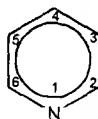
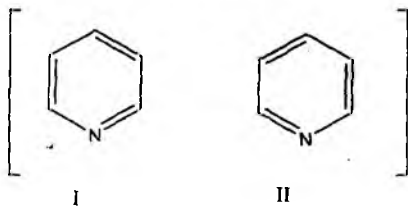
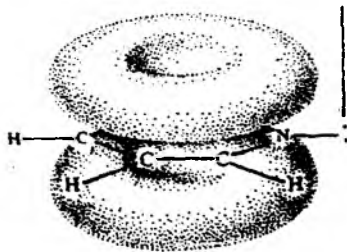
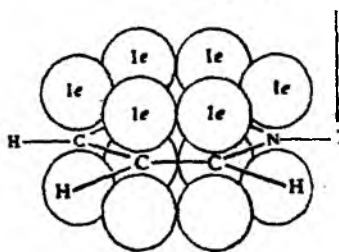
tetrametilensulfon

(sulfanol)

Pirrolidin halqasi tabiatda ko'pgina alkaloidlar tarkibida uchraydi, shu halqa o'z navbatida alkaloidlarga ishqorlik xususiyatini namoyon qildiradi.

OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR. PIRIDIN, PIPERIDIN

Piridin xossalari jihatidan aromatik birikmalarga mos keladi: u birikish reaksiyalariga qiyin, elektrofil almashinish reaksiyalarga esa maxsus sharoitlarda kirishadi. Uning yonish issiqligi 23 kkal/mol ($96,30 \cdot 10^3$) rezonans energiya borligidan darak beradi.



III

Piridin molekulası. A- har bir p-orbitalda bittadan elektron va ikkita elektron azotning sp^2 orbitalida B- p-orbitallar o'zaro tutashib π -bulutlar

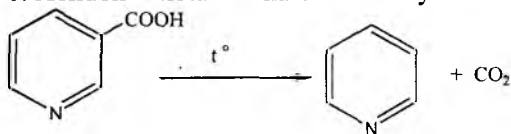
hosil qiladi va ular halqa tekisligining usti va ostida joylashadi: ikkita erkin elektronlar azot atomining sp^2 orbitalida joylashgan.

Piridinni Kekule I va II gibrid strukturalariga xos deb qaradi. Uni III struktura sifatida tasvirlaymiz, unda doira bu aromatik sekstetdir. Elektron konfiguratsiyasiga qaraganda piridindagi azot atomi pirroldagi azot atomidan farq qiladi. Piridinda azot atomi xuddi halqadagi uglerod atomiga o'xshab boshqa halqadagi atomlar bilan sp^2 orbitalar bilan bog'langan va bitta elektronini π -bulut hosil qilishga sarflaydi. Uchinchi sp^2 orbital har bir uglerod atomniki vodorod atomi bilan bog' hosil qilishga sarflanadi, azot atomi sp^2 orbitalida juft elektronlar bor u piridinning asosligini belgilaydi. Azot atomining bunday elektron konfiguratsiyasi piridinning pirrolga nisbatan kuchli asosligiga sabab bo'ladi, shu sababli reaksiya qobiliyati bir biridan farq qiladi.

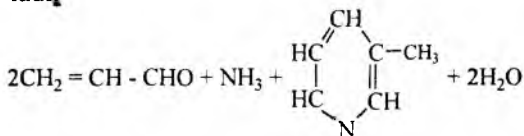
Piridin toshko'mir smolasida uchraydi, metilpiridinlar ham mavjud. Piridin ko'p miqdorda ishlatilganligi uchun halqa hosil qilish usullari orqali sintezlanadi.

PIRIDIN VA UNING HOSILALARI, OLINISH USULLARI

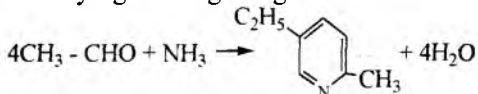
1. Xelidon kislotani dekarboksillash yo'li bilan olish mumkin.



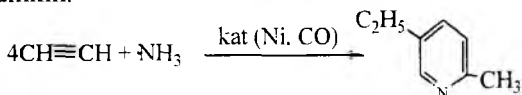
2. Akreloin ammiak bilan kondensatlanganda β - pikolin hosil bo'ladi.



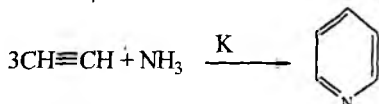
3. To'yingan aldegidlarga ammiak ta'sir ettirib olish.



4. Asetilen va ammiakdan 2-metil - 5 - etilpiridin hosil qilish mumkin.



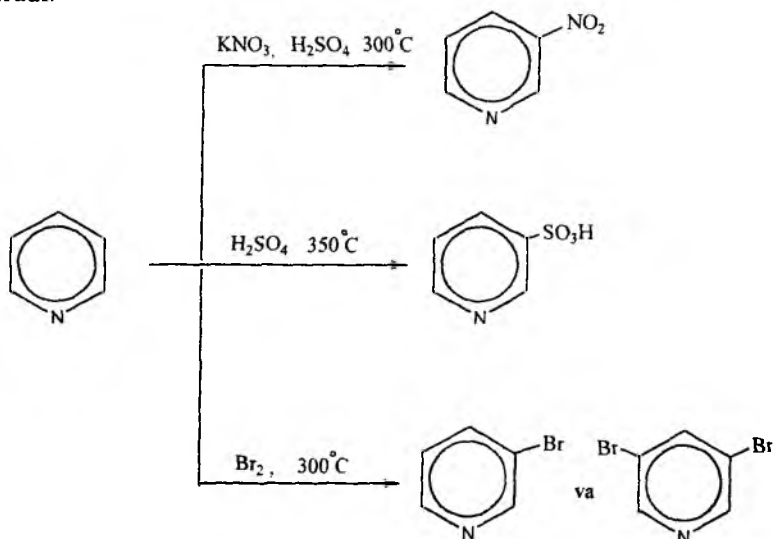
5. Asitelen va ammiakni kondetsatiyalab.



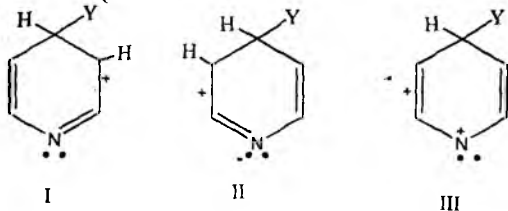
6. Asitilenni sianid kislota bilan kondetsatlab

Piridin ham elektrofil, ham nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi va bunga asosan halqadagi azot atomi sababchidir. Ayrim reaksiyalarda piridin asos yoki nukleofil kabi qatnashadi.

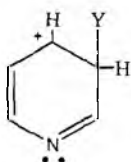
Elektrofil almashinish reaksiyalarida piridin benzol kuchli dezaktivlangan holdagi kirishishga o'xshaydi. U qattiq sharoitda nitrolash, sulfolash va galogenlash reaksiyasiga kirishadi, Fridel-Krafts reaksiyasiga kirishmaydi. Asosiy almashinish 3 holatda (β -holatda) boradi.



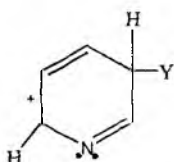
Piridin reaksiyon qobiliyatini oraliqda hosil bo'luvchi karboniy ion shaklida qaraladi. Masalan 4 holatda almashinish boshlanadi. I, II va III struktura paydo bo'ladi (xuddi shu holat 2chi o'rinda ham bo'ladi)



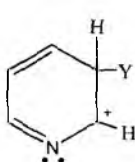
Agar 3 holat bo'yicha bo'lsa IV, V va VI gibrid strukturalar bo'lishi mumkin.



IV

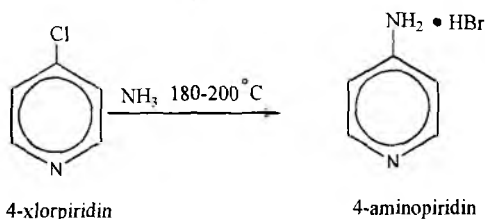
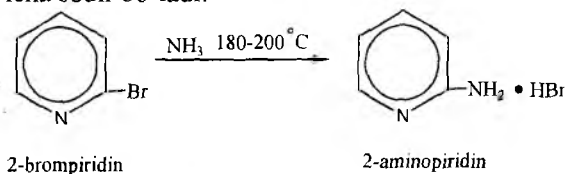


V

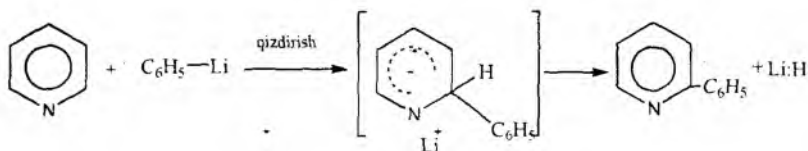


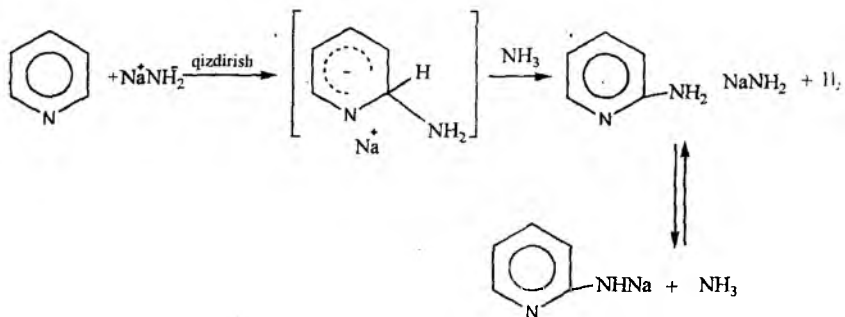
VI

Yuqoridagi strukturalar benzol halqasiga hujum qilgandagi strukturalarga qaraganda beqarorroqdir, bunga sabab azot atomining elektronlarni o'ziga tortib olishidir. Shu sababli benzolga qaraganda piridin asta-sekinlik bilan elektrofil reaksiyalarga kirishadi. Asosan 3 holat bo'yicha reaksiyaga kirishishi, boshqa strukturalar bilan solishtirgandan kelib chiqadi. Nukleofil almashinish reaksiyalari 2 va 4 holatlar bo'yicha sodir bo'ladi:



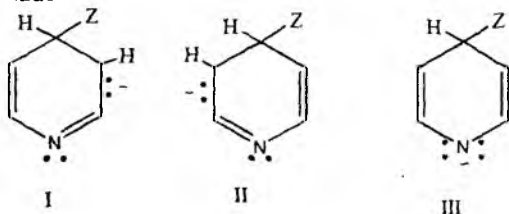
Nukleofil almashinish piridinda benzolga qaraganda tez boradi. U kuchli asos gidrid-ion: H^- hisobida boradi. Bunga misol natriy amid yordamida aminlash (Chichibabin reaksiyasi), litiyorganik birikmalar yordamida alkillash yoki arillashdir



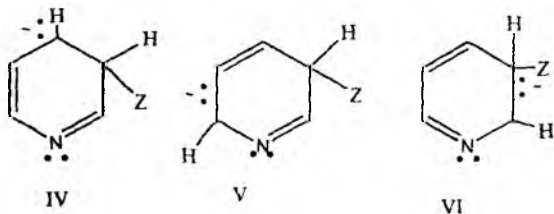


Reaksiya mexanizmidagi birinchi bosqich bu zaryadlangan zarracha hosil bo'lishi. Oraliq bosqichda hosil bo'lgan birikmalarda zaryad halqa bo'yicha taqsimlangan, bu esa reaksiya tezligiga ta'sir etgan.

4 holatda nukleofil hujumda I, II va III gibrid strukturalar paydo bo'ladi



3 holatda hujumda karbanion IV, V va VI gibrid strukturalar bo'lishi mumkin.

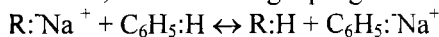


2 holat bo'yicha hujum 4 holatga mos keladi. III struktura barqaror bo'lib unda manfiy zaryad azot atomida lokallashgan. Shu sababli piridinda nukleofil almashinish 3 holatga qaraganda 2 va 4 holatda oson boradi. Eng qizig'i azot atomining elektromanfiyligi elektrofili reaksiyalarning sust borishi, nukleofil almashinish reaksiyalarining esa yuqori faollikda borishiga sababchi bo'ladi.

Piridin-asosli modda bo'lib $K_b=2,3 \cdot 10^{-9}$ ga ega, u pirroldan kuchli ($K_b \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$), alifatik aminlarga qaraganda kuchsizdir ($K_b \sim 10^{-4}$).

Piridinda sp^2 -orbitallarda juft elektronlar bo'lib u kislota protoni bilan juftlashishi mumkin, pirrolda bu juft yo'q, agar u proton biriktirsa aromatik halqa bo'lishi yo'qoladi.

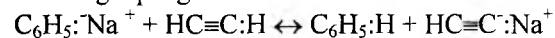
Benzol-alkanga qaraganda kuchli kislota, shu hisobida u alkanlarni tuzlaridan siqib chiqaradi, ya'ni fenilanion $C_6H_5^-$ kuchli asos hisoblanadi, anion R^- alkilga qaraganda.



kuchliroq kuchliroq kuchsizroq kuchsizroq

asos kislota kislota asos

Asetilen esa benzolga qaraganda kuchli kislota, asetilid-ion esa fenil-anionga qaraganda kuchsiz asosdir.



kuchliroq kuchliroq kuchsizroq kuchsizroq

asos kislota kislota asos

Shularga asoslanib quyidagi uglevodorodlar kislotalik qator va ularning anionlarining asoslik qatorini tuzish mumkin:

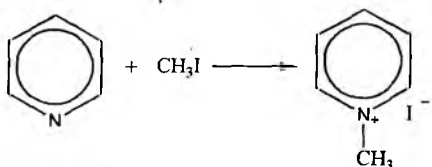
Nisbiy kislotalik : $HC \equiv C:H > C_6H_5:H > R:H$

Nisbiy asoslik : $HC \equiv C^- > C_6H_5^- > R^-$

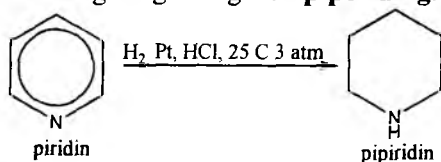
Alkil-, fenil- va asetilenid- anionlarda erkin juft elektronlar tegishli sp^3 -, sp^2 - va sp -orbitallarni egallaydi. sp^3 -dan sp^2 -ga va sp -orbitallarga o'tayotganda orbitallarning p-xarakteri kamayadi va s-xarakter darajasi oshadi. Bundan tashqari, p-orbitaldagi elektron yadrodan ozgina uzoqda joylashgan va bog'liqligi kuchsiz, s-orbitaldagi elektron yadroga yaqin va qattiqroq bog'lanishga boradi. Uchala aniondan eng kuchlisi alkil - ion bo'ladi, bu juft elektronlar sp^3 -orbitalda kuchsiz bog'lanadi. Asetilenid-ion eng kuchsiz asosdir, chunki uning juft elektroni sp -orbitalni mustahkamroq bog'lagandir.

Piridin alifatik aminlarga yaqinligi, xuddi fenil-anionning alkil-anionga nisbatiga o'xshaydi. Piridin asoslikni bildiruvchi juft elektron sp^2 -orbitalni egallashidandir. u mustahkam bog'lanib turadi va kislota protoni bilan bog'lanishga uzoqdir. Organik kimyoda piridin suvda eriydigan asos sifatida ishlatiladi, masalan Shotten-Bauman bo'yicha asillashda.

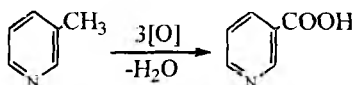
Piridin boshqa aminlarga o'xshab nukleofil xossasiga ega va alkilgalogenidlar bilan reaksiyaga kirishib to'rtlamchi ammoniy tuz hosil qiladi



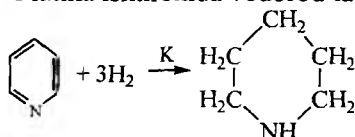
Piridin gidrogenlanganda **piperidinga** $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ aylanadi.



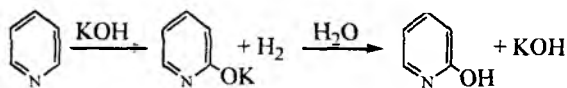
Oksidlanishi .



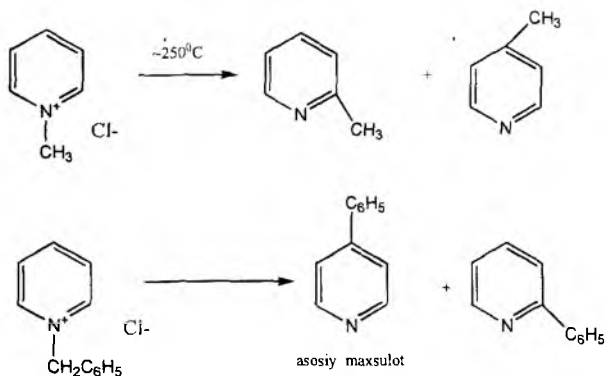
Platina ishtirokida vodorod ta'sirida qaytarilishi .



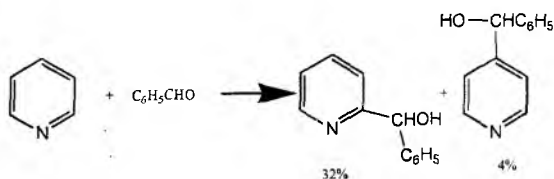
Piridin bug'iga 250-300 da quruq KOH ta'sir ettirilsa, α - oksipiridin hosil bo'ladi. (Chichibabin reaksiyasi).



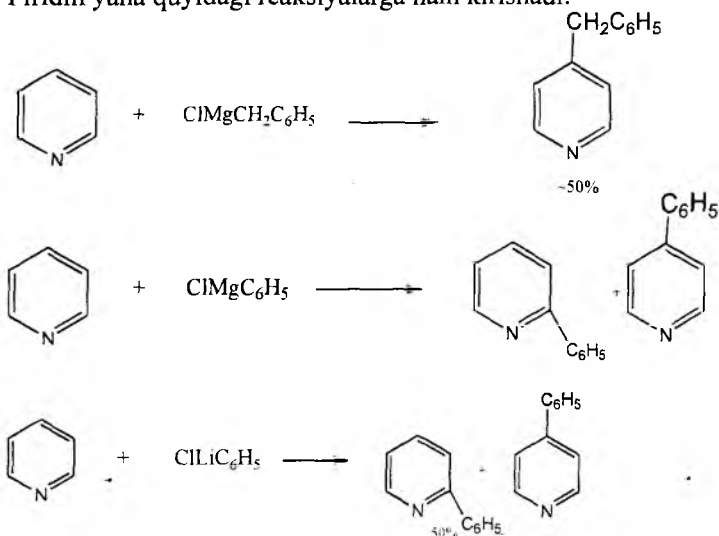
Piridin qatorida Ladenburg reaksiyasi ham ma'lumdir:



Keying paytrlarda quyidagi reaksiya ham o'tkazilgan



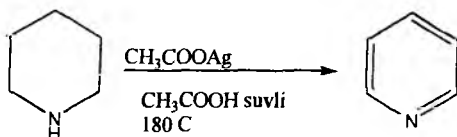
Piridin yana quyidagi reaksiyalarga ham kirishadi:



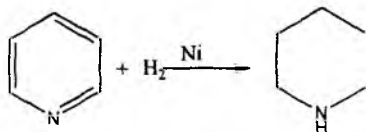
Piperidin

Geksagidropiridin, pentametenimin, $C_5H_{11}N$, mol.og'ir. 85,15-rangsiz suyuqlik, o'tkir amin hidli. Syyuq.temp.-9⁰C, qaynash temp. 106,3⁰C, d_4^{20} 0,8606. Piperidin suv va ko'pchilik organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi, suv bilan azeotrop aralashma hosil qiladi unda 35% suv bo'ladi va 92,8⁰ qaynaydi. Piperidin kuchli asos ($K_{asos}=1,6 \cdot 10^{-3}$), to'yingan aminlar xossalarini namoyon qiladi, osonlik bilan tuzlar hosil qiladi (xlorgidrat t.suyuq.244-245⁰S, pikrat t.suyuq. 151-152⁰S). Piperidinga galogenangidridlar yoki kislota angidridlari ta'sir etilganda N-atzil hosilalar olinadi (N-azetil piperidin, t.qaynash 226⁰, N-benzoilpiperidin, t.suyuq. 48⁰). Kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida Piperidin N-oksidge aylanadi. Agar oltingugurt bilan kondensaziyalansa sulfid hosil bo'ladi $C_5H_{10}N-S-NC_5H_{10}$

Piperidin osonlik bilan degirogenlanadi va piridinga aylanadi. Piperidin ko'pgina halqaning ochilishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalarga kirishadi. Gofman bo'yicha parchalanish piperilenga olib keladi. Piperidinning N-benzoil hosilasi oson oksidlanib γ -aminovalerian kislotaga aylanadi, Braun reaksiyasi sharoitida esa digalogenpentanga aylanadi:



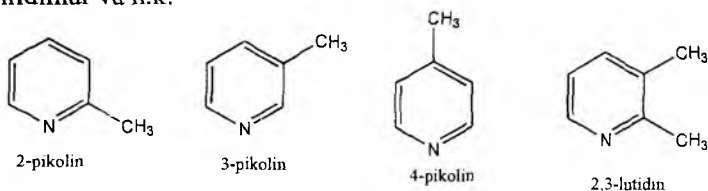
Piperidinning asosiy olish uslublari: 1) piridinni 170-200⁰ H_2/Ni katalizator ishtirokida katalitik gidrogenlab, sanoatda piridinni elektrokimyuviy qaytarib:



Piperidin laboratoriyalarda Mixael va Knovengel reaksiyalarida katalizator sifatida qo'llaniladi. Piperidin hosilasi pentametilenditio-karbamat, vulkanizaziyani tezlashtirishda qo'llaniladi. Piperidin halqasi lobelin, tropan va morfin alkaloidlari tarkibida uchraydi. -

PIRIDIN HOSILALARI

Bu moddalar orasida eng muhimi piridin, pikolin, lutidinlar, kollidinlar va h.k.

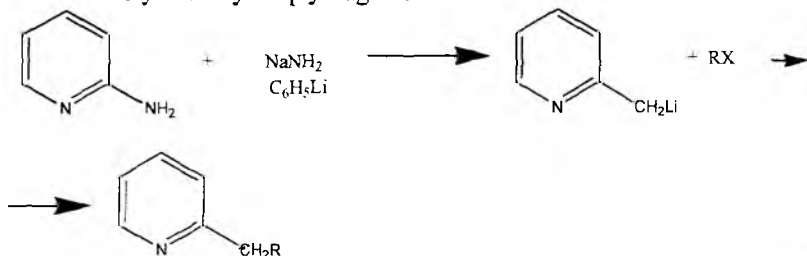


Bu moddalar toshko'mir smolasidan frakziyalar, keyin esa toza holda haydalinadi. Alkilpiridinlar suyuq moddalardir, isomer alkilpiridinlar bir-biriga yaqin konstantalarga ega va ularni ajratish juda qiyin masaladir. Frakziyalarni ajratishda asosan kimyoviy uslublar qo'llaniladi. Ayrim alkilpiridinlar oz miqdorda piridin frakziyasida ham uchraydi. Alkilpiridinlar ko'proq sun'iy uslublarda olinadi. Asosan piridin qatorida Fridel-Krafts reaksiyasi asosida alkil benzollar olishga o'xshash uslub qo'llanilmaydi, chunki bu reaksiya murakkab mexanizmga ega, piridin esa inert reaksiya qobiliyatga ega. Ko'proq alkilpiridinlarni olishda radikal yoki nekleofil reaksiyalar qo'llaniladi.

Ladenburg reaksiyasida gidroperoksidlar, diazobirikmalar parchalanishidagi mahsulotlarda alkilpiridinlar aralashmasi olingan, asosiy mahsulot γ -hosilalardir.

Mg-va Li-organik moddalar bilan nukleofil reaksiyalar natijasida α -alماشangan hosilalar olinadi.

Prototrop reaksiyalar hisobida alifatik zanjirlarni uzaytirish hisobida olinadi. Reaksiya mohiyati quyidagicha:

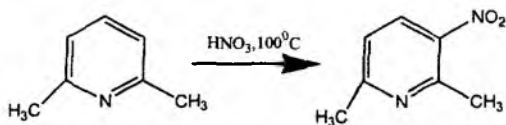


Hamma piridinning metil hosilalariga pikolinlar deyiladi, agar ikkita metil guruhi bo'lsa ularga lutidinlar deyiladi

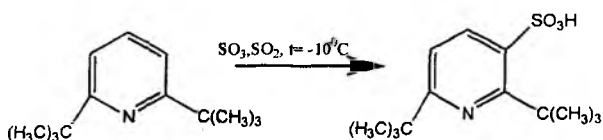
Piridin gamologlari elektrofil almashinish reaksiyalarida kam aktivdir, chunki alkil guruhlar kuchsiz elektrodonor guruhdir va reaksiyaning borishiga halkaning azot atomi ta'siri kattadir



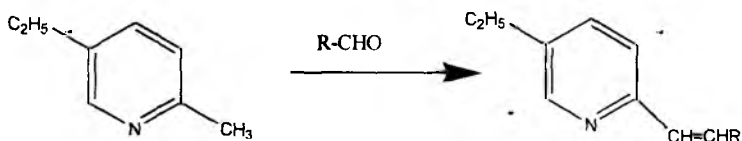
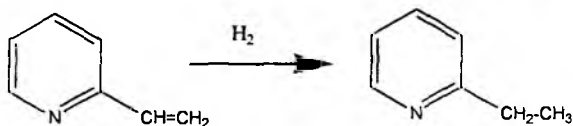
Ayrim holatlarda anomal holatlar ham mavjuddir



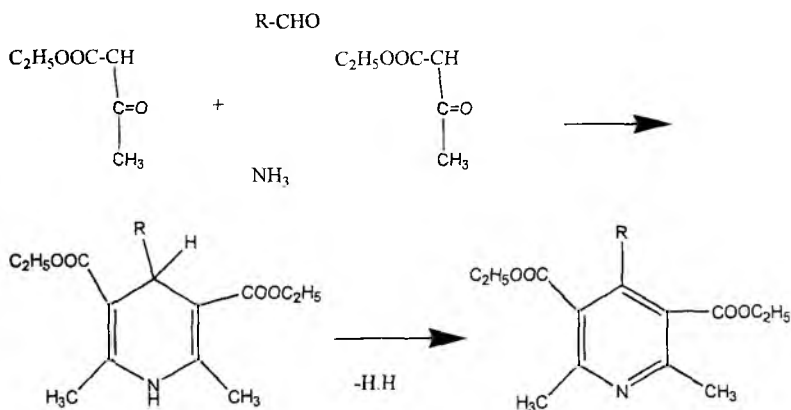
Buni sulfolashda yaqqol ko'rish mumkin



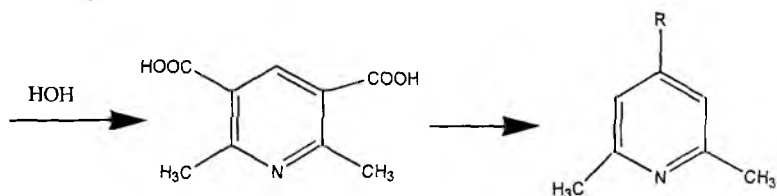
Avval vodorod metalga almashinadi, so'ngra galoid alkil bilan ta'sirlanganda MeX ajraladi va zanjir uzayadi. Bu uslubdan foydalanib α va γ almashingan hosilalar olinadi. Bu moddalar o'z navbatida aldol-kroton kondensaziyasi hisobida olinadi:



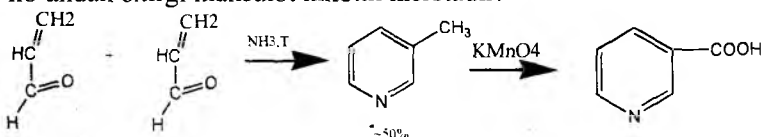
Alkilpiridinlarni olishda Ganch uslubi ya'ni azetosirka efiri ishlatiladi:



1,4-digidropiridin

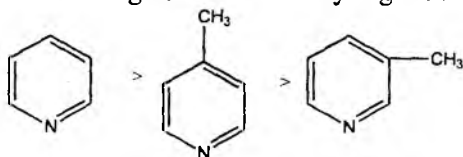


Bu reaksiya oddiy aralashtirilganda yoki kuchsiz qizdirganda osonlik bilan boradi. Agar $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ bo'lsa unda γ -almashingan hosilalar olinadi. β -izomerlar olish uslublari sanoqlidir. Masalan ammiak ishtirikida akreolindan yuqori haroratda olingan va bu usul sanoat ahamiyatiga ega bo'lib undan oxirgi mahsulot nikotin kislotadir:



Alkilpiridinlar xossalari

Hamma alkilpiridinlar piridinga qaraganda asosligi yuqoridir. Asoslik konstantalari farqi katta emas, bu o'z navbatida halqa sistemasidagi vodorodlarning kuchsiz aktiviziyasiga sababdir.

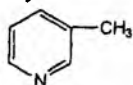


Piridin halqasi va alkil guruhlari orasidagi o'zaro ta'sir α va γ holatlarda katta, β -holatda esa kuchsizdir va bu elektron ta'sir orqali tushuntirilishi mumkin.

Alkilpiridinlar karbonil birikmalarga mos solishtiriladi bu o'xshashlik hisobida kondensatziya reaksiyalariga kirishadi.

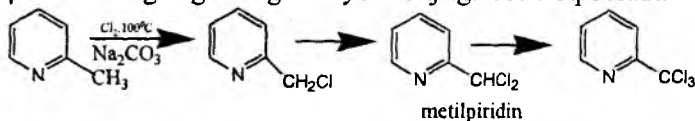
Kimyoviy xossalari

Elektrofil almashinish reaksiyalari qattiq sharoitda sodir bo'ladi, asosiy orientant azot atomi hisoblanadi

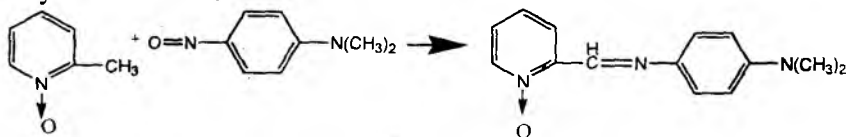


bu kelishilmagan orientaziyaga misoldir

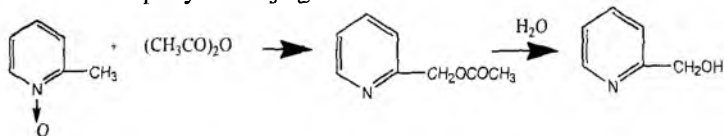
Alkilpiridinlarda nukleofil almashinish reaksiyalari azot atomi yunalishiga bog'liqdir; yon zanjir hisobidagi reaksiyalarning ahamiyati kattadir bunga kondensaziya va galogenlash reaksiyalari misol bo'ladi. α va γ -izomerlar galogenlanganda yon zanjirga osonroq boradi:



Alkilpiridin hosilalaridan suniy sintezlarda N-oksidlari katta ahamiyatga ega, bu moddalardagi metil guruhlari pikolinlarnikiga qaraganda faol bo'ladi, buning sababi azot atomida musbat zaryad mavjudligidir. Bu moddalarda pirolinlarga hos bo'lmagan qator reaksiyalar sodir bo'ladi:



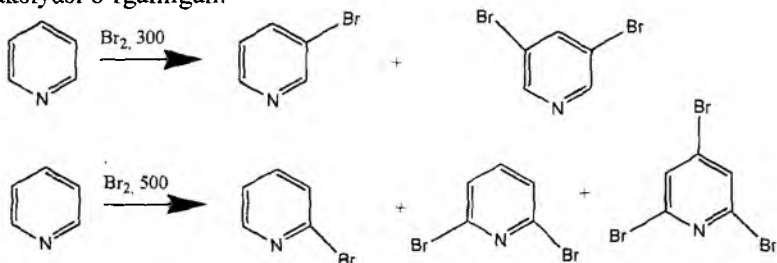
Bu qatordagi N-oksidlarda azot atomidagi kislorodning qayta guruhlanish orqali yon zanjirga o'tishi mumkin:



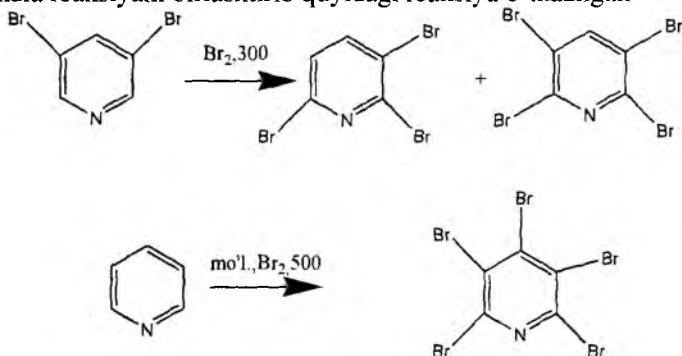
Xuddi piridin-N-oksidge o'xshab piridin gamologlari N-oksidlari ham elektrofil almashinish reaksiyalariga osonlik bilan γ -holatda sodir bo'ladi, masalan nitrolaganda.

Galoidhosilalar

Ko'proq galoidhosilalar galogenlash orqali olinadi, ko'proq bromlash reaksiyasi o'rganilgan:



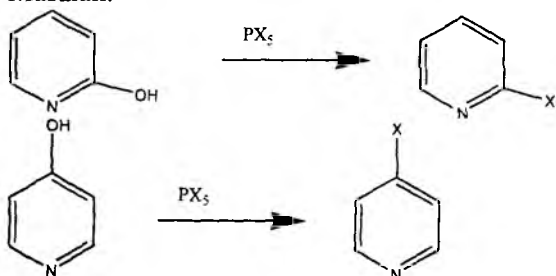
Ikkala reaksiyani birlashtirib quyidagi reaksiya o'tkazilgan



Xuddi shunday xlorlash reaksiyalari o'tkazish mumkin bunda reaksiya haroratda boradi. Alkil piridinlar asosan yon zanjir hisobiga kirishadi. Agar halqada birinchi tur o'rinbosari bo'lsa reaksiya osonroq borgan, masalan aminopiridin misolida:

Shunga o'xshab galoid, oksipiridinlar ham kirishadi. Galoid hosilalarni olishda boshqa guruhlarini almashtirish reaksiyalari ahamiyatga ega:

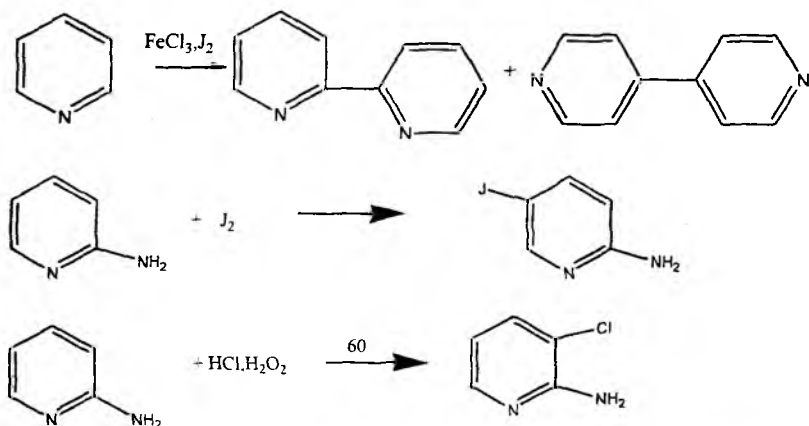
Masalan:



Bu reaksiya β -oksipiridinda bo'lmaydi

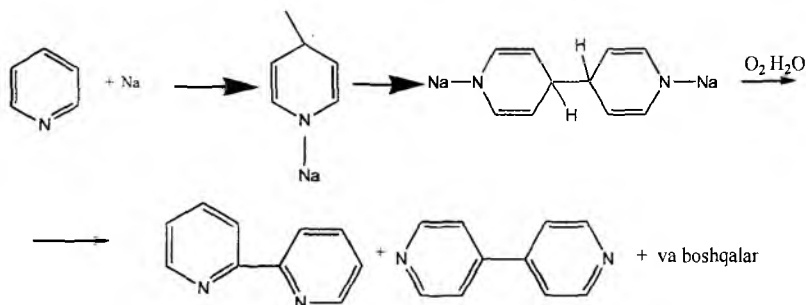
DIPIRIDILLAR

Dipiridillar oksidlab dimerlanish metodi orqali xuddi benzol qatoridagi uslublarga o'xshab olinadi. Agar piridin $FeCl_3, J_2$ oksidlovchilar bilan qizdirganda asosiy mahsulot α, α' - va ikkinchi bo'yicha mahsulot γ, γ' -izomerdir.

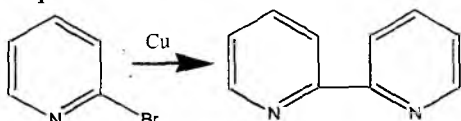


Benzol qatori uslublaridan farqli yangi reaksiya taklif etilgan, bu reaksiya piridinning ishqorli metallar bilan reaksiya kirishaolishiga asoslangan, natriy halqaga birikkanda natriyli tuz hosil qiladi u bitta elektronga to'yingandir, va bu elektron γ yoki α - holatda bo'ladi. Bu

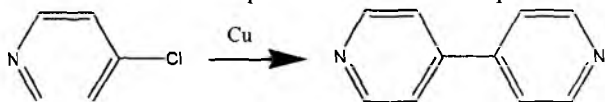
yadrolar dimerlangach, oksidlanib va keyin gidroliz orqali dipiridilga aylanadi



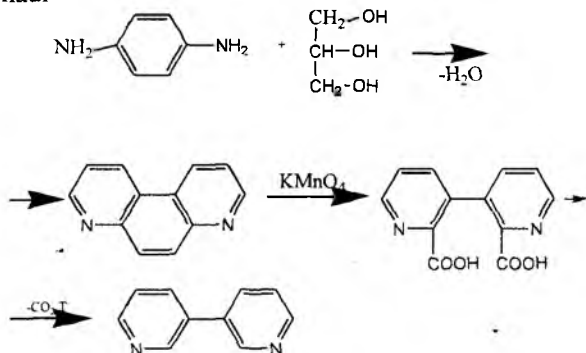
Bu reaksiyada izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi, asosiy komponent bu 4,4'- izomer, keyin 2,2'- izomer va h.z.o. Ulman reaksiyasi orqali ham bunday strukturalarni hosil qilish, yuani reaksiyani galoidpiridinlar asosida o'tkazish mumkin



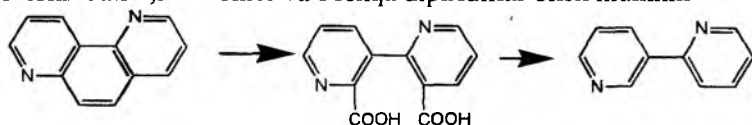
Bu usul 2,2'- izomerlar olish uchun asosiy hisoblanadi. Boshqa galoidhosilalardan boshqa strukturalarni hosil qilish mumkin



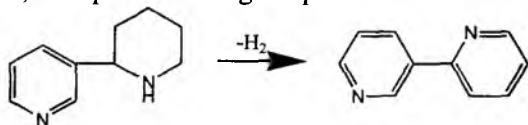
Skraup reaksiyasi bo'yicha p-fenildiamin va gliserin ta'sirida olinadi



Bu usul 3,3'- izomer olish uchun ishlatilgan. Fenantrolinning boshqa izomerlaridan 2,3'- izomer va boshqa dipiridillar olish mumkin



2,3'- dipiridilni oxirgi vaqtda alkaloid anabazindan olish taklif etilgan



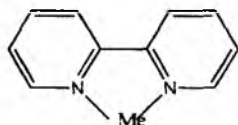
Degidrogenlovchi agent sifatida rux kukuni, AgOCOCH_3 , S(oltingugurt), hamda Pd(palladiy) katalizatori qo'llanilgan.

Dipiridillarning izomerlaridan 2,2'-,2,4'- izomerlar sanoatda chiqariladi, 2,4'- va 3,4'- izomerlar kamroq olinadi.

Piridinga qaraganda dipiridil tarkibidagi azot atomlari kamroq asoslik xossalarini namoyon qiladi, bu o'lchanganda 10 martagacha ozdir.

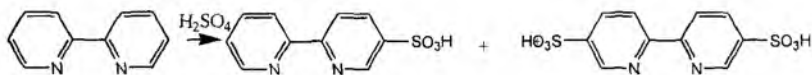
Bunga halqalar orasidagi π, π -tutashishi ham o'z hissasini qo'shgandir. Lekin shunga qaramay hamma dipiridillar kuchli mineral kislotalar bilan bitta yoki ikkala azot atomlari bo'yicha tuzlar hosil qiladi. Analitik kimyoda asosan 2,2'- va qisman 2,3'- izomerlar komplekslar sifatida qo'llaniladi.

2,2'- izomer xelat komplekslar hosil qiladi, bu qisqichbaqa qo'llariday kompleks hosil qiladi, bunga sabab ikkita azot atomlari ikkita uglerod atomlari orqali ajratilgan va bunda quyidagi sistema mavjud N- C-C-N etilendiamin sistemasi yaxshi kompleks hosil qiluvchidir. Bunda metall 5 a'zoli siklik halqa hosil qiladi va u barqaror, bunday reaksiya birinchi bosqichda bo'ladi, u energetik jihatdan qulay hisoblanadi.

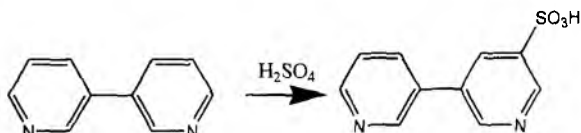


Ko'pgina og'ir metallar bilan hosil qilingan kompleks birikmali tuzlar bo'yalgan hisoblanadi. Shu sababli 2,2'-dipiridil ko'pgina elementlarni sifat va miqdoriy aniqlanishda qo'llaniladi. Masalan Fe^{2+} qizil rang hosil qiladi.

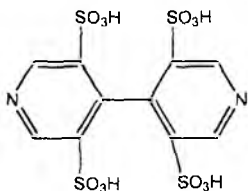
Izomer dipiridillardagi aromatik halqa hosilalari bir-biriga yaqin, π, π -tutashish ta'sirida dezaktivatsiya tufayli piridinga qaraganda bu halqalar bo'yicha elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinroq sodir bo'ladi. Eng ko'p tekshirilgan reaksiya bu sulfolashdir. 2,2'-izomerni sulfat kislota bilan ta'sirlanganda β -almashgan hosilalar olingan



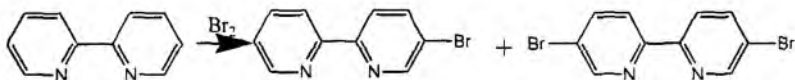
Demak bu sistemalarda piridin halqasining individualligi saqlanar ekan, ya'ni asosan orientant bu halqa geteroatomi ekan. Masalan 3,3'-izomer ham sulfolanganda asosan β -izomer olingan



Xuddi shunday 2,3'- va 4,4'-izomerlar ham reaksiyaga kirshadi. Lekin 4,4'-izomerda birdan to'rtalmashgan mahsulot olingan. Sulfat kislota oz nisbatda olinganda monoalmashgan mahsulot ham hosil bo'ladi.

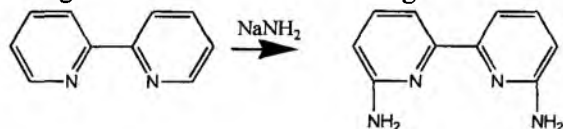


Xuddi shunday reaksiyalar bromlashda tasdiqlangan. Masalan yuqori temperaturada brom ta'sir etganda β -almashgan mahsulot olingan

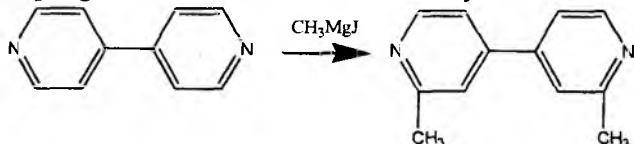


Tekshirishlar ko'rsatdiki yuqoridagi almashinish reaksiyalari 220-320⁰ yuqori temperaturadagina boriladi. Pastki to'siq galogenlarga xos, 300⁰ atrofi esa sulfolashdadir. Bular yana bir marta bu izomerlarning elektrofil reaksiyalarda kam aktivligidan dalolat beradi.

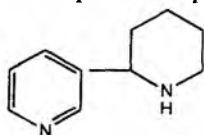
Dipiridillar qatorida nukleofil almashinish reaksiyalari ham ma'lum. Masalan Chichibabin reaksiyasi. Ko'rsatilishicha 2,2'-dipiridilni aminlanganda asosan α -amino almashgan hosila olingan



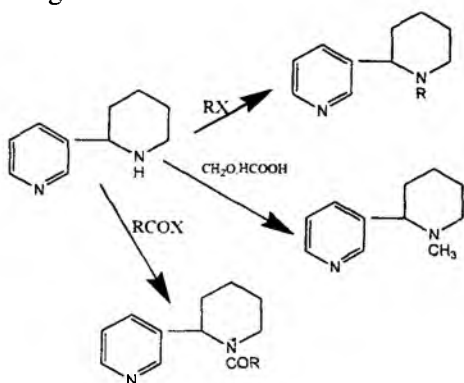
Mg-organik birikmalar bilan ham reaksiyalar ma'lumdir

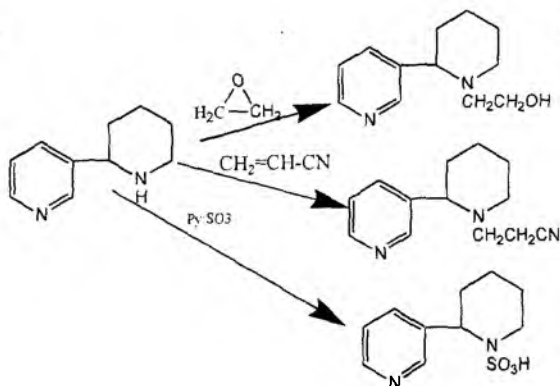


Bu reaksiya tipi dipiridil izomerlarida oz tekshirilgan. Yuqorida aytganimizday 2,3'-dipiridil asosida alkaloid anabazin turadi. Uning tarkibida piridin va piperidin halqasi mavjud



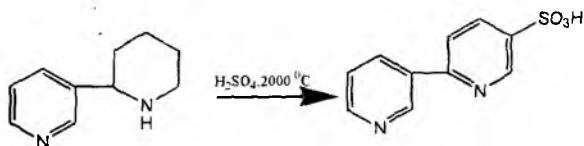
Piridin halqasi kamaktiv bo'lsa, piperidin halqasi esa undan oldin reaksiyaga kirishadi. Bunday faollikga sabab uning halqasidagi ikkilamchi amin gruppasi mavjudligidir va shu harakatchan vodorod hisobidan har xil sintezlarda qo'llanilishi mumkin. Masalan alkilash reaksiyalari o'tkazilgan



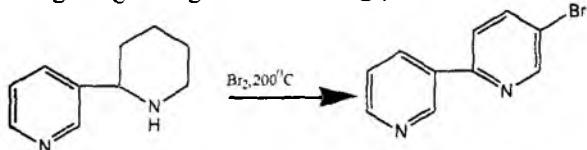


Akrilonitril bilan reaksiya yuqorida ko'rsatilgan. Agar dioksan sulfotrioksid uy haroratida 0° dayoq ikkilamchi amin guruhga ta'sir etish sulfantirilish mumkin.

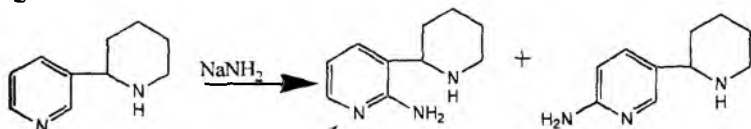
Anabazin sulfat kislota ta'siri etganda reaksiya yuqori haroratda degidrogenlash orqali boradi va β -almashgan 2,3'-dipiridil olingan



Yuqori temperaturada bromlash reaksiyasini o'tkazish mumkin. Bunda ham degidrogenlangan birikmaning β -brom hosilasi olingan

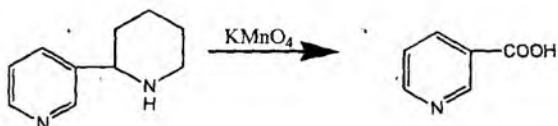


Anabazinni Chichibabin reaksiyasiga kiritganda α -aminohosilalar olingan

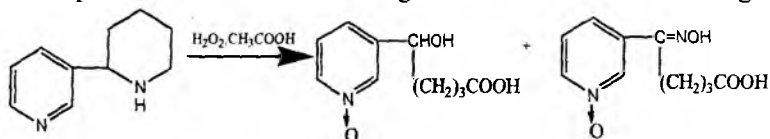


Aminoguruh hisobida bir qancha yangi moddalar sintez qilingan

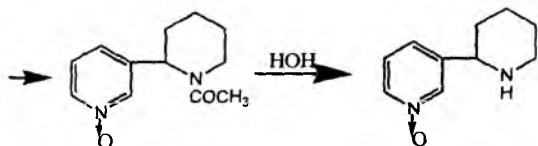
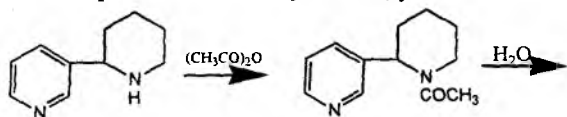
Anabazinni oksidlaganda piperidin halqasi parchalanib nikotin kislotsi olingan



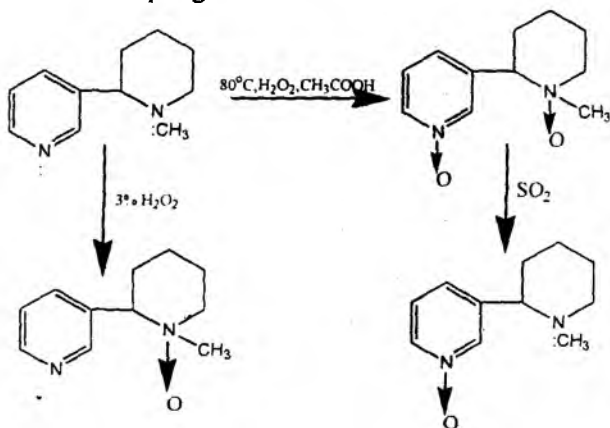
Anabazin odam va issiq qonli hayvonlar uchun zahar hisoblanadi. Anabazin zaharliligini kamaytirish uchun N-oksidi shakliga aylantirilgan, bunda faqat anabazin emas balki uning hosilalari oksidlari ham olinan



Anabazin N-oksidi olish uchun, oson oksidlanib ketadigan piperidin halqasi dastlab himoyalangani, ya'ni asillanadi



N-metil anabazinni oksidlash orqali 3 ta mavjud bo'ladigan N-oksidi sintez qilingan.



KONDENSIRLANGAN GETEROHALQALI BIRIKMALAR

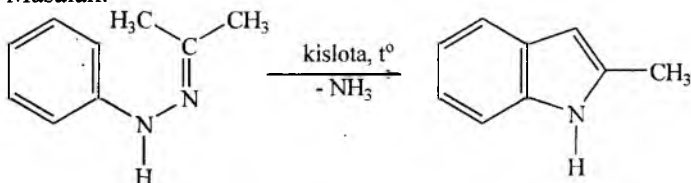
Kondensirlangan geterohalqali birikmalar benzol va geterohalqali kondensirlanishidan yoki ikkita geeterohalqani kondensirlanishidan hosil bo'lgan birikmalardir. Kondensirlanishda qatnashgan halqa besh a'zoli bir geteroatomli ikki geteroatomli, olti a'zoli bir va ikki geteroatomli bo'lishi mumkin. Ularning ichida eng ahamiyatlilari benzoksazol, indol, purin, xinolin, izoxinolin, kumarin va xromonlar, antotsianlar hisoblanadi

INDOL VA UNING HOSILALARI

Indol benzol halqasini pirrol halqa bilan kondensirlanishidan hosil bo'lgan kondensirlangan geterohalqali birikma. Uni hosilalari tabiatda keng tarqalgan.

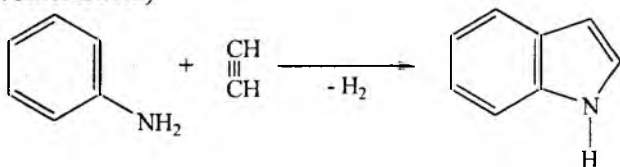
Indol gomologlari ko'pincha fenilgidrozonlarni kislotalar HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , polifosfat kislota ishtirokida BF_3 , ZnCl_2 ishtirokida qizdirib olinadi (E.Fisher, 1883y)

Masalan:

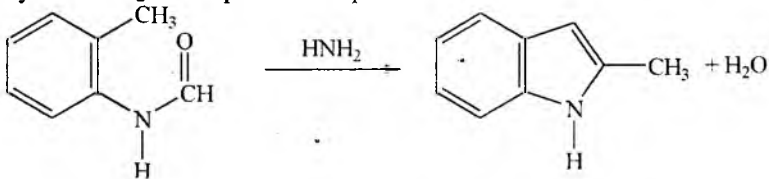


Bunda gidrozon azoti ammiak holida ajralib chiqadi.

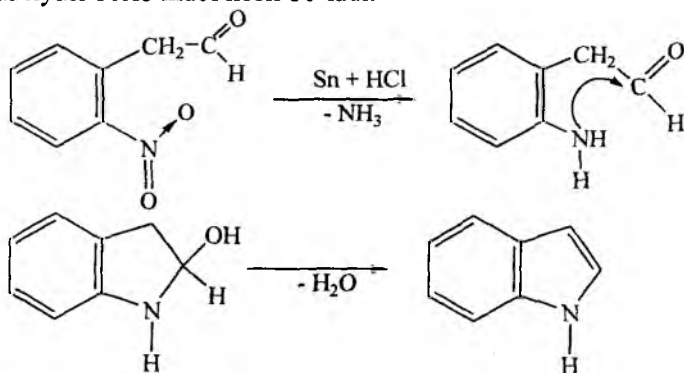
Anilin bug'lari va asetilenni 600-700°C qizdirilgan nay yoki Al_2O_3 orqali ustidan (400°) o'tqazilganda ham indol hosil bo'ladi (A.Chichibabin)



N-formil-o-toluidindan kuchli asos-kaliy uchlamchi-butoksid ta'sir etib yoki KNH_2 bilan qizdirish orqali olinadi.



O-nitrofenilatsetaldegidni qaytarib ($\text{Sn} + \text{HCl}$) olinadi. Bunda bir vaqtini o'zida qaytarilish va ichki molekulyar tsiklodegitratlanish reaksiyasi borib indol hosil bo'ladi.

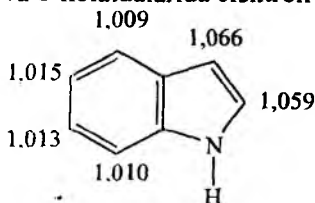


Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Indol va 3-metil indol (skatol) kristal moddalardir. Suvda erimaydi. Oqsil chiriganda ham hosil bo'ladi. Indol toshko'mir smolasi, jasmin, apelsin, oq akatsiya moylari tarkibiga kiradi. Indol oz konsentrasiyada yoqimli, xushbo'y modda, katta konsentrasiyada esa qo'lansa-yoqimsiz hidga ega. Tozalangan indol atir tayorlashda ishlatiladi.

Sanoatda indol toshko'mir smolasi $240-260^\circ\text{C}$ qaynaydigan fraksiyasidan ajratib olinadi.

Indol molekulasida halqasi tutashgan sistema bo'lib geteroatom (azot) unga o'zining n-elektronlari bilan ishtirok etadi. Pirrolni benzolni analogi deb qaralsa indolni naftalin analogi deb qarash mumkin. Indol aromatik xossa namoyon qiladi. Indolga azot atomi elektrodonor xossa namoyon qiladi. Natijada pirrol halqasining 3-holatida benzol halqaning 5- va 6-holatdalarida elektron zichlik ortadi.

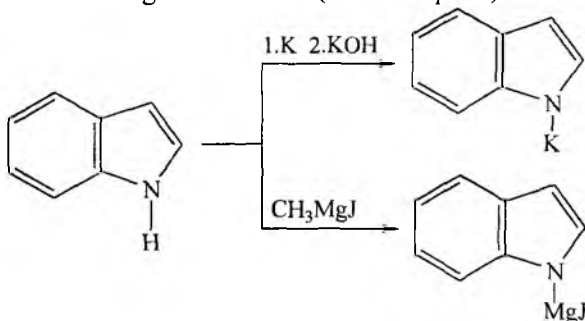


Pirroldan farqli o'laroq indolda 3-holatda elektron zichlik eng yuqoridir.

Kimyoviy xossalari

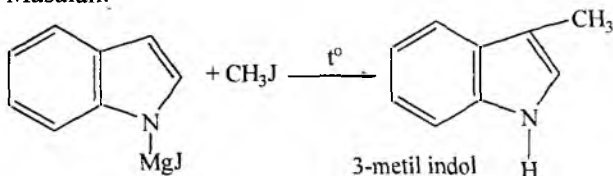
Indol ko'p xossalari jihatdan pirrolga o'xshaydi. Pirrolning kuchsiz N-H kislota xossasi indolda ham saqlanib qolgan (pK_a 16...17)

Ishqorlar, alkaloidlar, metallorganik birikmalar ta'sirida N-H vodorodi metalga almashinadi (tuz hosil qiladi)



Indolning bunday tuzlari yuqori nukleofil reaksiya qobiliyat namoyon qiladi. Ularni alkallash, asillash, alkil nitratlar bilan nitrolash mumkin. Reaksiya sharoitiga qarab N- yoki C-hosilalar olinadi.

Masalan:

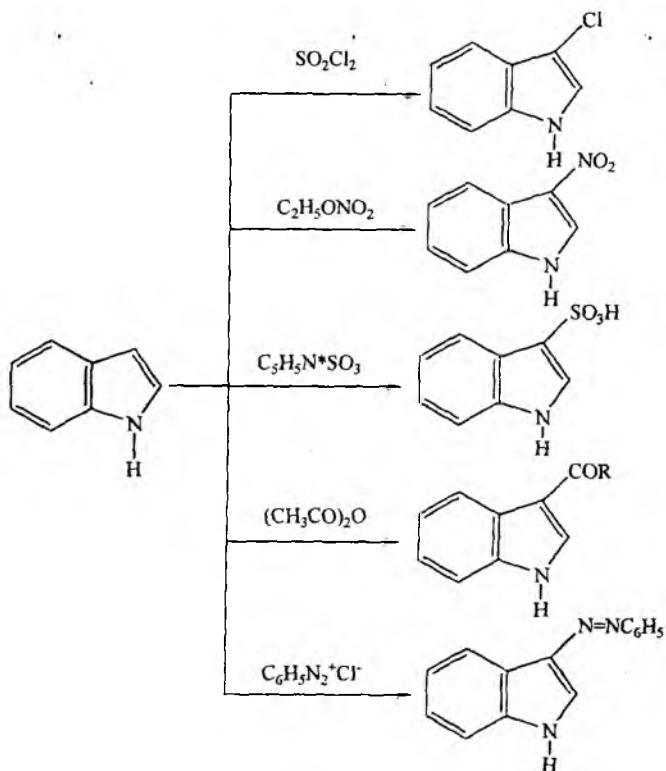


Indolda N-asos xossa deyarli namoyon qilmaydi. Kuchli kislotalar indolni β -holatida protonlaydi, aromatiklik buziladi. Unda ham atsidofof xossa saqlangan.

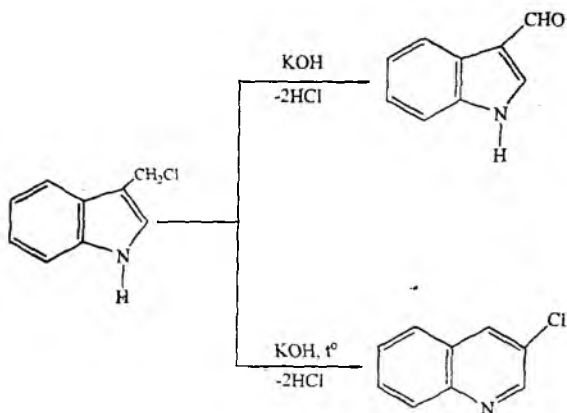
Elektrofil o'rin almashinish reaksiyalari pirroldan farqli ravishda 3-holatda boradi. Sababi β -holatdada hosil bo'lgan δ -kompleks energetik nuqtai nazar qulay bo'lib uning rezonans tufayli barqarorlashuvida benzol halqasida tutashsish buzilmaydi

Indol ham SO_2Cl_2 bilan xlorlash dioksandibromid bilan bromlash $C_2H_5ONO_2$ bilan nitrolash, piridinsulfotrioksid bilan sulfolash va boshqa S_E reaksiyalarga kirishadi.

Indol parfyumeriyada qo'llaniladi va organik sintezda fiziologik faol birikmalar olish uchun ishlatiladi. Indol yadrosi juda ko'p muhim birikmalar molekulasi tarkibiga kiradi. Jumldan geteroauksin, triptofan, indigo va boshqalar.

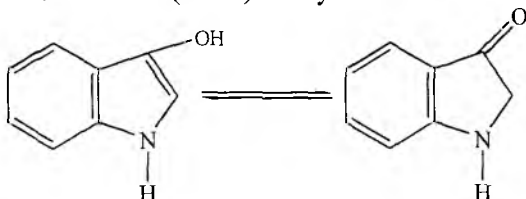


Indolga ishqor ishtirokida xloroform ta'sir etilganda past harorat da 3-indolkarboldegid yuqori harorat da esa 3-xlor xinolin hosil bo'ladi

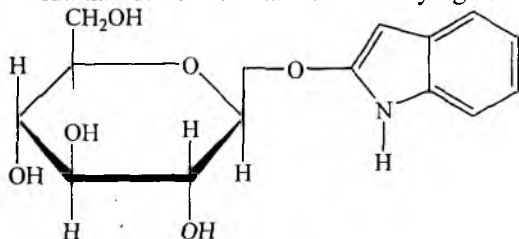


Eng muhim hosilalari

Indoksil (3-oksiindol) sarg'ish rangli kristal, yoqimsiz hidli, beqaror modda. Eritmada (85°C) keto-yenol tautomer shakllarga ega

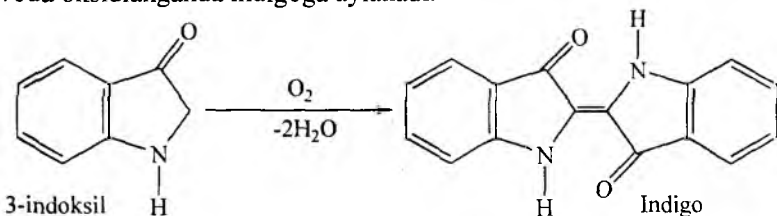


Kristal holatda barqaror keto shaklda bo'ladi. Kislotaligi fenolga yaqin. Indikan glyukozidi shaklida Indigofera o'simliklari avlodi tarkibida hamda sulfat holatida odam siydigi tarkibida uchraydi.



Indikan

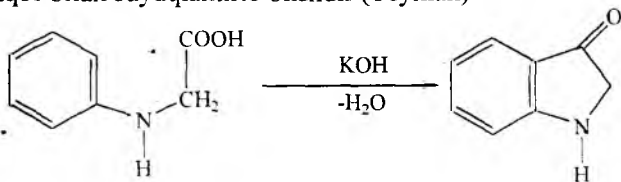
Qadimda indikanni fermentativ yoki kislotali gidrolizga uchratilib indoksil olingan. Bunda yana glyukoza ham hosil bo'ladi. Indoksil havoda oksidlanganda indigo aylanadi.

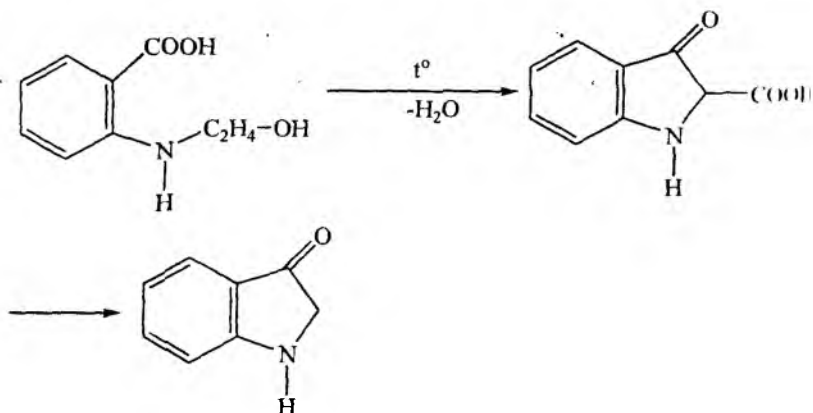


3-indoksil

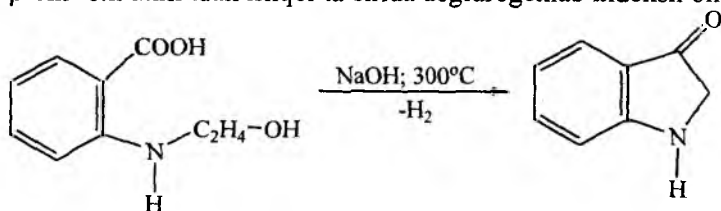
Indigo

Indigo tuzilishini 1876-yilda A.Bayer tomonidan aniqlandi va birinchi sintezini amalga oshirdi. Indoksil shuningdek indol olishning eng qulay usuli N-fenil glisin (1) yoki N-(o-karboksifenil) glizinni (2) ishqor bilan suyuqlantirib olishdir (Teyman)





Keyingi paytda bu reaksiyada ishqor o'rnida $NaNH_2$ ishlatiladi. N-fenilglisin anilin va xlorosirka kislota dan , N-(β -O-karboksi fenil) glisinni esa antranil va xlorosirka kislota dan olinadi. β -oksi etil anilindan ishqor ta'sirida degidrogenlab indoksil olinadi.

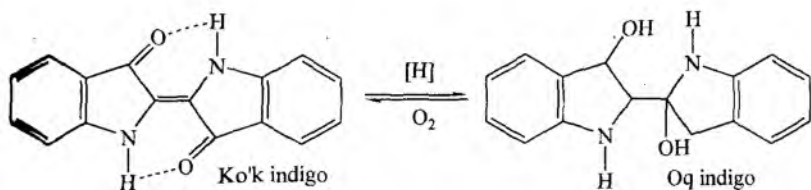


Indigo (indogitin) to'q ko'k rangli yuqori harorat da suyuqlanadigan, suvda erimaydigan modda. Shuningdek kislota va ishqorlarda ham erimaydi. Qaynoq anilin va nitrobenzolda eriydi.

Indigo molekulasida yassi bo'lib trans-tuzilishga ega. Natijada karbonil va iminoguruh vodorod atomlari o'rtasida vodorodli bog'lanish vujudga keladi. Indigo rangini barqarorligi ham shunda.

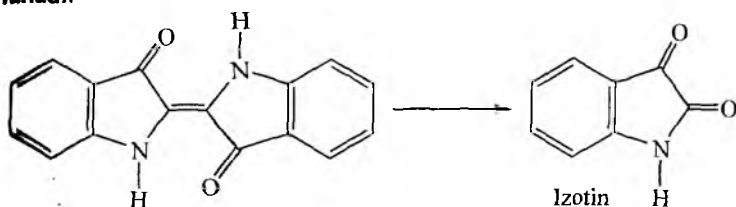
Indigo bo'yog'I suvda yoki boshqa organik erituvchilarda erimaydi, natijada u bilan matolarni bevosita bo'yash mumkin emas.

Indigo bo'yoq sifatida ishlatish uchun, dastlab u ishqoriy eritmada qaytariladi. Qaytaruvchi sifatida natriy tionat $Na_2S_2O_4$ ishlatiladi. Bunda indigo leykoidigoga (oq indigo-yenolga) aylanadi. Yenollangan indigo ishqor eritmasida eriydi. Oq indigo havoda oksidlanib, ko'k indigoga aylanadi.



Gazlamani bo'yash uchun leykoidigoni ishqorli eritmasiga botiriladi va gazlama havoda qoldiriladi. Bunda gazlamaga shimilgan leyko indigo havoda oksidlanib ko'k indigoga o'tadi va uni bo'yaydi. Shuning uchun indigo kub bo'yoq va bu usuli kubli bo'yash deyiladi.

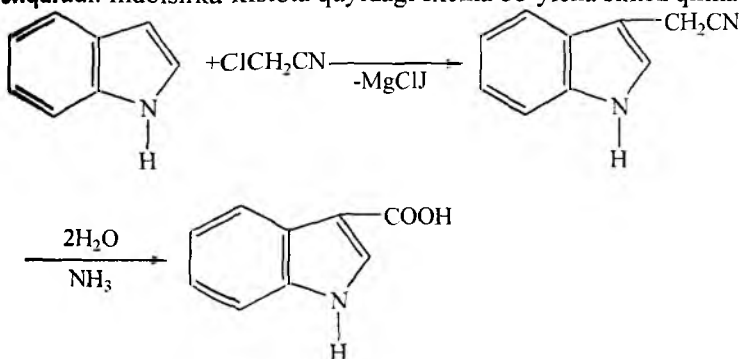
Indigo nitrat yoki xromat kislota bilan oksidlanganda izotonga aylanadi.



Izotin och qizil rangli modda, getero aromatik halqa yo'q. 2-olatdagi CO tipik keton karbonili. Eng barqaror imid shaklidir.

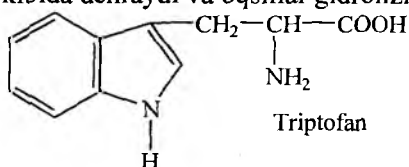
GETEROUKSIN YOKI β -INDONILSIRKA KISLOTA

Juda oz miqdorda o'simliklarda uchraydi va ularning o'sishini toshqaradi. Indolsirka kislota quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



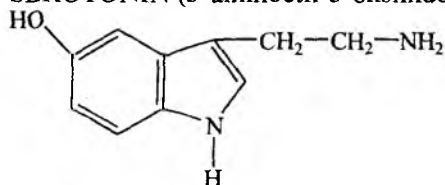
β -indol karbon kislotalar o'simlikni o'sish va rivojlanishi regulyatori sifatida dehqonchilik amaliyotida keng qo'llaniladi.

TRIPTOFAN (β -indolil- α -aminopropion kislota) Eng muhim α aminokislotalardan biri. Juda oz miqdorda bo'lsada ko'p oqsillar tarkibida uchraydi va oqsillar gidrolizlanganda hosil bo'ladi.



Triptofan-vitaminogen aminokislota, organizmda biosintez qilinmaydi.

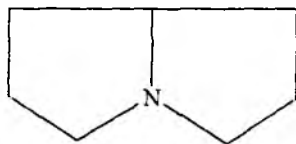
SEROTONIN (3-aminoetil-5-oksiindol)



BIOGENAMIN organizmda triptofandan hosil bo'ladi. Kuchli biologik faol modda. Markaziy nerv sistemasida impulslerini uzatishda ishtirok etadi.

PIRROLIZIDIN.

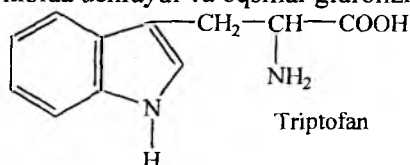
Pirrolizidin kondensirlangan halqasi ikkita pirrolidin halqasidan tashkil topgan va bitta umumiy azot atomiga ega.



Umumiy uchlamchi azot atomiga ega bo'lgan to'yingan bu geterohalqali kondensirlangan halqa bir qancha muxim alkaloidlar, jumladan platifillin molekulasi asosini tashkil qiladi. Platifillin qon tomirlarini kengaytiruvchi va spazmolitik dori hisoblanadi.

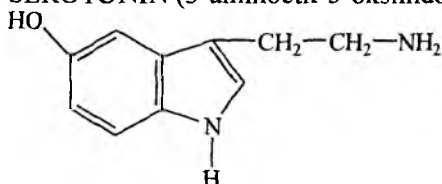
Kondensirlangan sistemada geteroatom halqalar tutashgan joyda turmagan bo'lsa, tartibli raqamlash halqalar tutashgan joyning yaqinida turgan atomlardan boshlanadi va bunda geteroatomga eng kichik raqam to'g'ri kelishi kerak

TRIPTOFAN (β -indolil- α -aminopropion kislota) Eng muhim α -aminokislotalardan biri. Juda oz miqdorda bo'lsada ko'p oqsillar tarkibida uchraydi va oqsillar gidrolizlanganda hosil bo'ladi.



Tryptofan-vitaminogen aminokislota, organizmda biosintez qilinmaydi.

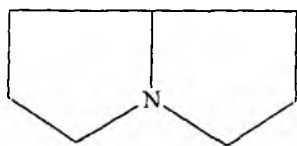
SEROTONIN (3-aminoetil-5-oksiindol)



BIOGENAMIN organizmda triptofandan hosil bo'ladi. Kuchli biologik faol modda. Markaziy nerv sistemasida impulslerini uzatishda ishtirok etadi.

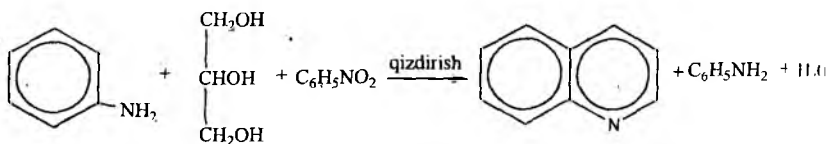
PIRROLIZIDIN.

Pirrolizidin kondensirlangan halqasi ikkita pirrolidin halqasidan tashkil topgan va bitta umumiy azot atomiga ega.



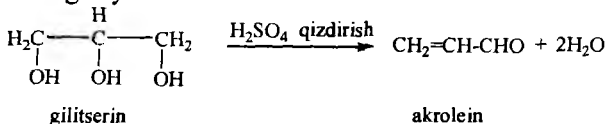
Umumiy uchlamchi azot atomiga ega bo'lgan to'yingan bu geterohalqali kondensirlangan halqa bir qancha muxim alkaloidlar, jumladan platifillin molekulasi asosini tashkil qiladi. Platifillin qon tomirlarini kengaytiruvchi va spazmolitik dori hisoblanadi.

Kondensirlangan sistemada geteroatom halqalar tutashgan joyda turmagan bo'lsa, tartibli raqamlash halqalar tutashgan joyning yaqinida turgan atomlardan boshlanadi va bunda geteroatomga eng kichik raqam to'g'ri kelishi kerak

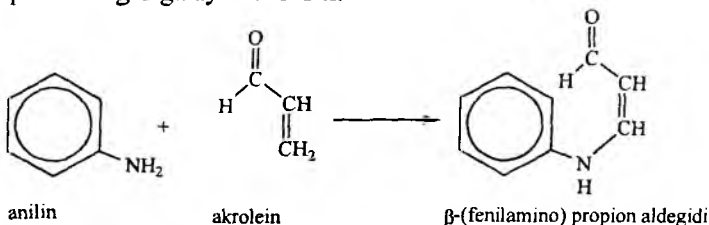


Bu sintez quyidagi bosqichlarda boradi:

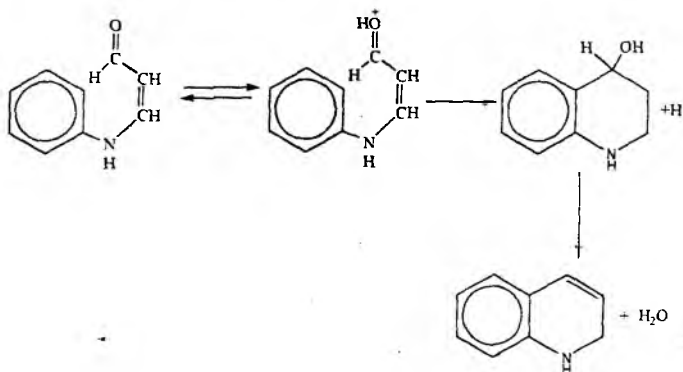
1. Gliserinni issiq sulfat kislota ta'sirida to'yinmagan aldegid-akroleinga aylantiriladi:



2. Akroleinning nukleofil mexanizmda anilin birikib β-(fenilamino) propion aldegidga aylantirilishi:



3. Halqalanishning boshlanishi bu elektrondefisit karbonil uglerod tutgan protonlangan aldegid gruppasi aromatik halqadagi elektrofil hujum qiladi:

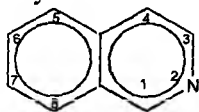


1,2 digidroxinolin

4. 1,2-digidroxinolin, nitrobenzol ta'sirida xinolinga aylanadi:

Bu reaksiya 1881-yilda O.Debner va B.Millar tomonidan kashf qilingan edi.

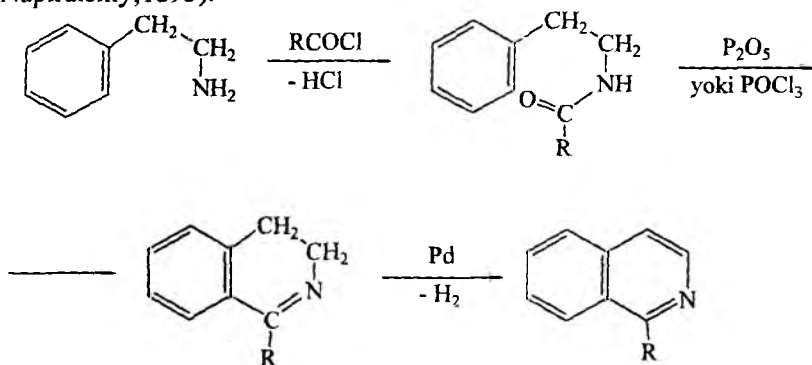
Izoxinolin ham ko'p xossalari jihatidan piridin va naftalinga o'xshaydi.



izoxinolin

$$K_b = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

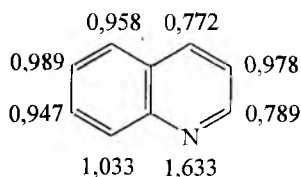
Izoxinolinlar N-atsetil-Z-feniletel aminni P_2O_5 , $POCl_3$ ta'sirida tsiklizatsiya, so'ngra degidrogenlab olinadi (A.Bishler va B.Napiralskiy, 1893).



Bu usulda ham har xil izoxinolinlar olinadi.

Xinolin rangsiz suyuqlik, $238^{\circ}C$ da qaynaydi. Izoxinolinni qaynash harorati $240^{\circ}C$, suyuqlanish harorati $23^{\circ}C$. suvda yomon eriydi. Yoqimsiz hidga ega.

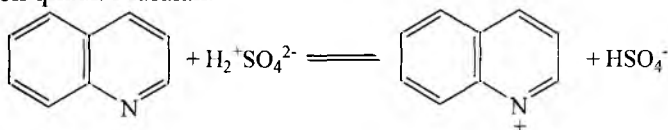
Xinolin va izoxinolin naftalinning aza analogi. π -elektron sistemasi 10 π -elektrondan tashkil topgan. Piridin halqadagi azot π -elektron zichlikni taqsimlanishiga kuchli ta'sir etadi. Xinolin molekulasida elektron zichlikni taqsimlanishi quyidagicha:



Benzol yadrosida elektron zichlik piridin yadrosidan yuqori, **elektrofil** o‘rin almashinish reaksiyalari birinchi navbatda benzol **halqada** 5(6) va 8 holatlarda boradi. Nukleofil reaksiyalar piridin **halqada** oson boradi, chunki azotning elektrono akseptor ta‘hiri natijada- **π -elektron** zichlik anchagina kamaygan, ayniqsa 2 va 4 holatlarda.

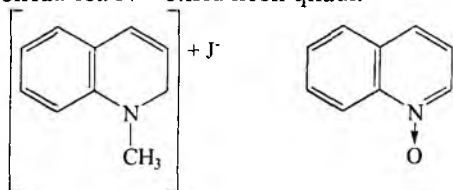
1. Asos xossalari.

Xinolin va izoxinolin kuchsiz asos bo‘lib kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Masalan:



Xinoliniiy ionining kislotalik konstantasi $pK_{BH}^+ = 4,94$, izoxinholiniy **ioni** uchun $pK_{BH}^+ = -5,14$.

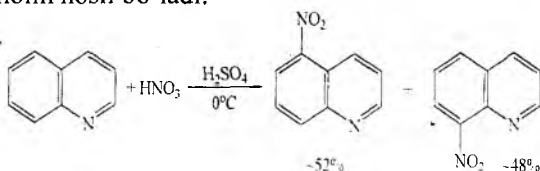
2. Xinolin va izoxinolin uchlamchi aminlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Masalan, RX bilan to‘rtlamchi N-alkil ammoniy tuzi, H_2O_2 ta‘sirida esa $N \rightarrow$ oksid hosil qiladi.



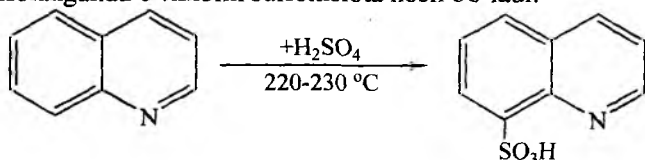
3. Elektrofil reaksiyalar.

Elektrofil reaksiyalar, kislotali muhitda olib borilganda xinolinda o‘rin almashinish 5 va 8 holatlarda izoxinolinda esa 4 va 7 holatlarda boradi.

a. Xinolin nitrat kislota bilan sulfat kislota ishtirokida nitrolanganda 5 va 8 nitroxinolin hosil bo‘ladi:

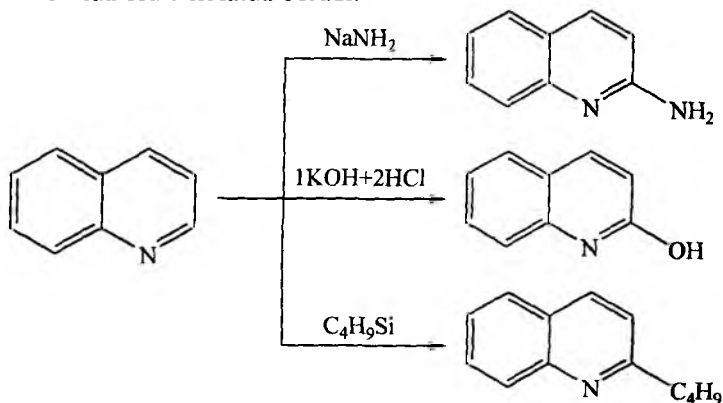


b. Xinolin konsentrlangan sulfat kislota bilan 220-230⁰C da sulfolanganda 8-xinolin sulfokislota hosil bo'ladi.



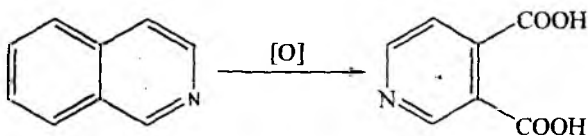
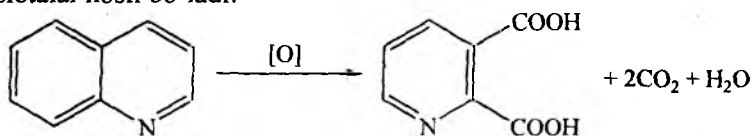
Sulfolash 300⁰C olib borilganda esa 6-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi.

Xinolinda nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari asosan 2-holatda izoxinolinda esa 1 holatda boradi.



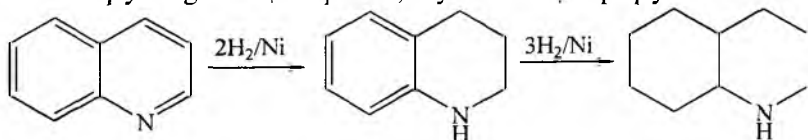
Oksidlanish reaksiyalari.

Ishqor muhitda xinolin va izoxinolinni KMnO_4 bilan oksidlanganda piridin yadro saqlanib benzo halqa oksidlanib ikki asosli geterohalqali kislotalar hosil bo'ladi:



Reaksiyani HNO_3 , KMnO_4 bilan kislota muhitda ham olib borish mumkin. Shunda barqaror piridin halqa saqlanib qoladi.

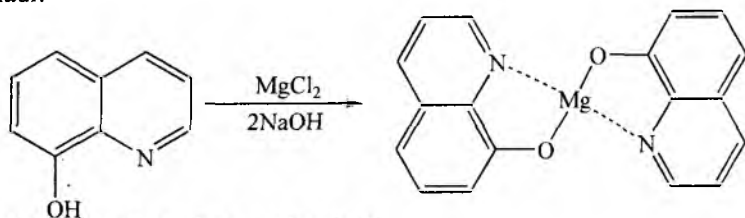
Xinolin qaytarilganda oldin piridin, keyin benzol halqa qaytariladi:



Eng muhim hosilalari

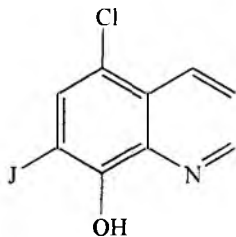
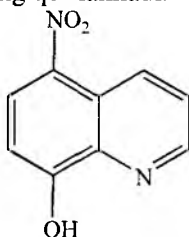
Oksin(8-gidroksixinolin). Sarg'ish kristall modda. Suyuqlanish harorati $75^{\circ}C$. O-aminofenoldan Skraup sintezi yordamida yoki 8-xinolinsulfokislotani ishqor bilan suyuqlantirib olinadi.

Oksin kuchsiz kislota ($pK_a=9,7$) xossaga ega. Og'ir metallar ionlari bilan organik erituvchilarda eriydigan komplekslar (xelatlar) hosil qiladi:



U kimyoviy analizda qo'llaniladi.

8-oksi-5-nitroxinolin (5-NOK) bakterisid sifatida va 8-oksi-7-yod-5xlrxinolin (enteroseptol) ichak kasalliklarini davolashda tibbiyotda keng qo'llaniladi.

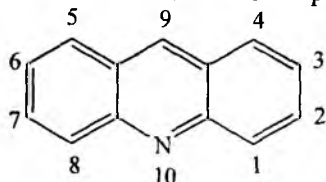


8-oksixinolin hosilalari ichak bakteriyalarini hayot faoliyati uchun kerak bo'ladigan metal ionlarini (mikroelement) xelat kompleksi shaklida bog'laydi. Natijada ularni "hayot zikli" buziladi.

Xinolin va izoxinolin yadrosi bir qancha tabiiy birikmalar – alkaloidlar molekulasini tarkibiga kiradi. Masalan, xinini, papaverin, morfin, kodein va heroin.

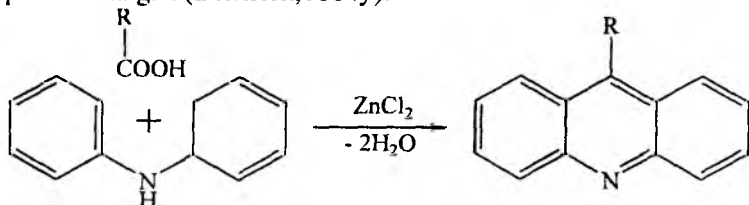
AKRIDIN

Akridin antrasenda 10-CH=guruhni azot atomiga almashtirish yo'li bilan hosil qilingan kondensirlangan halqali geterohalqali birikma deb qarash mumkin. Uni dibenzo piridin deyish mumkin.

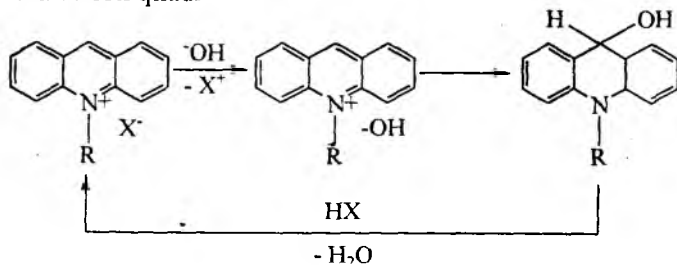


Akridin 1870-yili antrasen moyi fraksiyasidan kashf qilingan. Suyuqlanish harorati 107°C sublimatlanadi. O'ziga xos hidli, teri va nafas yo'llari yalig'laydi. Nomi ham shundan kelib chiqqan (acer-ishqor). Ishqalanganda yorug'lik chiqaradi (tribolyuminsensiya). Suyultirilgan eritmada ko'k flyuorestsensiya beradi. Tuzlari esa suyultirilgan eritmada yashil flyuorestsensiyaga ega.

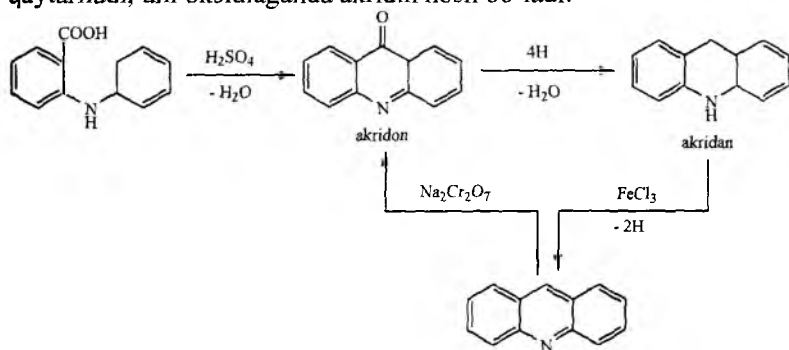
Akridinlarning tuzilishi difenilamin va karbonkislotalardan sintez orqali isbotlangan (Bernsten, 1884y):



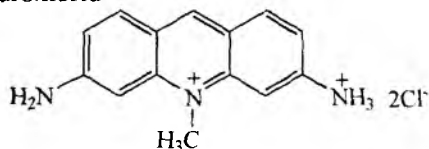
Akridinlar kuchsiz asoslar bo'lib ular to'rtlamchi tuzlar va N-oksidlarga aylantirilishi mumkin. Namlangan kumush oksidi tegishli 10-alkilakridiniy tuzlaridan erkin to'rtlamchi ammoniy asoslarini ajratadi, ular o'z navbatida qayta taqsimlanib psevdoasoslarga (9-okso-10-alkilakridinlarga) aylanadi. Kislotalar ta'sirida ular yana akridiniy tuzlarini hosil qiladi



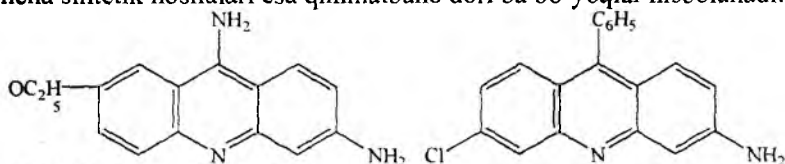
Akridin toshko'mir smolasining antrazen frakziyasida uchraydi. U rangsiz ignalar, sublimaziyalanadi, T.qayn. 356°C , Dixromat natriyning sirka kislotadagi eritmasi bilan oksidlanganda akridon hosil bo'ladi, sariq ignalar, t.suyuq. 354°C . Akridon difenilamin-2-karbon kislotani zikllanganda hosil bo'ladi. Natriy va etanol ishtirikida u akridonga qaytariladi, uni oksidlaganda akridin hosil bo'ladi:



Akridin hosilalarga ayrim bo'yoqlar va antiseptiklar kiradi, masalan to'q sariq, zarg'aldoq rangli bo'yalgan flavakridin (akriflavin) gidrokslorid



Akridin yadrosi juda ko'p alkaloidlar asosini tashkil qiladi. Uning bir qancha sintetik hosilalari esa qimmatbaho dori ba bo'yoqlar hisoblanadi:



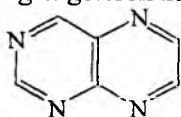
etakridin (rivanol) akridin sarig'i

Etakridin rivanol nomi bilan yaralarni dezinfeksiyalovchi dori sifatida qo'llaniladi. Akridin sarig'i bu terilarni boyashda keng qo'llaniladi.

Akrixin bezgak kasalligiga qarshi kurashda ko'p ishlatiladigan dori bo'lib, hozirgi kunda faqat tarixiy ahamiyatga ega.

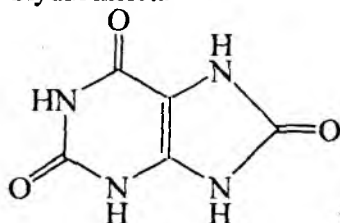
PTERIDIN

Pteridin pirimidin va pirazin yadrolari kondensirlanishidan hosil bo'lgan geterohalqali birikma

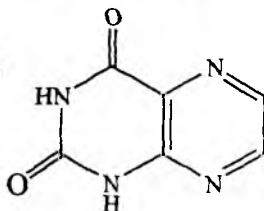
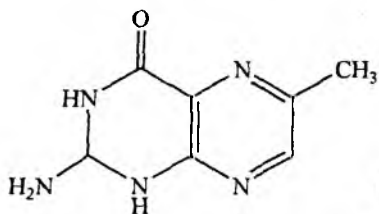


Pteridin aromatik xossaga ega. Oksidlovchilar ta'siriga chidamli asos xossa namoyon qiladi. Tabiatda oksi- va amino-pteridinlar keng tarqalgan: masalan 2-amino-6-metil-4-oksopteridin qoldig'i foliy kislota tarkibiga, 2,4-dioksofragmenti muhim vitamin riboflavin tasrkibiga kiradi:

Siydik kislota



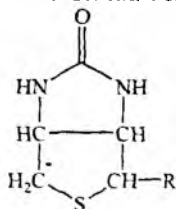
tautomer izomeri barqaror



2-amino-6-metil-4-oksipteridin 2,4-dioksapteridin

BIOTINLAR

Biotinlarning ikki turi ma'lum. α - va β -biotinlar (vitamin H) ular to'yinmagan besh a'zoli geterosikllarning kondensirlangan vakillari bo'lib tabiatda uchraydi.

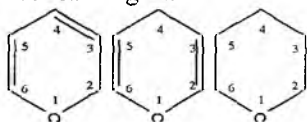


α -biotinda $R = -CH(COOH)CH(CH_3)_2$; β -biotinda $R = -(CH_2)_4COOH$

Biotinlar organizm hayot faoliyati uchun juda kerakli moddalar. Organizmda biotinlar yetishmasa, oqsil va yog'lar almashinuvi buziladi. Biotinlar oz miqdorda jigarda, tuxumda va sutda va ayrim o'simliklarda uchraydi.

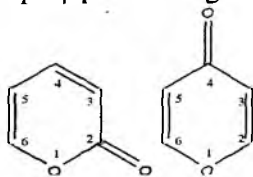
KISLORODLI OLTI A'ZOLI GETERROHALQALI BIRIKMALAR

Molekulasida bitta kislorod atomi bo'lgan olti a'zoli geterohalqali birikmalarning muhim vakillari α - va γ -piranlardir:



α -piran γ -piran tetragidropiran

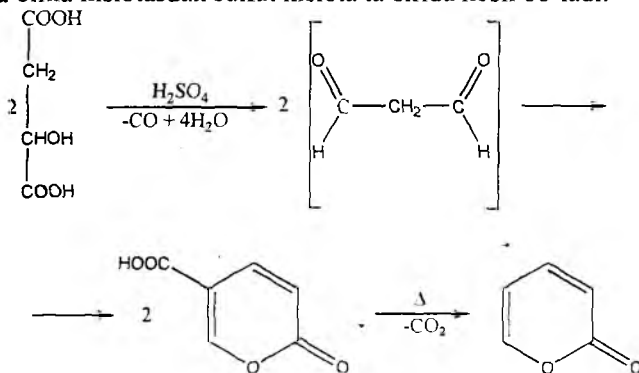
α - va γ -piranlar qarorsiz birikmalar lekin ularning hosilalari barqaror birikmalar. Masalan, geksozalarning halqali shakllari – piranozalar tetragidropiranning hosilalari hisoblanadi. O'simliklar olamida α va ayniqsa γ -pironlarning hosilalari keng tarqalgan:



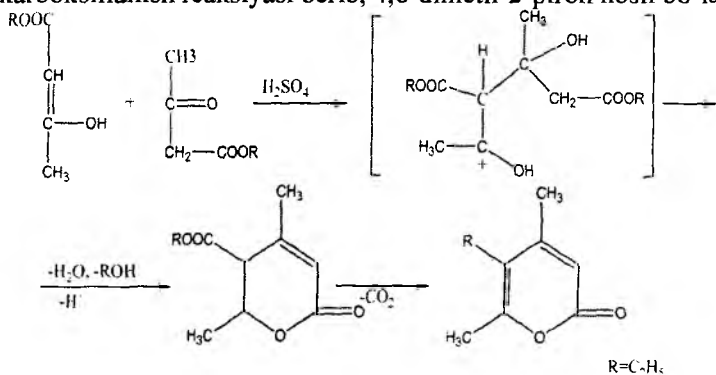
α - piron γ -piron

Olinishi

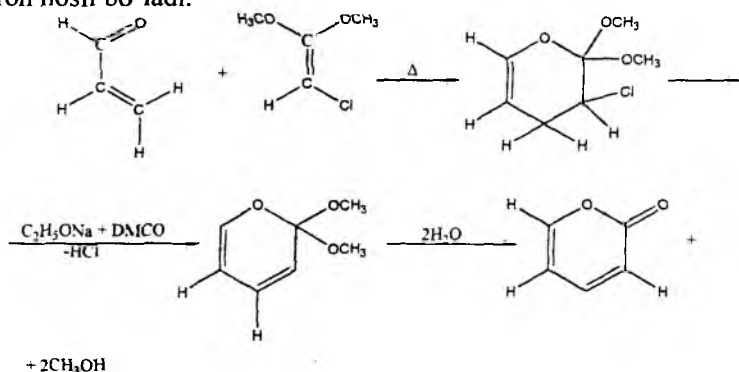
1. Kumalin kislotasini dekarboksillab olish mumkin. Kumalin kislota esa olma kislotasdan sulfat kislota ta'sirida hosil bo'ladi:



2. β -ketokislotalar, β -aldegidokislotalar yoki ularning efirlarini konsentrlangan kislotalar ta'sirida kondensasiyalab olinadi. Masalan asetosirka kislotalning ikki molekulasini (bitta molekulasini enol shaklida ikkinchisi keton shaklida) dan dastlab izodegidraset kislota hosil bo'ladi. Ayni kislota 160-170°C konsentrlangan sulfat kislota bilan qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasi berib, 4,6-dimetil-2-piron hosil bo'ladi;

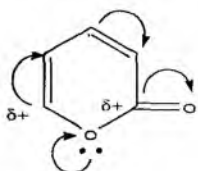


3. Keten asetali va α, β -to'yinmagan karbonilli birikmalardan olish. Bunda sintezni birinchi bosqichida digidropiran hosil bo'ladi, unga dimetilsulfoksid eritmasida natriy etilat ta'sir etilsa (xona haroratida) α -piron hosil bo'ladi.

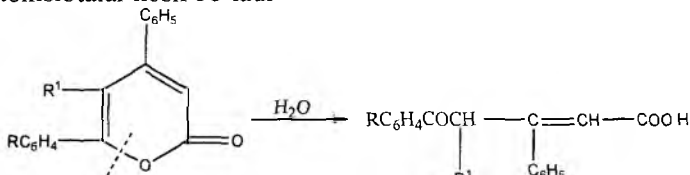


α -Pironlar to'yinmagan lakton sifatida nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va ko'pincha reaksiya α -pironlarning halqasini ochilishi bilan yakunlanadi.

Nukleofil reagentlarning hujumi α -pironlarning 2 va 6 -holatiga bo'ladi bu α -piron halqadagi elektron zichlikni taqsimlanishiga to'g'ri keladi:

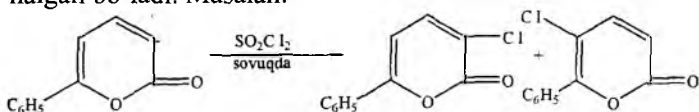


α - pironlarning gidrolizi ishqorli muhitda o'tkazilganda to'yinmagan ketokislotalar hosil bo'ladi

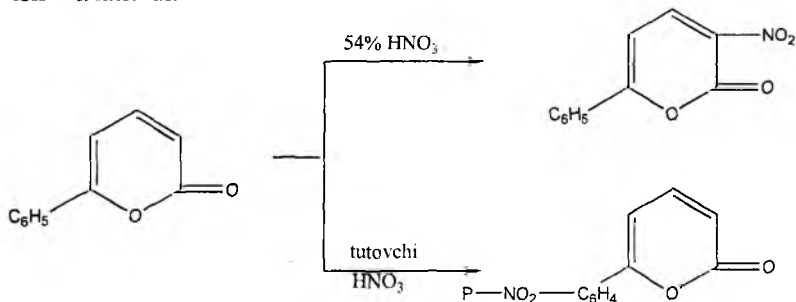


Reaksiyon aralashmaga kislota qo'shilganda hosil bo'lgan to'yinmagan ketokislota halqalanib dastlabki α - pironlarga aylanadi.

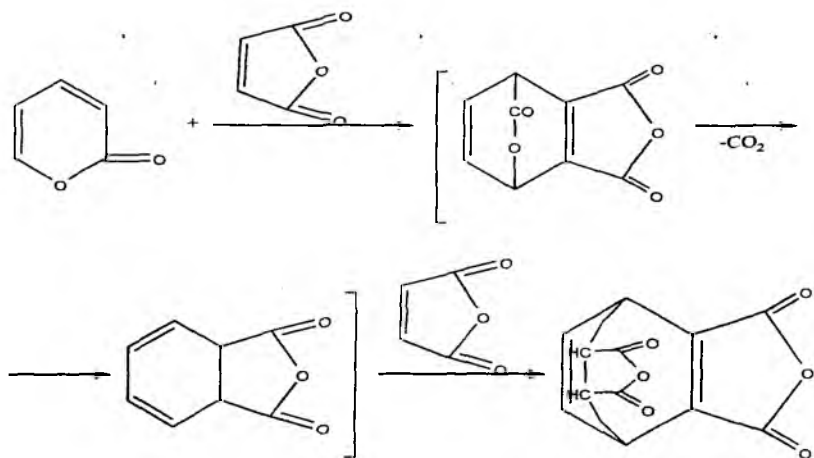
α - pironlar kuchsiz aromatik xossa hisobiga elektrofil reaksiyalarga ham kirishadi. Bunda reagent hujumi 3 va 5 uglerod atomlariga yo'nalgan bo'ladi. Masalan:



6-fenil-2-piron nitrolanganda nitrat kislota konsentratsiyasiga qarab elektrofilalmashinish piron halqani 3 yoki fenil radikalini para holatiga borishi kuzatiladi.

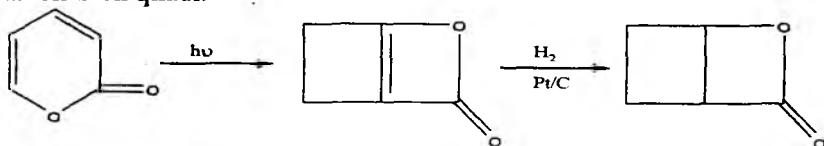


α - Pironlar aromatik xossa bilan birga diyen xossa ham namoyon qiladi. Buni malein anhidridi bilan reaksiyasi misolida ko'rish mumkin



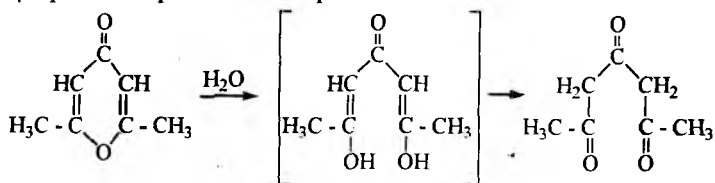
α - pironlarning muhim birikmalar sinteziga qo'llaniladigan reaksiyalardan yana biri ularning fotoizomerizasiya reaksiyalaridir.

α - piron UF-nurlanish ta'sirida siklobuten halqa bilan kondensirlangan to'yinmagan ketonga aylanadi. U qaytarilsa to'yingan β -lakton hosil qiladi:

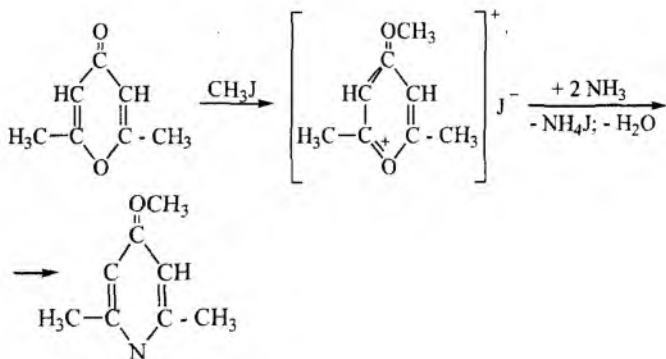


α - piron $206-207^\circ\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlik. γ -piron qattiq modda 32°C suyuqlanadi , suvda yaxshi eriydi.

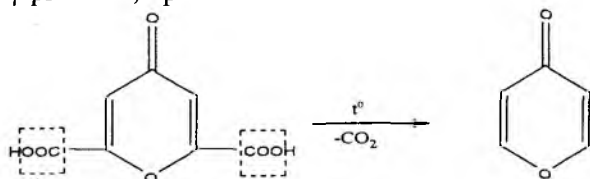
γ - piron ishqorlar tasirida parchalanadi.



Pironning metilyodid bilan reaksiyasi .

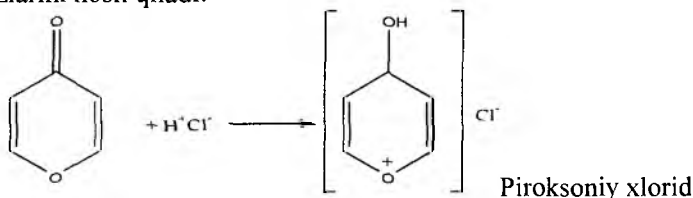


γ -pironni 2,6-piron dikarbon kislotasini dekarboksillab olish mumkin:

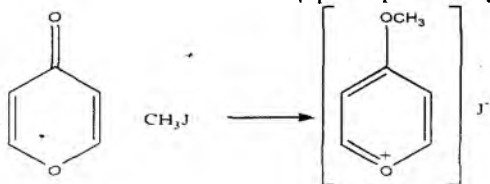


γ -piron o'ziga xos aromatik xossa namoyon qiladi. Uni 3- va 5-holat vodorod atomlari bromga almashinishi mumkin. γ -piron ishqorlar ta'siriga chidamsiz, ishqor ta'sirida γ -piron halqasi kislorod bog'idan uziladi.

γ -piron va uning gomologlari asos xossa namoyon qiladi. Ular kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib oksoniy tuzlari tipidagi piroksoniy tuzlarini hosil qiladi:



Metiliodidi ta'sirida ham γ -piron piroksoniy tuzlarini hosil qiladi:

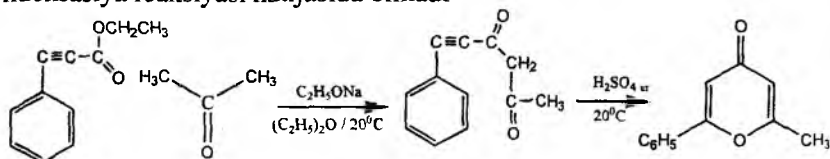


4-metoksi piroksoniy yodid

Piroksoniy tuzlarida kislorod atomi uglerod atomlari bilan uchta kovalent bog' orqali bog'langan musbat zaryadli piroksoniy ioni bilan galogen ionlari orasidagi bog' esa ionli bog'dir.

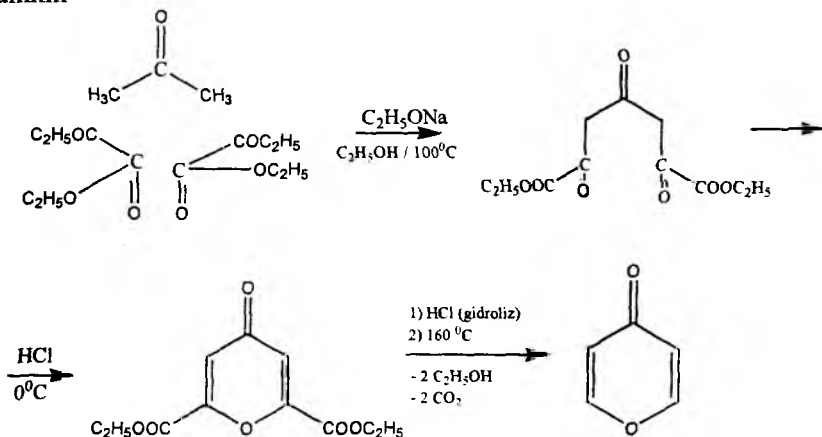
Piroksoniy tuzlari hosil bo'lishida kislotalar hamda galloid alkillar ta'sirida γ -pironidagi efir kislorodining erkin elektron juftlaridan bittasi aromatik sekstetga tortiladi. Natijada oksoniyli halqa aromatik bo'lib qoladi. Oksoniy kislorodi asos xossa vazifasini o'taydi.

γ -piron hosilalari fenilpropion kislota efirlari atseton bilan Klyazen kondensatsiya reaksiyasi natijasida olinadi

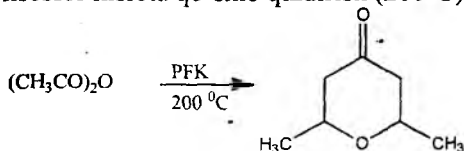


2-metil-6-fenil- γ -piron

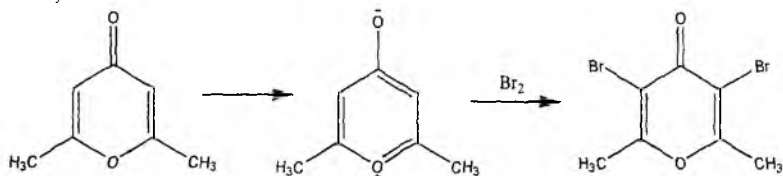
Oksalat kislotasi va atsetondan alkogolyatlar ta'sir etib ham olish mumkin



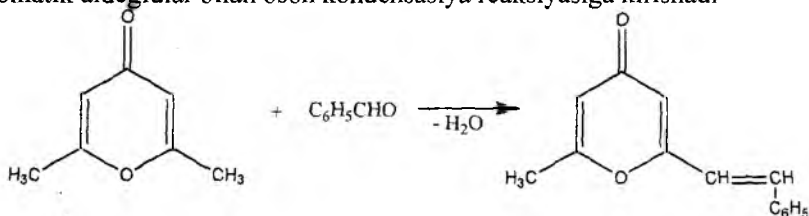
γ -piron hosilalarini olinishning eng soda usuli sirka angidridiga polifosfor kislota qo'shib qizdirish (200°C) usulidir.



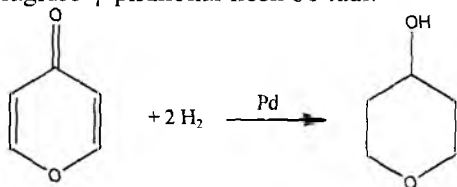
γ -pironlarning aromatik xossalari qator reaksiyalarda namoyon bo'ladi. Masalan, 2,6-dimetil-4-piron FeCl_3 ishtirokida yoki yod ishtirokida bromlanganda elektrofil almashinish reaksiyasi natijasida asosan 3,5-dibromli va oz miqdorda mono, bromli γ -pironlar hosil bo'ladi;



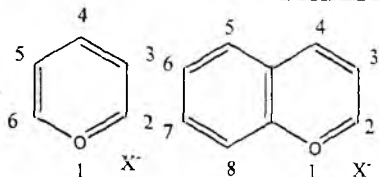
2,6-dimetilpironning metil guruhidagi vodorodlar harakatchan bo'lib aromatik aldegidlar bilan oson kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi



γ -piron Pd katalizatorlari ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda tetragidro- γ -pironlar hosil bo'ladi:

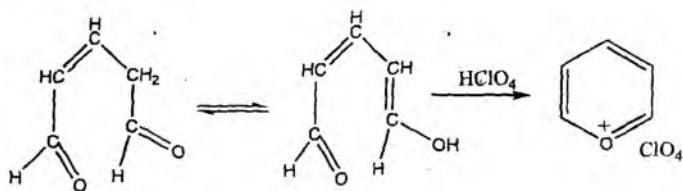


PIRILIY TUZLARI



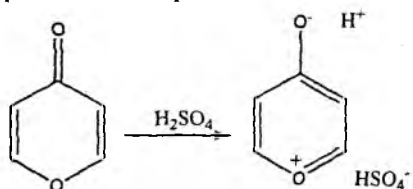
Piriliy tuzlari Benzo[b]piriliy tuzlari

Piriliy halqasini to'yinmagan 5-dikarbonil birikmalardan hosil qilinishi mumkin:

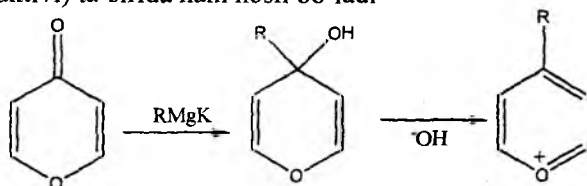


Odatda piriliy tuzlari α,β -to'yinmagan karbonil birikmalardan va metilketonlardan sirka angidridi va kuchli kislota ishtirokida olinadi.

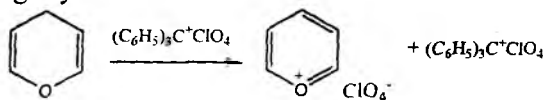
Piriliy tuzlari γ -pironga mineral yoki organik kislotalar qo'shish orqali ham hosil qolish mumkin



Piriliy tuzlari yana γ -pironga nukleofil reagentlar (masalan Grinyar reaktivi) ta'sirida ham hosil bo'ladi

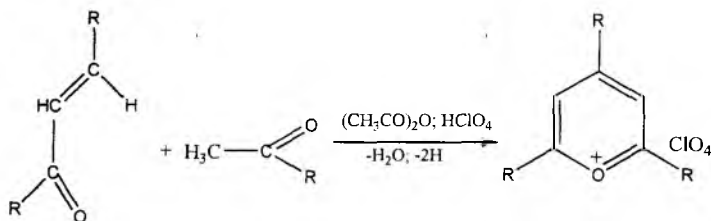


γ -piran ham trifenilmetilperxlorat ta'sirida, gidrid ion ajralib piriliy tuziga aylanadi



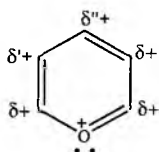
Reaksiyada dastlab ketonni α,β -to'yinmagan karbonil birikma bilan alkilinishi sodir bo'ladi, natijada 5-dikarbonil birikma hosil bo'ladi. Keyin halqa hosil bo'ladi va degidridlanish kuzatiladi. To'yinmagan karbonil birikma vodored atomining akseptori hisoblanadi.

Fenollar va α,β -to'yinmagan karbonil birikmalardan benzopiriliy tuzlari olinadi



Oddiy piriliy tuzlari rangsiz kristall moddalardir. Elektronodonor aril guruhlari tutuvchi hosilalari rangga ega.

Piriliy kationining tuzilishi piridiniy kationining tuzilishiga o'xshaydi



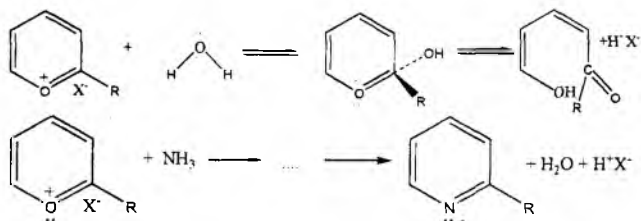
Piriliy kationi

Elektronomanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod atomi ta'sirida bog'lar kuchli qutblanadi. Buning natijasida piriliy kationlari nukleofil reagentlarga nisbatan yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib qoladi.

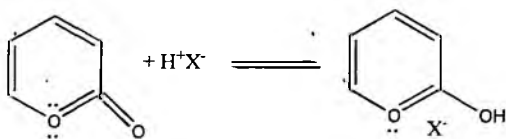
Piriliy tuzlari juda kuchli elektronoakseptorlar hisoblanadi, elektronodonor birikmalar bilan rangli komplekslar hosil qiladi.

Piriliy tuzlariga nukleofil reagentlar reaksiyalari xarakterlidir. Nukleofil odatda 2-uglerod atomiga hujum qiladi. Shuningdek, 4-holat bo'yicha ta'sir etishi ham mumkin. Kuchsiz qaytaruvchilar va gidrid-ion donorlari ta'sirida piriliy tuzlari piranlarga aylanadi.

Nukleofil reagentlar 2-holatdagi uglerod atomiga birikadi. Piriliy halqasining ochilish va yangi siklik sistema hosil bo'lishi ham mumkin.



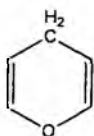
α -pironlar 3-gidroksipiriliy tuzlarining bog'langan asoslari hisoblanadi.



α -pironlar reaksiya qobiliyatiga ega birikmalar bo'lib, bir vaqtning o'zida ham 5-lakton va bog'langan diyen hisoblanadi. Ularning diyen sintezi, polimerlanish va gidrolitik parchalanish reaksiyalari ma'lum.

γ -pironlar 4-gidroksipiriliy tuzlarining bog'langan asoslari hisoblanadi.

γ -piranning tetragidrohosi 1,5-pentadioldir. 1,5-pentadiol 60% li H_2SO_4 bilan qizdirilsa, tetragidropiran hosil bo'ladi.

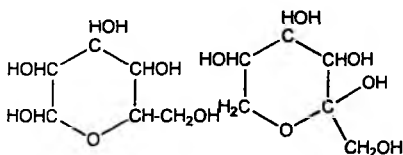


gamma-piran



tetragidropiran

Al'doza va ketozalar holidagi geksozalar, ko'pincha olti a'zoli geterohalqa "piranoza" shaklidagi halqali sistemalaridir

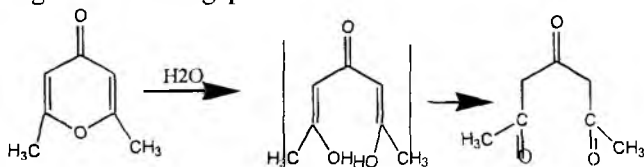


aldogeksoja

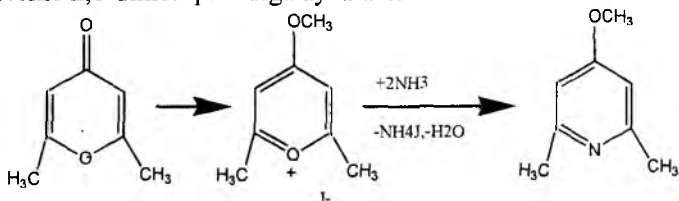
ketogeksoja

γ -piron suvda yaxshi eriydi, uning eritmasi neytral rekziya ko'rsatadi. γ -piron va uning hosilalarining o'ziga xos xususiyatlari bor. Masalan, undagi karbonil guruhni odatdagi reaktivlar gidroksilamin va fenilgidrazin yordamida aniqlab bo'lmaydi. Juda qiyinlik bilan qaytariladi. γ -piron palladiy ishtirokida vodorod bilan gidrogenlasa, tetragidropiron hosil bo'ladi. γ -piron qisman aromatik xususiyatga ega: unga $FeCl_3$ ishtirikida brom ta'sir ettirilsa, avval birikish mahsuloti-perbromid hosil bo'ladi, uni suv bug'i bilan haydalsa 3-brompiron va 3,5-dibrompirona aylanadi.

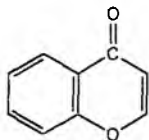
γ -piron halqasiga ishqorlar tez ta'sir etadi, bunda, halqa osonlik bilan kislorod bog'idan uziladi. Masalan, 2,6-dimetilpirona ishqor ta'sir ettirilganda triketon-geptatrion hosil bo'ladi



Reaksiyani xuddi shu yo'l bilan borishini piron va uning hosilalariga alkil yodidlarning birikishi tasdiqlaydi. Masalan, 2,6-dimetilpirona metil yodid ta'sir ettirilsa, 4-metoksi-2,6-dimetilpiron soniy yodid hosil bo'ladi. Bu modda ammiak ta'sirida 4-metoksi-2,6-dimetilpiridinga aylanadi.

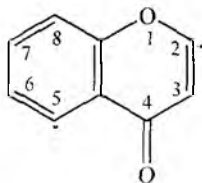
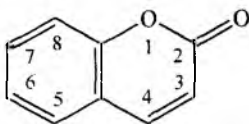


Xromon. Ko'pgina tabiiy pigmentlar-benzopiron, ya'ni xromonning hosilari ma'lum



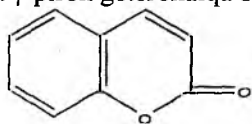
xromon

Xromon 59°C suyuqlanadigan qattiq kristall modda bo'lib xossalari γ -pirona o'xshash. Xromon yadrosi vitamin E (tasofen) da bo'ladi. O'simliklarning gullarida va boshqa organlarida uchraydigan tabiiy pigmentlar tarkibida bo'ladi.



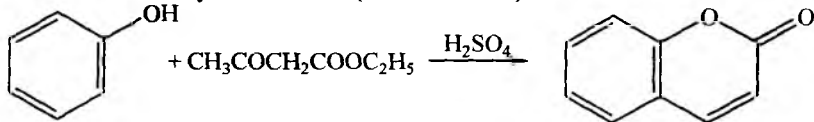
KUMARIN XROMON

Kumarin va uning hosilalari, shuningdek xromon hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Ko'p o'simliklarda uchraydigan kumarin α - pironning hosilasidir. Kumarin 67°C suyuqlanadigan xushbo'y hidli qattiq modda. Unda γ -piron geterohalqa benzol yadrosi bilan kondensirlangan

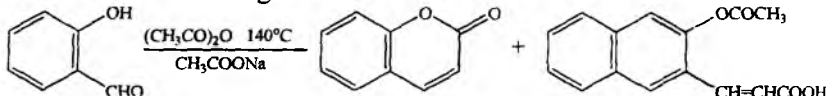


Kumarin (benzol- α -piron)

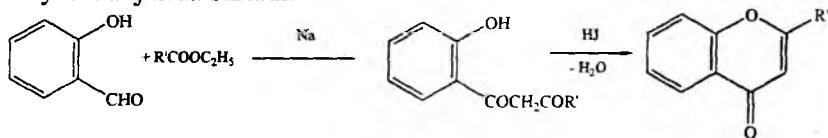
Kumarin fenol va asetosirka efiridan konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida kondensasiyalab olinadi (Pekman usuli):



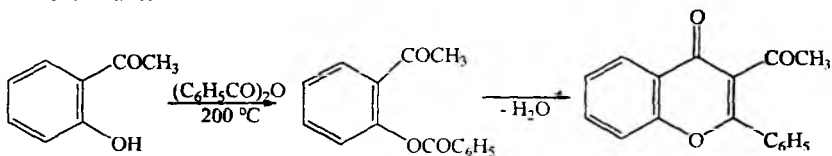
Kumarinni salisil aldegididan Perkin usuli bilan ham olish mumkin:



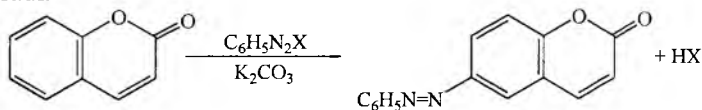
Xromonlar o-oksifenilalkil ketonlarini Klyazen kondensasiyasi tipidagi reaksiya va hosil bo'lgan mahsulotni keyin halqalanish reaksiyasi natijasida olinadi:



Xromon (flavon) lar Kastenetskiy Robinson usuli bilan oksifenilalkil ketonlarni aromatik kislotalarning angidridlari va tuzlari bilan 200°C qizdirib olinadi:



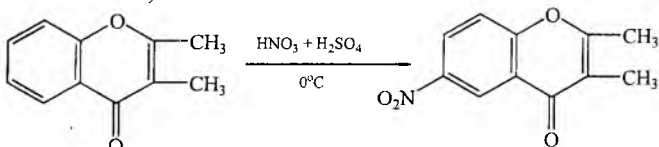
Kumarin hosilalari lakton struktura, α -pironning qo'shbog'i va aromatik halqa hisobiga reaksiyaga kirishadi. Ular elektrofil almashinish reaksiyalariga ham kirishadi. Masalan nitrolash, sulfolash, azobirikish reaksiyalari, oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Elektrofil reaksiyalar benzol halqasida boradi. Kumarin nitrolanganda 6-nitrokumarin hosil bo'ladi. Diazoniy tuzlarini ham kumarin bilan reaksiyasi 6-holatda boradi.



Xromonlarda benzol halqa reaksiya qobiliyati elektrofil reaksiyalarda kumarinlardagi kabi benzolni o'ziga taqqoslaganda ancha pasaygan.

Piron halqada S_E reaksiya bormaydi.

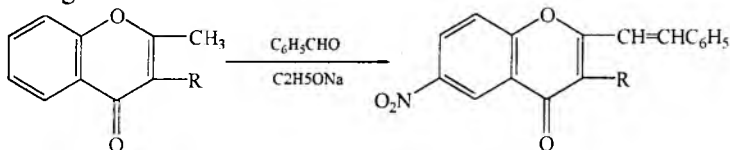
2,3-dimetilxromon nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan nitrolanadi va 2,3-dimetil-6-nitroxromon hosil bo'ladi.



Aromatik halqada OH guruhi bor xromonlar fenollar kabi reaksiyalar kirishadi. Xromonlar α,β -to'yinmagan ketonlar kabi reaksiyalarga ham kirishadi.

Piron xalqsadagi qo'sh bog' platina, palladiy va mis xromati ishtirokida oson gidrogenlanadi.

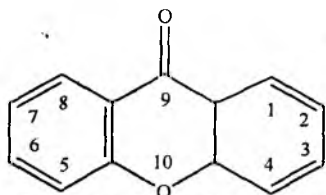
Xromondagi metil guruh vodorodi karbonil guruhi ta'sirida faollashgan.



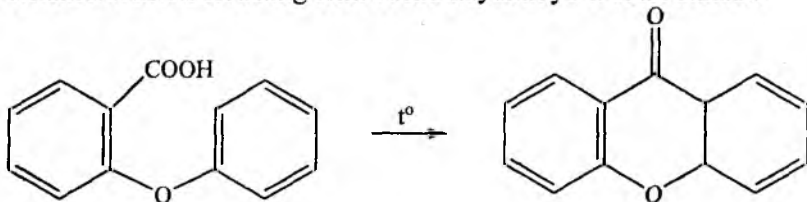
Xromonlarda ham kumarinlar singari piron halqa ishqor ta'sirida ochiladi.

Ko'pchilik o'simliklarning po'stlog'i, yog'och va gullaridan olinadigan sariq va jigarrang bo'yoq moddalar 2-fenilxromon, ya'ni flavonning oksid hosilalaridir.

γ -pironning halqasi ikkita benzol halqa bilan kondensirlangan hosilasi ksanton deb ataladi

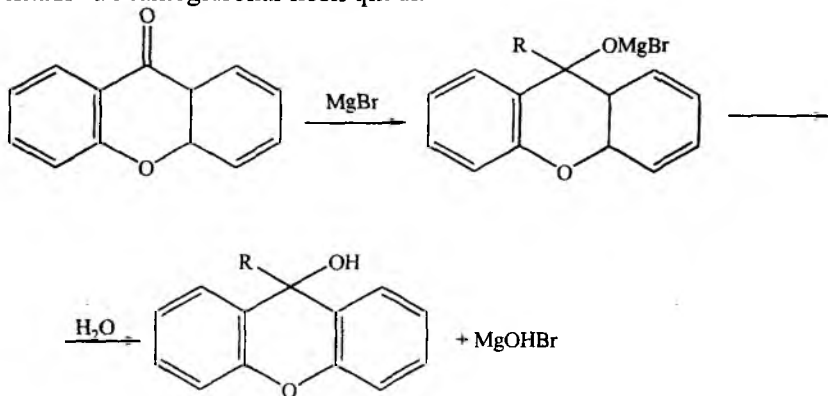


Ksanton salisil kislotaning fenil efirini haydash yo'li bilan olinadi:



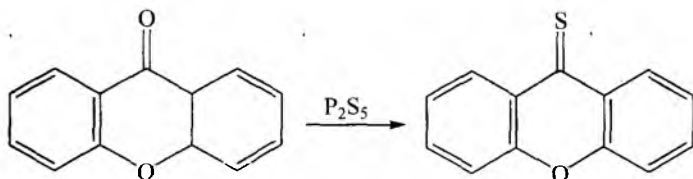
Ksanton reaksiyalari ko'p jihatdan xromonlar reaksiyalarini eslatadi. Ksanton elektrofil almashinish reaksiyalari (nitrolash, galogenlash) ga kirishadi. Shuningdek 2-holatga aminlash reaksiyalari ham boradi.

Ksanton magniyorganik birikmalar bilan birikish reaksiyalarga ham kirishadi va ksantogidrollar hosil qiladi.

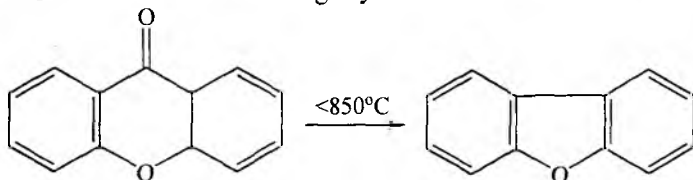


Ketonlar uchun xarakterli bo'lgan ksanton gidrosilamin, fenilgidrazin va semikarbazin bilan reaksiyaga kirishmaydi. Ammo gidrazin bilan oddiy ketonlar kabi reaksiyaga kirishadi.

P_2S_5 ta'sirida ksanton karbonil kislorodi oltingugurtga almashinadi.

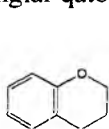


Ksanton qizdirishga ancha chidamli faqat 850°C yuqori haroratda dekarboksillanib dibenzofuranga aylanadi.

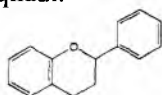


FLAVANOIDLAR

Flavonoidlarni benzo-(γ -piron (xromon) hosilasi asosida C6-C3-C6 uglerod atomlaridan tashkil topgan fenilpropan skeleti bo'lgan tabiiy birikmalarning katta guruhi deb qarash mumkin. Flavonoidlar fenol birikmalari qatoriga kirib ularning nomi lotincha «flavum»-sariq degan ma'noga ega. Bunga sabab o'simlikdan olingan birinchi flavonoid sariq rangda bo'lgan va ko'pchilik flavonoidlar ham, har xil tovlanadigan sariq ranglar qatorini hosil qiladi.

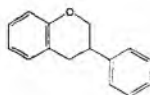


xromon



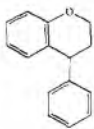
(1.2)

2 fenilxromon
(flavan)



(1.3)

3 fenil xromon
(izoflavan)



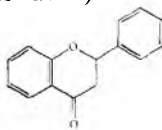
(1.4)

4 fenil xromon
(neoflavan)



(1.5)

xromon

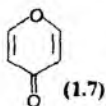


(1.6)

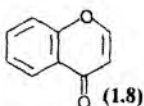
2 fenil xromon
(flavanon)

1.1-rasm. Flavonoidlarni benzo-(γ -piron (xromon) hosilasi asosida flavonoidlarni tuzilish formulalariga ko'ra klassifikatsiyalanish.

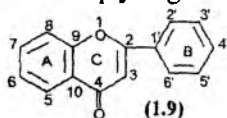
Flavonoidlar (γ -piron, benzo-(γ -piron (xromon) va C6-C3-C6 uglerod atomlaridan tashkil topgan skelet flavon misolida quyidagi ifodaga



γ -пирон



бенз- γ -пирон (хромон)



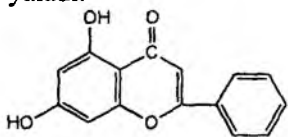
2-фенилхромон (флаван)

1.2-rasm. Flavonoidlar (γ -piron, benzo-(γ -piron (xromon) va C6-C3-C6 uglerod atomlaridan tashkil topgan.

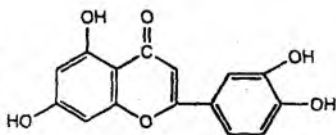
Flavon 99-100°C suyuqlanadigan kristall modda. Suvda deyarli erimaydi. Ko'p o'simliklarning guli, po'stlog'I va yog'ochi tarkibida uchraydigan sariq va jigarrang bo'yoq moddalar flavonning oksi hosilalari hisoblanadi.

Izoflavonning hosilalari ham ba'zi bir o'simliklarning gul va mevalari tarkibida sariq bo'yoq shaklida uchraydi.

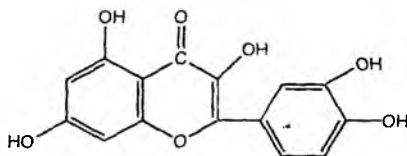
Ko'pchilik o'simliklarning po'stlogi, yog'och va gullaridan olinadigan sariq va jigarrang bo'yoq moddalar 2-fenilxromon, ya'ni flavonning oksi hosilalaridir. Flavon ba'zi gul va barglarning ustini qoplab turuvchi chang tarkibida bo'ladi. Xrizin (dioksiflavon) sariq bo'lib, terakning kurtagidan olingan. Kverzetin (pentaoksiflavon) Amerikada o'sadigan va buyoq olinadigan emanning (Quercus tinctoria) pigmentidir. Bu emanning po'stlog'I bilan ipak va junni bo'yaladi.



xrisin



lyutofin



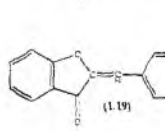
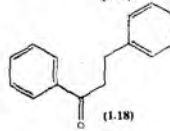
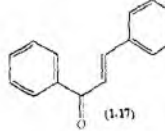
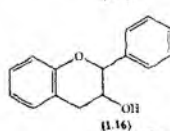
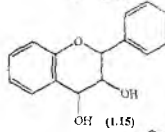
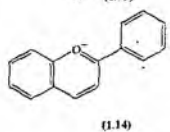
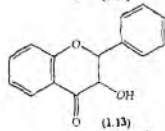
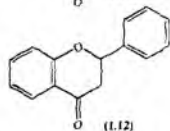
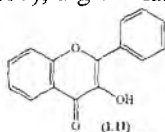
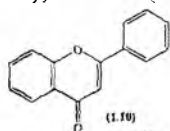
kverzetin

§1.2.1. Flavonoidlarning klassifikatsiyalanishi

Flavonoidlarning strukturasi benzo-(γ -piron halqasidagi benzol halqasi A, (γ -piron halqasi C va 2-fenil halqasi B xarflari bilan belgilanadi.

Flavonoidlar C halqaning oksidlanish darajasiga ko'ra quyidagi guruhlarga bo'linadi:

Flavonlar (1.10); flavonol (1.11); flavanon (1.12); flavanonol (digidroflavonol) (1.13); antotsianidinlar (1.14); leykoantotsianidin (1.15); kateksin (1.16); xalkon (1.17); digidroxalkon (1.18); auron (1.19)



1.3-rasm. Flavonoidlar C halqaning oksidlanish darajasiga ko'ra gurhlarga bo'linishi.

1. Flavonlar (1.10)-Flavonoidlarning eng ko'p tarqalgan birikmasi bo'lib, C-halqadagi (3-uglerod fragmentidagi) 2-va 3-uglerod atomlari orasida qo'sh bog' bo'lishi bilan xarakterlanadi. Ular eng ko'p tarqalgan birikmalar bo'lib molekulasining strukturasi 1 dan 7 tagacha o'rinbosarlarga almashingan bo'ladi. O'rinbosarlar to'g'ridan-to'g'ri halqa bilan bog'langan yoki kislorod orqali bog'langan bo'ladi. Flavonlar qatoriga apigenin, lyuteolin, norvogonin, skutellarein, tritsin,

baykalein va ko'plab shu qator flavonoidlarini kiritish mumkin (1.1-jadval)

2. Flavanollar (1.11)-3-gidroksiflavon hosilalaridir. O'simliklarda tarqalgan flavanollarni 50% dan ortig'i kempferol va kvertsetin aglikonlari bo'ladi. Ulardagi o'rinbosarlar har xil mono-dan oktametoksillangan, C-alkil-(C1-C5), mono-va dimetilendioksi-hamda atsillangan hosilalari bo'ladi. Flavanollar qatoriga kempferol, kvertsetin, miritsetin, galangin, izoramnetin, rutin va shu qator flavonoidlar kiradi (1.1-jadval)

3. Flavanonlar (1.12)-flavanon hosilalari bo'lib, C-halqadagi 2-va 3-uglerod atomlari orasida qo'sh bog' bo'lmagan holat bilan ifodalanadi. Ularni digidroflavonlar ham deyish mumkin. hozirga qadar 50dan ortiq aglikon va glikozidlar ajratilgan. Flavanonlar strukturasi asosida barqoror bo'lmagan digidro-gamma piron halqasi yotadi. Flavanonlarning 2-uglerod atomi optik faol bo'lib, ularning optik faol izomerlari bo'ladi. Flavononlar qatoriga naringenin, pinotsebirin, 7,4 (-dioksiflavanon (likviritigenin), gesperetin, naringin va shu kabi flavonoidlar kiradi (1.1-jadval).

4. Flavanonollar (1.13)-3-gidroksiflavanon hosilalari bo'lib ular molekulasida flavanon molekulasining 3-uglerod atomida-OH (gidroksil) guruh bo'ladi. Ularning molekulasida C2 va C3 atomlar optik faol, ularning hisobiga optik 4 izomer va 2 ta ratsematlar bo'lib, o'simliklarda o'nga buruvchi izomerlar ko'p tarqalgan. Bular jumlasiga taksifolin, digidromorin, digidrokempferol flavonoidlarni kiritish mumkin (1.1-jadval).

5. Antotsianidinlar (1.14) va ularning glikozidlari antotsianlar (5)-flavil kationining hosilalari. Antotsian molekullari musbat zaryadga ega bo'lib, kislotali sharoitda suvda eruvchanligini oshiradi. Bundan tashqari o'simlik to'qimalarida glikozid shakllarda bo'ladi. Shuning uchun suvdagi eruvchanligi yuqoridir. Ular o'simliklar tarkibida bo'yoqli moddalar hisoblanadi. Dj.Xarborn ma'lumotiga ko'ra bog'lanish o'rniga va uglevod fragmentiga asosan guruhchaga bo'linadi. Ulardan 3-mono-, bi-va triozidlar, 3,5-va 3,7-diglikozidlar har xil o'simliklarda keng tarqalganlar jumlasiga sianidin, pelargonidin, delfinidin, robinetinidin. aurantinidin siandiol va shu kabi flavonoidlarni kiritish mumkin (1.1-jadval). Leykoantotsianidinlar (1.15)-bu qator flavonoidlar katexinlarga yaqin bo'lib, ularni 3,4-flavandiollar deyish mumkin. Ular antatsianidinlarning qaytarilgan shakli hisoblanadi, kislotalar bilan qizdirilganda ranglilarga aylanadi. Bu flavonoidlar tarkibida C2,C3,C4

optik faol bo'lib, har bir melekulaga 8ta izomer va 4 ta ratsemta to'g'ri kelib, o'simliklarda sof holda uchraydi. Ular qatoriga leykotsianidin, leykodelfmidin, leykofizotenidin, terakatsidin, leykopelargonidinlarni kiritish mumkin (1.1-jadval).

7. Katexinlar (1.16)-bular qaytarilgan benzo-(γ -piron-flavanning hosilalari bo'lib, C halqada doimo gidroksil-OH guruhi saqlanadi. Katexinlar molekulasida C2 va C3 atomlari optik faol bo'lib, har bir melekulaga 4 ta izomer va 2ta ratsemta to'g'ri keladi va o'simliklarda (+)-katexinlar, (-)-epikatexinlar ko'p tarqalgan. Katexinlar jumlasiga katexin, galokatexin, fizetinidol, robinetinidol va shu qator flavonoidlarni kiritish mumkin (1.1-jadval).

8. Xalkonlar (1.17)-xalkon hosilalari. Xalkon piron halqasi bo'lmasdan, ularni flavanollar izomeri deb qarash mumkin. A halqada asosan 5,7-dioksialmashingan, kam hollarda 5,6,7-va 5,7,8-oksi yoki metoksi-hosilalari bo'ladi. Xalkonlarga butein, 2-gidroksixalkon, 3,4-digidroksixalkon, 2,3,(4)-(trigidroksixalkon, okanin, stilloksidin va shular qatori flavonoidlar kiradi (1.1-jadval).

9. Digidroxalkon (1.18)-digidraxalkon hosilalari bo'lib, C halqa ochiq atsiklik holati va 1-hamda 2-uglerod atomlari o'rtasida qo'shbo'g' bo'lmasligi bilan xarakterlanadi. Ular xalkonlarni digidrogenlangan holati deb qarash mumkin. Bular qatoriga floretin, gidroksifloretin va shu kabi flavonoidlarni kiritish mumkin (1.1-jadval).

10. Auronlar (1.19)-auron hosilalari, bular C halqasi 5 a'zoli bo'lishi bilan xarakterlanadi. Auronlar ba'zan o'simliklarning gullarida, kam hollarda ildizida, barglarida uchraydi, ular tiniq-sariq moddalar, 6,3',4'-trioksi-, 4,6,3',4'-, va 6,7,3',4'-tetraoksihosilalari bo'ladi. Auronlarga sulfuretin, aureuzidin, gispidol, maritemitin kabilar kiradi (1.1-jadval).

Barcha flavonoidlar molekulasida bir nechta gidroksil bo'lib, ular ko'pincha A halqasining 5-va 7-hamda B halqasining 3'-va 4'-uglerod atomlariga joylashadi (1.1-jadval). A-halqaning 6-va 8-hamda B halqaning 2'-va 5'-uglerod atomlarida ham gidroksil guruhlari bo'lishi mumkin bo'lib, bunday hosilalar tabiatda kam uchraydi. Ba'zan flavonoidlarning gidroksil guruhlari metil efir holida bo'ladi (1.1-jadval).

O'simlik tarkibidagi flavonoidlar sof aglikon va birlashgan glikozid holida uchraydi. Faqat antotsianidlar o'simliklar tarkibida doimo glikozidlar holida bo'ladi.

Glikozidlarni hosil qilishda ko'pincha flavonoidlar C halqasidagi 3-uglerod atomiga hamda A halqadagi 5-va 7-uglerod atomlariga birikkan

gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Odatda qand molekulası glikozid hosil qilishda bitta (monoglikozid) yoki bir vaqtning o'zida ikkita (diglikozid) gidroksil guruh bilan birlashishi mumkin. Diglikozidlar tarkibida birlashgan qandlar bir xil qandning ikki molekulası yoki ikki xil qandning bitta molekulasidan tashkil topgan bo'lishi mumkin. Glikozidlar hosil qilishda D-glyukoza, L-ramnoza, L-arabinoza, D-galaktoza, D-ksiloza va boshqa qandlar hamda D-glyukuron kislota, bazan rutinoza va soforoza kabi spetsifik disaxaridlar, bazan trisaxaridlar ishtirok etadi. Glikozid tarkibida aytib o'tilgan qandlar (faqat L-arabinoza-furanoza) shaklida uchrab, flavonoid molekulasidagi fenol gidroksiliga (-bog'lanish orqali birikadi).

O'simlik tarkibida aksariyat flavonoidlarning O-glikozidlari (qand molekulası aglikon bilan gidroksil guruhning kislorodi orqali, efir tipida birikadi) va qisman C-glikozidlari (qand molekulası aglikon bilan to'g'ridan-to'g'ri flavon malekulasidagi uglerod atomiga birlashadi) holida bo'ladi

Gullar, barglar va mevalar tarkibida flavonoidlar ko'pincha glikozid holida, po'stloq hamda ildizlarning to'qimalari tarkibida sof aglikon holida uchraydi.

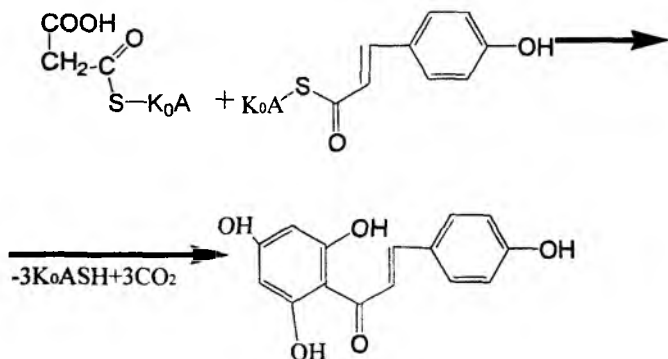
Flavonoidlarning klassifikatsiyalanishi 1.1.-jadval

Flavonoid lar	Flavanoid birikmalari	Funksional guruhlari tutgan uglerod atomi raqami		Qand moddasi holati va turi
		OH	OCH ₃	
1	2	3	4	5
Flavon	Apigenin	5,7,4'		
	Lyuteolin	5,7,3',4'		
	Norvagonin	5,7,8		
	Skutellarein	5,6,7,4'		
	Trisin	5,7,4'	3',5'	
	Baykalein va boshqalar	5,6,7		7-O-glyukuronid
Flavonol	Kemferol	5,7,4'		
	Kversetin	5,7,3',4'		
	Mirisetin	5,7,3',4',5		

	Galangin	5,7		
	Izoramnetin	5,7,4'	3'	
	Rutin va boshqalar	5,7,3',4'		3-O-rutinozid
Flavanon	Naringenin	5,7,4'		
	Pinosembrin	5,7		
	Likviritigenin	7,4'		
	Gesperetin	5,7,4'	3	
	Naringin va boshqalar	5,7,4'		7-O-neogesperidozid
Flavanonol	Taksofolin	5,7,3',4'		
	Digidrokemferol	5,7,4'		
	Fussin	5,3',4'		
	Garbanzol	7,4'		
	Pinobaksin va boshqalar	5,7'		
Antosianidinlar	Pelargonidin	5,7,4'		
	Sianidin	5,7,3',4',5'		
	Delfinidin	5,7,3'		
	Robinetinidin	3,7,3',4',5'		
	Aurantininidin	3,5,6,7,4'		
	Tsiandiol va boshqalar	3,4,5,7,3',4'		
Leykotsianidin	Leykotsianidin	5,7,3',4'		
	Leykodelfinidin	5,7,3',4'		
	Leykofizetnidin	7,3',4'		
	Gviboo'rtatsidin va boshqalar	7,4'		
Katexin	Katexin	5,7,3',4'		
	Gallokatexin	5,7,3',4',5'		
	Fizetinidol	3,7,3',4'		
	Robinetinidol	3,7,3',4',5'		
Xalkon	Butein	2',4',3,4		
	2-Gidroksixalkon	2		

	Neoizolikviritin	4,2, 4'		4-O-glyukozid
	Sulferetin	6,3',4'		
	Aureuzidin	4,6,3',4'		
	Gispidol	6,4'		
	Maritemitin	6,7,3',4'		
	Brakteatin va boshqalar	4,6,3',4',5		
Digidroxalxon	Floretin	4, 2',4',6'		
	Gidroksifloretin va boshqalar	3,4, 2',4',6'		

O'simliklarda flavonoidlarning ikkita aromatik xalqasi turli yo'llar bilan hosil bo'ladi. Fenilpropan qoldiq (B xalqa va C-2, C-3, C-4 atomlar) p-kumar kislotadan, A-xalqa esa malonil-KoAning uchta molekulasidan sintezlanadi. [2,4,5].



O'simliklarda xalkon-sintaza fermenti katalizatorligida xalkonlarning xosil bo'lishi flavonoidlar biosintezida xamma vakillar uchun birinchi va umumiy bosqich hisoblanadi. Keyinchalik hosil bo'lgan xalkon-flavanon izomeraza fermenti ta'sirida tegishli flavononga aylanadi.

Oksidlanish, kaytarilish, C xalqani ochilishi va turli qayta guruxlanishlar (in vivo) natijasida flavononlar boshqa sinf flavonoidlariga aylanadi. Fenol gidroksil guruxlarini metillanishi va glikozidlanishi reaksiyalarining biosintetik ketma-ketligining yakunida sodir bo'ladi

Flavononlar kimyoviy tuzilishiga ko'pa 2-fenilxroman-4-onning xosilalari hisoblanadi. Ularning molekulasida bitta xiral markaz bor. Ko'pchilik tabiiy flavononlar rangsiz moddalardir. Ular o'simliklarda

erkin aglikon yoki glikozidlar xolida uchraydilar. Flavononlarning geterotsiklik xalkasi beqaror bo'lib, ishqoriy sharoit ta'sirida oson ochiladi va natijada tegishli xalkonlar xosil bo'ladi. C-5 xolatida gidroksil gurux tutmagan flavononlar juda osonlik bilan xalkonlarga o'tadilar.

Flavonoidlarning ko'pchiligi o'simliklarda glikozidlar xolida uchraydi. Flavonoid glikozidlar uchta asosiy guruxga bo'linadi: O-glikozidlar, ularda uglevodlar qoldig'i flavonoid yadrosiga kislorod atomi orqali bog'lanadi; C-glikozidlar, ularda uglevod qismi aglikon bilan bevosita uglevod-uglerod bog'i orqali bog'lanadi (odatda 6 va 8 xolatlarda); atsillangan glikozidlar, ularning tarkibiga alifatik va aromatik kislotalar kiradi.

Flavonoid glikozidlar tarkibiga kiruvchi disaxaridlarning 30 ortiq turlari ma'lum. Ulardan rutinoza (6-0-a-L-ramnozil-D-glyukoza), robinobioza (6-0-a-L-ramnozil-D-galaktoza), gentibioza (6-0-v-L-glyukozil-D-glyukoza), neogesreridoza (2-0-a-L-ramnozil-D-glyukoza) keng tarqalgan.

Monosaxarid qoldiqlari orasidagi bog'lar tartibini isbotlashda flavonoid glikozidini to'la metillash usuli keng qo'llanadi. Rermitilatlar gidrolizi natijasida xosil bo'ladigan monosaxaridlarning metil efirlari YUQX va TSX usullari bilan identifikatsiyalanadi.

Flavonoidli glikozidlar tuzilishiga oid ko'p muammolarni YAMR13S-srektroskoriya yordamida echish mumkin.

Flavonoidlar strukturasining kimyoviy tahlili

Flavonoid brikmalarni kristalli xolatda yakka toza holda olingach, qaysi modda ekanligini aniqlash uchun sifat reaksiyalari, fizik xossalari hamda atsetat metil efirli xosilalarini tahlil qiladilar. Eng ahamiyatli uslublar bu qog'oz xromotografiyasi hamda ul'trabinafsha, infraqizil nurlarda aniqlashdir. Boshqa tomondan, flavonoidli birikmalarni ishqorli destruktisyalanadilar va hosil bo'lgan moddalar klassik uslublarda, hamda qog'oz xromotografiyasida mikrometod orqali aniqlanadilar.

O'simliklardan ajratib olingan sof holdagi flavonoidlar (glikozidlar va aglikonlar) rangsiz yoki zarg'aldoq va sariq rangli kristall moddadir. Flavonoidlarning glikozidlari spirtida yaxshi, sovuq suvda yomon eriydi, efir, xloroform va boshqa organik erituvchilarda erimaydi, aglikonlari esa spirt, efir va atsetonda yaxshi eriydi. Flavonoidlar qaynoq suvda yaxshi erib, suv sovigandan so'ng qaytadan cho'kadi.

Antotsianlar va ularning aglikonlari – antotsianidinlar rangli eritma (yoki xujayra shirasining) pH sharoitiga bog'liq. Odatda bu guruh birikmalari kislotali sharoitda qizil, pushti zarg'aldoq, ishqoriy sharoitda esa binafsha, ko'k va zangori rangda bo'ladi.

Ko'pchilik flavonoidlar optik faol bo'lib, qutblangan nur tekisligining o'ngga yoki chapga og'iradi.

Flavonoidlarning glikozidlari suyultirilgan kislotalar ta'sirida gidrolizlanadi. O-glikozidlari C-glikozidlarga qaraganda ancha oson gidrolizlanadi.

Flavonoidlar va ularning glikozidlari tarkibidagi fenol va spirt gidroksil guruhlari atsilash orqali aniqlash mumkin. Buning uchun flavanoid kam miqdordagi piridinda eritiladi va atsilanadi. Ajralib chiqqan peratsetat fil'trlab olinadi so'ngra suv bilan yuviladi va qayta kristallanib tozalanadi.

Flavanoid-O-glikozid molekulasida uglevod qoldig'i birikkan joyni aniqlash, turli flavanoidlardan bir hil O-metilxosilalar olish orqali ularning kimyoviy tuzilishini belgilash hamda ayrim reaksiyalarni amalga oshirishdan avval fenol gidroksil guruhlari himoyalash uchun permetillash reaksiyasi o'tkaziladi. Bunda barcha fenol va spirt gidroksil guruhlari to'la metillanadi. Flavanoidlarning permetillatlari ularning mass-spektrlarini o'rganish uchun qulay bo'lgan moddalardir. Flavanoidlar va ularning glikozidlarini to'la metillash metil yodid va natriy gidrid ishtirokida amalga oshiriladi. Reaksiya azot atmosferasida olib boriladi, erituvchi sifatida esa dimetilformamiddan foydalaniladi. Hosil bo'lgan permetilat xloroformda yaxshi eriydi.

Flavanoid yadrosidagi fenol gidroksil guruxlarini metillash uchun diazometan ishlatiladi. Bu usul bilan metillanganda kislotali xususiyati kuchliroq bo'lgan fenol gidroksil guruxlar (7-OH) eng oson metillanadi. Qayta-qayta metillash orqali 3- va 4- xolatlardagi gidroksil guruxlarni xam metillash mumkin. Flavanoid yadrosining 5- xolatidagi xelat gidroksil gurux karbonil gurux bilan kuchli vodorod bog'i xosil qilganligi tufayli diazometan ta'sirida metil efir xosil qilmaydi. Ushbu usulda metillash uchun flavanoidning suvsiz metanol yoki xloroformdagi eritmasi diazometanning efirli eritmasi bilan aralashtiriladi.

Flavanoid yadrosidagi gidroksil guruxlarni dimetilsul'fat bilan NaHCO_3 ishtirokida xam metillash mumkin. Gidroksil guruxlarning metillanishi tezligi, quyidagi tartibda kamayib boradi: $7\text{-OH} > 4\text{-OH} > 3\text{-}$

$\text{OH} > 3\text{-OH}$. Flavanoidning 5-OH guruxini bu usulda metillash ancha qiyin.

Erkin xoldagi flavanoidlar va aglikonlarning kimyoviy tuzilishini aniqlashda ishqor ta'sirida parchalash natijasida xosil bo'lgan maxsulotlarni o'rganish katta ahamiyatga ega.

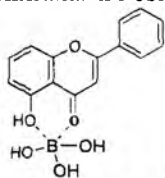
Bu usul bilan flavanoidning A va B xalqasidagi o'rinbosarlar (funktional guruhlar) haqida aniq ma'lumot olish mumkin. Reaksiya azot atmosferasida olib boriladi.

Qog'oz va yupqa qatlam xromatogrammalarida flavonoid moddalarining struktura tuzilishidagi gidroksil guruhlarini holatini aniqlash uchun har xil rangli reaksiyalardan foydalaniladi.

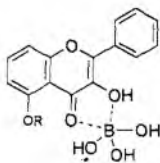
Flavanoidlarni tahlil qilish reaksiyalari.

1. Ammiak va ishqor eritmaları bilan o'zaro ta'sirlashganda flavonlar, flavanonlar, flavonollar, flavanonollar sariq rang hosil qiladi. Qizdirilganda bu rang apelsin yoki qizil rangga o'tadi. Xalkonlar va auronlar ayni daqiqada qizil yoki purpur rangga bo'yaladi. Toza katexinlar rang bermaydi, lekin tarkibida aralashma (oksidlanish mahsulotlari) bo'lsa sariq rangga bo'yalib ketadi. Bu reaksiya bilan flavanon va xalkonlar tahlil qilinadi, chunki ishqorlar flavanonlarni xalkonlarga izomerlantiradi.

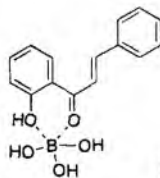
2. Dimrot reaktivi (bor kislotasini sirka angidriddagi to'yingan eritmasi) o'simlik ekstraktiga 100-110°C da ta'sir etilsa, eritmaning sariq, to'q sariq ranglarga bo'yalishi 5-oksiflavonollar va ularning metil efirlari borligini bildiradi. Bor kislotasini 3-5%li suvdagi eritmasi xona xaroratida o'simlik ekstraktiga ta'sir ettirilsa hamma flavanoidlar va dioksi guruhi bo'lgan boshqa polifenollar oqish yoki sarg'ish cho'kma hosil qiladi. Bor kislotasini atsetondagi eritmasi xona xaroratida o'simlik ekstraktiga ta'sir ettirilsa eritmani sariq rangga bo'yalishi 5-oksiflavonlar borligini ifodalaydi. Bu vaqtda flavanoidlar bor kislotasi bilan kompleks birikmalarni hosil qiladi:



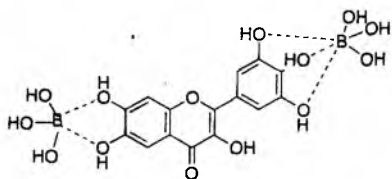
(1.23)



(1.24)



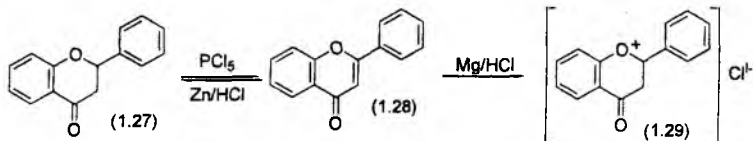
(1.25)



(1.26)

1.6-rasm.
Flavonoidlarning
bor kislotasi bilan

3. Ruxni HCl ning 18% li eritmasi o'simlik ekstraktiga ta'sir ettirilsa flavonlar, digidroflavanollar qizil, yorqin-to'q sariq rangga, flavonollar, flavanonollar, flavon 3-glikozidlar pushti rangga bo'yaladi. Magniyni kontsentirlangan HCl ("tsianidin namunasi") kislotali sharoitda o'simlik ekstraktiga ta'sir ettirilsa flavonlar, flavonollar, flavanonlar qizil, to'q sariq rangga bo'yaladi. Ikkinchi reaksiya flavanonlarni aniqlash uchun ishlatiladi. Reaksiya tenglamasi umumiy holda quyidagi ko'rinishda ifodalanadi.

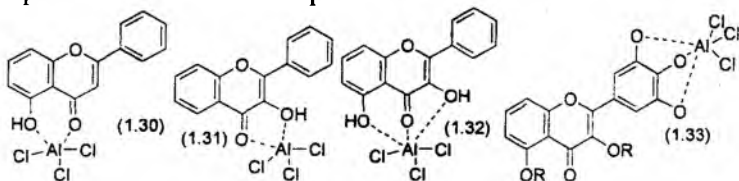


1.7-rasm. Flavonoidlarni kimyoviy o'zgarishi.

4. 1% NaBH₄ etil spirt yoki izopropil spirtni AlCl₃ ishtirokidagi reaksiya natijasida flavanon va izoflavanlar ko'rinadigan sohada qizil rang namoyon qiladi

Katexinlarga 2,4,5-trinitro fenol KOHni etanoldagi eritmasi ta'sir ettirilganda ko'rinadigan sohada qizil rang namoyon qiladi.

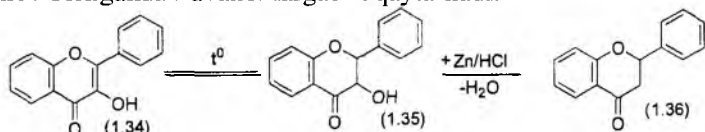
AlCl₃ ni 1-3% spirtidagi eritmasi ta'sirida ko'rinadigan sohada flavonlar yorqin-sariq, flavonollar, xalkonlar, auronlar sariq ranglarni namoyon qiladi. Bu vaqtda flavonoidlar alyuminiy xlorid bilan kompleks birikmalarni hosil qiladi:



1.8-rasm. Alyuminiy xlorid kislotasi bilan hosil qilgan komplekslari.

A, B va C halqalari gidroksillangan xarakterdagi flavonoidlarga HCl qo'shilganda har xil barqarorlikka ega bo'lgan mahsulotlar hosil bo'ladi.

5. Penaboksin (3,5,7-OH), alnustinol (3,5,7-OH-6-OCH₃), garbanzol (3,7,4'-OH) digidrokemferol (aromadendrin; 3,7,4'-OH) digidrokversetin (taksifolin; 3,5,7,3',4'-OH) 6-metildigidrokversetin (tseodorin; 3,5,7,3',4'-OH-6-OCH₃)larni suvli eritmalarida qizdirilganda oson mos flavonollarga o'zgaradi. Ular Zn-kukuni va xlorid kislota bilan ishlov berilganda flavanonlarga qaytariladi.



1.9-rasm. Flavonoidlarni Zn-kukuni va xlorid kislota ta'sirida kimyoviy o'zgarishi.

Katalitik gidrirlanish reaksiyasi flavanonlarning unumi 95%ga etadi

6. Arendiazoniy tuzlari bilan o'zaro ta'sirlashish reaksiyasi. Bu reaksiya natijasida flavonoidlarni 7-uglerod atomida erkin gidroksil bor ekanligi aniqlanadi.

Flavonoidning eruvchanligi ularning tuzilishiga bog'liqdir. Agar flavonoid tarkibi metoksillanganlik darajasi yuqori bo'lsa efirlarda, qutblilik darajasi kam bo'lgan erituvchilarda, ko'p gidroksillangan va glikozidlari spirtlarda hamda suvda yaxshi eriydi. Shuning uchun flavonoid moddalarini o'simlik xomashyosidan ekstraksiyalab olishda bir necha erituvchilar ishlatiladi: ya'ni ulevodorodlar, galogen hosilalari, spirtlar, suv va boshqalar.

Erituvchilarda olingan ekstraktlar quyidagi usullar yordamida tahlil qilinadi:

- To'yintirilgan ekstraktdan kristalga tushirish usuli;
- Qo'rg'oshin va qalay tuzlari ishtirokida cho'ktirish. Bunda olingan komplekslar vodorod sulfid yoki kislotalar bilan parchalanadi. Bu reaksiyalarda antotsianlar pikratlar holiga o'tadi;
- Bir birida aralashmaydigan erituvchilar yordamida ekstraksiyalash;
- Xromatografik usullar: preparativ, YuQX, QX, ustunli, YuSSX (yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi).

Fizik doimiylari-suyuqlanish harorati, molekulyar massasi, optik faolliklari aniqlangandan keyin molekulyar tarkibini fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlanadi.

Flavonoid aglikonlarni tuzilishini va ularni elementar tarkibi aniqlangandan so'ng gidroksil va metoksil guruhlar sonini aniqlanadi.

Ishqoriy muhitda oddiy fenol birikmalarga qancha parchalanish reaksiyalarini o'tkazib, ularni fizik va kimyoviy xossalari o'rganiladi.

Tarkibida gidroksil guruh va ular sonini alkallash, atsillash, benzoillash reaksiyalari orqali murakkab efirlar ko'rinishida aniqlanadi. Atsillash reaksiyalari bir necha usulda olib boriladi: sirka ангидридни piridin bilan aralashmasi, ba'zan suyultirilgan natriy atsetat ishtirokida; sirka ангидрид bilan katalizator sifatida magniy perxlorat yoki kontsentirlangan sulfat kislotalar aralashmasida olib boriladi. Benzoillash reaksiyasi benzoilxlorid bilan potash (kaliy karbonat) ishtirokida olib boriladi.

Flavonoid glikozidlarini tahlil qilishda aglikon qismining strukturasi aniqlanadi, unda tarkibi, holati, oksidlanganlik darajasi va qand qismining konfiguratsiyasi aniqlanadi. Ulardan tashqari biozid va trioizidlarda qand qismlar o'zaro bog'lanish tartibi ko'rsatiladi. Buning uchun molekulyar burilishining farqlanishi, fermentlar ta'sirida parchalanishi, bosqichma-bosqich gidroliz, peryodat ta'sirida oksidlanish kabi usullardan foydalanib aniqlanadi.

Metillash reaksiyalari atsetonli muhitda dimetilsulfoksid ishtirokida, metil yodid bilan Xakomori usuli bo'yicha, dimetil formamid muhitida natriy gidrid ishtirokida, dimetilsulfoksid muhitida bariy oksid va gidroksidlar ishtirokida olib boriladi. Eng qulay reagent diazometan bo'lib, uni qo'llanilganda ishqor talab etilmaydi, lekin bu usulning kamchiligi C-5 metillanmaydi.

Flavonoidlar tuzilishini fizikaviy usullardan ultrabinafsha (UF), infraqizil (IQ), yadro magnitli rezonans (YaMR) va mass-spektroskopiya usullari bilan tahlil qilinadi.

UF-spektroskopiya. Nur flavanoidlarning UF-spektrlari ikkita o'tilishi maksimumiga ega, ulardan biri 240-285 nm intervalda (polosa 11), boshqasi ---400 nm soxada (polosa 1) namoyon bo'ladi (6-jadval).

Flavonlar va flavonollar spektrlaridagi uzun to'liqni polosa tegishli ravishda 304-350 va 352-385 nm intervallarda joylashgan, bunda shu polosaning xolatiga qarab flavanoid tipini aniqlash mumkin.

Oksidlanish darajasi yuqoriroq bo'lgan flavanoidlar oksidlanish darajasi pastroq flavanoidlarga nisbatan uzunroq to'liqni soxada yutadi.

3,5,7-trioksiflavon	359 λ max , nm
3,5,7,4'-tetraoksiflavon	367 λ max , nm
3,5,7,3',4'-rentaoksiflavon	370 λ max , nm
3,5,7,3',4',5'-geksaoksiflavon	374 λ max , nm

3,4 – dioksiflavonlar spektrlarida 1 polosaning soʻxasida ikkita maksimum yoki asosiy choʻqqi va elka mavjud boʻladi, 4-oksiflavonlar spektrlarida esa faqatgina bitta maksimum boʻladi.

Polosa 1 ning asosiy maksimumining xolatiga A xalqaning oksidlanish darajasi katta taʼsir koʻrsatadi, buni quyidagilarga qarab kuzatish mumkin:

Flavon	250 λ max , nm
7-dioksiflavon	252 λ max , nm
5,7-dioksiflavon	268 λ max , nm
5,6,7-trioksiflavon	274 λ max , nm
5,7,8-trioksiflavon	281 λ max , nm

Flavon yadrosining 3, 5 va 4 xolatlarida gidroksil guruxlarni metillash va glikozillash polosalarni gipsoxromli siljishiga olib keladi. Bu siljishning kattaligi 4-OH oʻrin almashinishda 3-10 nm ni (polosa 1), 5-OH oʻrin almashinishida 5-15 nm ni (polosa 1 va 11) va 3-OH oʻrin almashinishida 12-17 nmni tashkil etadi. Boshqa xolatlardagi OH-guruxlarni oʻrin almashinishi UF- srektrga katta taʼsir qilmaydi.

6-jadval.

Flavanoidlar asosiy sinflarining UF-spektrlaridagi yutilish maksimumlari qiymati

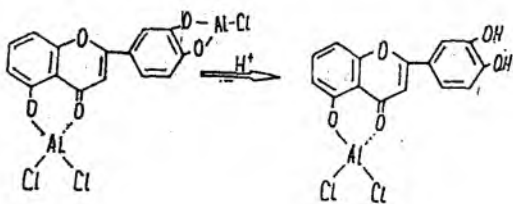
Flavanoid tipi	Polasa II (nm)	Polasa I (nm)
Flavonlar	250-280	310-350
Flavanollar (3-O-oʻrin almashgan)	250-280	330-360
Erkin 3-ON guruh tutgan flavonlar	250-280	350-385
Izoflavonlar	245-275	310-330 reregib
Flavanonlar va digidroflavanonlar	275-295	300-390
Xalkonlar	230-270 (kam intensiv)	340-390
Auronlar	230-270	380-430
Antotsianidinlar va antotsianinlar	270-280	465-560

Gidroksil guruxlarni xolatini aniqlash uchun flavanoidning xromofor sistemasiga ta'sir qiluvchi turli reagentlar keng qo'llanadi. Flavanoidlarning gidroksil guruxlari natriy metilat yoki natriy etilat muxitida ionlanadi.

Flavon va flavonollarda -4 da erkin gidroksil bo'lganda intensivlik kamaymagan xolda polosani 40-65 nmga bataxromli siljishi kuzatiladi. Agar flavonolda C-4 da gidroksillanish mavjud bo'lmasa, u xolda C-3 dagi gidroksil gurux polosa I ni 50-60 nm ga bataxromli siljishini keltirib chiqaradi, lekin bunda intensivlik kamayadi, 3,4 - xolatlarda gidroksil guruxlarni tutgan flavonollar natriy metilat ishtirokida oksidlanadi va vaqt o'tishi bilan intensivlikni kamaytiruvchi yutilish maksimumlari bo'lgan spektrlarni beradi.

C- da gidroksil tutgan flavon va flavonollar polosa I ini 5-20 nm ga bataxromli siljishini beradi. Ishqorlarga sezgir bo'lgan guruxlanishlar (5,6,7-5,7,8- va 3,3,4- trioksiguruxlar) ni mavjud bo'lishi vaqt o'tishi bilan yutilish maksimumlarini yuqolishga olib keladi.

Natriy atsetat va bor kislotaning aralashmasi flavon yadrosining C-5,6-xolatidan tashqari xamma xolatlaridagi ortodioksiguruxlanishlarni aniqlashga imkon beradi. Ko'rsatilgan gurux B xalkada tutgan flavon va flavonollar 12-30 nmga bataxromli siljishni ko'rsatadi. Alyuminiy xlorid bilan C-3 yoki C-5 gidroksil guruxlarni tutgan flavonlar va flavonollar kislotalarga chidamli bo'lgan komplekslarni xosil qiladi. Kislotali muxitda orto-dioksiguruxlanish tomonidan xosil bo'lgan komplekslar parchalanadi.



5-Oksiflavonlarga $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ ni qoshilganda birinchi polosaning bataxromli siljishi 35-55 nmni tashkil etadi. Faqatgina 17-20 niga siljish S-6 da gidroksil yoki metoksil borligini bildiradi. Flavonollar $\text{AlCl}_3\text{ HCl}$ ishtirokida polosa I ni 50-60 nmga bataxromli siljishni keltirib chiqaradi. AlCl_3 o'rniga ZrOCl_2 va limon kislotaning qo'llash orqali 5-oksiguruxlanish bo'lganda xam 3-oksiguruxlanishni mavjudligini aniqlash mumkin. Yon finil radikalida dioksiguruxlanishni mavjudligi AlCl_3 ishtirokida 30-40 nmga bataxromli siljishni keltirib chiqaradi.

C-6 da prenil gurux tutgan bir qator flavonoidlarning spektrlarini o'rganilganda shu narsa aniqlandiki, C-5 da erkin OH⁻ guruxni mavjudligiga qaramay ularning UF- spektrlarida AlCl₃ bilan bataxromli siljish kuzatilmadi. Mualliflar bu faktni sterik faktor, ya'ni gidroksil guruxga nisbatan orto-xolatda xajmi katta o'rinbosarni borligi xisobiga kompleks xosil bo'lishini qiyinligidir deyishadi.

UF nurlar ta'sirida flavonoidlar turli ranglar bilan tovlanadi. Bu tovlanish molekuladagi C-halqaning oksidlanish darajasiga va funksional guruhlar soni va o'rtnashgan joyiga bog'liqdir. Flavonoidlar UF nurlari ta'sirida jigarrang va to'q jigarrang (masalan rutin, vagonin va boshqa flavonoidlar), to'q qizil (taksifolin), sariq (kvertsitin, auron va ko'pchilik flavonoidlar), yashil-sariq (aureuzidin, auronlar) va boshqa ranglar bilan tovlanadi.

Ko'pchilik flavonoidlar optik faol bo'lib, qutblangan nur tekisligini o'nga va chapga buradi. UF nurlar organik modda erituvchisidan o'tkazilganda u yoki bu tor oraliqdagi (diapazondagi) to'lqin uzunligi sohasida nur intensivligining kuchsizlanishi ro'y beradi. UF nurlarni ko'z bilan ko'rib bo'lmasligi tufayli nur intensivligining kuchsizlanishi, ya'ni yutilish spektrini hosil qilishi uchun maxsus apparatlar (masalan kvartslı spektrograf) kerak bo'ladi.

Xodisaning miqdoriy tomoni, ya'ni spektrning turli qismlarda yutilishining intensivligini ifodalashda ko'pincha absorbtсион egri chiziqlardan foydalaniladi. Bular turli to'lqin uzunligi sohasida yutilish intensivligini o'zgarishini yoki ularga teskari bo'lgan qiymatlar sonini ko'rsatadi. To'lqin soni chastotalarga proporsional bo'lib, $1/\lambda$ (sm⁻¹)ga teng.

Nur kvantlari ta'sirida atomdagi elektronlar qo'zg'aladi va yuqoriroq energetik qavatga o'tadi, elektron spektroskopiyada jami o'tishlar uchta katta guruhga bo'linadi.

1. N→V o'tishlar. Bu o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma$ av $\pi \rightarrow \pi$ inral $\pi \rightarrow \pi^*$ o'z ichiga oladi. Ularda molekula qo'zg'alagan holatda qutblangan bo'ladi.

2. N→Q o'tishlar, $\pi \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasidandir.

3. N→R o'tishlar, molekulaga yuqori energiya berilsa elektron chiqib ketishi mumkin. Bu o'tish uchun to'lqinli ultrabinafsha soha majud bo'ladi va unga spektrning intensiv ensiz maksimumlari muvofiq kelađi. N→V va N→Q o'tishlar katta ahamiyat kasb etib, UF Spektrokopiya 200-760 nm oraliqda (diopazonda) joylashganligi tufayli eng oson qo'zg'aladigan (elektronar va umumlashgan elektronlar juftini ko'rsatadi. Umumlashgan elektronlar jufti yoki (-elektronlarga ega

bo'lgan atomar guruh mazkur modda spektrida u yoki bu yutilish sohasini beradi. Ana shu atomar guruh xromofor guruhlar hisoblanadi.

2-jadvalda ba'zi xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari keltirilgan.

Har bir xromofor yutilish maksimumining holati shu xromofor qanday guruh bilan bog'langanligiga qarab ma'lum chegarada o'zgarishi mumkin.

Bazi xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari.

1.3-jadval

Xromofarlar	Qo'zg'algan elektronlar	Yutilish maksimumlari	Sohaning intesivligi
>C=C<	π -Elektronlar	~175-200	kuchli soha
>C=O	a) π -Elektronlar	~180-195	kuchli soha
	b) Kislorodning erkin elektron jufti	~270-295	kuchli soha
-O-H	Kislorodning erkin elektron jufti	~185	o'rta kuchli soha

Flavonoidlarning asosiy sinflari yutilishi quyidagi maksimumlari aniqlangan

1. Izoflavonlar 220-225; 290-330 nm, qo'shimcha 310-330nm, masalan, genistein 263, 325 nm., 262,331 nm.

2. Flavanonlar 275-290; 290-330 nm, qo'shimcha 310-330nm, masalan, pinotsebrin 289, 325pl., nm.

3. Flavonlar 250-270; 330-350 nm, masalan, apigenin 336, 269 nm.

4. Flavonollar uchun 250-270; 350-390 nm, qo'shimcha 300 nm, masalan, galangin 267, 305 nm, 359 nm

5. Xalkonlar uchun 305-390; qo'shimcha 240-260 nm, masalan, izolikveritigenin 258 nm, 298 nm, 367nm.

6. Antotsianidinlar uchun 465-560, qo'shimcha 270-280 nm, masalan. sianidan 277, 535 nm.

7. Auronlar uchun 370-430nm, qo'shimcha 270-280 nm, masalan gispidol 388, 234, 254 nm.

Spektrning qisqa va uzun to'liqlinli qismlarida asosiy maksimumlar orasidagi masofa ozmi ko'pmi doimo turg'un, o'zgarasdir va (masalan, flavonollar uchun 93-125 nm, flavonlar uchun 70-97 nm va mana shu oraliqda maksimumlar ko'rinishi farq qilishi mumkin) flavonlar spektrida farqlanmaydi, ya'ni bu ko'rsatkich deyarli bir xildir.

Izoflavonlarda birinchi chiziqning yutilish maksimumini 15-20% ni tashkil etadi Antotsianidinlarda esa 440 nm dagi maksimum intensivligiga qarab 20-25% ni tashkil etadi.

Gidroksilning mavjudligi spektrning uzun to'liqlik doirasida maksimumlarning batoxrom siljishiga sabab bo'ladi. Metillanish, atsillanish va glikozidlanishda esa ikkala maksimumlarining gipsaxrom siljishiga sabab bo'ladi.

Gidroksil guruhlarining holatini aniqlash uchun flavonoidlarning xromofor sistemasiga turli reagentlarning ta'siri keng qo'llaniladi. Flavonoidlarning barcha gidroksil guruhlari natriy metilat va natriy etilat muhitida ionlanadi. Flavonlar va flavonollarda C-4'da bo'sh (ozod) gidroksilning mavjudligi birinchi chiziqning 40-60 nm ga intensivlikning kamayishisiz batoxrom siljishiga sabab bo'ladi.

Flavonollarda C-3 da gidroksil guruhning mavjudligi, C-4' da gidroksillanish bo'lmashligi ham birinchi chiziqning 50-60 nm ga batoxrom siljishiga olib keladi, lekin bunda intensivlikning kamayishi kuzatiladi. C-7 holatida glikozidlanish 320-330 nm da tegishli aglikonda bo'ladigan adsorbtion cho'qqining yo'qligini aniqlash mumkin.

3,4'-va 3,3',4'-holatlarida gidroksil guruhlariga ega bo'lgan flavonollar natriy metilat ishtirokida oksidlanadi va yutilish (sinish) maksimumi gidroksili o'tishi bilan kamayuvchi spektrlarni hosil qiladi.

Tarkibida 5-va 7-holatlarida gidroksillarga ega bo'lgan flavanonlar va digidiroflavonollar ikkinchi chiziqda 35-40 nm da yutilish maksimumi intensivligining ortishi bilan kuzatiladigan batoxrom siljishni keltirib gidroksillarning yo'qligida 60 nm ga siljishini aniqlash mumkin. Ba'zi flavanonlar, jumladan C-5 da bo'sh (ozod) gidroksili bo'lmagan flavanonlar xalkonlarga izomerlanadi va yutilishi eng yuqori darajasi 40 nm bo'ladi. Auronlarning 4'-gidroksil guruh va xalkonlarning 4'-gidroksi guruhi 95 va 60-100 nm ga cho'qqilar intensivligining ortishiga ko'ra birinchi chiziqning batoxrom siljishini keltirib chiqaradi. 6-gidroksi auronlar 4'-gidroksi aurga nisbatan ozroq siljishini keltirib chiqaradi (60-70 nm). Molekulada 6,4'-digiroksi, 6-gidroksi, 4'-alkooksi guruhlarining mavjudligida siljish o'lchamining kamayishi kuzatiladi. C-4 da gidroksillar bo'lmagan, C-2 yoki C-4 da gidroksillari mavjud xalkonlar birinchi chiziqning intensivligi ortishsiz 60-100 nm batoxrom siljishiga sabab bo'ladi.

Antatsianidinlardan faqat 3-dezoksigena natriy metilat ishtirokida barqaror (turg'un) spektrni beradi. Natriy atsetat natriy metilatdan farq qilib faqat fenolli gidroksillarni ionlashtiradi.

C-7 da gidroksilga ega bo'lgan flavon va flavonollar ikkinchi chiziqlarning 5-20 nm ga batoxrom siljishini keltirib chiqaradi. Ishqorga nisbatan ta'sirchan bo'lgan chiziqlarning (5,6,7 yoki 5,7,8 va 3,3',4'-trigidroksil guruhlar mavjudligi vaqt o'tishi bilan yutilish maksimumlarni yo'qolishiga olib keladi.

Izoflavonlarning 7-uglerod atomida gidroksil guruhning 6-20nm batoxrom siljishiga sabab bo'ladi. 5,7-digidroksiflavanonlar va degidroflavanonlarda maksimumlari 35nm ga siljiydi, 5-dezoksiflavanon va degidroflavanonlarda esa 60 nm ga siljiydi.

Natriy atsetat va borat kislota aralashmasi antotsianlar va ulardan tashqari flavonoidlarning barcha asosiy guruhlarida dezoksiguruhlarning mavjudligini aniqlashda yordam beradi. 5-okso 4-keto-va orto dioksi guruhlarning mavjudligini $AlCl_3$ yordamida osongina aniqlash mumkin.

IQ-spektrlari sohasida flavonidlarning aromatik A,C,B halqalarida o'rinbosarlari bo'lmagan flavonning karbonil guruhini tebranishlar chastotasi 1650 sm^{-1} teng bo'lganda yutiladi. 3-uglerod atomiga gidroksil guruhni kiritilishi flavonning C halqasidagi karbonil guruh $C=O$ ning valent tebranishlar chastotasini 1619 sm^{-1} gacha pasaytiradi. Flavonning A halqasidagi 5-uglerod atomida gidroksil guruhni bo'lishi esa karbonil guruh $C=O$ ning valent tebranishlar chastotasini 1655 sm^{-1} ga qadar orttiradi. Aromatik halqadagi $C=C$ bog'larning valent tebranishlari bir necha intensiv yutilish chiziqlaridan iborat bo'lib spektrning chastotasi $1600-1470\text{ sm}^{-1}$ teng bo'lgan sohada yutilish chiziqlarini ko'rish mumkin.

Flavanoidlardagi **A** va **B** halqalarining skeletini tebranishlar chastotalari 1600 va 1500 sm^{-1} bo'lganda ikkita asosiy yutilish chiziqlaridan iborat bo'ladi. Tebranishlar chastotasi $1580-1550\text{ sm}^{-1}$ bo'lgan sohada ham bitta yoki bir nechta yutilish chiziqlari namoyon bo'ladi. Flavonlarda aromatik halqaga tegishli $C=C$ bog'larning yutilish chiziqlar kichik chastotalar tomoniga siljigan bo'ladi. Karbonil guruh $C=O$ ni C-5 dagi gidroksil bilan ichki molekulyar bog'i bo'lgan flavonlarda 1580 sm^{-1} da chiziqlar deyarli yo'qoladi.

Fenol ON-guruhlari valent tebranishlar chastotasi $3500-3600\text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'lgan intervalda yutiladi. Fenol glikozidlaridagi gidroksil guruhlar ko'pincha molekulararo va ichki molekulyar vodorod bog'lari bilan assotsiyalangan, shuning uchun ular to'lqinlarning kichikroq chastotalarida namoyon bo'ladi. Shakar qomponentlarini xarakterlovchi valent va defarmatsion tebranishlar chastotasi $840-890\text{ sm}^{-1}$, $1000-1100\text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'lganda namoyon bo'ladi.

^1H -YaMR spektroskopiya flavonoidlar qatoridagi strukturaviy tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Ko'pchilik flavonoidlar deyteroxloroformda va uglerod to'rtxloridda erimaydi, shu sababli ularning ^1H -YaMR spektrlarini ko'p hollarda deyteropiridin va dimetilsulfoksidda olinadi.

Flavonoidlarni eruvchanligi turli bo'lgan hosilalarni masalan, trimetil efirlari, atsetatlari, metil efirlari va boshqalarni olish orqali ancha yaxshilash mumkin. Fenolli birikmalar protonlarining ^1H -YaMR spektrlari signallari 0-9.00 sohada, qutublligiga ko'ra gidroksil guruh protonlarining signallari 12.00 ham namoyon qiladi.

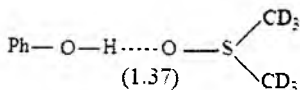
Flavonoid molekulasida A halqasidagi 5,7-digidroksi o'rin almashgan flavon va flavonollar spektrlarda C_6 va C_8 dagi protonlar signallari spin-spin o'zaro ta'sir doimiysi ($\text{CCO}'\text{D}$) $J=2.0-2.5$ Gts bo'lgan dubletlar qo'rinishida 5.7-6.9 sohada namoyon bo'ladi. A halqa C_6 dagi H-6 ning signali odatda C_8 dagi H-8 ga nisbatan kuchliroq maydonda rezonanslanadi va 7-OH guruhi protonining signalni kuchsizroq maydonga siljitadi. Ko'pincha tabiiy flavonoidlar 5-OH guruhga hos bo'lgan spektrlaridagi signallari kuchsiz maydonda (8.0 ga yaqin) bo'lib, H-5 ning meta spi-spin o'zaro ta'sir doimiysi ($\text{CCO}'\text{T}\text{D}$) $J=8.5-9.0$ Gts bo'lgan dublet namoyon bo'ladi, u C-4 dagi karbonil guruhning dezekranlovchi ta'siriga uchraydi. Bunday holatda H-6 ning (kvartet, $J_1=9.0$ Gts, $J_2=2.5$ Gts) signallari 5,7 dioksiflavonoidlarga nisbatan kuchsiz bo'lgan maydonda namoyon bo'ladi. *Flavonoid molekulasining B* halqasi C-4' uglerod atomlarida gidroksil guruh bo'lgan C-2', 3', 5', va 6' dagi protonlar 6.5-7.9 sohada spin-spin o'zaro ta'sir metadoimiysi 8.5 Gts bo'lgan ikki protonli dubletlar ko'rinishida namoyon bo'ladi. H-3', 5' dublet signallari H-2', 6' signallariga nisbatan kuchliroq maydonida namoyon qiladi. H-2', 6' ning protonlarini kimyoviy siljish qiymati S halqadagi uglerod atomlarining oksidlanish darajasiga bog'liq va flavonlar molekulasining spektrlarida δ 7.7-7.9 ni, shu bilan birgalikda flavanolalar spektrlarida 7.9-8.1 ni tashkil etadi.

Flavonoid molekulasining B halqasi 3',4'-dioksiflavonoidlarning spektrlarida C-5' protonning signali 6.7-7.1 sohada dublet ko'rinishda rezonanslanadi ($J=8.5$ Gts) C-2' (dublet, $J=2.5$ Gts) va C-6' (kvartet, $J_1=8.5$ Gts, $J_2=2.5$ Gts) dagi protonlar 7.2-7.9 oraliqda signallar namoyon qiladi.

Flavonoid B halqasi gidroksil guruhlarning metillash yoki glikozillash natijasida B halqadagi elektron bulutni tarqalishiga asosan spektr ko'rinishini o'zgarishga olib keladi

Flavonlar molekulasini spektrida H-3 protonning signali 6.3 da bir protonli singlet holida ko'rinishda bo'ladi. Flavonoid molekulasining 5,6,7 yoki 5,7,8-uglerod atomlaridagi protonlarning o'rinbosarlarga almashgan hosilalarini A halqasida bitta proton bo'lib, H-3 bilan bir xil sohada rezonans hosil qiladi. Bunday vaqtlarda H-3, H-6, H-8 dagi protonlarning signallari bir xil nisbatini chiqarish qiyin. Tadqiq qilinayotgan flavonoidning to'la yoki ma'lum darajada (C-5 dagi gidroksil protoni o'rinbosarlarga almashmagan holda) tetrametilsilan (TMS) efirlarining signallariga taqqoslab o'rganish bu signallarni bir biridan ajratishga imkon beradi. Ma'lum darajada TMS efiri aralashgan sistemada olingan spektr bilan toza holdagi TMS efirda olingan spektri solishtirilganda nisbatan H-3 dagi signal 0.15 ga kuchsizroq maydon tomon siljiydi, H-8 ning signali ham aynan shunday kattalikka kimyoviy siljishi kuzatiladi. H-6 dagi proton signali spektrdagi holatini o'zgartirmaydi.

Flavonoidlarning spektrlari ko'pchilik hollarda erituvchi sifatida deyteriylangan dimetilsulfoksid erituvchisida olinadi. Bunday holatlarda DMCO-d_6 flavonoidning gidroksil guruhlarning protonlari bilan vodorod bog'larini hosil qilib, singletlar holida namoyon bo'ladi



1.10-rasm. Deytripiridinni tuzilish formulasi.

3,5,7-trigidroksiflavonning DMCO-d_6 da olingan spektrida fenolgidroksildagi gidroksil guruhlarning protonlarini kimyoviy siljishi qiymatlar 9.70 (S-3), 12.40 (S-5), 10.93 (S-7) larni namoyon qiladi.

Dimetilsulfoksid spektri olinayotgan birikmalar bilan o'zaro ta'siriga ko'ra erituvchi sifatida ayrim kamchiliklarga ega: qaynash haroratining yuqoriligi, gigroskopikligi, ba'zi flavonoidlar bilan o'zaro ta'sirlashishi va boshqalar

Flavonoid glikozidning ^1H -YaMR spektrlarida anomer protonining signali (H-1'') uglevod qoldig'ining boshqa protonlariga nisbatan kuchsizroq maydonda namoyon bo'ladi. Yuqorida protonning kimyoviy siljishi glikozidlanish joyi va uglevod qoldig'i tabiati haqida ba'zi

ma'lumotni beradi. Masalan, flavanol-3-O-glyukozidlar spektrlarida H-1'' ning signali 5.7-6.0 da namoyon bo'ladi va odatda 4.8-5.2 intervalida rezonanslanuvchi tegishli 7.5-va 4'-O glyukozidlardan ancha farqlanadi. Bundan tashqari, flavanollarning 3-O-glyukozidlari H-1'' ning kimyoviy siljishi qiymati bo'yicha 3-O-ramnozidlardan farqlanadi, ular anomer protonning signali 5.0-5.1 sohada joylashgan.

Флавоноидларнинг β -glikozidlarida qand qismining H-1'' ni H-2'' bilan spin-spin o'zaro ta'sir doimiysi Jq7,00 Gts ni tashkil etib, diaksial o'zaro ta'sir bilan ifoda etiladi [1; 475-b]. O'simlikda uchraydigan tabiiy α -ramnozidlarda H-1'' ni H-2'' bilan diekvatorial o'zaro ta'siri Jq2-2.50 Gts ga teng. Flavonoid molekulasida ramnozaning mavjudligini metil guruhiga xarakterli bo'lgan signallari bo'yicha osonlikcha aniqlash mumkin. Bu signal 0.8-1.2 sohada uch protonli dublet holida yoki multiplet holida spin-spin o'zaro ta'sir doimiysi Jq6.00-6.50 Gts bo'lgan rezonans hosil qiladi. Uglevod anomer protonning signali flavonoid biozidlarida kuchliroq maydonda namoyon qiladi. Olingan ma'lumotlarga ko'ra, bu protonning kimyoviy siljish qiymati uglevod qoldig'ining birikish joyiga bog'liq. Bundan kelib chiqib, rutinozid (-O- α -L-ramnopiranozil (1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-glyukopirinozid) flavonoidlarida L-ramnozaning anomer protonining signali 4.2-4.4 da rezonans hosil qiladi, neogesperidozid (-O- α -L-ramnopiranozil (1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-glyukopiranozid) flavonoidlarida bunday signallar 4.9-5.0 oraliqda rezonanslanadi. Ko'rib o'tilgan ma'lumotlarga asosan glikozidlarni shu bilan birgalikda, boshqa protonlarning kimyoviy siljishi qiymati bo'yicha ham farqlasa bo'ladi. Bu protonlar signallari 0.7-1.0 oraliqida kuzatiladi, neogesperidozidlar spektrlarida esa bunday signallar 1.1-1.3 ni tashkil etadi.

Permetilat va peratsetat holatlarida bo'lgan flavonoidlar biozidlarining ^1H -YaMR spektrlari o'rganish ba'zi hollarda uglevod qoldiqlarini birikish tartibini aniqlashga imkon beradi.

Flavonoidlarning metoksil guruhlarining signallari 3.5-4.1 da namoyon bo'ladi. Metoksil guruhi bo'lgan flavonoidlarning ^1H -YaMR spektrlari xloroformdan benzolga o'tgan sari erituvchilarning signallarini holatga ta'siri o'rganilgan.

Olingan ma'lumotlariga asosan, ko'pchilik holatlarda kimyoviy siljishning qiymati ($\Delta\delta = \delta\text{CDCl}_3 - \delta\text{C}_6\text{H}_6$) metoksil guruhning flavon yadrosidagi joylashgan o'rniga bog'liq. Flavonoidlarning C-5, C-7 va C-4' holatlarni egallovchi CH₃O-guruhlar uchun eng katta siljish kuzatiladi. CH₃O-guruhga nisbatan kuzatilayotganda orto-holatda

bo'lgan gidroksil va metoksil guruhlarining mavjudligi siljishni kamayishiga olib keladi Flavanoidlarning ^{13}C -YaMR bo'yicha olingan spektr asosida tahlil qilishni ko'pgina ilmiy adabiyot ma'lumotlaridan o'rganish mumkin. Ushbu adabiyot ma'lumotlari hozirgi vaqtda o'rganilayotgan flavonoidlarning ^{13}C -YaMR va ^1H -YaMR spektrlarini birgalikda solishtirib signallarning spin-spin o'zaro ta'sirlarni to'la yoki qisman yo'qotishi, spin-spin o'zaro ta'sir doimiylarini o'lchash, shu bilan birgalikda, model birikmalarini o'rganishda katta yordam beradi. Bunday usullar yordamida flavonoid yadrosi turli o'rinbosarlarning joylashgan o'rnini, glikozidlarda qand qismining birikish joyini, tartibini shu bilan birgalikda atsillangan flavonoidlardagi atsil guruhlarining joylashgan o'rnini aniqlash mumkin

Elektron zarbali mass-spektrometriya flavonoidlar aglikon va gilikozidlarni tadqiq qilishning yuqori axboratli instrumental uslublaridan biri hisoblanadi.

Mass-spektrometriya flavonoidlarning molekulyar massasini aniqlash bilan bir qatorda, bu spektr yordamida ularni tuzilishi haqidagi qimmatli ma'lumotlarni olish mumkin. Mass-spektrometriya usulida ko'pchilik flavonoidlar molekulyar ionining maksimal yoki etarlicha intensiv cho'qqilarini hosil qiladi.

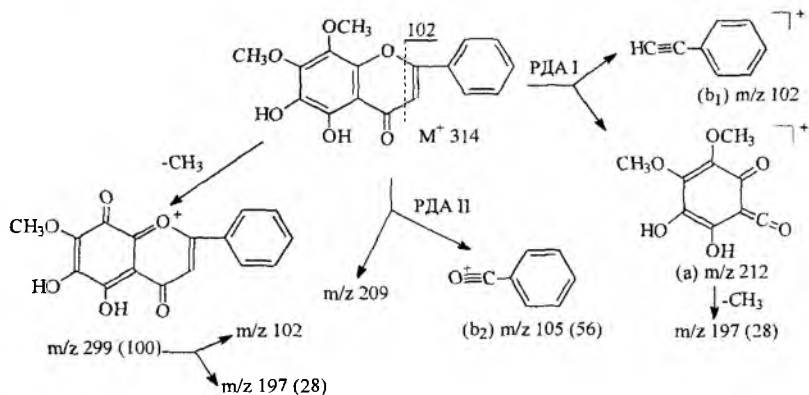
Flavonoidlarning mass-spektrometriya usulida elektron zarba ta'sirida $[\text{M}-\text{H}]^+$, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (metoksiflavonlar uchun, $[\text{M}-\text{CO}]^+$) va boshqa ionlarni hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Struktura tuzilishini aniqlaydigan tadqiqotlar uchun flavon yadrosining parchalanishi bilan hosil bo'ladigan ionlar katta ahamiyat kasb etadi.

Tarkibida 4 va undan ko'p fenol gidroksil guruhleri bo'lgan flavonlar mass-spektrlarida parchalanish natijasida hosil bo'ladigan ionlar cho'qqilarining intensivligi juda kichik.

Flavonoid molekulasining 6-yoki 8-metoksi guruhi bo'lgan flavonlar fragmentatsiyasining birinchi aktiga- CH_3 radikalini ajralib chiqishi va $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ionining intensiv chizig'i hosil bo'lishi kiradi, bunday ion adabiyot ma'lumotlariga ko'ra keyingi ketma-ketlikda CO molekulasi yo'qotib, $[\text{M}-42]^+$ ioniga aylanadi.

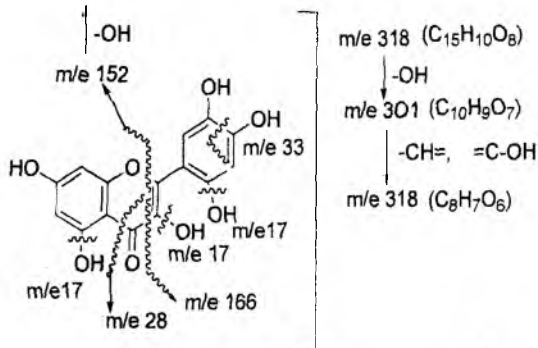
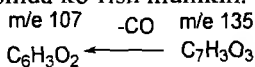
Flavonlar mass-spektrlarida molekulyar ion cho'qqilari faqat ba'zi holatlarda 100 foizli bo'linish hosil qiladi. 5,6-digidroksi-7,8-dimetoksiflavon modda mass-spektri misolida tushuntirish mumkin. Massasi m/z 314 bo'lgan molekulyar ion parchalanishidan metil guruhi ajralishi bilan m/z 299 ga teng bo'lgan ion zarrachasi 100 % li cho'qqi hosil qiladi. Mass-spektrda 100 % li $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ionining bo'lishi va $[\text{M}-$

18]⁺ ionining bo'lmisligi-OCH₃ guruhning 8-holatida joylashganligini ko'rsatadi.



1.11-rasm. 5,6-Digidroksi-7,8-dimetoksiflavon fragmentlanishi.

Flavonoid mass-spektrida ionlarning intensivliklari m/z 284, 269, 241, 202, 197, 164, 149 va 105 larga teng bo'lgan zarrachalar hosil qiladi. Massasi m/z 105 ga teng bo'lgan b2 zarrachaning bo'lishi B halqasida o'rinbosar yo'qligini ifoda etadi 5,6-digidroksi-7,8-dimetoksiflavon modda mass-spektrometrdagi fragmentlanishini 1.11-rasmda ko'rish mumkin.



1.12-rasm. 3,5,7,3',4',6'-geksaoksiflavon mass-spektrometrdagi fragmentlanishi.

Molekulasida metoksil guruhi bo'lmagan 3,5,7,3',4',6'-geksaoksiflavon mass-spektrometrdagi fragmentlanishi misolida

flavanollarning fragmentlanish jarayonini ko'rish mumkin. Fragmentlanish jarayonida mG'z 318 cho'qqisi $C_{15}H_{10}O_8$ molekulyar ion formulasi to'g'ri keladi, xarakterli fragment mG'z 152 retroparchalanish bo'lib, bu molekulaning to'la parchalanishi yuqoridagi 1.12-rasmda ko'rish mumkin

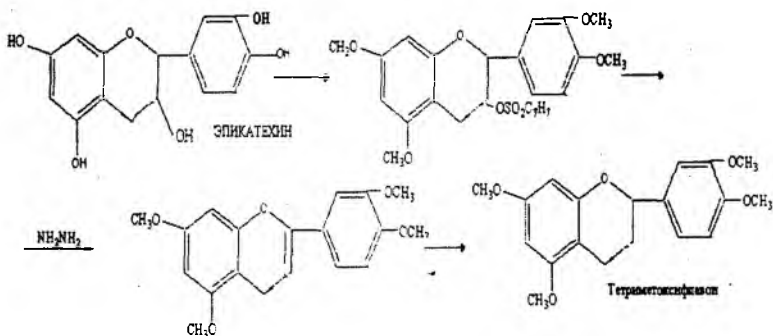
3-, 6- va 8-metoksiflavon flavonollar mass-spektrlarini solishtirib o'rganilganda ma'lum bo'ldiki, M+, M-1 va M-15 ionlar chiziqlarining nisbiy intensivliklari, shu bilan birgalikda M-18 ionining chizig'i mavjudligi yoki yo'qligi 6-metoksillangan birikmalarni 8-xolatdagi uglerod atomining metoksillanganlardan farqlashga imkon beradi

Flavonoidlarning mass-spektr ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, 6-metoksiflavonlar spektrlarida M+ ioni 100 foizli ion cho'qqilarini hosil qiladi. Flavonoidlarning mass-spektrida [M-1]+ va [M-18]+ ionlilarini cho'qqilari mavjud. 8-metoksiflavonlar spektrlarida M-15 ioni yuz foizli bo'ldi va [M-1]+ hamda [M-18]+ ionlariga hos chiziqlar bo'lmaydi.

KATEXINLAR, ULARNING TURKUMLARI, KIMYOSI VA STEREOKIMYOSI.

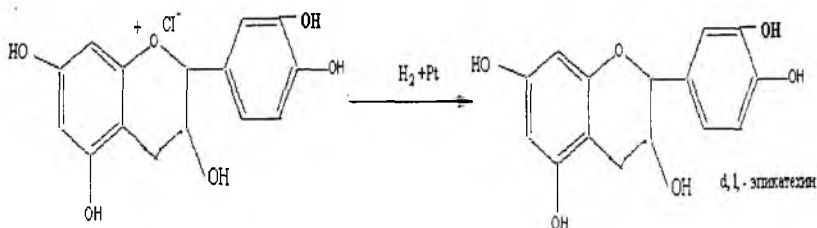
Katexinlar ko'pgina o'simliklarda rangsiz, kristall moddalar bo'lib, Fredenberg tekshiruvlari natijasida ular bir tomondan gidrogenlangan flavanol yoki antotsianidinlar bo'lib, 2 tomondan ko'pgina tabiiy oshlovchi moddalar tarkibida uchraydi. Yana bu 2 ta katta guruh birikmalarini o'zaro bog'laydi.

L – epikatexin. Asosan katexin o'simliklarda uchraydi va flavonning pentaoksi xosilasi xisoblanadi. Uni kimyoviy reaksiya yordamida tetrametoksiflavonga aylantirish mumkin

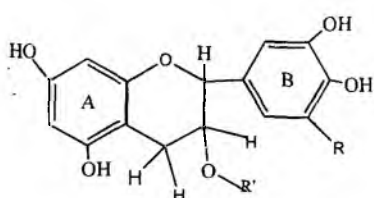


Taklif etilgan formulanih to'g'ri ekanligini aniqlashda birdan uni ya'ni tsianidinning pentametil efirini platina ishtirokida d, l epikatexin

pentametil efiriga aylantirish mumkin, Tsianidinni o'zini esa, d, l epikatinga aylantirish mumkin.



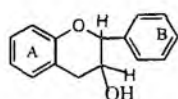
Katexin molekulasida 2 ta assimetrik uglerod atomlari (C_2 va C_3) uchraydi. Shu sababli u 4 ta izomer va 2 ta ratsematdan iborat.



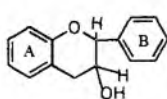
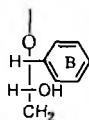
Epikatechin ($R = R' = H$);

Epigallocatechin ($R = OH, R' = H$);

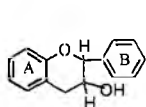
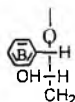
Epicatechin ($R = H, R' = OH$);



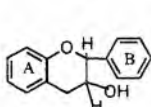
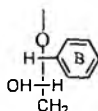
(-) Epigallocatechin



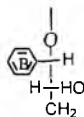
(+) Epigallocatechin



(+) Epicatechin



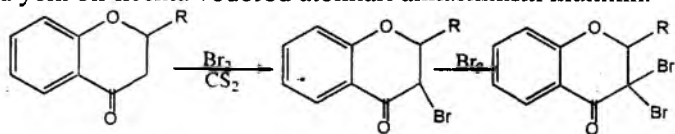
(-) Epicatechin



Katexinlarning stereoizomer shakllari.

Katexinlar rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda hamda ko'pchilik organik erituvchilarda (spirt, atseton, dioksan, etilatsetat) yaxshi eriydi. Qizdirishga va quyosh nuri bilan nurlashga oson ta'sirlanadi. Katexinlar ishqorli muhitda hamda oksidlovchi fermentlar (polifenoloksidaza, peroksidaza) ta'sirida oksidlanadi. Shu sababli ularni o'simliklardan ajratish qiyin. Faqatgina xromotografik usul topilgandan keyin ularni olimlar ajrata boshladilar. Katexinlar o'simliklarda keng tarqalgan. Eng ko'p miqdordagi katexinlar choy o'simligining yosh o'simtalarida, uzumning mevalarida, dukkakli urug'larda, kakaoda ko'p miqdorda uchraydi. Katexinlarning oksidlanish jarayoni choy ishlab chiqarishda, vino ishlab chiqarishda hamda kakao dukkaklarini fermentatsiya qilishda, meva sharbatlarini konservalashda har xil mevalarni qayta ishlashda katta ahamiyatga ega. Katexinlar yuqori biologik faollikka ega. Ular vitamin P shaklida xayvon va odam organizmida muxim rol o'ynaydi. Shu sababli katexinlar va undan xosil bo'lgan oshlovchi moddalar antotsianlar va flavonlarga irsiy bog'liq bo'lishi mumkin. Katexinlardan teskari ravishda tsianidin olish reaksiyasi ham o'tkazilgan. d, l erikatexin 245°C da suyuqlanadi, optik faol.

Ko'k choydan galokatexin ajratilgan. Undan 5 xolatda bitta OH grupp qo'shilgan suyuqlanish temperaturasi 218°C , choy barglarida hamma vaqt L epikatexin va uning gall kislotasining 3- efiri uchraydi. Taxminlar bo'yicha katexin keng tarqalgan amorf floroglitsin va kolloid floroglitsinli oshlovchi moddalarning avlod boshidir. Xuddi shunday ulardan xosil bo'ladigan flobafenlarga ham. Katexinlarning suvli eritmasini qizdirganda u suvda eruvchi kolloid oshlovchi moddaga (flobafen) tezda aylanadi. Bunday amorf oshlovchi moddalar gambirdagi katexinda va ko'pgina boshqa turdagi o'simlik xom ashyolarida mavjuddir. Katexinning 3- metil efiri sirka kislotasi muhitida 8-chi xolatga bromlanadi. Yodlanish reaksiyasi ham xuddi shunday o'tadi. Brazilin va gemotoksilin sirka kislotasi muhitida bromlanganda 4 ta gacha vodorod atomlari almashinadi. Brom ta'sir etganda metilen guruxidagi bitta yoki bir nechta vodorod atomlari almashinishi mumkin.



Kumarinlar ayniqsa soyabonguldoshlarga oid o'simlik organlarida to'planadigan biologik faol moddalardir. Bu moddalar tsis-orto-

oksikorich kislotalardan tashkil torgan. Kumarinlarning ta'sir quvvati turlicha bo'lib, meditsinada eng ko'p ishlatiladiganlari furokumarinlarga oiddir. Bu moddalar ul'trabinafsha nurlarga nisbatan organizmning sezuvchanlik xususiyatini oshiradi, qon tomirlarini kengaytiradi. Furokumarinlarning teri xastaliklarini davolashda keng qo'llaniladigan preparatlar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyo hisoblanadi.

Ayrim katexinlar va proantosianidinlar fizik-kimyoviy konstantalari

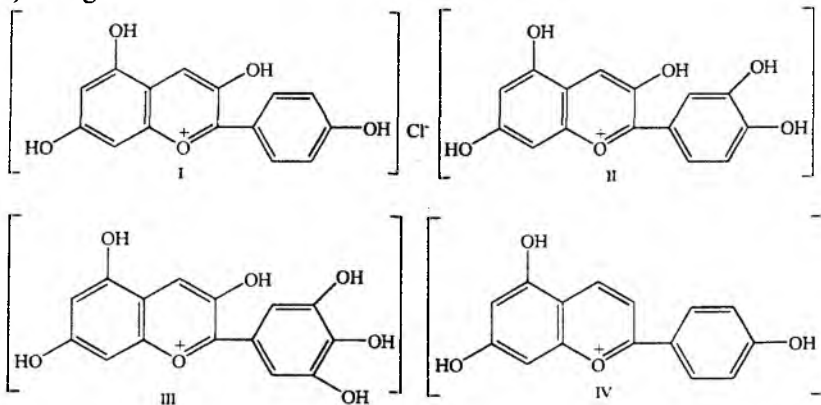
Birikmalar	Kimyoviy tarkibi	MM+	$[\alpha]_D^0$	Suyuqlanish Harorati 0C
1.(-)-eriafzelixin	$C_{15}H_{13}O_5$	273	-52	249-250
2.(-)-erikatexin	$C_{15}H_{14}O_6$	290	-69	241-243
3.(-)-erigallokatexin	$C_{15}H_{14}O_7$	306	-55	216-218
4.(-)-erikatexin-3-O-gallat	$C_{22}H_{18}O_{10}$	442	-176	253-255
5.(-)-erigallokatexingallat	$C_{22}H_{18}O_{11}$	458	-185	210-211
6.(+)-katexin	$C_{15}H_{14}O_6$	290	+18	178-179
7.(+)-katexingallat	$C_{22}H_{18}O_{10}$	442	+2	195-197
8.(+)- Gallokatexin	$C_{15}H_{14}O_7$	306	+15	186-188
9. (-) –Eriafezelixin – (4β- 8)-(-) - erikatexin	$C_{30}H_{26}O_{11}$	562	+28.3	
10. Rrosianidin B-2	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578	+25.1	
11. (-)- Erikatexin –(4β- 8)-(-)- erigallokatexin	$C_{30}H_{26}O_{13}$	594	+42.3	
12. (-)- Eriafezilixin-(4β- 8)-(-) erigallokatexin	$C_{30}H_{26}O_{12}$	578	+43.4	
13. Rroantosianidin RZ-1-	$C_{45}H_{38}O_{18}$	866	+58.1	.

14. Rroantosianidin RZ-2	$C_{45}H_{38}O_{17}$	850	+51.4	
15. Rroantosianidin RZ-3	$C_{75}H_{62}O_{32}$	1474	+77.8	
16. Rroantosianidin RZ-4	$C_{105}H_{86}O_{46}$	2084	+73.6	

Zizirnis jujuba va Alhagi srarsifolia proantosianidinlarning farmokologik aktivligi gipotenziv, siydik haydovchi, gepatoqo‘riqllovchi va o‘thaydovchi effektlari aniqlangan. Ularda o‘ziga xos antigipoksik ta’sir bo‘lib 1,5-3 marta tajribadagi hayvonlarning hayotini uzaytirgan. Preparatlar kamtoksik bo‘lib terapevtik dozalarda hayvonlar yurish turishini o‘zgartirmagan.

ANTOTSIANLAR

Antotsianlar (grekcha “antos”-gul va “tsianus”-ko‘k) o‘simliklar dunyosida keng tarqalgan glyukozidlardir. Ular ayrim fermentlar ta’sirida yoki ishqorlar bilan qaynatilganda uglevod va antotsianlar hosil qilishi bilan parchalanadi. Antotsianidinlar esa oksiflavonlarning tuzlari hisoblanadi. Gul va mevalarning rangli bo‘lishi ularning tarkibida antotsianlar-pelargonidin (I), tsianidin (II), delfenidin (III) va apigenidin (IV) borligidandir:



Antotsianidinlar asosida yotadigan yadro flavon yadrosidan ikkita muhim belgisi bilan farq qiladi:

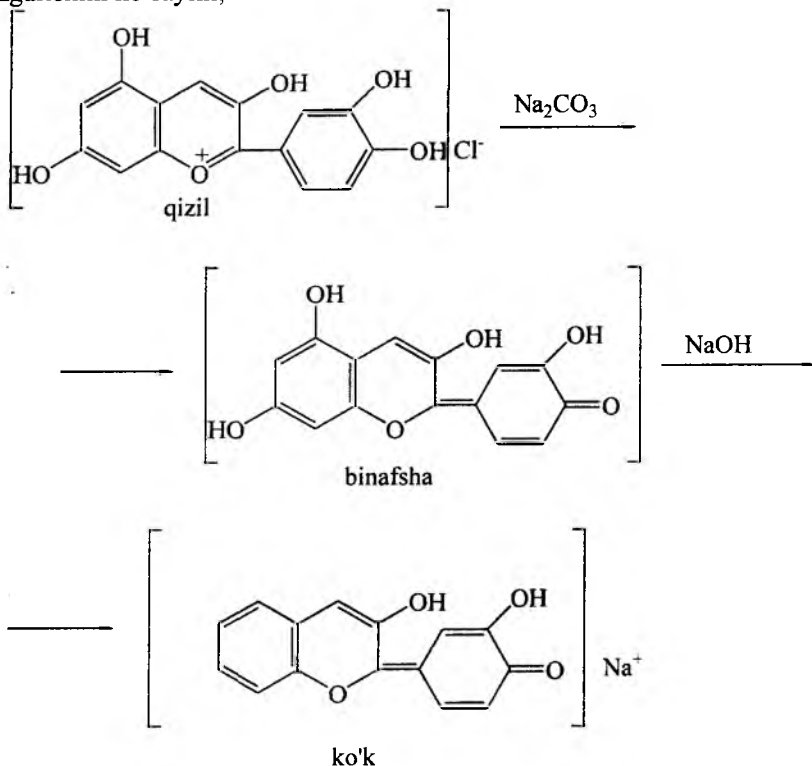
1) Geterotsiklik halqada keton guruhi yo‘q (4-holatda)

2) Benzopiriliy tuzi shaklida bo'ladi yani getealqali ,aromatik birikmalardagi kabi elektron tuzilish va xossaga ega.

Antosianidinlar molekulasida kislorod atomlari soni ortishi pigmentni ko'p hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

Antotsianidinlar pH muhitiga qarab o'z rangini o'zgartirib turadi. Ko'pchilik antotsianidinlar neytral muhitda binafsha, kislotali muhitda (benzopiroksoniyli tuzlar holida) qizil, ishqorlar ta'sirida (antotsianid-asos holida) ko'k rangli bo'ladi.

Masalan, muhit o'zgarishga qarab tsianidinni rangi qanday o'zgarishini ko'raylik;



Demak muhit o'zgarishiga qarab bitta pigment turli xil rangda namoyon bo'ladi.shu boisdan tabiatda bir xil pigmentni turli pH muhitda mavjud bo'lishi tufayli gullar har xil rangli bo'ladi.

Gullarning rangini va antotsianlar tuzilishi o'rtasida aniq korrelyatsiya aniqlangan. SHam rangi gullarning sistematik tuzilishi o'rganishda tarkibida pelargonidin borligi aniqlangan. Qizil olovli ranglarda esa purpur ko'kda delfinidin borligi aniqlangan., qulupnay, malina, olvoli, olmalarini antotsianli qizil meva xosil qiladi. Bu esa mevalarning yetilmaganidan dalolat beradi. Ko'pchilik qora mevalar, masalan qora uzum odatda antotsianlarning ishtiroki xisobiga juda to'q qizil rangga bo'yalgan bo'ladi. Bunday ta'kidlanishiga asosiy sabab, qora uzumdan qizil vino olinadi va uning tarkibida antotsianlarning miqdori ancha kam bo'ladi. Antotsianlar o'simliklarning nafaqat mevasida, balki bargida yoki chanog'ida ham mavjud bo'ladi va shu o'simliklarning ushbu qismlari rangli bo'ladi. Antotsianlar odatda ko'p miqdorda yosh novda va barglarda xosil bo'ladi. Kuzgi barglardagi qizil rang ham antotsianlarning sintezi natijasi bo'lishi mumkin. Kuzdagi xlorofilning parchalanishi antotsian rangini yanada sezilarli qiladi. Antotsianlar bilan belgilangan rang, ayniqsa, gullardagi va mevalardagi agarda pigmentlarning xinoid shakli dominant bo'lsa unga metallar bilan xelat komplekslar xosil bo'lishiga va kopigmentatsiyaga bog'liq bo'lishi mumkin. Orta-digidroski o'rinbosarlarga ega bo'lgan antotsianlar metall ionlari bilan xelat komplekslar xosil qilib $\lambda_{\max}$ ni siljishiga olib keladi. Bu esa ko'k rangli yana ham ko'proq qiladi. Bunga keng tarqalgan gortenziya o'simligini misol qilish mumkin. Bu o'simlikda delfindindin-3-glikozid antotsiani gulning toj barglarida mavjud bo'ladi lekin ko'p gullarda bu antotsian ammoniy va molibden ionlari bilan kompleks xosil qiladi. Agarda yer bu metal ionlari bilan boyigan bo'lsa, avval rushti bo'lgan bo'lsa ham o'simlik poyasida ko'k o'simliklar xosil bo'ladi. Agar bu tuzlar miqdorida kam bo'lsa, ko'k gullar pushtiga aylanadi. Ko'pchilik bog'bonchilik programmalari gullarni yanada yaxshiroq yani intensiv yoki kam tarqalgan rangdagi gullarni ajratishga yo'nalgan. Bioximiya tili bilan aytadigan bo'lsak ishning ma'nosi antotsianlarning sifat va miqdor jixatidan o'zgartirishdan

Qizil va ko'k gullarning pigmentlari tarkibida karbonil gruppaga bo'lmaydigan 2- fenil xromning oksoniy tuzlari gruppasiga kiradi. Ulardan tuz xolida ko'pincha pelargonidin, tsianidin va delfinidin uchraydi.

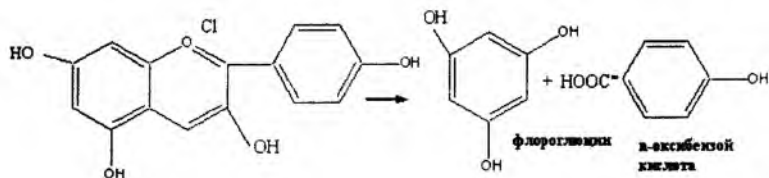
Pelargonidin antotsianidlarning eng oddiy vakilidir. U oddiy geran gullarining pigmentidir qisman malina va qulurnayning rishgan mevalarining pigmenti xisoblanadi.

TSianidin qora simorodina, malina, qulurnay, gelos, olma, ro'stiga rang beradi. TSianidinning rangi muxit kislotasiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Kislotali muxitda u qizil, ishqoriy muxitda esa ko'k rangni beradi. Bu erda tabiat juda tejamkorlik bilan yondoshgan, xaqiqatdan ham ko'k vasilyok va qizil lola qizg'aldoqning turli xil ranglari bitta rigment bilan bog'liq. Gar shundaki, vasilyok sharbati qisman ishqoriydir, bunday muxitda tsianidin molekulasida vodorod atomini yo'qotadi va ko'karadi. Aksincha, lolaqizg'aldoq sharbati kislotalidir. Vodorod ionlari bilan boyigan muxitda tsianidin molekulasida ularning birini biriktiradi va qizil rangga kiradi. Agar tsianidin molekulasidagi OH-gurux o'rniga OCH₃ gurux kiritilsa rionidin molekulasini, ya'ni rion gullarini rigmentini olinadi. Pionidin bundan tashqari olvali va uzum mevalarini bo'yovchi moddalaridan biridir.

Tabiatda keng tarqalgan va ko'p uchraydigan antotsianidlar haqida asosiy ma'lumotlar quyidagi jadvalda keltirilgan.

Antotsianidinlar	Tuzilishi	Ilk manbalari
Arigenidin	5,7,4'-OH	Rechsteineria
Lyuteomenidin	5,7,3',4'-OH	Rechsteineria
Relargonidin	3,5,7,4'-OH	Relargonium
TSianidin	3,5,7,3',4'-OH	Centaurea
Reonidin	3'-Me sianidin	Raeonia
Del'finidin	3,5,7,3',4',5'-OH	Delrninium
Mal'vidin	3'/5'-Me delfinidin	Malva

Bu 4 ta antotsianidinlarning tuzilishi ishqor bilan qizdirib suyultirilganda aniqlangan. Bunda pelargonidin floriglyutsinga va para-oksibenzoy kislotasiga parchalangan.



Bu antotsianidlar orasida o'xshashlik va farq ularning ishqorlar bilan qizdirilganda namoyon bo'ladi. Bunda piran xalqasi parchalanib ketadi. Molekulasining hamma birikmalarida bir xil bo'lgan char qismi floriglyutsinga (1,3,5-trioksibenzol) aylanadi. Molekulaning o'ng qismi tegishli kislotani beradi; pelargonidlar-p-oksobenzoy kislotasi.

tsianidindan protokateks kislota, del'finidindan esa gall (3,4,5-trioksibenzoy kislota xosil bo'ladi) Antotsianlarning tuzilishi ularni sintez qilish yo'li bilan tasdiqlangan. Antotsianlar rangli moddalardir., ularning rangi turli faktorlarga bog'liq. Masalan, molekulada gidroksil gruppalar sonining ortishi natijasida oksoniy tuzlarining rangi to'q sariq qizildan binafsha qizilgacha o'zgaradi. Antotsian asoslari bilan metall tuzlarining birikishi natijasida ko'k tus hosil bo'ladi.

Antotsianidinlar va ularning glikozidlarida odatda kislotali muhitda flavilliy tuzlar shaklida ajratib olinadi, bulardagi geteroxalqali atom kislorodni elektroni geteroaromatik xalqadagi π -bog'lar hosil bo'lishida ishtirok etadi, shunday qilib, barcha molekula xromoforga aylanadi.

SHuning uchun hamma antotsianidinli flavanoidlar uchun to'liq nurlarni yutadi va to'q sariq, qizil, rushti, ko'k ranglarga bo'yalgan. Lekin eritmaning r_n ini neytral xolgacha oshirib borilgan sari ko'proq rangsiz shaklga (2-gidroksixromon) ajrata boshlaydi.

pH 7 dan katta bo'lgan xollarda xinoid asos hosil bo'lib, ko'proq uzun to'liqda yutiladi va ko'k rangga bo'yaladi; suvli eritmalarida bu asoslar barqaror emas.

Antotsianidinning nur yutilish spektri: pH 1,0 da flavil tuzi shaklini oladi, pH 4,0 da aldama shaklida, pH 7,5 da xinoid asos shaklida bo'ladi.

Flavanoidlarni barcha sniflarida on o'rinbosarlarida bog' xosil qilishda ishtirok etmagan elektronlar bo'ladi delokalizatsiyalanish darajasi olinishi bilan qo'zg'algan xolatni stabillaydi va elektronlarni qo'zg'alishini osonlashtiradi.

Gidroksinlanish darajasini oshiishini nur yutish xossasi 3ta odatdagi antotsianidinlar misolida tasvirlangan.

Pelargonidin tsianidin va del'fenidin xalqada 1.2va 3 OH gruppalar bo'ladi.Ular mos ravishda zarg'addog' qizil va rurrur rangli bo'ladi.Ushbu samara flovanoidlarning boshqa sinflarida masalan kemperol kvertsitin va miritsetin mos ravishda 368-374 va478nm ga teng bo'lishi mumkin.Molekulaning boshqa xolatida OH grupranning bunday effekt bermaydi. Metillash vaatsetillashda OH guruxlar kamayadi yoki umuman effekt yo'qolishi mumkin.

Yuqorida antotsianidlar yutilishi srektori va ionlanishiga pH ko'psatkichlarining o'zgarishiga kursatadigan ta'siri haqida aytib o'tildi. Flavanoidlarning barcha sinflari fenollar hisoblanadi va shuning uchun ularning srektirlari yuqori r_n (9 dan katta) davomida fenolning OH grupralari ionlanadi. Bundan tashqari metall ionlari bilan xelatlar xosil

qiladi. Antotsianidinlar va ularning glikozidlari yuqori r_n qiymatlarida bu birikmalarning qaytmas xolatga kelishi kuzatiladi

Antotsianidinlarining almashinuvi OH-guruxning nur yutilishiga ta'siri.

Srekr (etanol+vodorod xlorid) I-pelargonidin glikozidi, II-tsianidin, III- delfinidin.

Antotsianlarning UF srekrleri esa polosalalari 270-280 nm (qisqa to'liqli) va 465-560 nm (uzun to'liqli) sohada namoyon bo'ladi. Bu quyidagii jadvalda ko'rsatilgan.

Antotsianidinlarning UF-srekrdagi yutilish maksimumlari qiymati (MeOH+HCl eritmadagi)

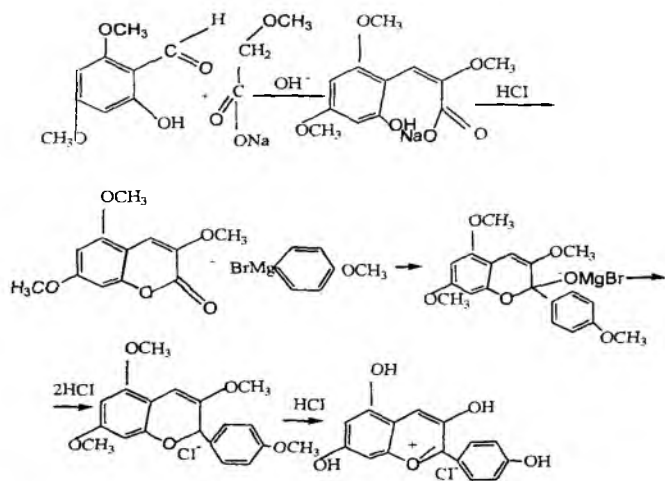
Antotsianidinlar	Chiziq II(qisqa to'liqli)	Chiziq I (uzun to'liqli,nm)
Pelargonidin (3,5,7,4)5-glikozid	270	508
7-glikozid	270	506
3-glikozid	269	504
3,7-diglikozid	279	498
TSianidin (3,5,7,3',4',)3-glikozid	274	523
Del'finidin(3,5,7,3',4',5')3-glikozid	276	534
Mal'vidin(3,5,7,3',4',5')3-glikozid	276	534

Antotsianinlar suvda yaxshi eriydi, qizdirilsa yoki qaynatilsa tez buziladi ya'ni rangi hamda xususiyatini yo'qotadi.

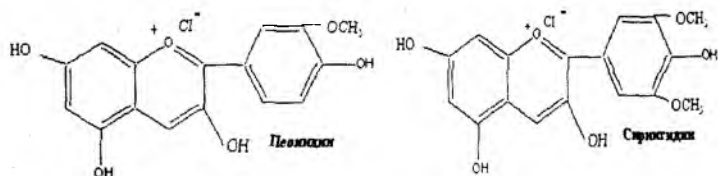
YUqoridagi sharoitda tsianidindan floroglitin bilan bir qatorda pirokateks kislotasi, del'finidindan esa gall kislotasi xosil bo'lgan. Antotsianlarni aniqlash uchun ko'pincha rangli reaksiya hamda R_f ya'ni qog'oz xromotografiyasida toza ajratilgan modda hamda standart antotsian ul'trabinafsha nuridagi shakli hamda oddiy qog'ozdagi shakli bilan solishtiriladi.

Antotsianlar ko'p miqdorda Alp tog'larida o'suvchi o'simliklarda uchraydi. Bunga sabab: sovuq kechalar va faol yorug'lik ta'siridir. Yana ko'p uchraydigan antotsianlar tropik o'simliklardadir. N. I. Malyutin tajribalari yordamida antotsianlar quyi, past temraturalarda hamda

intensiv yorug'lik berishi natijasida ko'payar ekan. Antotsianlarni sun'iy olish usullari ham mavjud. Masalan: Vil'shetter taklificha floriglyutsin al'degididan 2,4- dimetoksi- 6 -oksibenzal'degid hosil bo'ladi va u metoksi sirka kislota bilan Rerkin uslubi bo'yicha kondensatsiyalanadi.

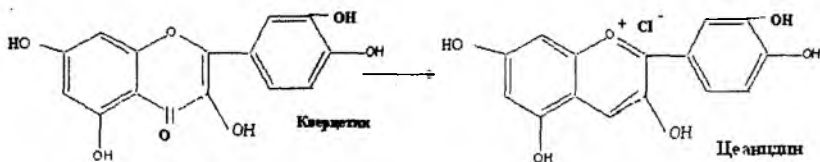


Ko'pchilik gul va mevalarda 3 ta asosiy antotsianidin metil efirlari uchraydi. Pionlarning bo'yovchi moddasi pionin pionidinning diglikozidi xisoblanadi. O'rmon mal'vasining havorang bo'yovchi moddasi mal'vin del'finidinning dimetilefiri- siringidin xisoblanadi va u 2 molekula glyukozidi bilan bog'langan. Mana shu siringidin vinodagi bo'yovchi modda eninning asosi xisoblanadi.

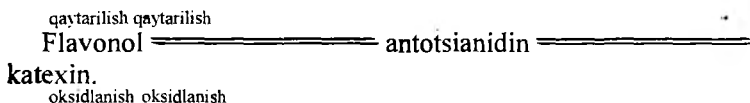


Antotsianidinlarning parchalash uchun ko'pincha suyultirilgan natriy ishqori yoki barit suvi qo'llaniladi. Pionidindan floriglyutsenin bilan birgalikda vanilin kislotasi, siringinidindan esa siren kislotasi xosil bo'ladi. Struktura tuzilishi bo'yicha antotsianlarda 4 valentli kislorod mavjud bo'lib, mineral va organik kuchli kislotalar ta'sirida barqaror

qizil rangli oksoniy tuzlari xosil qiladi. Ular da kislota qoldig'i kislorod bilan bog'langan. Hamma antotsianidinlarning tuzlari har xil tovlanadigan qizil rangga bo'yalgan. Pelargonidin- qizg'ish, sariq. TSianidin- binafsha tusli qizil. Del'finidin- ko'kimtir qizil. Erkin antotsianidinlar oksoniy tuzlaridan ekvivalent miqdorda ishqor ta'sir ettirib olinadi. Ular xinoid tuzilishli bo'lib, binafsha yoki ko'k rangga ega. Antotsianidinlar, fenolyatlarning ishqorli tuzlari ko'k ranglidir. Gullarining har xil ranglari asosan bo'yovchi moddalarning kislotali, neytral yoki ishqorli muxitda uchrashi sabablidir. Suvli ayrim vaqtda spirtli antotsianlar va antotsianidinlar eritmaları kuchsiz kislotali, neytral va ishqorli eritmalarda rangsiz modifikatsiyalarga o'tishi mumkin. Antotsianlar va antotsianidinlar qo'rg'oshin, qalay va boshqa metal tuzlari bilan o'zaro ta'sirlashib xarakterli rangli cho'kmalar xosil qiladi va ko'pincha shu uslub bilan ajratib olinadi. Antotsianlar kislotalar bilan ishlanganda masalan: 20 % xlorid kislota bilan qizdirilganda shakarli moddaga va aglikonga- antotsianidininga rarchalanadi. Xosil bo'lgan moddalar amil spirtida yuqori eruvchanlikka ega. Antotsianlar esa diglikozidlar bo'lganliklari uchun suvli eritmalaridan amil spirti yordamida deyarli ajralmaydi. Monoglikozid esa qisman oz ajraladi. Gidrolizda xosil bo'lgan antotsianidin amil spirt bilan suyultirilgan kislotali eritmalaridan miqdoriy ravishda ajratib olinadi. Flavonollar bilan antotsianidinlarning turdoshligining yaqinligi o'simlikda ham oksidlanish qaytarilishi ta'sirida bir- biriga o'tib turishi mumkin. Bunday reaksiyani laboratoriyada kvertsetinga magniy va kislota ta'sir ettirib, 20% unum bilan qaytarib tsionidin xosil qilish mumkin.



SHunga asoslanib bu o'zgarishlarni quyidagi sxema bilan yozish mumkin:



IRIDOIDLAR

Taxir tamli moddalar o'simliklarda efir moylari bilan uchraydi, shu sababli ularni aromatik taxir moddalar yoki sekviterpenlar deb nomlanadi. Bunday taxir moddalarni «aromatik taxir moddalar» (Amara aromatica), «toza taxir moddalar» (Amara pura) va «shilimshiq taxir moddalar» (Amara mucilaginoso) oxirgisi farqli shilimshiq moddalar va boshqa polisaxaridlar uchraydi.

Iridoidlar – bu fitonutrientlardir, ular o'simliklarda hosil bo'ladi va ko'proq o'simlikni infektsiyadan saqlaydi. Bu organizm uchun foydali keng ta'sir spektriga ega o'simlik mahsulotidir, Dorivor o'simliklarda uchrovchi iridoidlar ko'pincha ularning farmakologik ta'siri asosi hisoblanadi. Ular keng biologik faol aktivlikga ega, shu jihatdan yurak-tomir, antioksidant, antigeypatotoksik, o't haydovchi, gipoglikemik, og'riq qoldiruvchi, shamollash oldini oluvchi, antimutagen, spazmolitik, shishga qarshi, virusga qarshi, immunomodullovchi va ichakni suyultiruvchi ta'sir namoyon etadi. Inson va hayvonlarga iridoidlar o'zlarining nordon ta'mi bilan darak beradi. Ayrim o'simliklarda iridoidlar mevalarda bo'ladi chernika va klyukvada. Morinda sitrustilida (noni) meva tarkibida 14 xil iridoid aniqlangan va ular bu o'simlik turli xil biologik faolligiga sababchidir. Ko'proq bu moddalar atsetilasperulozid va deatsetilasperulozid kislotalardir. Ularning kontsentratsiyasi ko'proq madaniydashtirilgan mevali o'simliklardadir. Tekshirishlar ko'rsatilishicha kasallik oldini oluvchi ichimliklar saqlash vaqti asosan tarkibidagi iridoidlarga bog'liq. Iridoidlar ikkilamchi metabolitlar sinfiga kirib, har xil o'simliklar va ayrim hayvonlarda, hasharotlarda tarqalgan. Bular izoprendan sintez bo'luvchi monoterpenlardir va ko'pincha alkaloidlar sintezida oraliq moddadir.

Iridoidlar– o'simlik tabiatli monoterpen guruh moddalardir, ular o'zining strukturasida qisman gidrirlangan siklopentanpiran sistemasi ega.

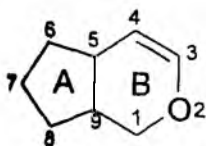
Iridoidlar (yoki psevdoindikanlar) -bu siklopentanpiran guruhli monoterpenlardir, ularning nomi chumolilardan olingan Iridomyces. Psevdoindikan nomlanishi asosan kislotali muhitda ko'k rang paydo bo'lganligi bilan bog'liqdir.

Iridoidlar bilan qiziqish 1835-yili Cornus flodadan kornin (verbenalin), 1848 va 1868-yillarda bo'yoqli marenadan Rubia finerotram (asperolid) va pogremka Rhinanthus alectorolophuslar (aokubinlar) ochilishidan avj oldi. 1946-yili P.Karrer va N.Schmidlar

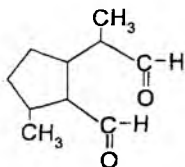
rukubini ajratishlari bu sohaga qiziqishni yana ottirdi. Qadimdan olimlar aniqladilarki qaysi o'simlikda iridoid glikozidlar bo'lsa ular quruq yoki nam holatida qora dog'lar paydo qilar ekan. Buning sababi glikozidlar fermentativ parchalanib aglikonga aylanar ular esa qoramtir-qizg'ish pigmentlarda polimerlanib har xil oraliq mahsulotlar hosil qilar ekan.

Iridoidlar ko'pgina o'simliklar taksonomiya masalasini yechishda xemosistematik belgi hisoblanmoqda. Bunda iridoid moddalarning oksidlanish darajasi katta ahamiyatga ega, turning evolyutsiyasida ularning ko'payishi tasdiqlangan. Umuman o'simliklarda iridoidlarning sintez bo'lishi ularning o't yeydigan hayvon, hasharotlardan himoya qilish uchun va mikroorganizmlar bilan zararlanmaslik uchun sintez bo'ladi. Shu sababli karatinoid yoki flavanoidlarga nisbatan iridoidli dorivor o'simliklar uzoq saqlanganda, termik ishlov berganda barqaror va parchalanmaydi. Bakterotsid va antioksidlovchi xossalari hisobida iridoidlar tabiiy konservant sifatida qo'llanilishi mumkin. O'simliklarda iridoidlar ko'pincha glikozid shaklida, ayrim holda erkin holda (aglikon shaklida) uchraydi. Shakar qismi glyukoza, ksiloza, ramnozadan, galaktozadan iboratdir.

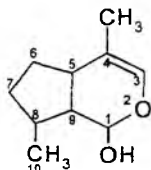
Kimyoviy tabiati bo'yicha taxir ta'mli moddalar terpenoidlardir. Ularning bir qismi monoterpenoidlar (C_5H_8)₂, qolgan qismi — seskviterpenoidlardir (C_5H_8)₃. Ulardan tashqari di- va triterpenoidli taxir moddalar ham bor. Taxir mazali moddalar ayniqsa triterpenoidlar kuchli oksidlangan va molekulasida gidroksi-, karboksi-, epoksi-, efir yoki ili lakton guruhlari tutadi. Bundan tashqari kamdan kam taxir ta'mli moddalar erkin, aglikon xolida uchraydi, ko'pincha taxir ta'mli moddalar o'simliklar hujayra va to'qimalarida glikozidlangan shaklda, bundan tashqari terpenoidli aglikonga uglevod zanjiri bog'langan bo'ladi, kislotali gidrolizlanganda uziladi, oddiy past temperatura holatida ham aglikondan pH past bo'lganda shakar uziladi.



SIKLOPENTANOPIRAN



IRIDODIAL DIALDEGIDI



KLASSIFIKATSIYA

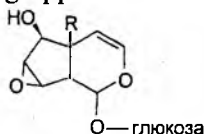
Iridoid birikmalar 4 asosiy guruhga bo'linadi:

1. Siklopentan iridoidlar.
2. Sekoiridoidlar.
3. Iridoido`valerian oilasiniki – valepotriatlar.
4. Kompleks iridoidlar – alkaloidlar.

O'simliklarda dimer iridoidlar ham uchraydi.

I. Tsiklopentan iridoidlar: iridoid glikozidlardagi aglikon skeletidagi uglerod atomlari soniga qarab 4 tipga bo'linadilar: C8; C9; C10va C14.

1. Iridoid glikozidlar, aglikonda 8 uglerod atomi tutadi, unedozid podgruppasini tashkil etadi - unedozid, stilberikozid:



2. Iridoid glikozidlar, aglikonida 9 uglerod atomi tutadigani, 2 podgruppaga bo'linadi:

· Iridoidlar aukubin podgruppasidagi - aukubin, katalpol, garpagid:

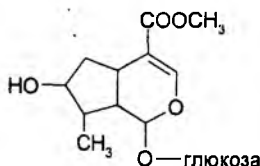
Aukubin(aukubozid)—o‘simlik dunyosida keng tarqalgan (90 oilada), Scrophulariaceae, Plantaginaceae va boshqa oilalarda. U bakteriostatik, shamollash oldini oluvchi va smazmolitik faollikga ega, Amonita spp.oila zambrug‘lari toksinlari bilan zaharlanganda antidot hisoblanadi

Garpagid – Plantago, Verbascum oilasi o‘simliklarida uchraydi.

Iridoidlar dekalozid podgruppalar-dekalozid, deutsiozid i deutsiol:

DEKALOZID

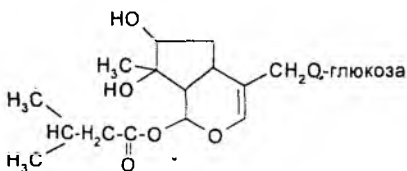
3. Iridoid glikozidlar, aglikonida 10 atom uglerod tutovchi, loganin podgruppasini tashkil etadi -loganin, asperulozid, valerozidat, loliolid:



LOGANIN

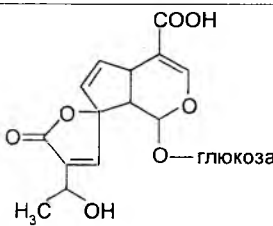
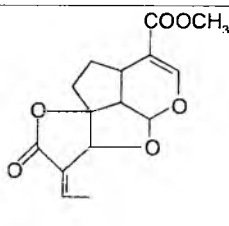
Loganin – taxir mazali glikozid, Strychnos nuxvomica urug‘laridan, keyinchalik (Menyanthes trifoliata, Verbena) o‘simliklaridan ajratilgan. Shamollash oldini olish xossalarini namoyon qiladi.

Asperulozid – Rubiaceae, Ericaceae oilalarida tarqalgan. Fermentativ gidroliz ta’sirida aglikon xosil bo‘ladi, u esa yig‘ilgan barglarning qorayip ketishiga sababchidir.



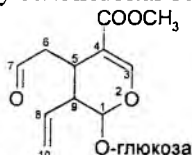
VALEROZIDAT

4. Iridoid glikozidlar, aglikon tarkibida 14 uglerod atomi tutadi, plyumerid va plyumeritsin podgruppasini tashkil etadi:

	
PLYUMERID	PLYUMERITSIN

II. Sekoridoidlar ochiq siklopentan halqali, ularni 3 gruppaga bo'ladilar:

Oddiy sekoiridoilar sekologaninlarga o'xshash

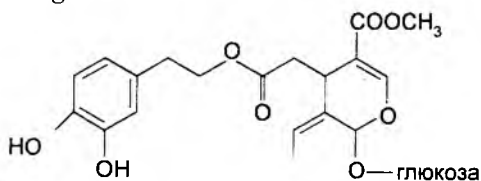


1. :

SEKOLOGANIN

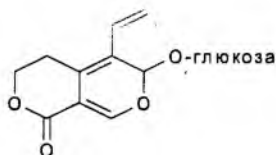
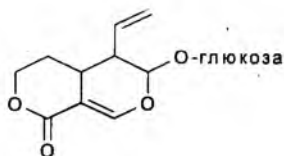
2. Sekoiridoidlarning oleuropein guruhi (qo'sh bog' C8-C9).

Oleuropein birinchi bo'lib maslina mevasi va bargidan olinadi (*Olea europaea*). Ular gipotenziv faollikga ega xolesterin yig'ilishiga sababchidir



OLEUPEIN

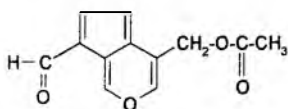
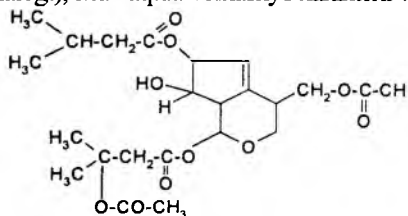
3. Sekoiridoidlar gruppasi gentsiopikrozidlar (gentsiopikrin) Gentianaceae, Menyanthaceae, Loganiaceae, Apocynaceae, Caprifoliaceae, Oleaceae oilalarida uchraydi. Ularning vakilisverozid va uning hosilalari (amarogentin, amarosverin), svertsiamarin, gentsiopikrozid va ularning xosilalari (eritrotsentaurin va boshqalar.)



SVEROZID GENZIOPIKRIN

III. Valerianaceae oilasi iridoidlari– valepotriatlar: 2 gruppaga bo'linadi: valtratlar va digidrovaltratlar.

Valepotriatlar–beqaror moddalar. Quritilganda fermentlar ta'sirida baldrinal va gomobaldrinal xosil bo'ladi, erkin kislotalar ajraladi (izovalerian yokiuning analogi), shu vaqtda xomashyo xarakterli valerian hidini beradi.



VALEPOTRIAT-VALTRAT

BALDRINAL

Hozirgi vaqtda 400 iridid glikozidlar ma'lum. Iridoidlar Dicotyledone. O'simligining hamma organlarida topilgan. 325 bu oila sinfidan faqat 33 vakilida iridoidlar aniqlangan. Eng ko'p iridoid glikozidlar quyidagi oilalardadir Scrophulariaceae, Lamiaceae, Verbenaceae i Bignoniaceae.

Ziklopentan iridoidlari aglikondagi uglerod atomlari soniga qarab to'rt tipga bo'linadi: C8, C9, C10, C14

C8 tipidagi iridoid glikozidlar ga beshta vakil topilgan masalan unedozid va stilberikozidlar 10,11-dinoro iridodial xosilalari hisoblanadi.

C9 iridoid glikozidlarni 2 guruhga bo'lish mumkin : C-10-nor va C-11-nor iridoidlar, qo'sh bog' conlari va epoksid halqaning siklopentan qismiga qarab C-11-norglikozidlar aukubin, katalpol va garpagid guruhlariga bo'linadi, C-10-norglikozidlar esa dekalozid, deuziozid va deuziollarga bo'linadi.

C-10 tipidagi iridoidlar loganin, monotropein, asperulozid va C-11-O-glikozidlar guruhiga ajratiladi ularda uglevod qoldig'i C-1 da emas C-11 holatda bo'ladi. Loganin taxir ta'mli glikozid birinchi marta

Strychnos nux vomica, *Loganiaceae* urug'laridan ajratilgan. Keyinchalik boshqa o'simliklarda *Menyanthes*, *Verbena* ham topilgan. Shamollash oldini olsadi, indol alkaloidlar hosil bo'lish biosintezi a'zosi. *Asperulozid-C-7-C-8* orasida qo'sh bog'li. *Rubiaceae* oilasida (*Asperula*, *Ria*, *Galium*), *Ericaceae* (*Vaccinium*)larda topilgan. Fermentative gidroliz natijasida aglikon hosil bo'lib terilgan barglari qoraytiradi.

C-11 tipidagi iridoidlarga valerozidat kiradi. Glikozid bo'lmagan iridoid laktonlar C-10 tipidagiga loliolid kiradi. *Arnica*, *Plantago*, *Digitalis*, *Lolium*, *Meyanthes trifoliata* o'simliklardan ajratilgan. Sitoksik farmakologik ta'sirga ega. C-14 tipidagi iridoid glikozidlar aglikon qismida 4 uglerod atom ko'proqdir monoterpenlarga nisbatan, lekin strukturalarida tetragidrosiklopentan sistemasi va iridoidlarga biogenetic yaqinligi hisobida ularni iridoidlar guruhiga kiritiladi. Bulasrga plyumerizin va plyumerid kiradi. Sekoiridoidlar iridoidlardan farqli C-7 va C-8 orasida bog' bo'lmaydi, suvda deyarli erimaydi.

Sekoiridoidlar uch guruhga bo'linadi: oddiy iridoidlar sekologanin tipidagi. *Oleuropein* guruhida C- va C-9 orasida qo'sh bog' bo'ladi. *Oleuropein* birinchi marta maslina bargi va mevalaridan ajratilgan (*Olea europaea*). Modda gipotenziv faollikga ega, xolesterin hosil bo'lishi oldini oladi. Sekoiridoidlar quyidagi o'simliklardan olingan *Gentianaceae*, *Menyanthaceae*, *Loganiaceae*, *Apocyanaceae*, *Caprifoliaceae*, *Oleaceae*.

IRIDOIDLARNING O'SIMLIK DUNYOSIDA TARQALISHI

Iridoidlar *Scrophulariaceae*, *Plantaginaceae*, *Rubiaceae*, *Hobulariaceae*, *Gewntianaceae* oilalarida keng tarqalgan hamda ayrim boy manbai bu *Lamiaceae* oilasidir. Bu oilada ham iridoid taqsimlanishi xemosistematik ahamiyatga ega. Bunda asosiy ko'rsatkich bu iridoid birikmalarining oksidlanish darajasi uning yiriklashish darajasi uning tur evolyutsiyasi jarayoni asosida bo'lar ekan.

Iridoidlarni oilalar, turlarda norichnikoviy oilasida solishtirilganda *Odonitites turning* beshta tekshirilgan turidan uchtasida 3 xil iridoidlar topilgan, ular qolgan ikkita turida topilmagan aukubin, izokatalpol va katalpol, xarakterlisi aukubin 8-asetatdir, odontozid va asetilodontozid. Iridoidlar 22 turda quyidagi oilalarda topilgan *Ajugoidae*, *Scutellarioid*, *Stachyoidae* da aniqlangan. Bundagi moddalar garpagid, garpagid-8-asetat va garpagozidlar 11 juvuchka va 18 dubrovnik yer ustki qismida aniqlangan.

Iridoid glikozidlarning Dicotyledones o'simligining hamma organlarida topilgan. 325 oilalar ichida iridoid glikozidlarning faqat 33 tasida topilgan. Monotip oila hisobida Adoxaceae, Eucommiaceae, Daphniphyllaceae iridoid glikozidlarga eng boydir, ularga kamchili oilalar Glob va Iariaceae, Fouquieriaceae va Plantaginaceaelarni qo'shish mumkin

Iridoidlar quyidagi oilalarda keng tarqalgan: Gorechavkovili (Gentianaceae), Yasnotkali (Lamiaceae), Vaxtoviyli (Menyanthaceae), Norichnikoviyli (Scrophulariaceae), Valerianli (Valerianaceae), Podorojnikli (Plantaginaceae) va boshqa. Hozirgi vaqtda 250dan ortiq iridoidlar 300 o'simliklardan ajratilgan.

Iridoidlar o'simliklarning har xil organlari va qismlarida to'planadi:

- barglarida (vaxta trexlistnaya, podorojnik bolshoy, korovyak viemchatiy Verbascumsinmatum);

- o't qismida (zolatoto'syachnik zontichno'y, pustirnik);

- tomirida (gorechavka jeltaya, pion);

- tomiri va poya asosida (pedikulyaris bolotniy Pedicularis palustris L.)

- ildizmevasi va tomirida (dorivor valeriana);

- po'stlog'ida (oddiy kalina);

- gul to'plamida (korovyak muchnistqy Verbascum Luchinitis)

- gullarida (korovyak skipetrovidnoy, Verbascum thapsiforme Sohrad.);

- mevalarida (evkommiya vyazolistnaya)

- yer ustki hamma qismida (norichnik bokotsvetkovqy Scrophularia lateriflora Traut)

Butun o'simlik organlarida (podorojnik aziatskiy Plantago asiatica)

Kompleks iridoid-alkaloidlar quyidagi oilalarda topilgan Rubiaceae, Apocynaceae.

Gorechavka zolotistaya (Gentianae luteae L.) Gorechavkalilar oilasidan ko'p yillik shitsimon o'simlik. Tomirda taxir tabiatli moddalar, iridoidlar (gentsiopikrin, gentsiomin, gentsin, amorogentin (hozirgi zamon eng taxir modda) topilgan. Bundan tashqari alkaloidlar (gentsianin va boshqalar). Dorivor xomashyo apetitni oshiradi, ovqat xazm qilishini yaxshilaydi.

Gorechavka tindirmasi achchiq taxir murakkab aralashmadir: gentsiopikrin va boshqa taxir moddalar ovqat xazm bo'lish markazining tam bilish qismini kuchaytiradi va ichak-qorin trakti sekretsiyasi va motor funksiyasini kuchaytiradi. Shu vaqtning o'zida yuqori kislotalik holda ham ichak sharbati soki deyarli ajralmaydi, katta dozada

gorechavka preparati qorin sekretor xolatini yomonlashtiradi. Gorechavka preparatlari glistga qarshi va antiseptik ta'sirga ega.

Vaxta trexlistnaya *Menyanthes trifoliata* L.-ko'p yillik suvli-botqoqli o'simlik Barglarida monoterpen taxir moddalar iridoidlar (loganin, sverozid, meniantin, mentifolin, foliamentin), flavanoidlar (1% gacha giperozid, rutin, trifolin), oshlovchi moddalar (5,5%), saponinlar, monoterpen alkaloidlar (0,35%-gentsianin, gentsianidin i dr.), ferul va askorbin kislota, yod aniqlangan. Asosiy ta'siri appetitni qo'zg'aydi, o't haydovchi.

Damlama yoki tindirma shaklida apetini oshiradi xamda katta yoshlilarda qorin-ichak sharbati sekretsijasini kuchaytiradi, gastritda, jigar kasalida va siydik ajralish kuchsizlanganda foydalidir. Taxir tindirma (zolatotisyachnik, polin, trifol, air, mandarin va vaxta trilistniy bargi) yig'mada qo'shiladi.

Dorivor oduvanchik (*Taraxacum officinale* Wigg) –Kimyoviy tarkibi tomirda triterpenoidlar (tarakserol, taraksol), taxir glikozidlar taraksatsin, taraktserin va laktukopikrin, smolalar, oshlovchi moddalar, flavanoidlar, sterinlar (androsterin, betta sitosterin, stigmasterin, taraksosterin), saponinlar (betta-amirin), pektinlar, inulin (50% gacha) aniqlangan.

Apetitni chaqiruvchi va o't haydovchi ta'sirga ega. Oduvanchik damlamasi va quyuq ekstrakt apetitni qo'zg'ashga, o't haydashga, kuchsiz siydik haydashda qo'llaniladi. Har xil o'simlik yig'malari apetit chaqiruvchi, o't va siydik haydovchilarga qo'shiladi. Antiglikemik mahsulot hisoblanadi. Yosh barglari bahorda salatlar tayyorlashda, tomiri kofe surogati hisoblanadi (sho'r suvda saqlansa taxir ta'mi yo'qoladi).

Tsetrariya islandiyalik (*Cetraria islandica* (L.) Ach) Unda lishaynik kislotasi (3-5% usnin, protolixestenrin, prototsetrar kislotalar), polisaxapridlar (30-70% izolixenin, lixenin) b slizlar, setrarin, vitaminlar, fenolokislotalar, tuzlar (2%). Yod aniqlangan. Asosan apetini oshadib qaytdan qaytaradi, terlashni kamaytiradi, bakteritsid ta'sirga ega. Damlama, qaynatma, tindirma shaklida nafas olish yuqori qismidagi shilimshiq qavatlarni saqlashda, shamollash oldini olishda (shilimshik bo'lganda va lixeninda), qorin sharbati ajralishini ko'paytirishda, apetitni oshirishda va ovqatni xazm qilishda, tuberkulez tayoqchalarini o'sishini kamaytirishda va grammusbat mikroorganizmda kamaytiradi, terlash oldini olishda, tuberkuleostatikga sinergist sifatida va

ximoterapiyada erdamchi mahsulot sifatida qo'llaniladi. Setrariya har xil qorin va o'pka termalariga qo'shiladi.

Polin gorkiy (*Arthemisia absinthium* L.) –o'ti va bargida 0,5-2% efir moylari bo'lib tarkibida mono-va bitsiklik monoterpenlar (fellandren, tuyin, tuyol), bitsiklik seskviterpenlar (kadinen), seskviterpenoid azulenlar (asintin, artabsin, anabsintin). Polin efir moyi yashil-ko'k rangli azulenlar bor. Asosiy ta'siri bu apetitni qo'zg'atishi, o't haydashi. Tindirma va damlama qorin og'rig'i vaqtida ichiladi, xazm qilish sharbatlari sok va o't kamroq ajralayotgan bo'lsa va yoshi ulug' kishilarda. Tindirma, damlama tashqaridan surkalda burga, kana yo'qoladi, klizma qilganda bolalarda ostritsalar tushib ketadi. O'ti va barglari ham apetit qo'zg'atuvchi yig'malarga qo'shiladi. Lekin foydalanishda qorin-ichak traktida qon oqqanda, shilimshiq qavat o'tkir shamollaganda, xomiladorlikda, bavoisida qo'llash taqiqlanadi. Ko'p va noto'g'ri ichilganda engil zaharlagnish, tutqanoq, gallyutsinatsiya paydo qiladi.

Air bolotniy (oddiy)(*Acorus calamus* L.) . Tomirida 5% efir moylari bor, tarkibida bitsiklik monoterpenlar (kamfora-9%, kamfen-7%, pinen, borneol), mono- va bitsiklik seskviterpenlar (elemen, kalamen-10%), bitsiklik seskvilaktonlar-taxirlar (akoron, akorin), armatik modda azaron (60-70%). Tomirda yana kraxmal, moy, xolin, flvavanoidlar, oshlovchi moddalar (1%), askorbin kislotasi aniqlangan. Asosiy ta'siri appetitni chaqiradi, o't haydaydi, spazmolitik, antiseptik. Damlamasi va tindirmasi apetit chaqiruvchi, o't haydovchi, muloyim muskullar spazmasini kuchsizlovchi, antibakterial va fungistik mahsulotdir. Tomir ekstraktlari Vikalin va Vikair preparatlar tarkibiga kiradi. Ulardan giperatsid gastritlarni, yazva kasallarini qorin va o'n ikki ichakda qo'llaniladi o't va pochechnotosh kasallarini oldini olishda ahamiyatga ega. Efir moyi Olimetin preparati tarkibiga kiradi, tomirni chaynash chekishning oldini oladi.

Fizik-kimyoviy xossalari

Taxir ta'mli moddalar – rangsiz kristall yoki amorf moddalardir 50-300°C temperaturasida suyuqlanadi, suv va spirtlarda yaxshi eriydi. Lekin suvda yomon eriydigan iridoidlar ham uchraydi, yaxshi eritadigan suyuqlik efilatsetatdir. Taxir ta'mli moddalar glikozidlari suvda yaxshi eriydi, ayniqsa issiq suvda, shu usul bilan dorivor o'simliklardan olinadi. Quritilayotganda dorivor o'simlik xomashyosidagi glikozidlarda efir bog'lari parchalanadi, hosil bo'lgan aglikonlar polimerlanadi, qo'ng'ir

rangli bo'yalgan moddalar hosil bo'ladi. Gidrolitik fermentlar ta'sirida va kislotalar ta'sirida taxir moddalar molekulasida lakton halqasi parchalanadi. Buning natijasida bu moddalar ularga xos tahir ta'mini yo'qotadi, lekin bakteritsid ta'siri paydo bo'ladi. Masalan boto'oo' zupturumida katta miqdorda taxir ta'mli moddalar glikozidlar taraksatserin va taraksatsiklinlarda lakton halqa ochilib akkubin va iridodialga aylanadi va kuchli antibakterial effektga ega bo'ladi. Davlat farmatsevtik talablarga binoan taxir moddalarni organoleptik (ta'm) aniqlash quyidagicha bo'ladi. Buning uchun 10% li suvli ekstrakt dorivor o'simlik xomashyosidan olinadi, undan 1 ml olinadi va 10 marta suv bilan suyultiriladi taxir ta'm yo'qolguncha. Dorivor o'simlik xomashyoda taxir ta'm ko'rsatkichi mavjud, masalan qoqi tomirida 1:600, standart sifatida (xinin taxir ta'mi ko'rsatilgan) 1:200000. Aniq xulosa qilish uchun degustatsion komissiya 6 kishidan iborat bo'lishi kerak.

2. taxir ta'mli moddalar-iridoidlar yana psevdoinidanlar deyiladi ularning kislotali muhitda ko'k rang hosil berish uchun aytiladi. Iridoidlarni aniqlash uchun sifat reaksiyalari Trim-Xill bo'yicha o'tqaziladi, ya'ni suvli-spirtli eritmalarini quyidagi aralashma bilan aniqlanadi.

5ml H_2SO_4 + 10 ml 0,2% $CuSO_4$ + 100 ml CH_3COOH

Agar iridoid bo'lsa havorang paydo bo'ladi.

3. taxir moddalarni aniqlashda xromatogrammalarni Bekon-Edelman reaktivi bilan ochiladi (0,5g benzidin va 10 ml sirka kislota 1090 ml etanolda) keyin xromatogramma quritish shkafida (15 minut $110^{\circ}C$ da saqlanadi). Xromatogrammada sariq qo'ng'ir ranglar paydo bo'ladi.

Katta miqdorda iridoidlar dorivor o'simliklarda bo'lishini kislotali muhitga keltirib ko'k rang paydo bo'lishi orqali aniqlanadi. Aniq miqdoriy iridoidlarning xomashyoda bo'lishi uchun fotokolorimetrik usul qo'llaniladi, Trim-Xill yoki Bekon-Edelma reaktivi ta'sirida bo'yalgan moddalar hosil qilinadi.

Dorivor o'simlik xomashyosidan iridoidlarni ajratish

Hozirgi kunda 600 iridoid glikozidlar ma'lum.

Iridoidlar ayrim o'simliklarda 1% gacha uchraydi. Iridoidlar kislota va fermentlarga nisbatan sezgir bo'lgani uchun (gidrolizlanadi). xomashyodan ajratilishidan oldin karbonat kaltsiy bilan ishlov beriladi (o'simlik xomashyo-karbonat kaltsiy 10:1) organik kislotalarni

neytrallashtirishda ishlatiladi. Fermentlarni faolligi inaktivlash uchun yangi xomashyo 100°C qizdiriladi va keyin 60°C quritish davom etiladi.

Iridoidlarni dorivor o'simlik xomashyosidan suv, quyi spirtlar yoki suv-spirtli aralashmalar 25% suvli natriy xlorid bilan ajratiladi

Iridoidlar ajratish uchun quyidagi sxemani taklif etish mumkin:

Xomashyo 50% etanol bilan ekstraksiyalanadi. Organik kislotalarni neytrallashtirish uchun eritma kaltsiy gidrokarbonat qo'shiladi. Iridoidlarni ekstraksiyalash qizdirishda o'tqaziladi. Filtrlangandan keyin xomashyo tashaladi. Spirt vakuumda xaydaladi oxiri suvli qismi qoladi. Suvli qoldiq quyidagicha ishlov qilinadi:

1. Lipoidli moddalarni suvli eritmadan petroley efir bilan ishlov beriladi, keyin u tashlanadi

2. Tozalangan suvli eritmani alyuminiy oksidli kolonkadan o'tqazilib fenol birikmalardan tozalanadi.

3. Olingan suvli elyuat bug'latiladi, qoldiq oz miqdordagi etanolda eritiladi, unga atseton qo'shiladi polisaxaridlar cho'kadi, saponinlar va boshqa ballast moddalar cho'kadi.

4. Ballast moddalardan iborat cho'kmani filtrlaydilar, spirt-atsetonli eritma iridoid tutadi va erituvchi bug'latiladi.

5. Individual moddalarni ajratish xromatografik kolonkada o'tqaziladi.

Boshqa usullarda aktivlangan ko'mirda iridoidlar yuttiriladi. Iridoidlar o'simlik xomashyosidan suv bilan ekstraksiyalashda karbonat kaltsiy qo'shiladi (erkin kislotalarni neytrallashtirish va bog'lash uchun). Olingan ekstrakt aktivlangan ko'mir ustiga solinadi. Keyin u suv bilan yuvilganda shakarlar tark etadi. Iridoidlar ko'mirdan 50% (aukubin) yoki 70% (asperolozid) etanol bilan elyuirlanadi, elyuat bug'latib konsentrlanadi. Umuman ko'mirdan desorbtsiyalash suv-spirtli aralashmalar bilan o'tqaziladi, keyin neytral muhitda past bosimda erituvchi vakuumda xaydaladi. Tozalangan fraksiyani ajratish silikagel, sellyuloza sorbentli xromatografik kolonkada, preparativ yupqa qavatli yuqori bosimli xromatografiya bilan o'tqaziladi.

Ayrim iridoidlar ajratishga misollar:

1 Misol. Zubchatik pozdnyy Odontites serotinada iridoidlar ajratish {6}. Havoda quritilgan o'simlik xomashyosi karbonat kalsiy bilan (10:1) aralashtiriladi va to'la 50% metanol bilan suv hammomida 60°C da ekstraksiyalanadi. Birlashtirilgan ekstraktlar filtrlangan konsentrlangan vakuumda suvli qoldiqgacha, uni yarmigacha bug'latiladi va petroley efiri bilan ishlov beriladi xlorofill, yog'lar va boshqa ballast

moddalaridan tozalanadi. Suvli eritma kolonkadan filtrlanadi ($5 \times 10 \text{ sm}$) kapron va alyuminiy oksid bilan to'ldirilgan. Filtrat quruqgacha bug'latiladi, qoldiq oz miqdorda etanolda eritiladi va saponinlar, zaxira uglevodlar va boshqa qo'shimlar aseton bilan cho'ktiriladi. Tushgan cho'kma filtrda yig'iladi, spirt aseton filtrat iridoidlar summasini o'zida tutgan, bug'latib konsentrlanadi xolodilnikda saqlanganda iridoidlar och-sariq rangli taxir ta'mli iridoidlar kristallik poroshogi olinadi, iliq suvda, spirtida eriydigan tushadi. Absolyut quruq o'simlik massasiga nisbatan 1,5% ajratilgan.

Iridoid aralashmasidan odontozidni ajratish.

3,3g xokasimon iridoid aralashmasi iliq suvda eritiladi va odontozid to'la etilasetat bilan ekstraksiyalanadi. Etilasetat ekstrakt vakuumda quruq holgacha bug'latiladi, qoldiq minimal iliq suvda eritiladi va xolodilnikga kechasiga qo'yiladi. Turish vaqtida jelesimon massa hosil bo'ladi, keyin oq kata rozetkasimon kristalga aylanadi, kristallarni filtrlab olinadi va suvsiz etilasetatda qayta kristallanadi.

Aukubinni ajratish. Etilasetat bilan ishlov berilgan suvli eritma quruq holga aylanguncha bug'latiladi, oz miqdorda etil spirtida qoldiq eritiladi, turish davomida cho'kma tushadi, uni filtrlab olinadi, etilasetat bilan yuviladi va quritiladi.

2 Misol. Korovyak skipetrli gullarini *Verbascum thapsiforma* Schred etanol bilan to'la ekstraksiyalanadi, ekstrakt aktivlangan ko'mir va silikagelli kolonkada o'tqaziladi va yuqori effektiv suyqlik xromatografiyasida BEJX qaytarilgan fazada iridoid glikozidlar ajratiladi

3 Misol. Globulyar karlikoviy *Globularia nana* yer ustki qismidan xomashyo petroley efir bilan ishlov beriladi. Yog'sizlangan qoldiq methanol bilan ekstraksiyalanadi, olingan ekstrakt konsentriylaydi quruqgacha, qoldiq suv bilan ishlov beradi, suvli qavat neytral oksid alyuminiyli kolonkaga joylanadi. Glikozid fraksiyani suv bilan elyurlaydi, silikagelli kolonkada qaytadan xromatografirlanadi, iridoid summasi ajratishda xloroform-metanol-suv 80:20:1 qo'llaniladi. Keyin VEJX bilan individual iridoidlar olinadi

O'zbek olimlari tomonidan quyidagi o'simliklar tekshirilgan *Lagotis integrifolia* (Willd.) Schischk, *Scroph. hu/aria leucoclada* Bge. (*Scrophulariaceae* oilasi), *Incarvillea olgae* (Rgl.), *Catalpa bignonioides* (Walt) (*Bignoniaceae* oilasi) va *Plomitis thapsoides* Bge., *Ph. regeln* M.Pop., *PA. bucharica* Rgl. (*Lamiaceae* oilasi) iridoidlar bor yo'qliklariga.

1 Jadvalda iridoidlar nomi va qaysi o'simliklardan ajratilgani ko'rsatilgan.

2 Jadvalda ajratilgan iridoidlarning fizik kimyoviy konstantalari keltirilgan.

Sifat tahlili

0,5g maydalangan xomashyo olinib ustiga 10ml 95% spirt qo'shiladi va uy haroratida 20 minut saqlanadi. Qog'oz filtr orqali filtrat olinib 1-1,5ml hajmgacha bug'latilib olingan filtrat 0,5sm kenglikda Silufol plastinkasiga tomiziladi va yuqoriga qarab siljish xromatogrammasini xloroform-metanol (9:1) sistemada o'tqaziladi. Xromatogramma mo'rili shkafda quritiladib ustiga Shtal reaktivi sepiladi va 110⁰C haroratda quritiladi, 5-8 minut ichida xromatogrammada 5-9 ko'k-yashil rangli dog'lar (iridoidlar) paydo bo'ladi va yana 2-3 dog' qizil-malinali katexinlar ham ko'rinadi.

Iridoidlarni aniqlashda Trim-XILL reaktivi qo'llaniladi.

Trim-Xillareaktivi: muz sirka kislota, kontsentrlangan xlorid kislota aralashmasi, 0,2%-suvli mis sulfat eritmasi (20:1:2). Dorivor o'simlik xomashyosidan 1 ml spirtli ekstraktga, 0,5 ml reaktiv Trim-Xilla qo'shiladi. Suv hammomida aralashma 1-2 minut qizdiriladi. Bu reaktiv bilan iridoidlar aukubin qatoridagi havorang yoki ko'k rangga bo'yaladi. Bu reaktiv bilan asperolozid, garpagid, monotropein, tevirikozidni aniqlash mumkin. Lekin bu reaktiv bilan verbenalin, loganin, plyumiridinlar sifat reaksiya bermaydi. Analitik amaliyotda Shtal reaktivi qo'llaniladi, ular bilan iridoidlarning ko'pchiligi reaksiyaga kirishadi. Aukubin guruhi iridoidlari bu reaktiv bilan ko'k yoki havorang bo'yaladi.

Shtal reaktivi: n-dimetilaminobenzaldegid – 1g, kontsentrlangan xlorid kislota – 5 ml, etanol – 100 ml. Bekon-Edelman reaktivi: benzidin – 0,5 g, trixlorosirka kislota – 10 g, etanol – 100 ml. Iridoidlar bu reaktiv bilan limon-sariqdan korichneviygacha bo'yaladi.

Verbenalin bilan– fiolet rangga, Aukubin bilan – limon-sariq, Katalpol bilan – korichneviy rang ko'zga ko'rinadigan nurda, intensiv sariq rangli fluorestsentsiya UF - yorug'likda.

Godin reaktivi: vanilin – 1 g, 3% suvli xlorid kislota – 50 ml, etanol – 100 ml.

Loganin bu reaktiv bilan qizildan fiolet ranggacha bo'yaladi.

Xromatografik tahlil

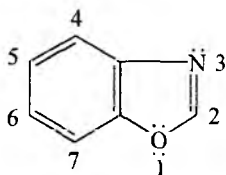
Iridoidlarni xromatografiyalashda har xil erituvchilar kombinatsiyasini aralashtirib hamma iridoidlarni aniqlash mumkin.

Erituvchi sifatida qog'oz xromatografiyasida Patrij aralashmasi n-butanol – sirka kislota - suv (4:1:5); va bu aralashmada sirka kislotasi o'rnida metil spirit qo'shiladi n-butanol - metanol - suv (4:1:5); va n-propanol - suv (4:1); bunda aukubin tipidagi glikozidlar gidrolizi oldi olinadi. Ko'pincha yupqa qavatli xromatografiyada etanol kuchsiz polyar erituvchi bilan aralashtiriladi (aseton, etilasetat yoki xloroform). Standart erituvchi sifatida sistema etanol - xloroform (1:1); (3:7) va etanol-aseton 3:7, etanol-etilasetat 1:1 qo'llaniladi, etilasetat-metanol (4:1).

Xromatograiylarni ochishda xromatogramma quyidagi reaktivlar bilan ishlov beriladi (Iridoidlarni aniqlash uchun xromatogrammalarni 3% spirtli sulfat, xlorid va trixlorosirka kislota qo'shiladi, Trim-Xill, Shtal, Bekon-Edelman reaktivlari va boshqalar bilan. Xromatogrammalarni ochish uchun ularni 5-10 minut quritish shkafida 110°C haroratida saqlanadi.

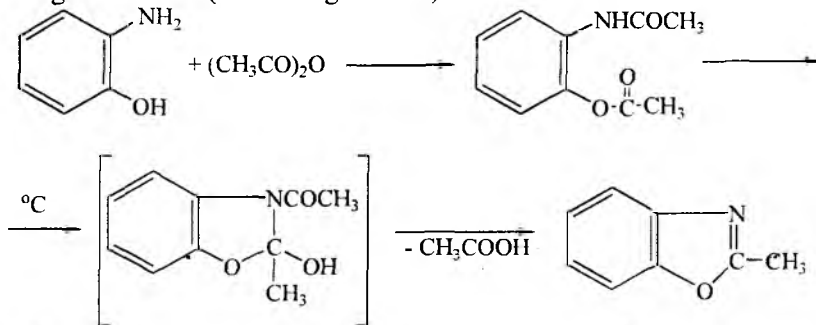
Iridoidlar aukubin qatoridagi Trim-Xill va Shtal reaktivlari bilan ko'k, yashil va fiolet dog'lar beradi.

BENZOKSAZOL

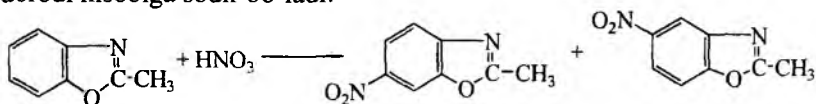


Benzoksazol, oksazolni benzol bilan kondensirlangan hosilasidir.

Benzoksazollarni asosan o-aminofenolga karbon kislota yoki ularning hosilalarini (asosan angidridlari) ta'sir ettirib olinadi:

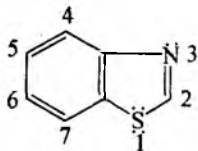


Benzoksazolda benzol halqasining elektronoakseptorlik xususiyati juda oz darajada seziladi, bunga sabab-oksazol molekulasidagi ikkita elektronomanfiy element azot va kislorod atomlarining mavjudligidir. Shuning uchun benzoksazolning kimyoviy xossalari oksazolning xususiyatiga o'xshash, ya'ni u ham kuchsiz asos bo'lib, oksazol singari RI bilan alkallanib, to'rtlamchi ammoniy tuzlarni hosil qiladi. Benzoksazolda elektrofil almashinish reaksiyasi benzol halqasining vodorodi hisobiga sodir bo'ladi:

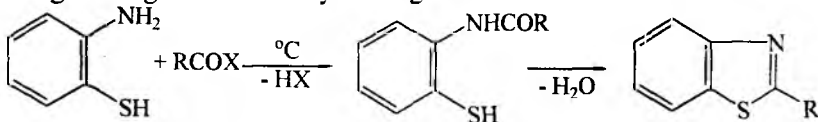


Oksazol singari benzoksazolni 2-holatidagi o'rinbosarlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori. Masalan, 2-metilbenzoksazol aldegidlar bilan kondensaziyaga uchrasa, 2-galogenli hosilasi nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Benzoksazolning 2-holatiga nukleofil almashinish reaksiyasi to'g'risida boshqa ma'lumotlar ham ma'lum.

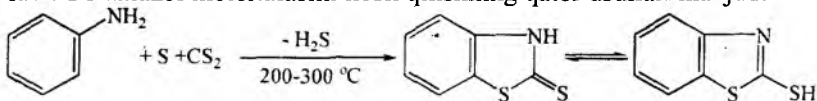
BENZTIAZOL



Bu modda o-aminotiofenol va karbon kislotalarning angidridlari yoki ularning xlorangidridlaridan foydalanilgan holda olinadi:

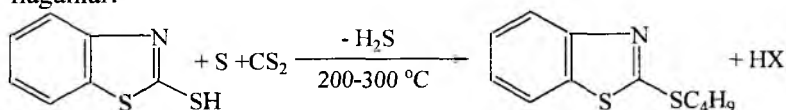


Reaksiya natijasida oraliq modda sifatida S-atsilaminotiofenollar hosil bo'ladi. Bu reaksiyada karbon kislota o'rniga aldegid ishlatlsa ham bo'ladi. Benzotiazol molekulasini hosil qilishning qator usullari mavjud:



Hosil bo'lgan birikma tautomer holatida bo'lib, ma'lum sharoitlarda benziazolin-2-tion yoki 2-merkaptobenziazol tuzilishiga ega bo'ladi.

Benziazolning 2-holati ham reaksiyaga oson kirishadi. Elektrofil reagentlarning hujumi halqaning 6- yoki 5-holatiga yo'nalgan bo'ladi. Bu moddalar ustida I.P.Zukervanik, N.K.Rojkova va ularning shogirdlari keng tadqiqot ishlarini amalga oshirganlar. Ular 2-merkaptobenziazolni alkilash reaksiyasi 2-holatga ketishini isbotlashgan va shu ishlar natijasida g'o'za bargini to'kish uchun defoliant-butilkaptaks preparatini sintez qilib, qishloq xo'jaligida qo'llanganlar:

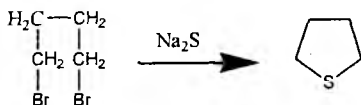


OLTINGUGURT TUTGAN GETEROHALQALAR

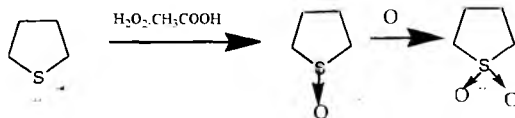
Bularga etilen sulfid, tetragidritiofen, tiolanlar misol bo'lishi mumkin



Ular umumiy uslub digaloidhosilalardan olinadi



Reaksiyalar kislorod tutgan moddalarga o'xshashdir, faqat oksidlanganda sharoitga qarab sulfooksid va sulfonlar olinishi mumkin



Sulfonlar yaxshi erituvchi hisoblanadi, masalan sulfon tiolan. Penzilin tarkibida tiolan halqasi mavjudligi aniqlangan

IKKITA GETEROATOM TUTGAN UCH VA TO'RT A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Ikkita geteroatom tutgan birikmalarga oksaziran, diazirin, diaziridin, 1,2-dioksetanlar kiradi



oksaziran



diazirin

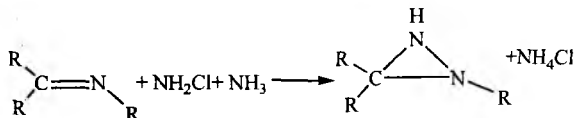
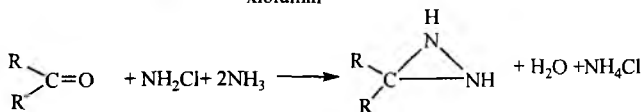


diaziridin

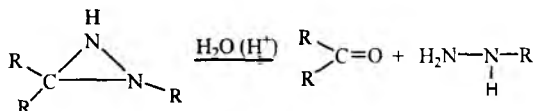


1,2-dioksetan

Diaziridinlar karbonil birikmalarga yoki azometinlarga xlor va ammiak ta'sirlaganda hosil bo'ladi (Paulsen, Chmiz, 1959y). Bunda avval chloramin hosil bo'ladi:



Ko'pchilik diaziridinlar kuchsiz asosli kristall moddalaridir. Ularga hos reaksiyalardan biri bu kislotalar ishtirokida gidrazingacha gidroliz reaksiyasidir:

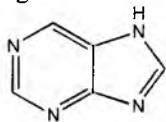


Bu usul bilan gidrazinlarni azometin, ammiak va xlordan olish mumkin. Agar diaziridindagi ikkala azot atomi almashmagan bo'lsa ular kuchli qaytaruvchidir.

Tarkibida ikkita azot tutgan mono va bisiklik geterohalqali birikmalar.

PURIN

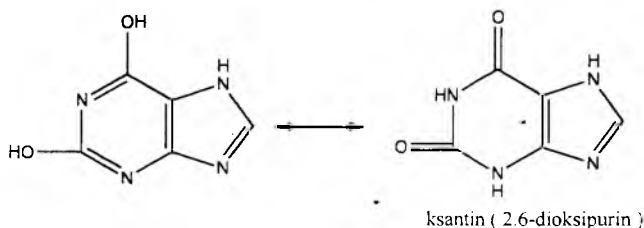
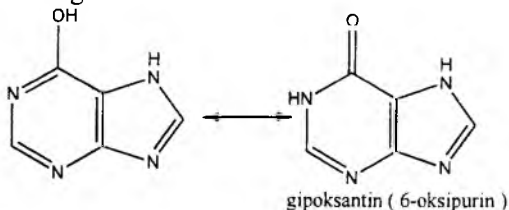
Purin-pirimidin va imidazol halqalarining kondensirlanishidan hosil bo'lgan murakkab geterohalqali sistemadir.



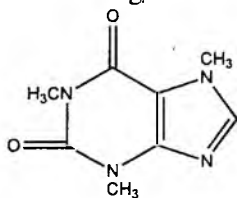
PURIN

Purin tabiatda uchramaydi, u birinchi E.Fisher tomonidan sintezlangan. Purin-217⁰C suyuqlanadigan kristall modda, suvda yaxshi eriydi, uning suvli eritmasi neytral tabiatga ega, ammo purin kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham tuzlar hosil qiladi. Purin oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Purin hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Ular nuklein kislotalar va nukleoproteidlar tarkibiga kiradi.

Gipoksantin yoki 6-gidroksipurin o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. Gipoksantin nuklein kislotalarning gidrolizida ham hosil bo'ladi. Odatda gipoksantin bilan birga ksantin ham bo'ladi. Ular ko'pchilik hayvon to'qimalarida, qon, siydik, jigarda bo'ladi. Bu ikkala birikmaning tautomer shakllari ham bo'lishi mumkin:



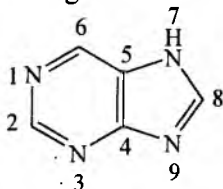
Ksantinning metilli hosilalaridan biri kofein



kofein (1.3.7-trimetil ksantin)

Kofein (1,3,7-trimetilksantin) kofe o'simligining bargi va dukaklarida, choy bargida bo'ladi. Tibbiyotda kofein markaziy nerv sistemasi faoliyatini yaxshilashda ishlatiladi.

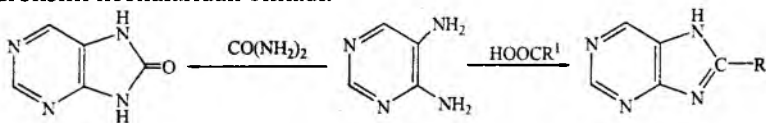
Purin pirimidin va imidazol yadro kondensirlanishida hosil bo'lgan bisiklik geterosikldir.



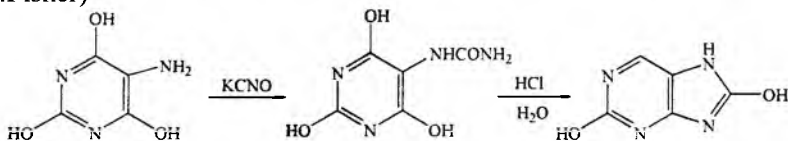
Purin halqa aromatik. Purinda aromatik π -elektron sistema qo'shbo'g'larning 8 π -elektronlari, N-9 azotning erkin juft elektronlari hisobiga hosil bo'ladi va Xyukelning aromatiklik qoidasiga to'g'ri keladi.

Olinish usullari

1. Purin va uning hosilalari 5,6-diaminopirimidin yoki uning gidroksilli hosilalaridan olinadi.



2. Aminogidroksipirimidinlar orqali ham sintez qilish mumkin (E.Fisher)



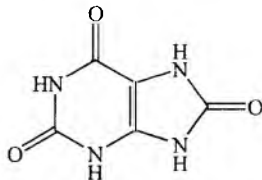
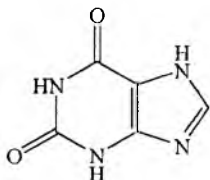
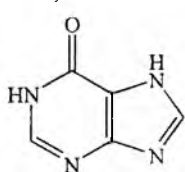
Purin va uning hosilalari rangsiz kristall moddalar. Gidroksilli va aminoguruhli hosilalari suvda kam eruvchi va yuqori harorat da suyuqlanadi. Ular molekulararo vodorodli bog'lanishga ega. Purin suyuqlanish harorat i 216°C . Suvda yaxshi eriydi, oksidlovchilar

ta'siriga chidamli, amfoter, kuchli kislotalar va ishqoriy metallar bilan tuzlar hosil qiladi. U kuchsiz N-H kislota ($pK_a=8,9$) va kuchsiz asos ($pKBH^+=2,4$) imidazol azot bo'yicha protonlanadi. Alkillash 9-holatda boradi.

Eng muhim hosilalari

Gidroksipurinlar.

6-oksipurin (gipoksantin), 2,6-dioksipurin (ksantin) va 2,6,8-trioksipurin (siydik kislota) organizmda nuklein kislotalar metabolizmda hosil bo'ladi. Laktim-laktam tautomeriya mavjud bo'ladi, kristall holatda laktam shaklida bo'ladi.



gipoksantin ksantin siydik kislota

Gupiksantin va ksantin siydik kislotalardan $POCl_3$ ta'sirida olinadigan galogenli birikmalar qaytarib olinadi. Siydik kislota organizmda purin asoslarining metabolizmining oxirgi mahsuloti, siydik bilan 1 sutkada 0,5gr ajralib turadi.

Uning tuzlari uratlar deyiladi. Podagra kasalligida bo'g'inlarda hamda buyrakda siydik toshi shaklida to'planadi. Siydik kislota ikki asosli kislota ishqorlarda eriydi va 2,8-holatdagi gidroksil hisobiga tuz hosil qiladi.

AMINOPURINLAR

6-Aminopurin adenin va 2-amino-6-gidroksipurin guanin deyiladi va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi va katta ahamiyatga ega.

Adenin (6-aminopurin)-rangsiz kristall modda, s.h. $360-365^{\circ}C$, suvda oz eriydi. Adenin achitqi nuklein kislotalarining gidrolizi mahsulotidan ajratib olinadi.

Purin 4,5,6-triaminopiridindan yoki 2,6,8-trixlorpurindan sintez usuli bilan ham olinadi. Sanoatda esa formamidni $POCl_3$ bilan bosim ostida qizdirish orqali olinadi.

Adenin asos xossa namoyon qiladi. Proton N-1 ($pKBH^+=9,8$) va N-9 ($pKBH^+=4,15$) atomlariga birikadi. Adenin nuklein kislotalar, nukleotid va nukleozidlar tarkibiga kiradi.

Organik va mikrobiologik sintezda qo'llaniladi. Tibbiyotda donor qonini konservasiyalashda qo'llaniladi.

Guanin (2-amino-6-okşipurin). Rangsiz kristall modda, s.h.365⁰C. qushlar eksperimenti, baliq va reptiliy tangachalari va nuklein kislotalarning gidroliz mahsulotlari tarkibida uchraydi. Sintetik usul bilan 2,6,8-trixlorpurindan olinadi.

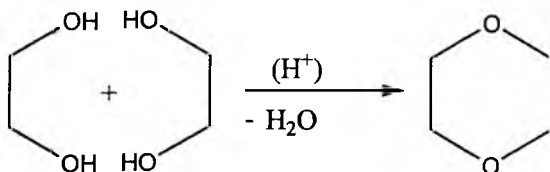
Oksoshakli barqaror tautomerdir. Guanin kuchsiz N-H kislota (pKa=9,2) va kuchsiz asos (pKBH⁺=3,3).Guanin nitrit kislota ta'sirida ksantinga aylanadi.

Guanin ham nukleozid, nukleotid va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi.

Purin yadrosi kofein, teofillin va teobromin molekularini asosi hisoblanadi.

DIOKSAN (1,4-DIOKSAN)

Dioksan etilenglikoldan kislotali xarakterga ega katalizatorlar ishtirokida olinadi:

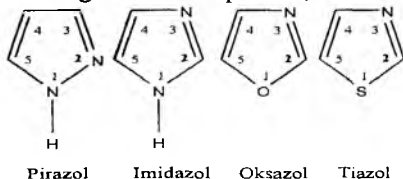


Sanoatda esa asosan etilenoksidini dimerlanish reaksiyasi qo'llaniladi.

Dioksan rangsiz xushbo'uy hidli suyuqlik t.suyuq. 12⁰C, t.qayn. 101⁰C. U namni o'ziga oluvchi, suv bilan va ko'pchilik organik erituvchilar bilan aralashuvchi suyuqlik. Kimyoviy xossalari bo'yicha u oddiy efirlarga o'xshaydi. U peroksidlar hosil qiladi va qayta xlorlanishi natijasida 2,3-dixlor- va 2,5-dixlordioksanlarga aylanadi. Dioksan elektronlar donori bo'lgani sababli elektron akzeptorlar bilan yaxshi kristallanadigan komplekslar hosil qiladi, masalan brom, oltingugurt anhidridi, sulfat kislota va simob xloridi bilan. Brom bilan hosil qilingan addukt dioksanbromid bromlovchi agent hisoblanadi, dioksansulfotrioksid esa sulfolash reaksiyalarida qo'llaniladi. Dioksan erituvchi sifatida katta ahamiyatga ega.

BESH A'ZOLI IKKI GETEROATOMLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Ko'p sonly besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar orasida eng muhimlari pirazol, imidazol, oksazol va tiazoldir.



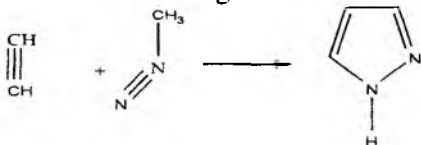
Molekulasidagi geterohalqa geteroatomning biri yoki ikkalasi ham azot bo'lgan besh a'zoli geterohalqalar azollar deb ataladi.

Azollarni pirrol, furan va tiofendan bitta $-CH=$ guruhni azotga almashtirish natijasida hosil qilish mumkin. Azollardan pirazol va imidazol isomer moddalar. Ammo elektron tuzilishidagi o'ziga xoslik tufayli xossalari keskin farq qiladi.

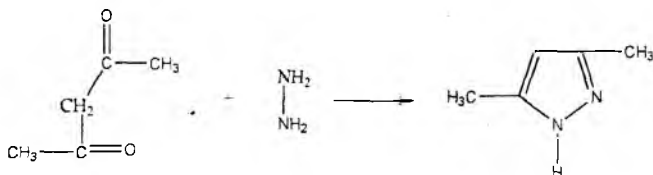
Pirazol va imidazol nomenklaturasida nomerlash imin azotidan ikkilamchi atom tomon olib boriladi. Oksazol va tiazoldan esa nomerlash kislorod va oltingugurt atomlaridan boshlanib, azot tomon nomerlanadi.

Pirazol hosilalaridan antipirin, amidopirin, analgin tibbiyotda keng qo'llaniladi. Bo'yoqlari ham katta amaliy ahamiyatga ega. Pirazol halqa tutgan birikmalar tabiatda uchrashiga qaramay ular asosan sintetik usulda olinadi.

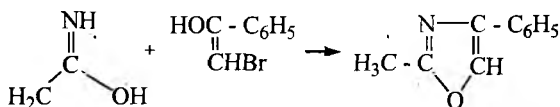
Olinish usullari: 1. Pirazol atsitelenga diazometan ta'sir ettirib olinadi



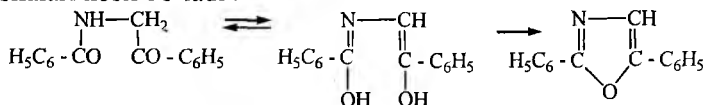
2. Pirazol gomologlari 1,3-diketonlarga gidrazin ta'sirida hosil bo'ladi. Masalan atsetil atsetonga gidrazin ta'sir etib 3,5-dimetilpirazol olinadi.



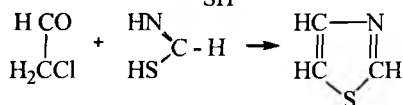
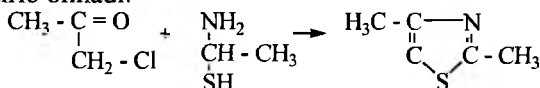
Asetamid va α - bromasetofenonlarning o'zaro ta'siridan oksazol hosilalari hosil bo'ladi.



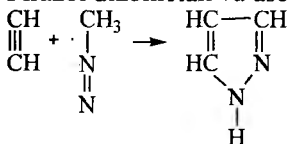
Benzoilaminoasetofenonning qayta guruhlanishidan ham oksazol hosilalari hosil bo'ladi.



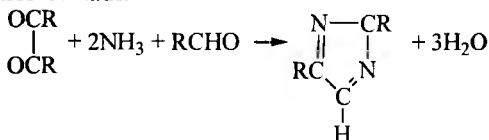
Tiazollar tioamidlarga xlorketonlarni yoki α -xloraldegidlarni ta'sir ettirib olinadi.



Pirazol dizometan va asetilendan quyidagi reaksiya bo'yicha olinadi.

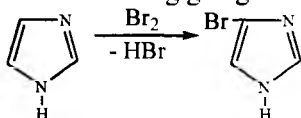


Imidazollar 1,2-dikarbonil birikmalarga ammiak va aldegidlar ta'sir ettirib olinadi.

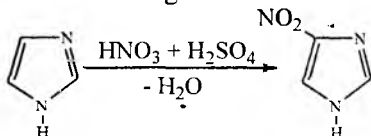


Kimyoviy xossalari

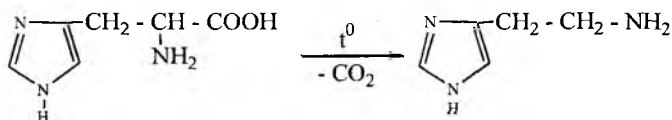
1. Imidazolning galogenlar bilan reaksiyasi.



2. Imidazolning nitrolanishi.



3. Gistidinning dekarboksillanishi.



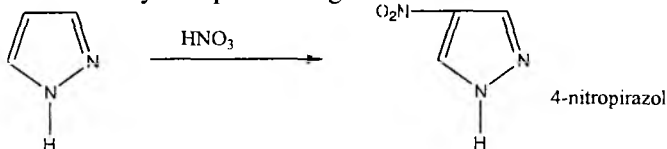
Fizikoviy va kimyoviy xossalari. Pirazol kristall modda, 70°C da suyuqlanadigan piridin hidli modda. Organik erituvchilar spirt, efir va benzolda, shuningdek suvda ham yaxshi eriydi.

Molekulasiga piridin azotini kiritish tufayli pirroldan farqli ravishda asos xossa ham namoyon qiladi. NH-hisobiga kuchsiz kislota xossa namoyon qiladi. Amfoter xossaga ega.

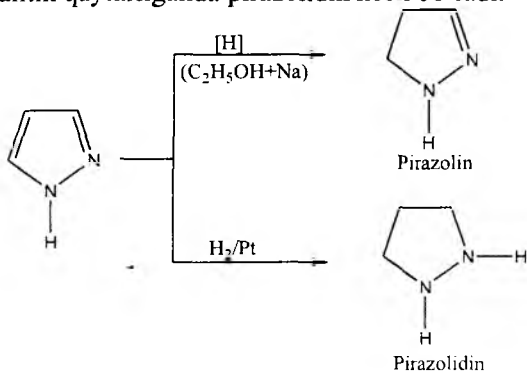
Pirazolda ikkita yonma-yon joylashgan azot atomlari ta'sirida 3- va 5-holatdalarida elektron zichlik kamaygan. 4-holatda elektron zichlik katta.

Pirazol halqa kislota va ishqor ta'siriga, shuningdek oksidlovchilar ta'siriga chidamli.

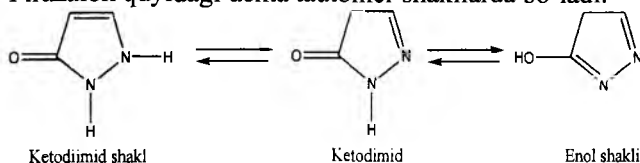
Pirazol yaqqol aromatik xossa namoyon qiladi. Elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Galogenlash, nitrolash va sulfolash reaksiyalari pirazolning 4-holatdaida boradi. Masalan:



Pirazol ajralish paytidagi vodorod bilan kamaytirilgan pirazolin, katalitik qaytarilganda pirazolidin hosil bo'ladi.

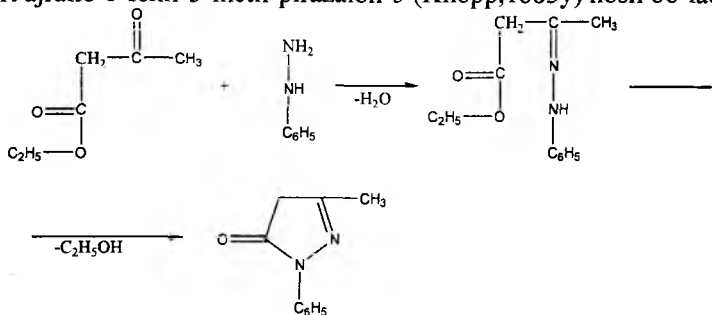


Pirazolidinning eng muhim hosilalari, pirazon hisoblanadi. Pirazon molekulasida sigma holatda keton guruhga ega. Pirazon quyidagi uchta tautomer shakllarda bo'ladi.

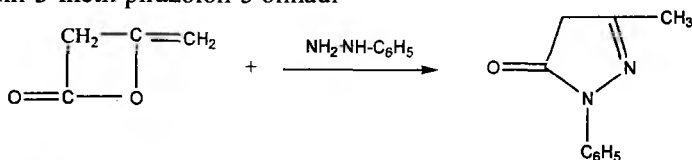


Qimmatbaho dorilar-antipirin va amidopirin dorilar pirazonon halqaga ega bo'ladi. Pirazonon hosilalari oson atsetosirka efirlarini arilgidrazinlar bilan kondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi.

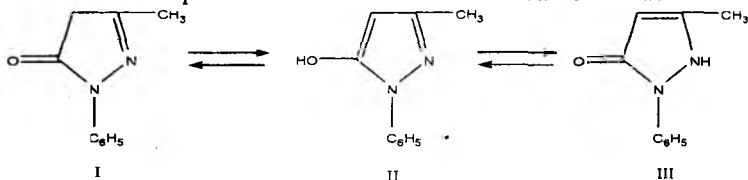
1. Atsetosirka efirini fenilgidrazin bilan kondensatlashidan suv va spirt ajralib 1-fenil-3-metil-pirazonon-5 (Knopp, 1883y) hosil bo'ladi.



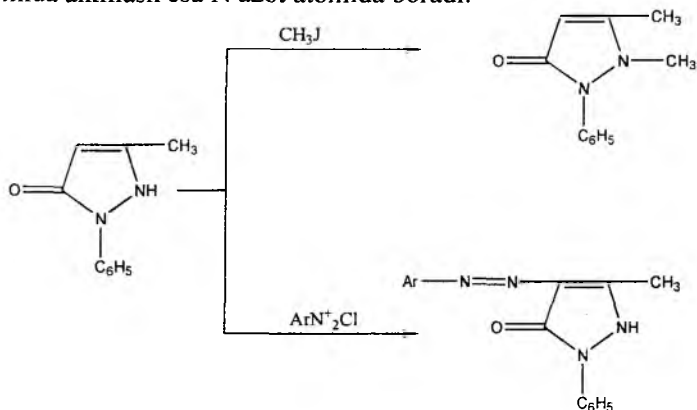
2. Gedrazinlarni diketenlarga birikishidan ham pirazonon-5 hosilalari olinadi. Masalan, diketenga fenil gidrazinning birikishi natijasida ham 1-fenil-3-metil pirazonon-5 olinadi



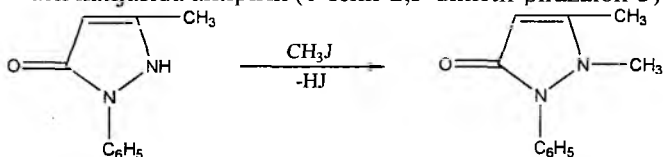
1-fenil-3-metil pirazonon -5 ham -5 kabi shaklda bo'la oladi.



Kristall holatda III tautomer shakli eng barqaror. Pirazalon-5-larda uchta reaksiyon markaz (O,C,N) mavjud. Azobirikish reaksiyalari uglerod atomida alkilash esa N azot atomida boradi.

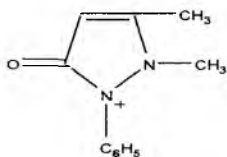


ANTIPIRIN. 1-fenil-3-metilpirazalon-5(III)-ni metilyodid bilan metillash natijasida antipirin (1-fenil-2,3-dimetil-pirazalon-5) olinadi.



Antipirin tuzilishiga diqqat bilan qaralsa 3 tautomerni metillangan hosilasi ekanligiga ishonch hosil qilish mumkin.

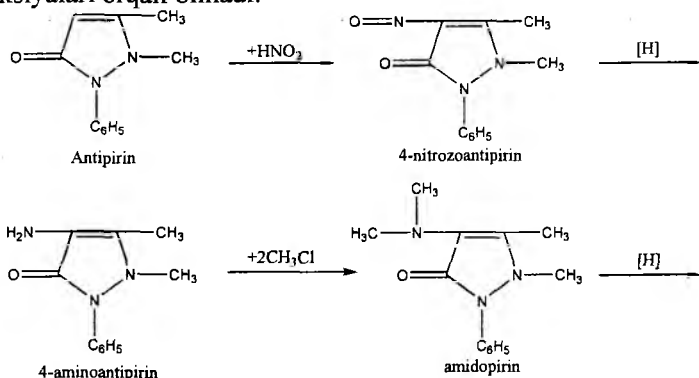
Antipirin rangsiz kristal modda 114°C da suyuqlanadi. Antipirindan asosida dorilar olish uchun xomashyo sifatida qo'llaniladi. Analitik kimyoda ham kompleks hosil qiluvchi reagent sifatida qo'llaniladi. Suvda yaxshi eriydi. Bu antipirinining betain tipidagi ichki tuz strukturada bo'lishidan dalolat beradi.



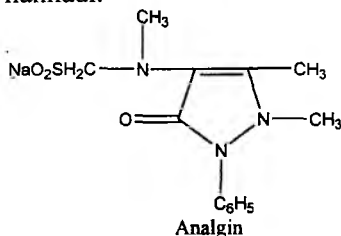
Amidopirin (pirimidon), 4-dimetilaminoantipirin. Rangsiz kristall modda, $107-109^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi.

Amidopirin isitmani tushuruvchi va og'riq qoldiruvchi (antinevralgiya) dori sifatida qo'llaniladi.

Amidopirin antipirindan, nitrozolash, qaytarish va alkillash reaksiyalari orqali olinadi:



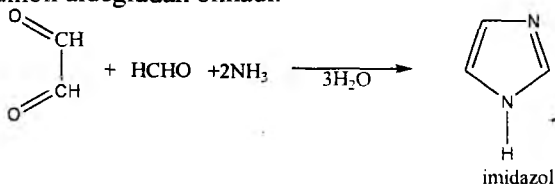
ANALGIN. Analgin ham antipirindan olinadi. Kristall, suvda eriydigan modda. Og'riq qoldiruvchi isitmani tushuruvchi dori sifatida qo'llaniladi.



IMIDAZOL va uning hosilalari. Imidazol yadrosi oqsil moddalar hosil bo'lishida ishtirok etuvchi ba'zi aminokislotalar va purin qatori geterohalqali birikmalari, alkaloidlar tarkibiga kiradi. Shu jihatdan biologik muhim geterohalqa hisoblanadi.

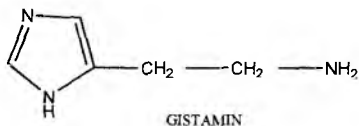
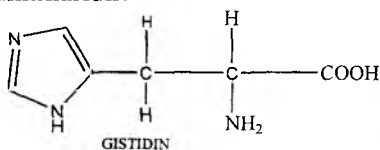
Olinish usullari.

α -dikarbonilli birikmalar ammiak va aldegidlardan kondensasiya reaksiyasi yordamida olinadi. Masalan imidazol gliksal, ammiak va chumoli aldegidan olinadi.



Imidazol olishda dikarbonil birikma sifatida gliksal olinganligi uchun uni nomidan kelib chiqib gliksalin deb ham nomlanadi.

Besh a'zoli ikkita azot atomi saqlagan geterohalqali birikmalardan biri-imidazol. Imidazol 90°C suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan qattiq modda. Ko'rinib turibdiki, uning molekulasida 2 ta azot atomi bo'lib, ulardan biri pirrolli azot atomi, ikkinchisi-piridinli azot atomidir. Pirrolli azot atomi imidazolning kuchsiz kislotali xossasini belgilasa, piridinli azot atomi uning kuchsiz asosli xossasini belgilaydi. Shunday qilib, imidazol amfoter birikma bo'lib, u kuchli kislotalar bilan ham, ishqoriy metallar bilan ham tuz hosil qiladi. Tabiatda imidazolning katta biologik ahamiyatga ega bo'lgan hosilalari uchraydi. 2-aminokislota gistidin va uning dekarboksillanish mahsuloti gistamin ularning eng muhimlaridir.

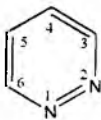


Gistidin oqsil moddalarning gidrolizida hosil bo'ladi va gemoglobinning oqsil qismi-globinda anchagina miqdorda saqlanadi. Gistamin-kuchli zaharli modda, qon bosimini pasaytirish, qon tomirlarini kengaytirish xususiyatiga ega.

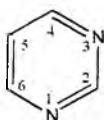
OLTI A'ZOLI IKKITA GETEROATOMLI GETEROHALQALAR

Benzol molekulasidagi ikkita uglerod atomini geteroatomlarga (N,O,S) almashtirilsa ikki geteroatomli geterohalqalar hosil bo'ladi.

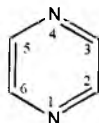
Olti a'zoli ikkita geteroatomli geterohalqalardan diazinlar muhim ahamiyatga ega. Ularga piridazin, pirimidin va pirazin kiradi.



Piridazin
1,2-diazin



Pirimidin
1,3-diazin

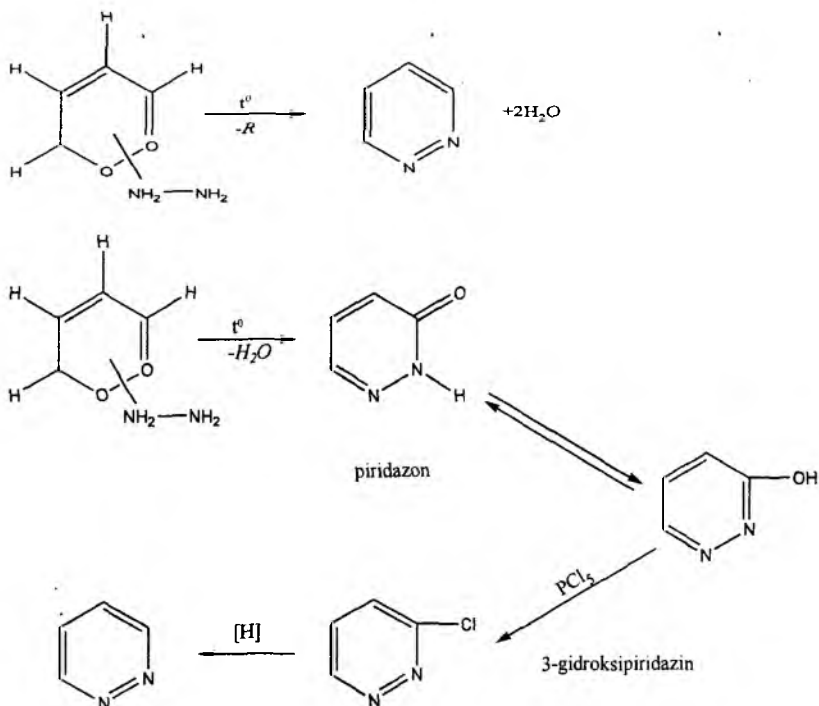


Pirazin
1,4-diazin

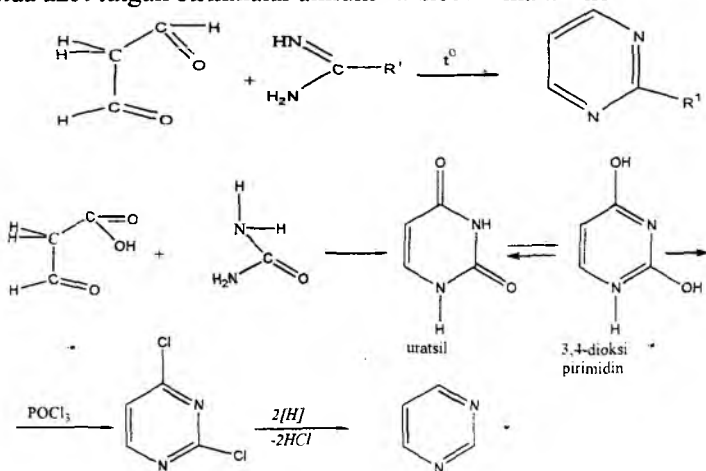
Yuqoridagi diazinlar molekulasida ikkita azot atomi saqlagan isomer olti a'zoli geterohalqalardir.

Olinish usullari:

1. Piridazin va uning hosilalari to'yinmagan to'rt uglerodli dialdegid yoki aldegido kislotalarga gidrazin ta'sir etib halqalash orqali olinadi:

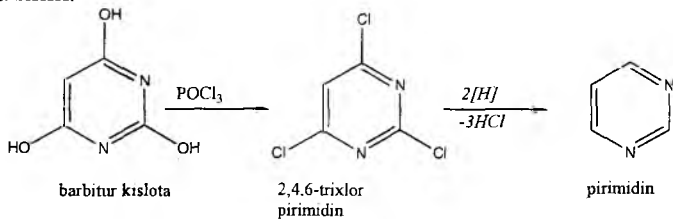


Pirimidin va uning hosilalari β -dikarbonilli birikmalarga va 1,3-holatda azot tutgan birikmalar amidin va mochevina ta'sirida olinadi.

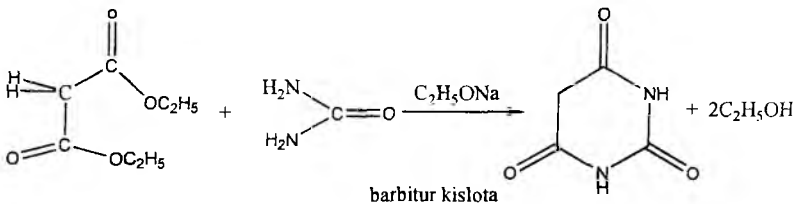


Urasil formilsirka kislota va mochevinani kondensasiya reaksiyasi natijasida olinadi.

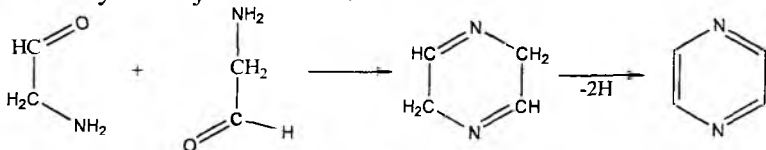
Pirimidinni barbitur kislotaldan fosforxloroksid POCl_3 ta'sirida 2,4,6-trixlorpirimidin olib so'ngra uni qaytarish orqali ham olish mumkin.



Malon efiri va mochevinadan barbitur kislota olinadi.



Pirazin va uning hosilalari α -aminokarbonilli birikmalarni kondensasiyasi natijasida olinadi.

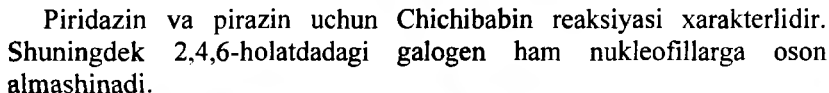
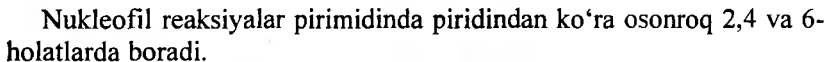
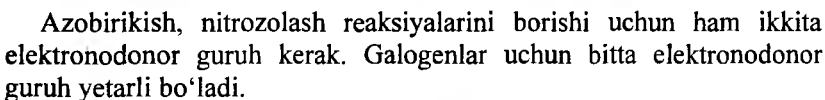


Piridazinni qaynash harorati 208⁰C pirimidinni suyuqlanish harorati 21⁰C qaynash harorati 124⁰C

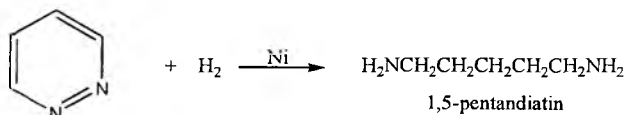
Fizikoviý xossalari va tuzilishi

Piridazin, pirimidin va pirazin rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar, suvda eriydi. Molekulasida C=O va N-H guruhli hosilalari mustahkam molekulalararo vodorodli bogʻlanish hosil qiladi.

Diazinlarning molekularlari 6- π -elektorlarning halqada delokallanishi hisobiga barqarorlashgan. Pirimidin xossalari bilan piridinga o'xshab ketadi. Ammo, 1,3-holatda ikkita elektronoakseptor azot atomining borligi tufayli asos xossa va uglerod atomlarida elektron zichlik ham kamayadi.

Nc1cc(O)ncn1.O=[N+]([O-])O>OS(=O)(=O)O,50C>Nc1c([N+](=O)[O-])cc(O)ncn1.O

Gidrogenlash. Piridazin , pirimidin va pirazin piridindan ko‘ra oson gidrogenlanadi. Piridazinda halqa uzilib diamin hosil bo‘ladi.



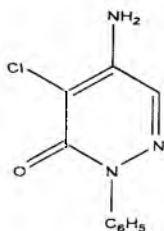
Pirimidin va pirazindan tegishli oktagidropirimidin va piperazinga aylanadi.



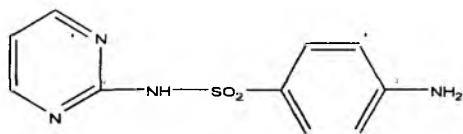
Oksidlanishi. Uchala diazin kuchli oksidlovchilar ta’siriga ham chidamli. Perkislota va vodorod peroksid ta’sirida N-oksidlari hosil qiladi. Diazinlarning gomologlari KMnO_4 yoki CrO_3 kislotali eritmasida oksidlanib diazin karbon kislotalari hosil qiladi.

Eng muhim hosilalari

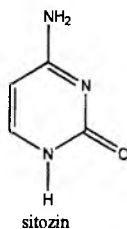
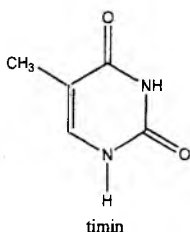
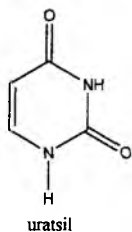
Piridazin hosilalaridan fenazin (piratin) katta amaliy ahamiyatga ega. Fenazin rangsiz kristal modda, suyuqlanish harorati 200°C . U dixlormaleinaldegid kislotala fenilgidrazin ta’sir etib olinadi. Fenazin qand qizilchasi maydonlarida begona o‘tlarga qarshi ishlatiladigan eng samarali gerbisiddir.



Pirimidin hosilalari. Sulfadiazin



Pirimidinning eng muhim hosilalari urasil, timin va sitozin nuklein kislotalarning gidrolizlanishidan hosil bo‘ladi:



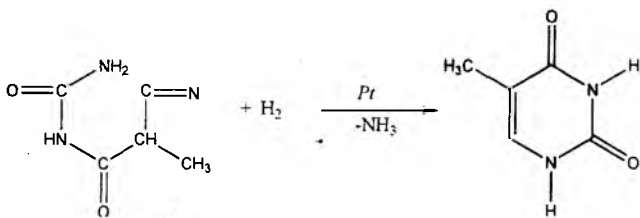
Urasil (2,4-oksipirimidin) rangsiz kristall modda suyuq.harorati 335°C , kam eriydi. Urasil nuklein kislotalar gidrolizati va sintetik usulda olma kislota va mochevinadan olinadi. Urazil uchun laktim-laktam tautomeriya xarakterli

2.4-dioksipirimidin (laktam) shakli eng barqaror. Kuchsiz N-H kislota ($\text{pK}_a=9,4$). Birinchi azot vodorodi oson shakllanadi. Urasilda SE reaksiyalar C-5 uglerod atomida boradi.

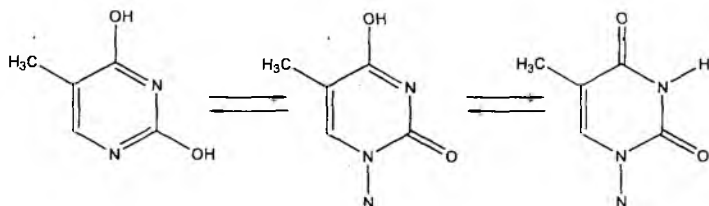
Urazil muhim tabiiy birikmalar nukleozid va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Urazil tautomer birikma, diokso shakli eng barqarordir.

Timin (5-metilurazil). Rangsiz, suvda kam eriydigan kristall modda suyuqlanish harorati 318°C

Timin juda oson metiltsianoasetil mochevinani vodorod bilan platina ishtirokida qaytarish yo‘li bilan olinadi.



Timinda ham laktim-laktam tautomeriya mavjud:

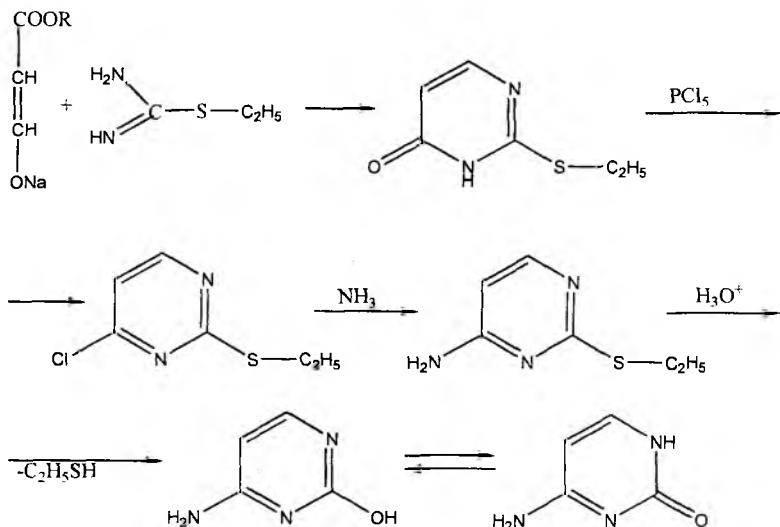


Barqaror tautomeri diokso shakli (laktam) dir

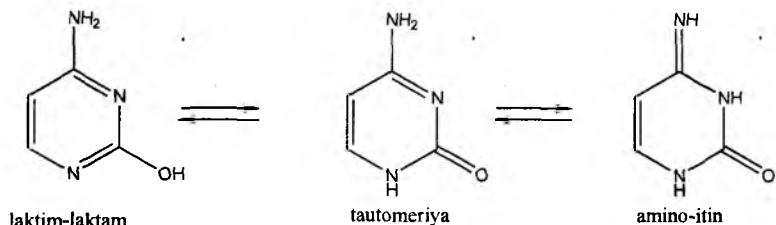
Timin ham biologik muhim birikmalar-nukleozid, nukleotid va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi.

Zitozin (2-oksi-4-aminopirimidin). Rangsiz kristall modda, suyuqlanish harorati $320-325^{\circ}\text{C}$. suvda kam eriydi. Birinchi marotaba nuklein kislotalarining gidrolizi mahsulotlaridan ajratib olingan. Urazil galogenlash, ammonoliz va gidroliz reaksiyalari yordamida olinadi.

Zitozin kuchsiz asos ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=4,6$) va kuchsiz kislota ($\text{pK}_{\text{a}}=12,2$). Nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Zitozinni formilsirka kislota efrining natriy tuzini S-etilzotiomochevina bilan kondensatlab olish mumkin.



Pirimidinning amin hosilasi zitozin uchun laktim-laktam tautomeriya xos.



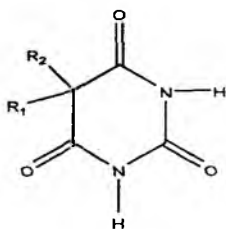
Zitozinda yana amino-imin tautomeriya ham mavjud. Imin shakl nisbatan barqarordir. Urasil, timin va zitozinning laktim (oksishakl) shaklida yadro aromatiklikka ega. Laktam shaklda ham aromatiklik sistemada “amid” azoti elektron jufti ishtirok etadi.

Zitozinning imin tautomer shaklida ham aromatik π -elektron sistema hosil bo‘lishida ikkita amid azoti ikki juft erkin elektronlari va C=C bog‘ elektronlari qatnashadi va yangi aromatik sistema vujudga keladi.

Urasil, timin va zitozin mustahkam molekulalar vodorodli bog‘lanish hosil qilishlari ham xarakterlidir.

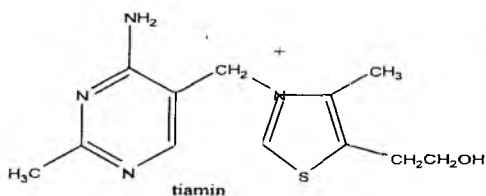
Barbitur kislota ham rangsiz kristall modda. Suvda kam eriydi suyuqlanish harorati 245°C . Barbitur kislota malon efiri va mochevinadan olinadi. Barbitur kislota C-H kislota ($\text{pK}_a=4,05$). Xossalari jihatidan halqali diketonlarga o‘xshab ketadi.

Tibbiyotda 5,5-dialkil yoki alkilaril barbitur kislota barbituratlar dori sifatida qo‘llaniladi.

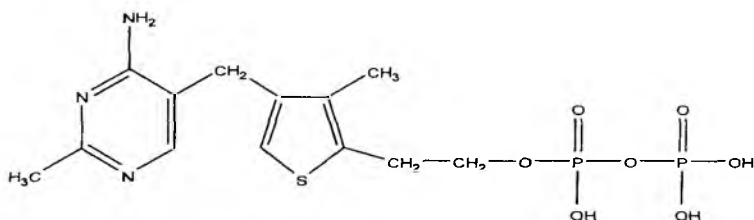


Masalan $\text{R}=\text{R}_1+\text{C}_2\text{H}_5$ -5,5-dietilbarbitur kislota-veronal, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_1+\text{C}_6\text{H}_5$ - 5-etilfenilbarbitur kislota lyuminal va ularning natriyli tuzlari uyqu dori va talvasaga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

Tiamin (vitamin B1) eng muhim vitaminlardan biri tiamin molekulasida ikkita geterohalqa-pirimidin va tiazol halqa metilen guruh orqali bog‘langan.



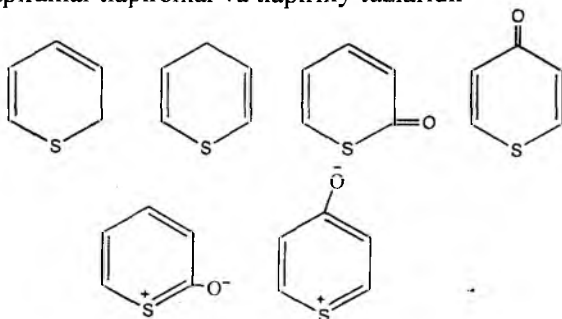
Vitamin B1 koferment kokarboksilaza strukturasiga kiradi, α -oksokislotalar dekarboksillanishda va asetil koferment A sintezida ishtirok etadi. Kokarboksilaza-tiamindifosfatdir:



B1 vitamini guruch doni po'stida va bug'doy kepagida ko'p miqdorda bo'ladi. B1 vitamini yetishmaganda odamlar beri-beri kasalligi bilan og'riydi. Tibbiyotda B1 vitamini avitaminozda, radikulit, nevrit kasalliklarini davolashda qo'llaniladi.

OLTI A'ZOLI OLTINGUGURTLI GETREROHALQALAR

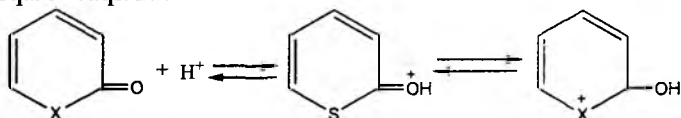
Oltingugurtli olti a'zoli geterohalqali birikmalarning eng oddiy vakillari tiapiranlar tiapironlar va tiapiriliy tuzlaridir



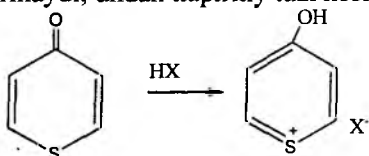
Oltingugurtli olti a'zoli bu geterohalqali birikmalar xossalari va reaksiyalari jihatidan kislorodli analoglaridan kam farq qiladilar

Tiapiironlar ham to'yinmagan ketonlarga xos reaksiyalarga kirishadilar hamda ayrim aromatik xossa namoyon qiladilar.

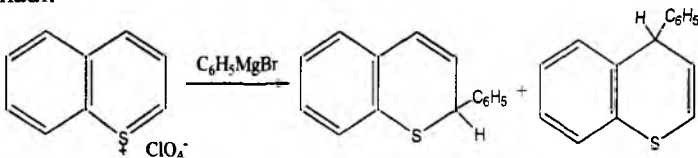
Pironlar va tiopironlar xossalaridagi analogiya bu molekulalardagi reaksiyon markazlar ham o'xshashligini isbotlaydi. γ -pironlarning karbonil guruhi asosligi γ -tiopironlarga nisbatan pastroq. Shuni hisobga olish lozimki γ -pironlar va γ -tiopironlarni asosligi α -analoglaridan ko'ra yuqoriroq. Shu bois piriliy va tiapiriliy tuzlarini aromatik strukturasi barqaror saqlanadi



γ -tiopiron bromlanmaydi. γ -tiopiron nitrolash reaksiyasi ham bormaydi, undan tiapiriliy tuzi hosil bo'ladi



Benzotiopiriliy kationi ham shunday olinadi. Benzotiapiriliy kationini fenilmagniy bromid bilan reaksiyasi natijasida 2- va 4-feniltioxromen olinadi.



YETTI A'ZOLI BIR GETEROATOMLI GETEROHALQALAR

Azepinlar. Azepin yeti a'zoli bir geterroatomli geterohalqali birikma.

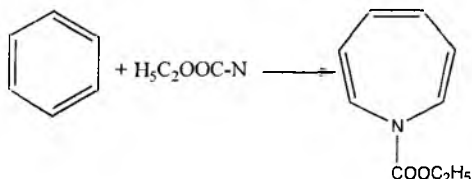
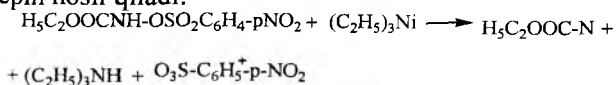
Azepinda raqamlash azot atomidan boshlanadi



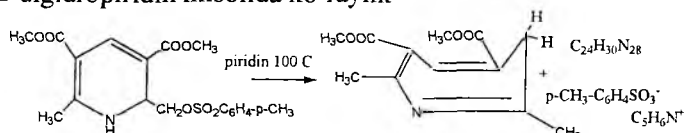
Azepin va uning N-hosilalari qarorsiz moddalar havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Molekulasida elektronoakseptor o'rinbosarlar bo'lgan vakillarida azepin halqa barqaror.

Azepinlar nitrenlarni benzol bilan reaksiyasi natijasida olinadi. Bunda dastlab ishqor ta'sirida parchalanish natijasida singlet nitren hosil

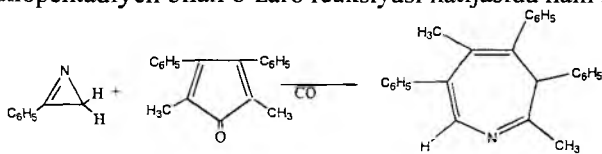
bo'ladi, shuning uchun benzol bilan o'zaro ta'siri tufayli N-karboetoksi azepin hosil qiladi:



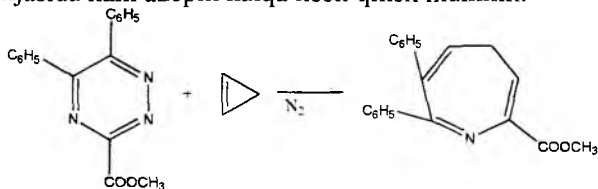
Azepin halqani digidropiridin halqani kengaytirish bilan ham olish mumkin. Masalan buni 3,5-dikarboetoksi-2,6-dimetil-2-tosiloksimetil-1,2-digidropiridin misolida ko'raylik



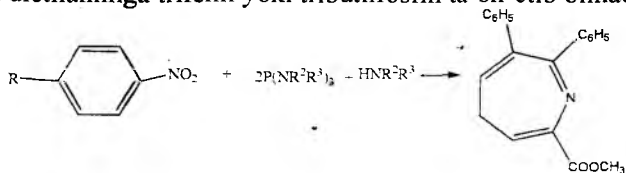
Azepin halqa 2-fenil-1-azirinni 2,5-dimetil-3,4-difenil tsiklopentadiyen bilan o'zaro reaksiyasi natijasida ham hosil bo'ladi.



1,3,4-triazinni tsiklopropen bilan Dils-Alder bo'yicha birikishi natijasida ham azepin halqa hosil qilish mumkin:



Preparativ nuqtai nazardan eng afzal usul para-nitrobenzol hosilalari va dietilaminga trifenil yoki tributilfosfm ta'sir etib olinadi.



Azepinlar tsiklotetrayen anioniga izoelektron bo'lib aromatik xossaga ega emas

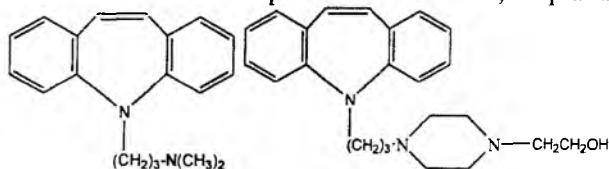
Azepin molekulasi "vanna" konformatsiyaga ega. Azepin halqa polien sistema shaklida elektrofil birikish reaksiyalariga oson kirishishi kerak. Ammo, undagi qo'shbog'larning reaksiyon qobiliyati pasaygan sabab azot atomining induktiv effekti ta'siri bo'lsa kerak. Azepinlar kimyosidagi eng qiziqarli muammo, ularning valent tautomeriyasidir. Bu hamma yeti a'zoli halqalarda kuzatiladi.



Ya'ni valent tautomeriya monohalqa ↔ bihalqa ko'rinishida bo'ladi
Azepinlarda azepin ↔ N-norkaradiyen struktura ko'rinishida bo'ladi



Azepin hosilalari farmakologiyada keng qo'llaniladi. Ayniqsa to'la yoki qisman gidrogenlangan azepinlar, benzazepin va dibenzazepinlar. Bu birikmalar antidepressiv va impulsli ta'sirga ega va asab kasalliklarini davolashda qo'llaniladi. Masalan, imipramin va gensidon:

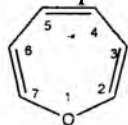


imipramin (imizin)

gensidon

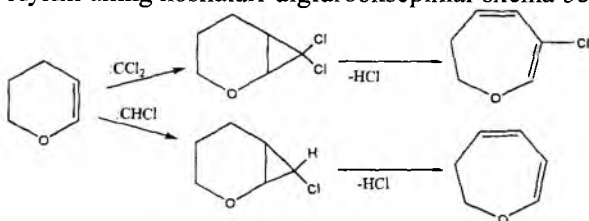
OKSEPINLAR

Oksepin azepinning kislorodli analogi yani yeti a'zoli kislorodli geterohalqadir:

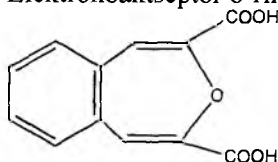


Oksepin beqaror birikma, ammo uning hosilalari benzoksepin va dibenzoksepinlar barqaror moddalar.

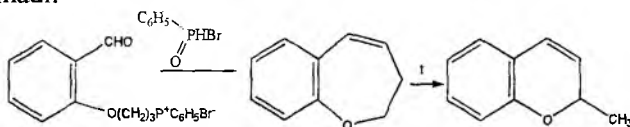
Ayrim uning hosilalari-digidrooksepinlar sxema bo'yicha olinadi:



Elektronoaktseptor o'rinbosarli benzoosepinlar barqaror moddalar

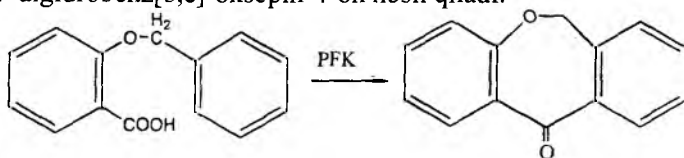


2,3-digidrobenzoksepin Vittiga intramolekulyar reaksiyasi natijasida olinadi:



2,3-digidrobenzoksepin natriyning spirtli eritmasi bilan qaynatilganda 2-metil-3-xrominga aylanadi.

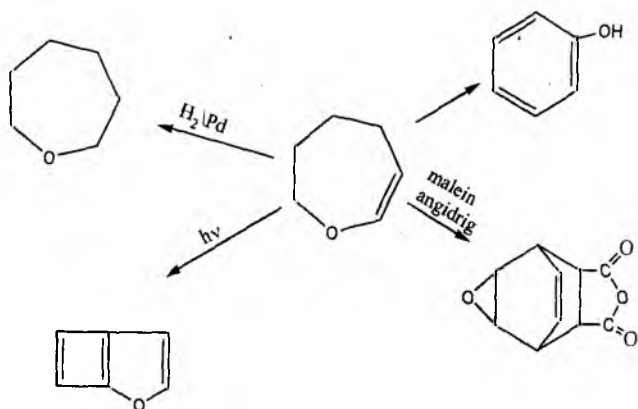
o-fenoksimetilbenzoy kislota polifosfor kislota ta'sirida halqalanib 4,7-digidrobenz[b,e]-oksepin-4-on hosil qiladi.



Bu modda Grinyar reaktivi bilan karbonil guruhi hisobiga reaksiyaga kirishadi.

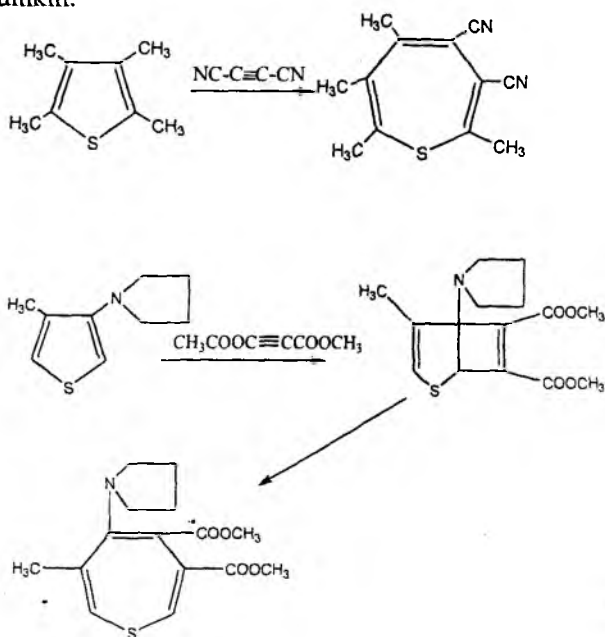
Oksepin aromatik birikma emas ammo azepindan ko'ra barqaror oksepin-polien sistema va undagi qo'shbo'g'larning reaksiya qobiliyati yuqori

Oksepin kislotalar ta'sirida malein anhidridi bilan reaksiyasi va katalik qaytarilish va fotokimyoviy reaksiyalari quyidagicha boradi:

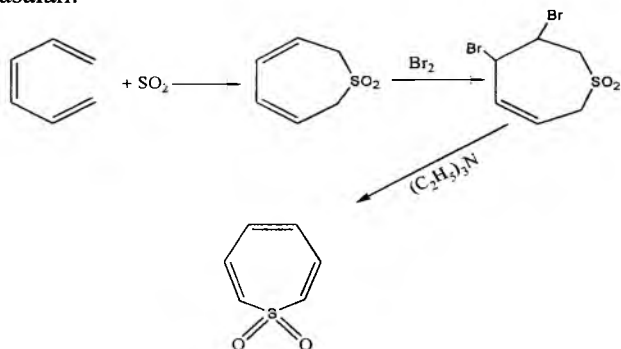


TIYEPINLAR

Tiyepinlar oltingugurtli yetti a'zoli geteohalqali birikma, azepinning analogi. Elektron strukturasi ko'ra aromatik birikmalarga mansub emas. Tiyepinlar tiofenlardan va atsetilen birikmalaridan olinishi mumkin:



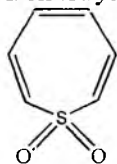
Sintez qilingan bu ikki tiyepinlar barqaror moddalar. Tiyepin duoksidlari barqaror birikmalar va oson reaksiyaga kirishadilar. Masalan:



Reaksiyada tsis-geksantriya SO_2 ni 1,6-birikishidan 2,7-digidrotiyanil-1,1-dioksid hosil bo'ladi. Uni bromlab keyin trietil amin ta'sirida degidrogalogenlab tiyenin-1,1-dioksid olinadi.

Tiyepin-1,1-dioksid "vanna" konformatsiyaga ega.

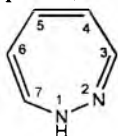
Benzotiyepinlar barqaror moddalar uni tuzilishi quyidagicha:



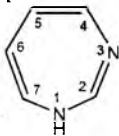
Benzotiyepin hosilalari farmakologiya anestizlovchi, antigistamin va gipotenziv xususiyatga ega va dori sifatida qo'llaniladi.

IKKI GETEROATOMLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Diazepinlar. Diazepinlar ikkita azot atomli yeti a'zoli geterohalqali birikmalar. Halqada azot atomlarini joylanishiga ko'ra ular 1,2 - diazepinlar, 1,3-diazepinlar va 1,4-diazepinlarga bo'linadi:



1,2-diazepin



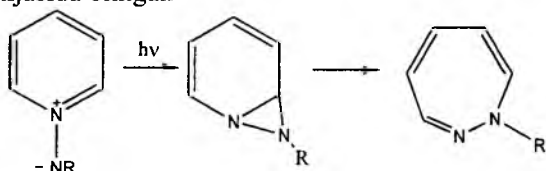
1,3-diazepin



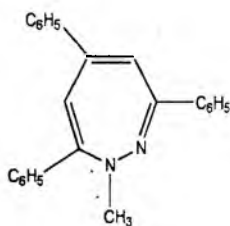
1,4-diazepin

1,2-DIAZEPINLAR

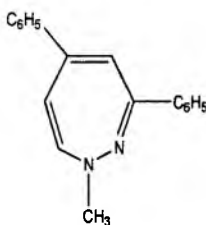
1,2-diazepin hosilalari barqaror moddadir. 1H,-1,2-Diazepin 1 iminopiridiniy imidnini fotokimyoviy qayta guruhlanish reaksiyasi natijasida olingan



2,4,6-trifeniltiapiiriliy tuzi metilgidrazin bilan o'zaro ta'siri natijasida 1-metil-3,5,7-trifenil-1,2-diazepin (I) hosil bo'ladi. Gidrazin bilan esa 3,5,7-trifenil-4H-1,2-diazepin (II) hosil bo'ladi:

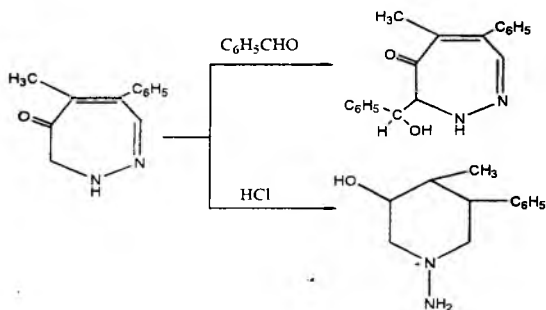


(I)



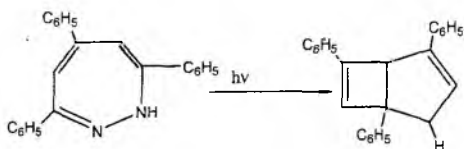
(II)

1,2-diazepin-6-OH xuddi keton kabi semikarbazid, gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishadi, aldol kondensatsiya reaksiyasi ham xarakterli. Shuningdek halqa kichrayish reaksiyasi ham boradi:

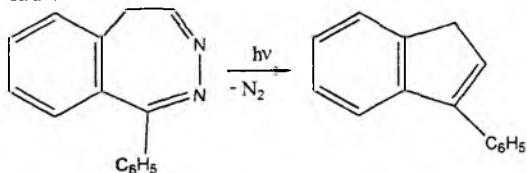


Karbonil guruhi NaBH_4 bilan qaytarish mumkin

1,2-diazepinlarni fotoliz reaksiyasi past haroratda boradi va halqa kichrayishi kuzatiladi:

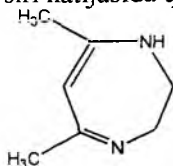


Fotoliz yuqori haroratda o'tkazilganda inden birikmalari hosil bo'ladi:

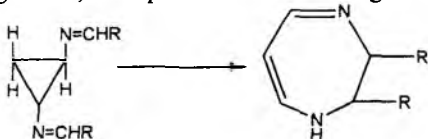


1,4-DIAZEPINLAR

1,4-diazepinlarni o'zi olingan emas. Qisman va to'la gidrogenlangan 1,4-diazepinlar juga oson olinadi. Etilendiamin va β -diketonni o'zaro ta'siri natijasida quyidagi hosilasi olingan:

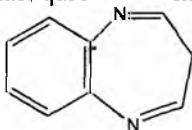


Tsiklopropan qatori shiff asoslarini izomerizasiya reaksiyalari 1,4-digidro-1,4-azepinlar hosil bo'lishiga olib keladi:

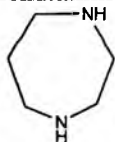


2,3-digidro-1,4-diazepinlar asos xossaga ega, kislotalar bilan kation hosil bo'ladi va elektrofil reaksiyalarga kirishadi. Ular nitrolash galogenlash, azobirikish, qaytarilish, Zandmeer reaksiyalariga kirishadi.

Aksincha 2,3-digidro-2,3-benzo-1,4-diazepinlar aromatik xossaga emas, qarorsiz birikmalar



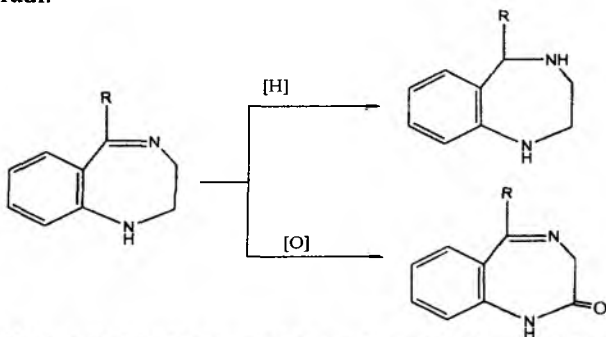
Pergidro-1,4-diazepinlar 1,3-digalogenli birikmalar va etilendiamindan sintez qilinadi.



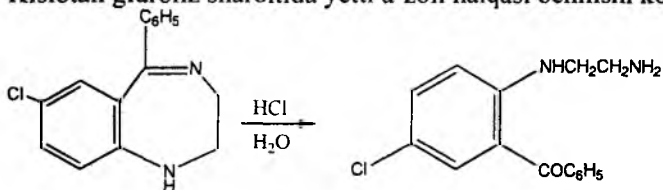
Ular kuchli asos xossasini namoyon qiladi.

Benzo-1,4-diazepinlar asosida dori moddalar olinadi.

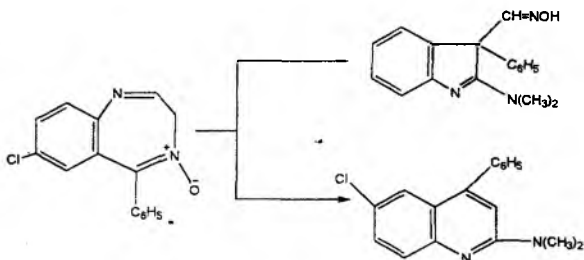
Ular benzodiazepinlar reaksiyon qobiliyati yuqori moddalar. Yetti a'zoli halqa benzo-1,4-diazepinlarda ancha barqaror oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Ular ta'sirida quyidagi reaksiyalar boradi.



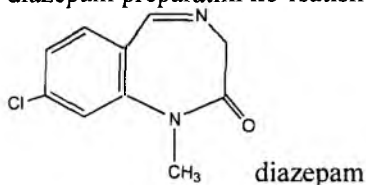
Kislotali gidroliz sharoitida yetti a'zoli halqasi ochilishi ko'zatiladi



1,4-diazepinlar ham 1,2-diazepinlar kabi halqasi kichrayish reaksiyasi kuzatiladi.

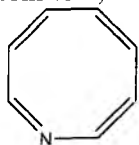


Benzodiazepinlar ayniqsa 1,4-diazepinlar epilepsiya, alkogolizm asab kasalliklari va qoqsholni davolashda keng qo'llaniladi. Ularga elenium va diazepam preparatini ko'rsatish mumkin:

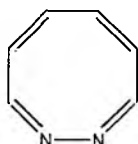


SAKKIZ A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Azotsinlar. Sakkiz a'zoli geterohalqali birikmalar yaxshi o'rganilgani azosin va 1,2-diazotsindir

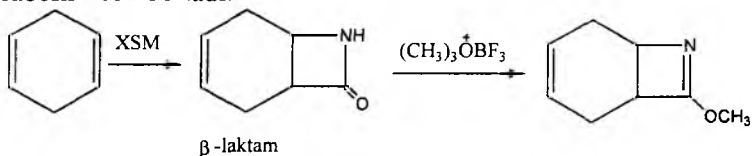


azotsin

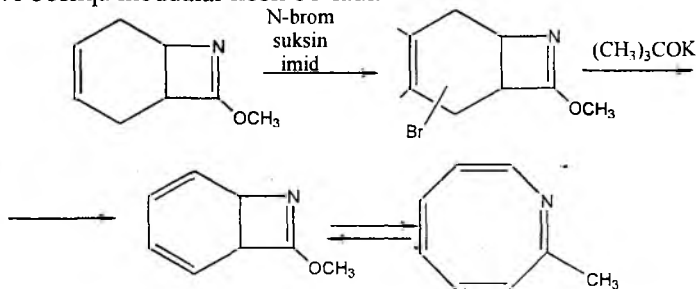


1,2-azotsin

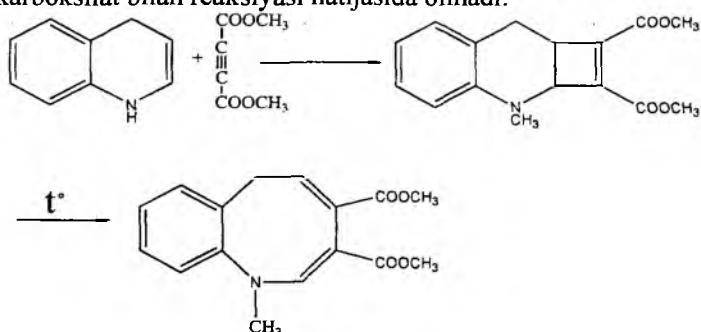
Azotsin tsiklogeksadiyen-1,4 ga xlorosulfonilizotsianat ta'sir etib hosil bo'lgan mahsulot ishqoriy gidrolizga uchratiladi. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan laktamga trimetiloksoniyni fluorborati ta'sir etiladi va imidoefir hosil bo'ladi:



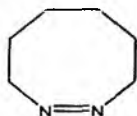
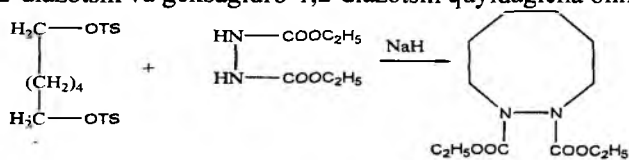
Imidoefir bromlanib kaliy uchlamchi butilat bilan degidrogenlanganda 62% 2-metoksi-1-azotsin va 26% benzonitril va 12% boshqa moddalar hosil bo'ladi.



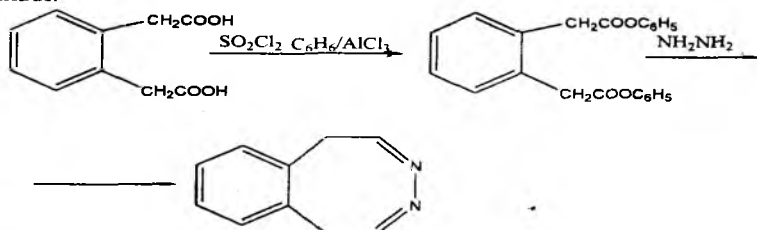
Digidrobenzoazotsin 1-metil-1,4-digidroksinolin dimetilasetilen-dikarboksilat bilan reaksiyasi natijasida olinadi:



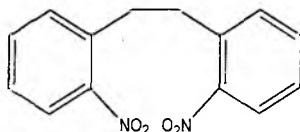
Diazotsinlardan 1,2 va 1,5 diazotsianlar yaxshi o'rganilgan 3,8-difenilgeksagidro [3H,5H,7H,8H]-1,2-diazotsin-1,6-difenil ketonlar gidrazin bilan reaksiyasi so'ngra gidrogenlash orqali olinadi: pergidro-1,2-diazotsin va geksagidro-1,2-diazotsin quyidagicha olinadi:



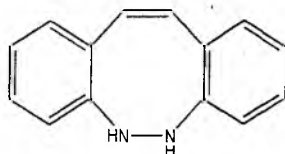
4,5,6,7-tetragidrobenzo(e)-1,2-diazotsin quyidagi sxema boyicha olinadi:



Dibenzo-(b,f)-1-diizotsin birinchi bosqichda o,o-dinitrozobenzoldan olinadi:



1. Zn. Ba(OH)₂
2. HgO
3. N-BSI
4. (CH₃)₃COK



1,5-diazonlar sintezi yana ko'p bosqichli eng oson usuli antranil kislotasi natriy gidridi so'ngra PCl₅ gidrazin va mis atsetati reaksiyalari orqali olinadi.

ALKALOIDLAR

Alkaloidlarining ochilishi va tekshirilishi XIX asrning boshlanishiga to'g'ri keladi. 1803-yilda L.SH.Deron tomonidan opiumdan Papaver somniferumdan alkaloidlar aralashmasi ajratilib narkotin deb nomlangan. Birinchi alkaloid Sertyurner (1806) tomonidan ochilgan va u morfin deb nomlangan. Bu kashfiyot ekanligini Gey-Lyusakk tan olgan, uning fikricha Sertyurner yangi guruh o'simliklar sinfi asoschisi ekanligini tan olish kerak ekan. Sertyurner xin daraxti po'stlog'i spirtli ekstraktiga ishqor ta'sir qilib kristallik mahsulot ajratgan va "zinxonino" deb nomlagan. P. Pelyete va J. Kaventu Sarbona farmasevtik fakultetida 1820-yilda "zinxonino" dan ikkita alkaloid ajratib ularni xinin va zinxonin deb nomlaganlar. 1819-yilda bu moddalarga Meysner alkaloidlar (arab so'zi "alkali"-ishqorsimon, grek so'zi "eydos"-o'xshash) yangi moddalar sinfini nomlashni taklif etgan. 1910-yilda E. Vintershteyn va G. Trir tomonidan alkaloidlarga quyidagi to'rt talabni qoniqtiradigan moddalar kiradi deganlar: 1) azot atomi geterohalqali sistemaning bir qismidir; 2) modda murakkab molekulyar strukturaga ega bo'lishi kerak; 3) moddalar kuchli farmakologik ta'sirga ega bo'lishlari kerak; 4) o'simliklardan ajratilishi shart. Morfindan keyin Portugaliya xakimi Gomad 1811-yilda xinna po'stlog'idan kristallik modda ajratib unga sinxonin nomini bergan. Alkaloidlarni ochilishida Fransuz farmasevtlari Segen, Pelete, Kaventlarning hissasi kattadir. Xinin va sinxonindan asosiy ta'sir etuvchi modda xinin ekanligi ma'lum bo'ldi va damlama o'rniga xinin oq poroshogi qo'llanila boshlandi. Yevropada asosan efedrin alkaloidlari atrofida tekshirishlar bo'lgan. Pelete va Kaventu tomonidan 1818-yilda chilibuxa dukaklaridan strinxin va brusin alkaloidlari, 1819-yilda kuzgi bezvremennik urug'laridan kolxisin alkaloidlarini kashf etdilar. Xinin alkaloidi kashf etilgandan keyin 16 yil o'tgachgina Aljirda urush vaqtida soldatlar bezgak

kasalidan davolaganda asosan qoq berish orqali davolangan ekan, yoshlarga xos qo'rqmaslik tufayli vrachlardan biri xinin poroshogini kasallarga berganda ular oson tuzalgan, shundan so'ng butun dunyoga bu oson uslub tarqalgan. 1900-yilda esa xinin kashfiyotini taqdirlab dunyo tadbirkorlari va xomiylari hisobida olimlar xaykali shahar markazida paydo bo'lgan. 1819-yilda kofein, 1828-yilda nikotin, 1833-yilda esa atropin alkaloidlari kashf etilgan. 1842-yilda A. A.Voskresenskiy kakao dukaklarida teobromin, 1847 y. Yu. F. Fritche - Garmin alkaloidlarini ochdilar. 1889-yilda Ye.A.Shaskiy tomonidan birinchi monografiya alkaloidlar haqida yozildi. Uning fikricha "Alkaloidlarning ochilishi,... tibiyotda uning ahamiyati bu dunyo madaniyatini rivojlantirishda temir ochilishi bilan teng hisoblanadi". 1820-va 1850-yillar orasida juda ko'p yangi alkaloidlar topilgan, ular orasida akonitin akonit (*Aconitum-borez*) o'simligidan ochilgan u eng zaharli modda hisoblanadi, atropin optik aktivmas giossiamin hosilasidir u kuchli midriatik mahsulot (4.10-6 g ham ko'z qarachig'ini kengaytiradi); kolxisin –bezvremennik osenniy alkaloidi podagrani davolashda qo'llaniladi; koniin yordamida buyk filosof Sokrat bizning asrimizdan oldin 399-yilda Conium maculatum damlamasini ichirtirib o'ldirilgan, kodein- morfin alkaloidiga yaqin og'riqsizlantiruvchi va aksaurishni oldini oluvchi modda; piperon-qora qalampir alkaloidi (*Piper nigrum*); strixnin-oddiy barbaris tomiridan olingan alkaloid (*Berberis vulgaris*); strixnin chilibuxa urug'idagi kuchli zaharli alkaloid (*Strychnos nux-vomica*) ayrim yurak kasallarida qo'llaniladi va kemiruvchilarni o'ldiradi; emetin ipekakuani tomirida uchraydi (*Cephaelis ipecacuanha*, rvotniy tomir) qayt qildiruvchi, amyob dizenteriyani davolashda qo'llaniladi; kokain tropik o'simliklar *Erythoxylum* turlarida asosan kokye (*Erythoxylum coca*) da uchraydi tibbiyotda mahalliy anesteziyalaydigan moddadir.

1930-yildan 1950-yilgacha dunyoda 400 ortiq alkaloidlar kashf etilgan.1928-yilda Moskvada kimyo-farmasevtika institutida alkaloidlar kimyosi bo'limi ochildi va unga rahbar etib akademik A.P.Orexov tayinlandi. Uning maktabi dunyo ahamiyatiga molik ishlarni qildilar. Shu vaqtning o'zida O'rta Osiyo, Sibir va Kavkaz o'simliklari keng tahlil etildi, o'simliklarni yig'ish uchun ekspedisiyalar tashkil etildi. Bu ishlarni botanik P.S.Massagetov va farmakolog M.N.Varlakov, botanik L.A.Utkinlar tashkil etdilar. Oxirgi olim birinchi bo'lib hozir keng tekshirilayotgan krestovnik o'simligini ochdi. A.P.Orexov maktabi tomonidan alkaloidlarga 900 dan ortiq o'simliklarda tekshirildi, ulardan

152 turi alkaloid tashuvchi ekan. Alkaloid- anabazin O'rta Osiyo o'simligidan ajratilgan. Hozirgi kunda alkaloidlarni A.P.Orexov shogirdlari O.S.Sadikov va S.Yu.Yunusov tashkil etgan O'simlik moddalar kimyosi instituti, Bioorganik kimyo instituti olimlari o'tqazmoqdalar. G.V.Lazurevskiy (Moldova) osoko oilasi o'simliklarini tekshirib indol hosilalarini ajratgan. Alkaloidlar sohasida R.A.Konovalov, G.P.Menshikov, A.D.Kuzovkov, N.F.Proskurnina, M.S.Rabinovichlar faol ish olib borganlar. Alkaloidlar kimyosi sohasida ko'pgina oliygohlarning kafedralari ish yuritmoqdalar (Pyatigorsk, Moskva, Tashkent, Baku). Moskvada VILARda alkaloidlar sohasida A.I.Bankovskiy. BINda (S.-Peterburg) - V.S.Sokolovlar ham ishlar olib borganlar. Alkaloidlar sohasida gruzin va boshqa chet el olimlar olib borgan ishlarni ham aytib o'tsak bo'ladi.

Akademik S.Yu.Yunusov asarlarida 1968-yilda 500 alkaloid yozilgan bo'lsa, 1974-yilda 800, 1981-yilda esa 1096 ta alkaloidlar aks etgan. Ular 466 o'simliklar tarkibida ekan. Bu alkaloidlarning 913 tasini O'zbekiston Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalar kimyosi instituti olimlari ajratgan, undan 518 tasi yangiligi tasdiqlangan, ular 29 oiladan bo'lgan. Ular izoxinolin, diterpen, xinolin, indol, steroid, xinolizidin, xinazonon, pirrolidin, piridin, tropan, oltingugurtli va boshqalardan iborat, yangi alkaloid tutgan o'simliklarga Nitraria, Haplophyllum, Dephthycarpuslar qo'shilgan.

Akademik G.V.Lazurevskiy hisob kitobicha dunyoda 4805 ta alkaloidlar ro'yxatga olingan bo'lib ulardan 3150 tasi tuzilishi oxirigacha yetkazilgan ekan.

Hozirgi vaqtda ajratilgan alkaloidlar soni 100000 dan ortiqdir. Bugunga kelib Vintershteun-Trir klassik qoidasi eskirdi, shunday aklaloidalar olindiki ular yuqoridagi 4 talabdan farq qiladi, masalan kolxizin va piperin asos tabiatga ega emas, -feniletilaminlar, maskalin geterohalqali modda emasdir. Bundan tashqari ayrim alkaloidlar o'simlik tabiati bo'lmagan manbalardan ajratilgan masalan hayvonlar to'qimalaridan, griblardan (plesinlilardan ham), bakteriyalardan ajratilgan. U. Pelyete taklifi ko'proq haqiqatga yaqin, yani alkaloid siklik organik modda, tarkibida manfiy oksidlanish darajali azot atomi tutadi va hayvon organizmlarida oz tarqalgandir.

Alkaloidlar - tabiiy azot tutgan organik birikmalar, ular asos tabiatiga ega, murakab tuzilishli va o'ziga xos xossalarga ega. Ularning ko'pchiligi azot atomi tutgan geterohalqali moddalardir, ayrim xollarda azot yon tomonda uchrashishi mumkin. Ular asosan o'simliklar

tomonidan sintezlanadilar. Ishqorlarga o'xshab, alkaloidlar kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Alkaloidlar va ularning kislotalar (xlorid, sulfat, azot va boshqa) tuzlari barqaror kristall moddalar bo'lib, ularni poroshok yoki eritma shaklida o'lchangan holda qabul qilish mumkin bo'lgani uchun medisinada yangi dozalar to'g'ridan to'g'ri qo'llash uslubi qo'llanila boshlandi. Alkaloidlarning hayvon va odamga ta'siri ularning keng qamrovli ekanligini ko'rsatdi. Ayrimlari qon tomirlarini kengaytiradi va qon almashinishini kuchaytiradi (atropin), skelet mushaklar tonusini kuchaytiradi (stryxin), yoki juda ham susaytiradi (tubokurarin), og'riqni yo'qotadi (morfin, kokain), ko'z qarachig'ini kengaytiradi (atropin) yoki siqadi (pilocarpin), nafas olishni tezlashtiradi (lobelin) va x.k. Alkaloidlarning dorivor xossalari hisobida ko'pdan ko'p dorivor preparatlar sintez qilishga sababchi bo'lgan: kokainga o'xshash moddalarni sintezi novokain olishga sababchi bo'lgan, xininga xos xususiyatli moddalar olinishi akrixin olishga asos bo'lgan. Morfinga xos qator moddalar ham sintez qilingan. Alkaloidlarni sintez qilish ko'rsatdiki sun'iy usullar katta mablag' va murakkab asboblardan talab qilar ekan, shu sababli o'simliklarning o'zi hozir ham alkaloid manbai hisoblanadi

V.S.Sokolov o'simliklarni xillariga qarab alkaloid tutgan o'simliklarni 3 sinfga bo'lgan:

1. Alkaloidlarni o'zida ko'p saqlovchi o'simliklar oilalari, ular tarkibida alkaloidli turlari 20%dan yuqori bo'lgan

2. O'rta alkaloid tutgan o'simliklar oilasi unda 10 dan 20%gacha alkaloid tutgan turlar mavjud

3. Kam alkaloidli o'simliklar oilasi ularda 1 dan 10% gacha alkaloid tutgan turlar mavjuddir.

Alkaloidlar asosan issiq tropik va ayrim sovuq yer qismlarida ham uchraydi. Lekin ular issiq va nam tropik mamlakatlarda ko'proq. Alkaloidlar Plaun oilasida (plaun-baranes) uchraydi, zlaklar va osoka o'simliklarida ozroq uchraydi.

Alkaloidlarga boy o'simliklar bu lolalar, paslenlar, lileynilar, marenlilar, seldereylilar, amarillislilar, dukaklilar, lyutiklilardir. O'simlikda alkaloidlar tuzlar shaklida hujayra soki tarkibida erigan holda uchraydi. Uning miqdori bir necha mingdan bir qismidan bir necha prosentgacha bo'lishi mumkin, xinna daraxti po'stlog'ida 15 dan 20% miqdorgacha uchraydi. Ayrim o'simliklarda alkaloidlar hamma organlarda uchraydi (oddiy krasavka va kavkazli turi), ko'pchiligida ma'lum bitta organida to'plangandir. Ko'pincha bitta o'simlikning har

xil organlarida har xil miqdorda alkaloidlar mavjud, ayrim ularning organlari alkaloidsiz bo'lishi mumkin, masalan, ko'knor - faqat urug'larida alkaloid tutmaydi. Ko'pincha o'simliklarda bir nechta alkaloidlar uchraydi, masalan ko'knorda 26 alkaloidlar, rauvolfiya tomirida esa - 35. O'simlikda bitta alkaloid uchrashishi kamdan kam holatdadir. Bitta o'simlikda uchraydigan alkaloidlar ko'pincha bir biriga o'xshashdir. Oddiy alkaloidlar har xil oilalarda uchraydi, murakkab alkaloidlar (m.: kolxisin, kokain, xinin), teskaricha faqat ma'lum o'simlikda uchrab uning asosiy xususiyatiga sababchi bo'ladi.

Alkaloidlar urug', tomir, daraxt po'stloqlarida vegetasiya davomida to'plana boshlaydilar. Shu sababli pishmagan urug'ga qaraganda yetilgan urug'larda ularning miqdori ko'pdir. Funksiyalariga qarab alkaloidlarning to'planish vaqtlari vegetasiyaning har xil vaqtlarida sodir bo'ladi. Ekologik-geografik sharoit o'zgarishi bilan, hamda bitta o'simlik har xil sharoitda o'sishi vaqtida alkaloid miqdorlari o'zgarib turishi mumkin. Alkaloidni yig'ishdan oldin mana shunday maksimal bo'lishi mumkin vaqtlari aniqlanishi shartdir. Alkaloidlarning ko'pi optik aktivlikka ega. Ko'plarining nomlari ular mavjud bo'lgan o'simliklar nomidan olingan.

Alkaloidlar yaxshi kristallanadigan, rangsiz moddalar: faqat ba'zilar - suyuqliklar (koniin, nikotin). Suyuq alkaloidlar odatda kislorod tutmaydi. Rangli alkaloidlar juda kam. Deyarli hamma alkaloidlar kristall tuzlarni hosil qiladi. Ko'proq o'simliklarda olma, limon, shavel, qahrabo kislotalari tuzi shaklida hamda oshlovchi (tannin) kislota tuzi holatida uchraydi. Lekin faqat shu o'simlikka xos shakllari masalan ko'knorda mekon kitslotasi, krestovnikda fumar kislota, xinna po'stlog'ida xin kislota shaklida ham uchraydi. Mineral kislotalardan alkaloid bilan sulfat va fosfat kislotalari ko'proq tuz shaklida uchraydi. Bu tuzlar ko'pincha alkaloidlarni ajratib olish va tozalashda ishlatiladi. Ayrımlari o'simliklarda uglevodlar bilan birikkan holda bo'ladi (masalan solanin kartoshkada *Solanum tuberosum* va tamatlarda *Lycopersicon esculantum*), boshqalari amid shaklidadir (masalan, qora qalampirdagi piperin). Yoki murakkab efirlar (kokain *Erythroxylum coca*), uchinchilari qattiq holatda o'lgan to'qimalarda, masalan po'stlog' hujayrasida saqlangan.

Oddiy alkaloidlarda 10 ta, murakkab tuzilishlilarida esa 50 tagacha atomlar mavjud. C, H va N dan tashqari alkaloidlarda kislorod atomi gidroksil, metoksil, murakkab efir, efir, lakton va karbonil guruhlar tarkibida uchraydi. Murakkab alkaloidlar molekularida polisiklik

sistemalar-to'yingan, to'yinmagan yoki to'la yoki qisman aromatlashganlar uchrashishi mumkin. Alkaloidlarning ko'pgalogenalkillar bilan, ayniqsa, metil yodid bilan ta'sirlashib, kristall mahsulotlarini hosil qiladi.

Kam miqdorda bo'lgan tabiiy asoslar va ularning hosilalarini aniqlab beruvchi alkaloidli reagentlarni cho'ktiruvchi va rangli reagentlarga bo'lish mumkin. Cho'ktiruvchi reagentlar, alkaloidlar bilan birikib, erimaydigan mahsulotlarini hosil qiladi va shu orqali o'simlik ekstraktlarida hatto oz miqdordagi alkaloidlarni aniqlab beradi. Cho'kmalar ko'pincha ma'lum doimiy tarkibga ega va analiz uchun yaroqli bo'ladi. Ular ba'zan kristallanadi va shu kristallarni identifikasiya uchun ishlatiladi.

Eng muhim cho'ktiruvchi reagentlarga Meyer reaktivi (K_2HgJ_4), Zonnensheyn reaktivi (fosfor molibden kislota) kiradi.

Rangli reagentlar asosan degidratlovchi yoki oksidlovchi reagentlardan yoki kombinasiyalaridan iborat.

S.Yu.Yunusov (1948) fikricha alkaloidlar o'simlik nafas olayotganida oksidlanib peroksidga aylanar ekan, hosil bo'lgan alkaloid oksidi aktivlangan kislorodni ajratadi bu kislorod o'simlik tomonidan fotosintez jarayonida foydalaniladi. Yer ostidagi o'simlik alkaloidlari o'sish va moddalar almashinishiga ta'sir qiladi.

Ximiyaviy klassifikasiya molekulyar azot-uglerod skeletining shu guruh, alkaloidlarga o'xshash xossalarga asoslangan. Asosiy struktur guruhlari o'z ichida piridinli (nikotin), piperidinli (lobelin), tropanli (giossiamin), xinolinli (xinin), izoxinolinli (morfin), indolli (psilosibin, meksika gallyusinogen qo'ziqorinlar faol asoslari, rezerpin va strixnin), imidazolli (pilocarpin), steroidli (tomatidin pomidordan), diterpenoidli (akonitin), purinli (kofein choydan va kofedan, teofillin choydan va teobromin choy va kakaodan) alkaloidlarga bo'linadilar, geterohalqa tabiatiga qarab klassifikasiyalanishi mumkin:

1. Piridin guruhi alkaloidlari (konin, nikotin, anabazin)
2. Xinolin guruhi alkaloidlari (xinin, sinxonin, strixnin).
3. Izoxinolin guruhi alkaloidlari (papaverin, narkotin, kurarin).
4. Fenantreno-izoxinolin guruhi alkaloidlari (morfin, kodein, tebain).
5. Kondensirlangan pirrolidin-piperidin sikllarning alkaloidlari, tropan guruhi alkaloidlari (atropin, kokain).
6. Purin guruhi alkaloidlari (kofein, teobromin).

Alkaloidlarni sanoat miqyosida foydalanishda, o'simlikda alkaloid miqdori o'sish joyi, yil fasliga qarab farqlanishi aniqlanadi. Bahor vaqtida alkaloidlar oz va eng ko'p miqdori gullagan vaqtiga to'g'ri kelar ekan, keyin yana kamayar ekan. Lekin bu qonuniyatdan chetdan chiqish holatlar mavjud, masalan gledichiya daraxtida endi ochilgan barglarida triakontin alkaloidi bo'lib, u 10 kundan keyin yo'qolishi aniqlandi. Alkaloidlar ko'pincha o'simlikning ma'lum organida to'planadi, masalan urug'larida, bargida, tomirida yoki po'stlog'ida, hamda ular ko'proq tuz shaklida bo'ladi. Xomashyoni yig'ganda uning to'planish dinamikasiga bo'ysinish kerak, ya'ni qaysi organdan va qachon maksimal bo'lganida terish kerak. Tekshirishlar ko'rsatdiki morfin gul korobkasidagi sutli suyuqlikda bo'lar ekan, bargi, poyasi va urug'ida u yo'q ekan. Kofein asosan kofe urug'larida, nikotin-tamaki bargida, xinin-xin daraxti po'stlog'ida. Uning zaharligiga e'tibor qilinadi va shunga mos ravishda yig'iladi. O'simlik teruvchilarga xomashyo zaharligini aytib turish kerak.

Sun'iy quritgichlarda 50-60°C haroratda quritiladi. Quritganda tunuka va cherepisa bilan yopilgan uylarning cherdakida xomashyoni yupqa qavat bilan qo'yib quritiladi.

B ro'yxat bo'yicha quruq shamollatib qo'yilgan xonada ehtiyot qilib saqlanadi. A ro'yxatda ajratilgani ham. Saqlash muddatlari talablariga mos ravishda saqlanadi.

Anabazin alkaloidi qishloq xo'jaligida paxta zararkunandalariga qarshi insektisid shaklida qo'llanilgan. Bezvremennik alkaloidi kolxisin o'simlikshunoslikda poliploid shaklidagi o'simliklar o'stirishda qo'llanmoqda. Tabobatda alkaloidlarda har xil maqsadda qo'llaniladi: og'riqni to'xtatuvchi (ko'knor preparatlari), qonni to'xtatuvchi (sporinya preparatlari), yurak-tomir va ruxiy kasalliklarni davolovchi (krestovnik, efedra preparatlari) va x.z.

Optik faol kislotalarni ajratishda alkaloidlardan(-) brusin, (-)-xinin, (-)-strixnin va (+) sinxoninlar qo'llaniladi.

Og'riq qoldiruvchi va narkotiklar (morfin, kodein), kuchli masrkaziy nerv sistemasini stimulyatorlari (strixnin, bruzin), midriatik ta'sir (yani ko'z qarachig'ini kengaytirish) mahsulot (atropin, giosziamin) va miotik (yani ko'z qorachig'ini kichraytiruvchi) hisoblanadi. Ayrim alkaloidlar simpatik nerv sistemasini qo'zg'aydi, yurak faoliyatini stimulliraydi va qon bosimini oshiradi (efedrin, epinefrin). Boshqalari qon bosimini pasaytiradi (rezerpin, protoveratrin A). Kuchli fiziologik faolligi tufayli

ko'pgina alkaloidlar kuchli zahar bo'lishiga qaramay medisinada qo'llanilmoqda.

Alkaloid saqlovchi o'simliklar va xomashyo farmasiyada quyidagicha foydalaniladi. Ozroq qismi dorixonaning o'zida damlama va qaynatma shaklida (termopsis lansetli, sporinya) ishlatiladi. Ayrim alkaloidli o'simliklar damlama, ekstraktlar olishda qo'llaniladi. Xomashyodan sanoatda toza holda alkaloidlar olinadi va har xil shakllarda; tabletka, draje, ampulalarda chiqariladi. Ayrim alkaloidlar qishloq xo'jaligida va oziq ovqat sanoatida qo'llaniladi. Ilmiy izlanish davomida alkaloidlar tuzilishi va ularning farmakologik ta'siri solishtiriladi, ayrim muhim xulosalar qilinadi, yangi moddalar sintezi natijasida shunday xossalarga ega bo'lgan moddalar olinishi mumkinligi haqida bashorat qilinadi. Masalan kokainga o'xshatib novokain olingan, eng muhimi novokainga kokainga o'xshab kishi mute bo'lmas ekan. Xinin alkaloidi tuzilishi esa bezgak kasaliga qarshi qo'llanilganidan ko'pgina suniy preparatlarga sababchi bo'ldi, masalan plazmosid va akrixin.

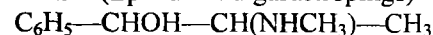
Oxirgi vaqtlarda alkaloidlar xromatografik usullarda ham ajratilmoqda. Bunda adsorbent sifatida alyuminiy oksid, kizelgur, silikagel, kukunsimon sellyuloza, shisha kukuni qo'llaniladi. Ulardan benzol yoki xloroform eritmalari yuttirilgan, hamda erituvchilar aralashmasi yordamida ajratilgan. Agar ayrim komponentlar asosligi har xil bo'lsa xloroform eritmasidan anorganik kislota suyultirilgan eritmasi yordamida ekstraksiyalanadi. Agar farq juda oz bo'lsa unda ionalmashinish asboblari ajratish olib borilgan, bunda fraksiyalab elyuasiyalash asos bo'lgan. Ko'pincha murakkab tarkibli aralashmalar qarama qarshi ajratishda ikkita bir birlari bilan aralashmaydigan erituvchilar bilan ko'p bosqichli jarayon o'tkaziladi. Ko'pgina alkaloidlar sulfat, azot, xrom yoki molibdensulfat kislotalari, dolchin aldegid+xlorigid kislota, seriy sulfat, ammiak va boshqalar bilan yorqin rangli reaksiyalar beradi va shu orqali bu moddalarni aniqlash mumkin.

Alkaloidlarni farqlash, asosan uchraydigan o'simliklarga qarab, yoki geterohalqali sistemasiga qarab o'tkaziladi.

Masalan quyidagi alkaloid guruhlarini ko'rishimiz mumkin:

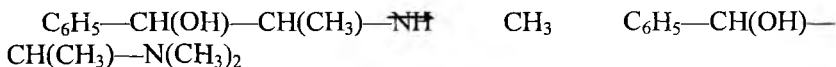
Feniletilenamin gurug'i.

Efedrin (Ephedra Vulgarustropings)

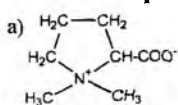


40°C da suyuqlanadi. Pseudoefedrin suyuqlanish temperaturasi 118° (α) $D_{51,2}^{20}$. Ikkala asosli moddalar ko'z qorachig'ini kengaytiradi.

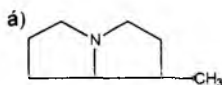
efedrin medisinada astma kasalligida qo'llaniladi.,u aksa urganda ,shamollaganda shilimshiq ajralishini kamaytiradi.Bu alkaloidlarni fenilalaninidan sintez qilish mumkin.Masalan buni efedrinbiogeneziida ko'rish mumkin.



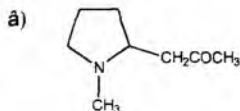
Pirrolidin va pirrolizidin alkaloidlari



staxidrin



Geliotridin



Gigrin

Gigrin ($C_8H_{15}ON$) suvli NaOH da erimaydi , lekin suvli HCl eriydi.

Tamaki (Nicotiane dabasin, *N. rusbica* va boshqa turliari) alkaloidlari orasida ehg nuhim bu nikotindir, u moxorka tamaki hidli suyuqlik. Birinchi bo'lib 1828-yilda olingan tuzilishi 1893-yilda aniqlangan, 1904-yilda sintezli A. Pikte o'tkazgan. Nikotin va uning hosilalari gangliobloktorlardir, N- holino reseptorlar markaziy va cheka asab sistemalariga ta'sir qiladi, oz miqdorda faollashtiradi, ko'p miqdorda susaytiradi. Nikotin bilan o'tkir zaharlanganda (sichqonlarda uning LD_{50} tomirga kiritganda 0,3 mg/kg) qayt qilish. bronikardio, keyin tahiokordiya, tutqanoq (to'la to'htab qolguncha) nafasni bug'adi. O'simlikdan ajratilgan nikotin hozirgi kunda nikotin kislotaga oksidlanadi, hamda u har hil preparatlar sintezida qo'llaniladi.

Nikotin alkalodlari chekish bilan aloqador, kishilarning zharlanishi rak kelib chiqishi bu chekkanda tutun bilan kondensirlangan poli aromatik uglevadarodlar va boshqa moddalar ta'siridir. Chekishga odam o'rganib qoladi. Bu hususyatni yo'qotish uchun dorivor preparatlar ichiga rakitnik va termopsidan ajratilgan sitizin nam qo'shiladi. (" Tabaks" tabletkalri).

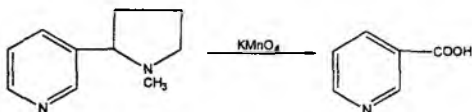
Nicotiana tabacum tarkibida nikotin, oz miqdorda nornikotin, anatabin va yana 10ga yaqin alkaloidlar uchraydi.

Nikotin tamaki quruq barglarida 2-8% limon va malein kislotalar bilan tuz shaklida uchraydi va shu barglardan ajratish mumkin. U

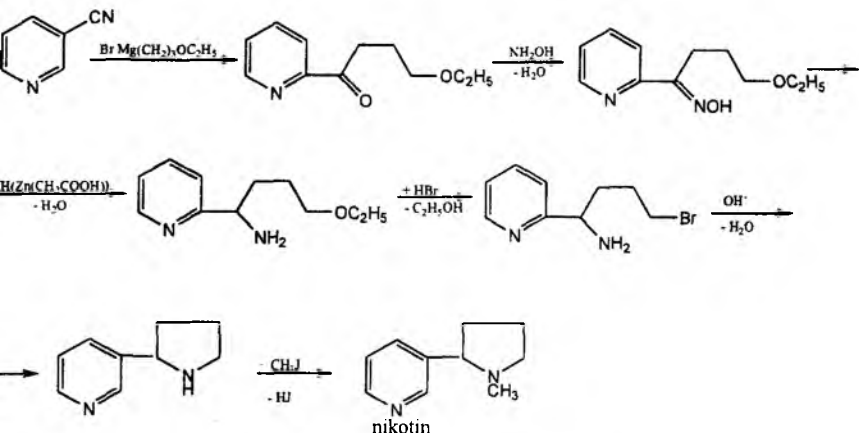
rangsiz maysimon suyuqlik suvda va organik erituvchalarda yaxshi eriydi, qaynash temperaturasi 246° , optik faol allilsimon hidga ega (α_D -168,2 $^{\circ}$, uning tuzlari chapga buradi.

Nikotin kuchli zahar (o'ldirish dozasi 30mg dan 60 mg gacha). Nikotin markaziy va periferik asab sistemasiga qo'zg'atuvchi ta'sir etadi, bezlar ishini tezlashtiradi, ichakni toraytiradi, buning natijasida qon bosimi ortadi, organizm zaharga o'rganadi, biroq kashandalarda bora-bora nikotin bilan uzoq davom etadigan zaharlanish sodir bo'ladi. Nikotin qishloq ho'jaligida zararli kemiruvchilarga qarshi kurashda foydalaniladi. O'nga beruvchi nikotinga qaraganda chapga beruvchisi 2-3 marta zaharliligi pastroqdir, shundan iborat tamaki o'simligi genetiklar tomonidan ko'paytirilmoqda. Nikotinning zidi zahari atropindir.

U qattiq sharoitda oksidlanganda nikotin kislotasi hosil bo'ladi



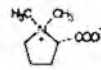
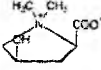
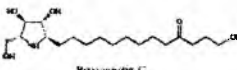
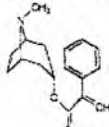
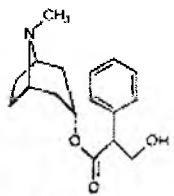
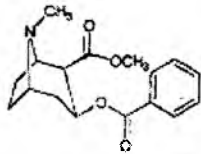
3-sian piridin nikotin sintezi uchun dastlabki moddadir:



Pirrolidin alkaloidlari. Ikki guruh birikmalardir: bu pirrolodin hosilalari va uning bisiklik analogi tropan guruhidir. Ular oz miqdorda bo'lishiga qaramasdan, ayrimlar qiziq biologik faolligiga egaligi uchun tabbodatda qo'llaniladi. Masalan, parasimpatik alkaloid atropin

antixolinergetik va midriatik faollikga ega. Apotropin – antispazmolitik, yaxshi ma’lum kokain effektiv mahalliy-anestezirlaydigan modda hisoblanadi, u narkotik xususiyatga ham ega.

1. jadvl

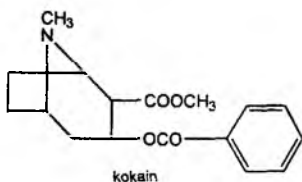
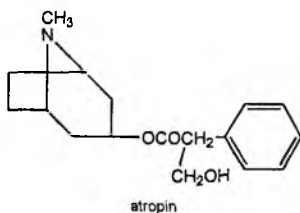
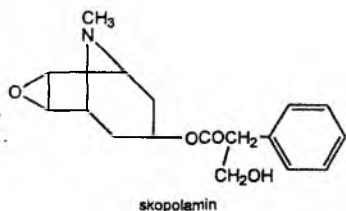
Getero halqa turi	Validlar	Tabiiy manba’lar
Pirrolidin 	Stratidin  Tursin 	<i>Stachys officinalis</i> L., <i>S. spicata</i> L., <i>Lambdula</i> va boshqalar
	Brousseauin C 	<i>Brousseauia Koenigii</i> (Schreb.) Morawetz filtoy me’lumotli dorivor o’simlik – galaktogonda va mannozilaz mngikori
Tropan 	Apotropin 	<i>Atropa belladonna</i> L., <i>Solanaceae</i>
2. jadvl davomi		
Getero halqa tipi	Validlar	Tabiiy manba’lar
Tropan 	Atropin 	O’sh manba’lar: <i>Datura stramonium</i> L.
	Kokain 	<i>Erythroxylon</i> <i>Coca Lam</i> <i>Bangida</i> <i>Eryth</i>

Atropin dorivor belladonanadan va bangidevona o’simligidan ajratib olingan. Belladona ekstrakti ko’z qorachig’ini kattalashtirish xossasiga ega. Shu ekstrakt tarkibida ko’zning qorachig’ini kattalashtiradigan modda atropin alkaloidi ekanligi aniqlangan

Atropin alkaloidi 1833-yilda optik faol (chapga buruvchi) giosziamin bilan birgalikda ajratilgan. O’simlikda asosan giosziamin bo’lib, uning

tarkibidagi trop kislotasi razemizaziyasi ekstraksiya davomida sodir bo'ladi. Asosan giosziamin va atropin hozir *Scoropolia carniolica* dan ajratilgan. Bu alkaloidlar R. Vilshteter tomonidan tekshirilgan. 1901-yilda suniy atropinni tropindan sintez qilingan. R. Robinson tomonidan 1917-yilda qahrabo dialdegid metilamin va azetondan nozik sintez qilingan.

Odam organizmning vegetativ va harakatlanuvchi inervaziyasi neyromediatorga bog'liq adrenergik (mediator-noradrenalin) va xolinergikka bo'linadi, yoki parasimpatik (mediator-asetilxolin). Parasimpatik sistemadagi vegetativ reseptorlar, ichki organlar ganglionar neyronlarda ko'pincha joylashgandir va o'z navbatida nikotin-sezgir, yoki n-xolinreseptorlar va muskarin-sezgir, yoki m-xolinreseptorlarga bo'linadi. M-xolinoblokiratorlarga atripinoxususiyatli moddalar deyiladi, ular azetilxolinni uning reseptorlari bilan ta'sirini susaytiradi, lekin azetilxolin sintezi yoki ajralishiga, xolinesteraza ta'sirida gidroliziga ta'sir qilmaydi.



Atropin va giosziaminga yuqori tanlab ta'sir qilishi ma'lumdir. Ular qorin-ichak trakti yumshoq muskulini, o't va siydik quvig'I bronhalar tonuslarini kamaytiradi, va yazva, boshqa kasallarida, infarkt milokardni davolaganda yurak faoliyatini stimullashda qo'llaniladi. Bundan tashqari ular har hil bez sekretsiyalarini kamaytiradi. Ko'z muskullari tonusini ham kamaytiradi, bu akomatsatsiya paralichga olib keladi va ko'z kasallari diagnostikasida qo'llaniladi. Mahaliy anestizirlash ta'siri

markaziy asab sistemasiga ta'siri bu alkaloidlarda morfinga nisbatan kuchsiz lekin perkinsonizm kasalini davolashda, morfin va boshqa analgetiklar va xolinolimetiklar bilan zaharlanganda qo'llaniladi.

Kokain guruhi.

Kokain boshqa o'xshash alkaloidlar bilan kokain daraxti barglarida Janubiy Amerika o'simligi *Erythroxylon coca* L. topilgan, u Janubiy Amerika, Shri-Lanka, Hindiston, Janubi-g'arbiy Osiyo, Afrika, Kavkazortida madaniylashtirilgan. Birinchi bo'lib koka bargidan olingan alkaloid eritroksilin nomlangan, kristal holda K.Niman tomonidan 1860-yilda olingan. Kokain tarkibi bisiklik tropan skeletidan iborat. Uni 1909-yilda R.Vilshtetr sintez qilgan, absalyut konfiguratsiyasi esa 1953-yilda T.Fodor (Vengriya), S.P.Findley (AQSH) aniqlangan.

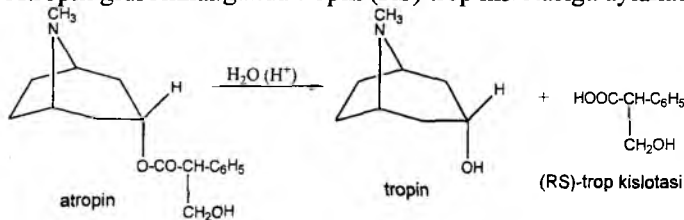
Kokainni gidrolizlaganda benzoy kislota butanol va ekgonin (2-gidrooksid-3-karboksitropan) olingan. Kokain parasimpatik (perefirik) ruhiy sistemaga paralichlaydigan ta'sirga ega va ko'z, burun, tomoq va tish davolashdagi jarrohlik operatsiyalarda qo'llash mumkin, lekin yuqori toksikligi uchun kamroq qo'llaniladi.

XX asrda kokain ko'proq narkotik (kokainizm)ga sababchi bo'lgan. U ham morfinga o'xshash kuchli o'ziga o'rganuvchi va ruhiy bog'lanishga sababchidir. Hozir kokain sun'iy analoglari kuchli anestetik faoldir, va umuman narkotik hususyatini yo'qotadi. Birinchi analog bu novokain (prokain) A.Eyntor tomonidan 1905-yilda qollangan ganglioblokator hisoblanadi. Unga o'xshash modda dikain bo'lib, u kokaindan 10 baravar kuchlidir. Eng oddiy mahalliy anestetik bu p-aminobenzoy kislota etil efiridir. Murakkab tuzilishli trimekainanilidi va sovkain xinolin hosilasi ko'proq qo'llanilayapti, oxirgisi kokaindan 25 marta faoldir, va shuncha marta toksikligi ozdir.

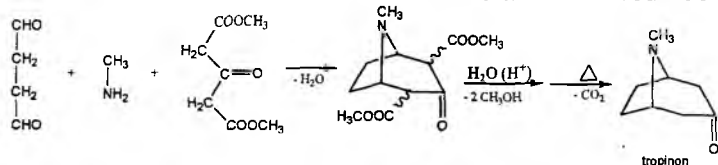
Tropin har xil organik kislotalar bilan murakkab efirlar hosil qiladi. Paslen o'simligida u trop kislotalari bilan eterifikasiyalanadi va geossiamin tabiiy chapga buruvchi alkaloidga aylanadi, u o'simlikda bo'lib galen preparatlar tarkibiga o'tadi, ko'pincha korxonadan chiqayotganda u inaktiv rasemat-atropin sulfat shaklida chiqariladi Skopin ham trop kislota murakkab efiridir. Bu alkaloid skopolamin yoki giossin nomiga ega Kokain va novokainlarda bitta o'xshashlik bu benzoy kislota va spirt bilan murakkab efirligi hamda to'la alkallangan (uchlamchi) aminogruppa tutishidir. Lekin molekulaning har xilligi xossalarning esa o'xshashligi kimyogarlar qo'lidan kela oladigan mo'jizalardan biri ekanligidan dalolat beradi.

Oz miqdorda ishlatilganda so'rak, ter, shilliqsimniqiyar ajralib chiqishini to'xtadi. Atropin ham rasemat shaklida uchraydi. Chapga buruvchi enantomer (δ) - trop kislotasini o'zida tutadi, u belena (*Hyoscuamus nigr*) o'simligida bo'ladi.

Atropin gidrolizlanganda tropin (RS) trop kislotasiga aylanadi



Tropin oksidlanganda tropinon hosil bo'ladi, bu jarayon 1935-yilda Robinson va Sheper tomonidan Manix reaksiyasida qaxrabo dialdegidi metilamin va aseton dikarbon kislotasi dimetil efiri orasida sodir bo'lgan

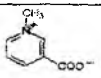
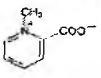
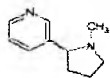
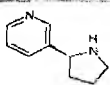


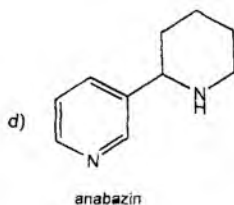
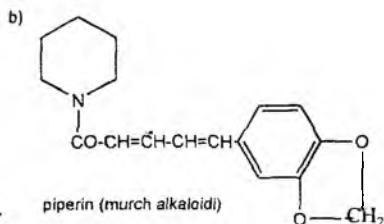
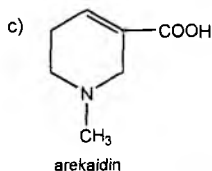
Piperidin alkaloidlari keng tarqalgan va ko'p xillidir, lekin biologik faolligi unchalik keng emas. Koniin boligolova krapchatiy o'simligining zaharli asosidir, xolinergetik alkaloid arekolin antigement va ich yuritish xususiyatiga ega, peletierin ham antigement ta'siriga ega. Struktur jihatdan bu guruh alkaloidlar juda yaqindir: bular to'yingan geterohalqa, yoki bitta qo'shboq'li geterohalqa, ayrim piperidin halqalari azot bo'yicha metillangan, o'rinbosar sifatida alkil, karboksil, karbonil va gidroksialkil funksional guruhlari uchrashishi mumkin.

L. 185		
Chetimonatlar shi	Vahidlar	Ta'biy manbalar
	 Glutaron	Unga piperidin Anon
	 1. 2. 3. 4.	Lobelia spp.
	 Piperidin kislota	Piperidin kislota

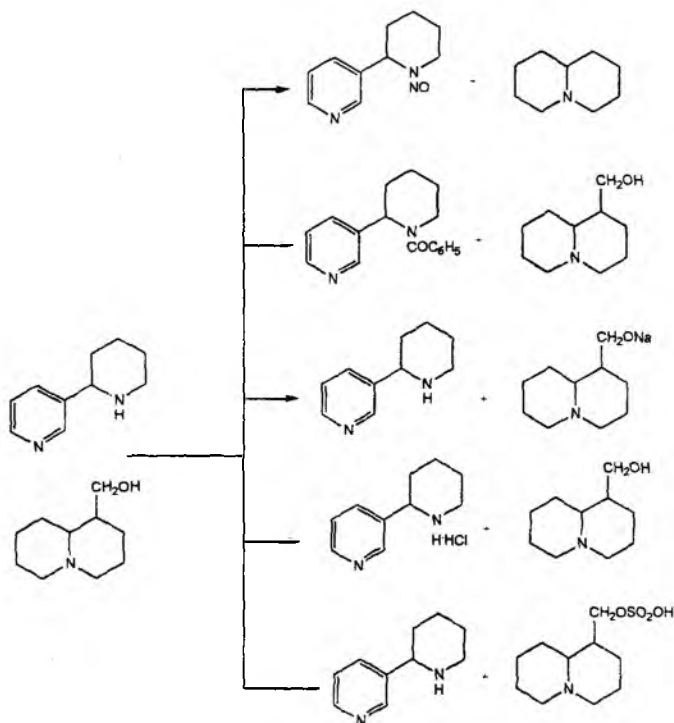
Piridin alkaloidlari uch guruhga bo'linadi: piridin geterohalqa fragmenti tutgan, qo'shimcha pirrolidin yoki piperidin halqa tutgan va uchinchi guruhida piridin halqasi bilan har xil alisikliklar kondensirlangan alkaloidlardir. Ayrim bu guruh alkaloidlar piridin halqa azot atomi metillangan vakillari asosligini yo'qotadi. Biologik faolliklarni nikotin, anabazin misolida ko'ramiz, ikkalasi ham zaharli, odam va issiq qonlilarga ta'siri kuchli, insektisid xususiyatiga ega o'simlikshunoslikda va veterenariyada qo'llanilgan.

Oz miqdorda u bilan birgalikda nornikotin va anatabin ham uchraydi. Betain strukturali piridin alkaloidlari trigonelin va xomarini dengiz hayvonlar (dengiz tipratikoni) to'qimalaridan ajratilgan.

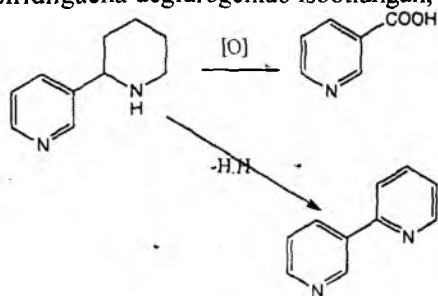
Geterotsikl turi	Vakillari	Tabiiy manbalar
	 trigonelin	<i>Trigonella foenugreekum</i> urug'lari va kofe donlarida
piridin	 xomerin	dengiz tiprati koni
		
	 Nikotin	<i>Nicotiana tabacum</i> , <i>Nicotiana glauca</i>
	 Normikotin	<i>Nicotiana spp</i>



Orexov A. P. 1929-yil *Anabasis aphilla* L. (*Chenapodiaceae* eulandjan) o'simligidan yangi suyuq alkaloid $C_{10}H_{14}N_2$ tarkibni (nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ izomeri) ajratib anabazin nomi berilgan. Aralashmadan anabazin quyidagi uslublarda ajratilgan;

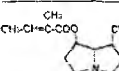
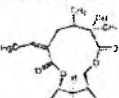
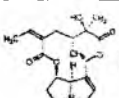


Anabazin tuzilishi uni nikotin kislotasigacha oksidlab ,ham da 2.3 - dipiridilgacha degidrogenlab isbotlangan;



Qishloq xo'jaligida kontaktli insektisid sifatida ishlatiladi. Uning asosida dorivor vositalar ham sintezlangan masalan anabazin gidrokloridi nikotinizmga qarshi ishlatiladi. Lobilen va unga o'xshagan alkaloidlar nafas olishni optimallashtirishda ishlatiladi.

Pirrolizidin alkaloidlari – ular tarkibida 1-metilpirrolizidin sistemali geterohalqa strukturasi turadi. Bu alkaloidlar miqdori katta (250 dan ortiq), ular quyidagi oilalaridan ajratilgan: Compositae, Boraginaceae, dukakli (Leguminosae). Vegetasiya vaqtiga qarab pirrolizidin alkaloidlar qisman yoki to'la N-oksidlangan holda, ko'pincha ular murakkab pirrolizidin spirt murakkab efirlari (nesinlar) va ikki asosli monoterpenoid kislotalari (nesin kislotalari) shaklida uchraydi, bundan tashqari monokarbon kislota efirlari va eterifisirlanmagan pirrolizidin spirtlari ham bor ekan

Alkaloidning nomi	Vajdlat	Tibbiy ahamiyati
	elatenoine	Seroic spets.
Pirrolizidin		Seroic platifillin Seroic sp. - Compositae
		Seroic sp.
		Seroic sp.

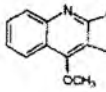
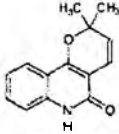
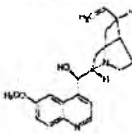
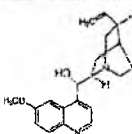
Ko'pgina pirrolizidin alkaloidlar katta toksiklikka ega, eng ko'p tarqalgani gepatotoksiklikka (og'ir hepatitlarni chaqiradi), ayrimlari atropinsimon va kuresimon ta'sirlarni namoyon qiladi. Tibbiyotda platifillin va sarrasin qo'llaniladi, u xolinolitik va spazmolitik ta'sirga ega, muloyim muskullar spazmasi qorin bo'shlig'i, bronxial astmaga va gipertonik kasallarda ta'sirga ega.

Yuaqinda pirralozin alkaloidning pentagidroksil hosilasi (+, - kazuarin - glyukozidazasining effektiv ingiditori ajhatilgan.)

Rakitinik urug'larida sitozin ko'proq uchraydi. nikotinga o'xshab markaziy nerv sistemasini qo'zg'atuvchi ta'sir qiladi, keyin paralichga olib keladi.

Medisinada paxikarpin ganglio to'suvchi modda sifatida ,spartein esa sitozinga o'xshab nafas olishni kuchaytiruvchi sifatida qo'llaniladi.

Xinolin alkaloidlari 14 oila o'simliklaridan ajratilgan ular aurim mikroorganizmlar va hayvonlarda bor, 300 dan ortiq moddalar topilgan. Eng ko'p miqdorda ruta oilasida (Rutaceae), marena (Rubiaceae) parnolistnik (Zigophyllaceae) va slojnosvetniy (Compositae) uchraydi.

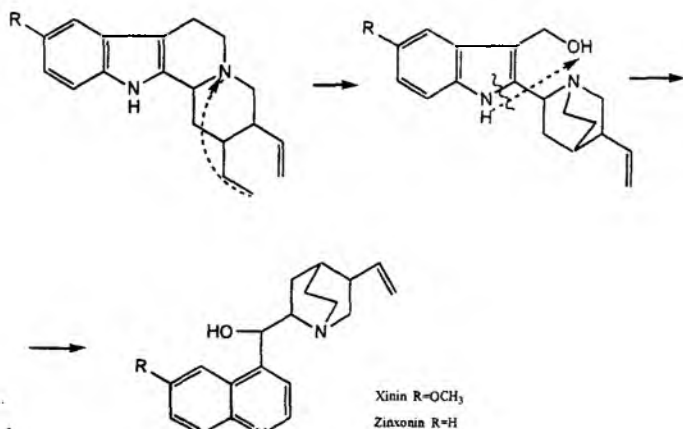
Qishqirishga ko'ra	Vakillari	Tibbiy ma'muriyat
Dikotil	 Klorogen kislotasi	Hayvonlar o'ldirgich topilgan.
Halkal	 Echinoside	<i>Echinops</i> spp. <i>Echinops</i> , Compositae.
	 Diketone	Tormentum: <i>Dicentra alba</i> Lilium: <i>Lilium repens</i> Nakai, <i>Aegle marmelos</i> Correa, Rutaceae.
	 Echinopsin	Tormentum: <i>Tormentum australe</i> R. Br., Rutaceae
Xinolin + xetokidil	 Nicotinic acid	Xin daraxti paratizoloz: (Cinchona) / (Rubiaceae) (Rubiaceae)
	 Nicotinic acid	Cinchona yot

Xinolin alkaloidlar xina daraxtidan boshqa o'simliklarida ham mavjudligi aniqlangan. Bu alkaloidlar ahamiyati ma'lum, asosan xinna

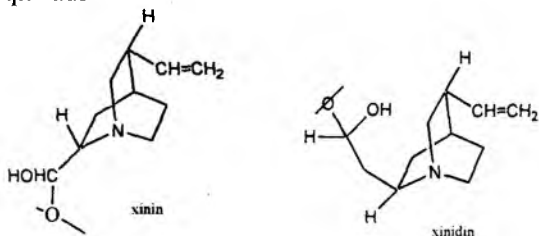
alkaloidlari bezgakka qarshidir .Bu alkaloid biogenezida oraliq indol strukturasi hosil bo'lishi taxmin qilinadi.

Parchalanish reaksiyasi natijasida keyinchalik o'ziga xos halqalanganda ikki xinolin va xinuklidin halqalar tutgan varianti sodir bo'ladi.Xinuklidin halqasini aniqlanishi qiyindir

Xinin alkaloidlarining gipotetik biogenez sxemasi.



Xina daraxtidan xinindan tashqari 3 ta alkaloidlar xinidin, sinxonin, sinxonidin ajratilgan.bezgak kasalligia qarshi xususiyatga ega .Lekin xinin birinchi isbotlangan Xinindan xinidin karbonil ko'prikga birikgan xinuklidin qismi uglerod atomi assimetrik atom konfiguratsiyasi bilan farqlanadi.



Bezgak kasalini tashuvchi oddiy bezgak plazmødini 1880-yilda kashf etilgan bo'lib bu oddiy chivin Anopheles uch xil bezgak turi uchraydi: uch kunligi (Malaria tertiana), tropik (Malaria tropica) va to'rtkunligi (Malaria quartana). Ular har xil simptomlarga ega va pristuplar orasida

bo'ladi va har xil Plasmodium- *P. vivax* va ozroq uchraydigan *P. ovale*, *P. falciparum* va *P. malaria* ta'sirida hosil bo'ladi. Chivin va odam qonida plazmodin bir necha bosqichda rivojlanadi va har xil shaklga ega (odamda-bu sporozoitlar, ilozontlar, merozoitlar va gamontlar yoki gametozitlar), har biri har xil sezgirlikni dorivor preparatlarga bildiradi.

Janubiy Amerika hindulari (Peru, Boliviya) qadim vaqtda bezgakka qarshi kurashda xinna daraxti po'stlog'ini (*Chinxona officinalis*) qo'llagan. Ularning yutuqlarini darvesh iezut ruhoniylari bilib olganlar. 1630-yilda Don Xuan Lopes de Kannnizares shu po'stloq bilan Peru vitze-qiroli xotinini davolagan. Xinna po'stlog'inin qo'llash haqidagi birinchi yozuvlr 1633-yilda Svyatoy Avgustin xronikasida, Yevropada „iezuit po'stlog'i“ va „iezut poroshogi“ 1639-yilda tarqalgan. Rimga kelib kasal bo'lgan ziyoratchilarga ruhoniylar paketlarda poroshok bergan, kasallikni yengillashtirgan. 1655-yilda birinchi marta ularning o'limi molyariya hisobida bo'lmagan. Lekin protestantlik hukmron mamlakatlar „ieuzit po'stlog'ini“ qo'llash ruxsat berilmagan, masalan Oliver Kromvel undan foydalanmasdan 1658-yilda o'lgan.

Xin daraxti po'stlog'I (zinxonin) o'zining terapevtik ta'siri bo'yicha, o'sha vaqtda hukmdor bo'lgan Galen tushunchalariga zarba berdi, uningcha bezgak kasali „qora va sariq o't“ orasidagi muvozanat buzilishi sabablidir va qon oqizishi, ichki yumshatish orqali davolashni taklif qilgan.

Yevropaliklar xin daraxtini vahshiyona kesganlar, tezda uni madaniylashtirgan Janubiy Amerikada, Indoneziyada, Yava va Kalimantan orollarida XX asr boshigacha xinn daraxtini tayyorlash monopoliya va xina chiqarishni anglo-golland kompaniyasi „Xinn tresti“ ma'lumdir.

20 har hil alkaloidlar mavjud, xinin esa asosiy komponentdir.

1907-yilda nemis kimyogari P.K.L Robe xinin tuzilishini aniqlagan, juda tez uning yaqin analoglari hinidin, sinxonin va sinxonidinlar aniqlangan, ularning stereohimiyasi V.Prelog 1950-yilda aniqlagan.

Xinin sintezi 1945-yilda R.B. Vudvord va B. Dyoring strukturani tasdiqladi va tabiiy birikmalar organik kimyosidan eng muhim kashfiyot edi. Farmakologik nuqta xinin bu antibiutikdir. U effektiv gamatozit shaklidagi Plasmodium vivax va *P. malaria* o'ldiuradi. (lekin *P.falicuparum* emas) eritrozitda bunda biologik faolligi mexanizmi DNK replikaziyasini yopish va RNK ni transkripziyalaydi, bu esa antibiotiklarga xosdir. Qisman xinin ayrim yurak kasalliklarida va akusherlik amaliyotida qo'llanilgan.

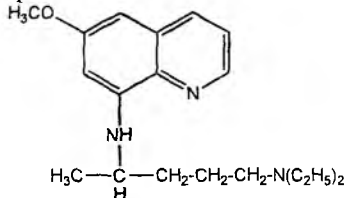
N,N-demetil n-fenilendiamin vodorod sulfid va hlorid kislota ishtirokida oksillanganda keyin metilen ko'ki olingan. Uni hayvon to'qimalarini gistologik tekshirilganda bo'yashda qo'llanilgan. P.Erlix bu holatda malyariya plazmoidi u bilan yuqori selektiv boyalishi aniqlangan. 1891-yilda u metilen ko'kini bezgakka qarshi preparat sifatida taklif etgan va shu bahona ko'pgina uning sintetik analoglarini sintez qilib ularning tuzilishi va protivoprotzoy ta'sirini aniqlagan.

20-30-yillarda asosan Germaniyada ko'pgina bezgakka qarshi preparatlar olingan va ular faqat eritrozitlarga emas, balki to'qima shizoit shakliga ham ta'sir qilgan. Ular orasida akridin hosilasi-akrixin (menakrin, atebirin), 4-aminoxinolin hosilasi-xingalin (xlorksin) va 8-aminoxinolin hosilalari-xinozid va primaksinlar hozirgacha qo'llanilmoqda.

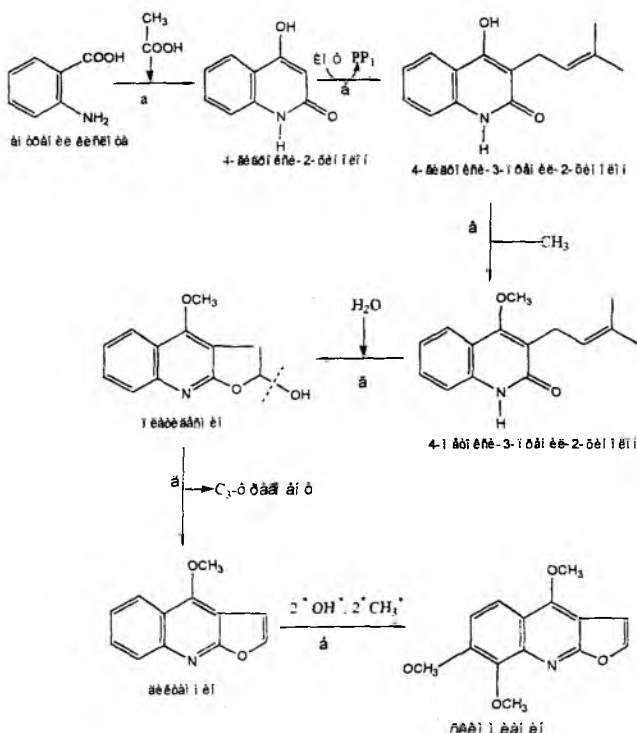
Urushdan keyin yangi bezgakka qarshi preparatlar olingan: pirimidin hosilalari-xloridin (pirimetamin) va trimetoprim, guanidin hosilasi-progunal (bigumal, palyudrin) va sikloguanil.

Strixnin, chilibuxa turlarining urug'ida (rvotnie yuong'oqlar, Strychos nuk-vopmica va boshqalar) olingan, u Hindistondan shimoliy Avstraliyagacha tarqalgan, eng ko'p Zond va Filipin arxepilagida, 1818-yilda P.J. Pelete va J.Kaventu tomonidan ochilgan, mahalliy xalq kamon o'qlari uchuini uni zahar sifatida surkalgan. Strixnin tuzilishi 1946-yilda R.Robinson va B. Prilog tomonidan aniqlangan, absolyut konfiguratsiyasi 1963-yilda P.Karrer aniqlagan.Strixnin sudorojniy zahar bo'lib, uning ta'sirini birinchi F. Matanda 1809-yilda hayvonlarda aniqlagan, birinchi nisbatda u qovurg'a orqa miyani, keyin markaziy nerv sistemasini, keyin eshitish va ta'm bilishni jarohatlaydi, hamma mushaklarni sudorgaga keltiradi va nafas qisilishi hisobida o'linga mahkum qiladi. Shu vaqtni o'zida strixnin analeptikdir (grekcha-qaytaruvchi), oz miqdorlarda u miyada qon almashinishi yurish markazini stimulyadi, nafasni rag'batlantiradi narkotik bilan zaharlanganda, reflektor reaksiyalarni kuchaytiradi va "toniziruyushiy gorech" nomi bilan mashhurdir. Strixninga o'xshab, qo'zg'atuvchi ta'sir qiladi.Sinxonidin va sinxonin molekulasidagi xinolin qismida metoksiguruhga ega emas.1945-yil Vudvord xininni su'niy oldi.Lekin u juda qimmat tushgani uchun sanoatda qo'llanilmaydi.Xinin suyuq. T.si195-197⁰Suvli sulfat eritmalari kuchli ko'k flyuorensiyalanaadi.Suvda oz eriydi ,efirda yaxshiroq,spirt va xloroformda yana ham yaxshiroq eriydi.Sinxonin suyuq.T.si 240 ⁰C (0,1 N. li .sulfat kislotali eritma) Kislotalar ,spirt va xloroformda yomon eriydi.Bezgak kasaliga qarshi

asosan xinin qo‘llangan 1926-yilda bezgakka qarshi plazmoxin preparati kashf etildi..U Gametin bezgak qo‘zg‘atuvchi jinsiy yetuklarini to‘la yo‘qotadi.

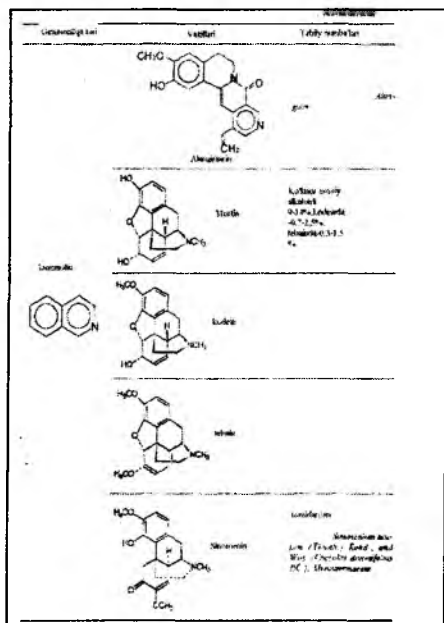


Plazmoxin



Xinolin alkaloidlarini-antranil kislota, asetat va izpentenilpirofosfat (IPF) dan hosil bo‘lishi * belgi antranil kislotaning karboksil uglerod atomniki: O belgi mevalon kislotaning C-5 atomiga muvofiq keluvchi IPF ning C-1 atomidan : Δ belgi mevalon kislotaning C-4 atomiga muvofiq keluvchi IPFning C-2 atomidan.

Biologik faollikka kelganda birinchi navbatda xinin guruhi ajratiladi, har tamonlama odam organizmga ta'sir qiladi ular markaziy asab sistemasini zararlaydi, hamda issiq tarqalishini markazini ishdan chiqaradi, yurak mushaklarini harakatlanishini susaytiradi, bachadon mushaklarini qo'zg'aydi. Hin alkaloidlarining asosiy hususiyati- yuqori bezgakka qarshi faolligidir. Ehinopsin markaziy va prefirik asab sistemasini qo'zg'ovchi hisoblanadi.



Izoxinolin alkaloidlari 30 o'simlik oilalarida uchraydi va 1000dan ortiq vakilga ega. Eng ko'p miqdorda ular quyidagi oilalarda: ann (Annonaceae), barbarus (Berberidaceae) dimyanik (Fumariaceae), gernand (Hernandiaceae) lavr (Lauraceae), magnoli (Magnoliaceae), lunosemyanik (Menispermaceae), manomit (Monimiaceae), mak (Papaveraceae), lyutik (Ranunculaceae) uchragan. Tabiiyki bunday izoxinolin halqali alkaloidlarning ko'pincha va keng tarqalishi uning struktura hillarining har hilligiga sababchi bo'ladi.

Quyidagi struktur guruhlarni ajratish mumkin: oddiy izoxinolinlar (korinalin), benzil izoxinolin (papaverin), fenantrenizoxinolin (glauzin), diizoxinolin (berberin) va dimer (bebirin)

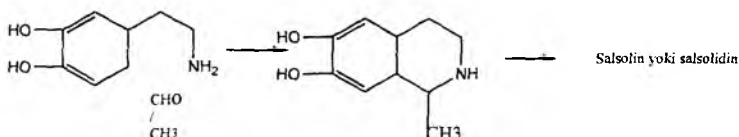
Biologik faollik spektri izoxinolin alkaloidlarida juda kengdir: ular mikrobg qarshi, spazmolitik, gipotenziv, o't haydovchi, shamollashga qarshidir.

Izoxinolin alkaloidlar muhitidan ko'pincha quyidagi podgrupp alkaloidlari ajratilgan, bular ipekakuan, ikki o'nlab moddalar (emetin alangamarin) va morfin podgurupp alkaloidlari (morfin, kodein, tebain, sinomenin) 50dan ortiq moddalar bilan mashhurdir. Oxiri o'ziga hos biologik faolligiga ega: foydali (anestetik, aksa urishga qarshi)

hususiyatlari hamda yomon narkotik ta'siriga ham egadir. Morfin asosan uyqu lolasi (Papaver somniferum) ko'knordan ajratilgan.

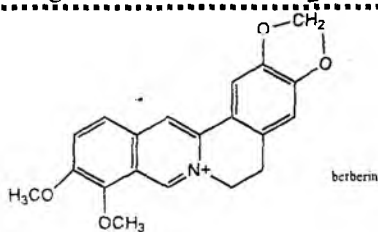


1-metilgidroizoxinolin hosilalariga salsolin va salsolidin kiradi. Ular gipertonik kasal ayrim shakllarini davolashda medisinada qoʻllaniladi. Salsolin va salsolidin koʻproq feniletamin va asetaldegidlar kondensasiyasi natijasida olinadi, bunda bitta yoki ikkala gidroksi guruhlar metillanadi.



Izoxinolin alkaloidlaridan papaverin ko'knordan Merk tomonidan 1848-yilda ajratilgan suyuq.t.147⁰ optik aktiv emas,suvda deyarli erimaydi xloroformda yaxshi .eriydi,fiziologik ta'siri jixatidan morfın va kofeinga o'xshaydi,u morfinga qaraganda ozroq narkotik hisoblanadi,u kofeinga o'xshab tetiklashtiruvchi xususiyatga ega Izoxinolin qatori alkaloidlariga papaverin misol bo'ladi. Papaverin ham ko'knordan olingan. Uning xlorid kislota bilan tuzi sanchiqlar, gipertoniya va stenokardiyada spazmatik vosita sifatida ishlatiladi.

Papaverin alkaloidini ($C_{20}H_{21}O_4N$) konsentrlangan issiq vodorod yodid kislotasi bilan ishlenganda CH_3J hosil bo'ladi, bu esa metoksi guruh papaverinda borligini (CH_3O-) bildiradi. 4,24 mg papaveringa vodorod yodid ta'sir etilganda hosil bo'lgan CH_3J kumush nitratning spirtidagi eritmasidan o'tkazilgan 11,62mg kumush yodid ajralgan.

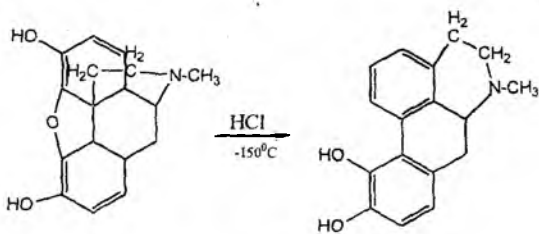


Berberin bu sariq rangli alkaloid, oddiy barbaris tomirida ,kanada sariq tomirida (Hidrostis candehbis, po'stlog'ida Xanthoxylumolova heralis)da topilgan. Berberin kuchsiz, optik faol bo'lmagan moddadir U suvda va spirtida eriydi. tuzlari sariq rangga bo'yalgan.

Morfin - kolxisin guruhi alkaloididir. Neyropeptidlar va morfin konformaziyalari reseptor komplekslarida o'xshashdir.Tibbiyotda toza morfin (gidroxlorid yoki sulfat) bilan birgalikda ko'knor preparatlari omnopon (50% morfin) nomida va pantonon (gidroxlorid beshta ko'knor alkaloidlari) qo'llaniladi. Morfin guruhi alkaloidlaridan ikkinchisi bu kodeindir u morfin metil efiridir, uning tarkibi 0,2 dan 6% gacha bo'ladi. Kodein kuchsiz narkotik ta'siriga ega, aksa urushni oldini olish uchun qo'llanilgan. Uchinchi alkaloid bu tebain bo'lib u narkotik aktivlikga ega emas, konvylsiya (tutqanoq) (strixninga o'xshab) keltiradi va ko'knor preparatlar tarkibidagi yomon qo'shimchadir.

Eng qizig'i morfinning N- dimetil hosilasi nalorfin (N- allil morfin) morfinning antogonisti hisoblanadi, shu sababli narkomaniya kasalini davolashda qo'llaniladi, kichli zaharlanganda ham qo'llanilishi mumkin. Ko'knor alkaloidlari morfından tarkibi bilan farq qiladi, ular izohinolin hosilasiga egadir. Ular ichida muhimi bu papaverindir, u 1848-yilda V.Mark tomonidan ajratilgan. U spazmalitik va qisman tomir kengaytirish hususyatiga ega, kislarodni ishlatishga yordam beradi, gapertoniya, stenakordiya, qon tomirlari qisilishida, miya tomirlari siqilishda, muloyim muskullari siqilishi va boshqa holatlarda qo'llaniladi. Papavarin tuzilishi 1883-1898-yillarda G.Gol'dshmid tomonidan aniqlagan, 1909-yilda A.Plate tomonidan sintez qilingan. Hozir papaveringa talab asosan sintez orqali to'ldirilmoqda. Papaverinning sun'iy analoglari bu keng qollaniladigan no-shpa va dibazoldir.

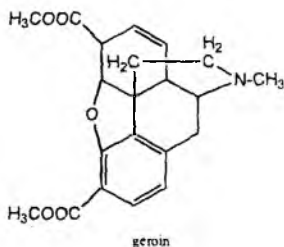
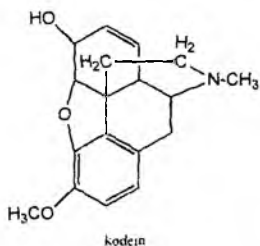
Opiy - ko'knor --- har xil lola urug' po'stlog'idan oqib chiqqan sutli sharbatning quyulmasidir.Osiyo mamlakatlarida og'rig'ni qoldiruvchi va ta'm beruvchi sifatida qo'llanilgan, uning tarkibidan 25 tadan ortiq alkaloidlar ajratilgan. Ko'knorning eng qadimiy og'rig'ni to'xtatuvchi komponenti bu morfiydir u aspirin ta'siridan 50 marta yuqori, lekin kishi unga o'rganib qoladi. Toza hofda 1807-yilda ajratilgan, 1925-yilda uning aniq strukturasi taklif etilgan. Bunday uzoq vaqt o'tishiga sabab C-skelet tuzilishini tushuntirishda apomorfin hosil bo'lgani sababchi. bo'lgan.



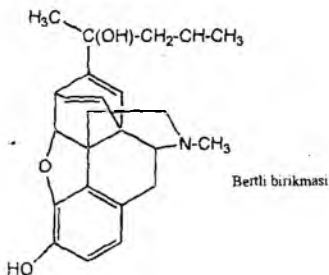
apomorphin

Morfinning to'la sintezi 1952-yilda Marshall Teyts tomonidan qo'llanilgan.

Morfinning ikkita oddiy hosilalari kodein va heroinlar ma'lum. Kodein bu metilmorfin, heroin esa diasetilmorfindir. Kodeinga moslashish odamlarda ozroq, uni shamollaganda aksa urganda dorilarga qo'shilgan. Heroin esa kishini o'ziga tobe qiladi va tibiyotda qo'llashga ruxsat yo'q

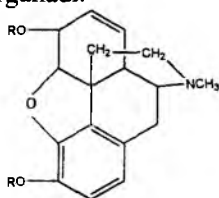


Bertli birikmasi, sun'iy modda bo'lib uning 1mg filni ham quloq soluvchi qiladi va ta'siri jihatidan morfindan 10000 marta yuqori u ham tobelikga olib keladi.



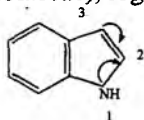
1954-yil Massachusset gospitalida Genri Bicher va Lui Lasinya nalorfin bilan morfinning kasallarning nafas olishini yomonlashishiga ta'sirini tekshirganlar, bunda og'riqsizlantirish susaymasligi hisobga olingan. Ikkala preparat ham og'rig'ni kichraytirgan, lekin nalorfinning klinik dozasi kasallarda gallyusinasiyaga keltirgan, kasallar ikkalasiga ham o'rganib qolganlar.

Xinolin va izoxinolin geteroasoslari yadrosi ko'knori alkaloidlari tarkibiga ham kiradi. Morfin kuchli og'riq qoldiruvchi vosita bo'lib, uni ichgan odam tez o'rganib qoladi, uning diasetil hosilasi heroin morfinga qaraganda ham kuchliroq ta'sirga ega. Lekin odam unga yanada tezroq o'rganadi.

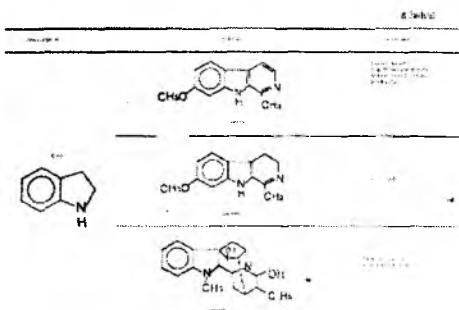


(R=CH₃CO) heroin
(R=H) morfin

Indol alkaloidlari Eng ko'p tarqalgan o'simlik asos moddalar hisoblanadi. Eng boy ma'nalar krut (Apocynaceae), maral (Rubiaceae), loganiy (Loganiaceae) oilalari hisoblanadi.

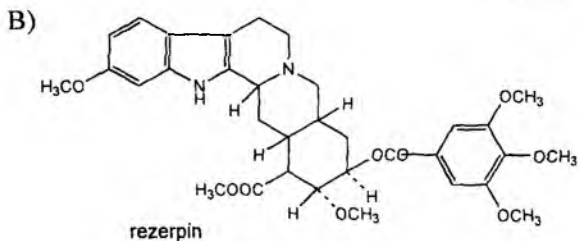
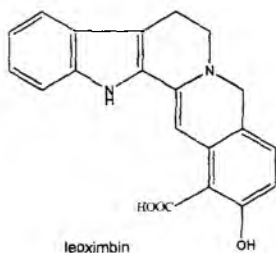
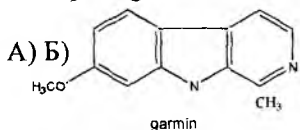


Indol alkaloidlari birikmalarda pirrol halqasi, benzol halqasi bilan kondensirlangan holda uchraydi. Bunday kondensirlangan sistema indol yoki benzpirrol deyiladi.

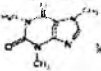
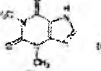
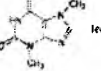
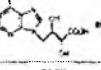
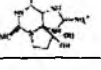


Bu alkaloidlar molekulasida indol, halqasi aromatik strikturasini saqlaydi, ayrim vaqtda gidroganlangan, azot atomi asillangan yoki besha'zoli halqa oksidirlangan bo'lishi mumkin. Molekulada ko'pincha asos sifatida piridin va piperidin fragmentlari kirishishi mumkin. Ko'pincha oxirlari muhim biologik xossasiga ega.

Ko'pchilik bo'lgan indol alkaloidlari uch kichikgruppaga bo'linadi: bu ergoalkaloidlar (lizergin kislota alkaloidlari) asosan boshqodoshlar parazitlanadigan zambrug'lardan ajratilgan: Rezerpin alkaloidlari, hamda kadi kuraresi (o'zining kuchli zaharliligi bilan ma'lum) – janubiy amerika hindulari tomonidan Strychnos o'simlik turlaridan olib jang zaharlar sifatida qo'llagan.



Strixnin suyuqlanish harorati 326°C bo'lgan ignalar hosil qiladi va chilibuxi urug'ida uchraydi (*Hruchnognul vomica*). U judayam zaharli va zararkunandalarga qarshi vosita bo'lib xizmat qiladi. 1954-yilda Vudvord uning tuzilishini to'la sintez orqali isbotladi. Strixnin yorug'lik qutblanish tekisligini chapga buradi va rasemat kislotaning enantiomerlarga parchalash uchun organik kimyoda preparat sifatida ishlatiladi.

Geterotsikl qismi	Valdali	Tashqi qismi
	kofein	<i>Coffea arabica</i> L., <i>Arabica</i> <i>Thea sinensis</i> L., <i>Camellia</i>
	teobromin	<i>Theobroma cacao</i> L., <i>Theobroma</i>
	teofillin	<i>Theophylla</i> , <i>Camellia</i> L., <i>Camellia</i>
	erготамин	Yeyilashgan qo'ziqorlar mushakkaflar
	salutaridin	Molybdan bilan qo'ziqorlar mushakkaflar mushakkaflar mushakkaflar

Sporinya alkaloidlari

sporini (secole cornufum) - sklerotium asosi hisoblanadi. Kimyoviy jihatdan ularning lizergin kislotali o'rin almashgan amidlari sifatida ko'rish mumkin.

Ergotamin shu guruh alkaloidlarining muxim vakili hisoblanadi. U lizergin kislota, fenilalanin, 2-oksialanin va prolin hosil bo'lishi bilan parchalanadi.

Indol alkaloidlari orasida aymalin antiaritmik va antigipertenziv faollikga, tomir kengaytirish xususiyatini eburnamonin va vinkamin ko'rsatgan, garmin va garmalinlar markaziy asab tizimini rag'batlantirgan, zaharli strixnin va bruzin ham ma'lum miqdorda MAS rag'batlantiradi, yurak mushaklarini tonizirlaydi, sezish organlarni stimulliraydi, ko'z to'ri sezgirligini ko'taradi, antiishemik effektga (zerebral va periferik) ta'sirga raubazin, rezerpin ega va gipertoniyani davolashda va trankvilizator sifatida qo'llaniladi. Lizergin kislota sun'iy hosilasi-ya'ni dietilamidi LDS qisqa nomi, kuchli gallyuzinazion effektga ega 0,002-0,01mg/kg dozada paydo qiladi va 24 soat davom etadi, 0,2 mg/kg miqdori o'limga olib keladi.

Lizergin kislota sintezi 2-indolil propion kislota asosida amalga oshirilgan. Lizergin kislota lizergin kislota dietil amidi olinishi mumkin. Shu modda psixoaktiv moddalar qatoriga kiradi va odamlarda shizofreniya gallyusimasiyalarini keltirib chiqaradi.

Purin alkaloidlari o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan, miqdoriga kelsak juda ozdir, oddiy tuzilishga ega. 30 ta alkaloid topilgan eng muhimi kofein, teofillin va teobromindir. Asosiy manbasi bu choy oilasidagi choy, kofe esa maren oilasida, kakao esa strekullar oilasidadir.

Geterohalqali bu alkaloidlarda asosan uncha modifizirlanmagan boshqa struktur fragmentlar bilan; olti a'zoli halqada gidroksi-(tegishli tautomer formada) yoki amin funktsiya bor, azot atomi har xil miqdorda alkillangan, ularda aminokislotalar va monosaxarid qoldiqlari uchrashishi mumkin.

Kofein, teofillin va teobromin biologik faolligi ko'pgina tomonidan o'xshash faqat ayrim ta'siri tomonidan farq qiladi. Hammasi markaziy asab tuzumini qo'zg'aydi (ayniqsa kofein) yurak faoliyatini kuchaytiradi, yurak tomirlarini kengaytiradi, bronxa muskullarini kengaytiradi, diurezni rag'batlantiradi. Kofein ko'pincha MAS sustlashganda, yurak-tomir sistemasi sustlashganda, narkotiklar bilan zaharlanganda, psixik va fizik ishlash qobiliyatini kuchaytirishda qo'llaniladi. Purin strukturali geterohalqalar dengiz organizmlaridan ajratilgan alkaloidlar topilgan. Saksitoksin avval dinoflagellat mikroorganizmlar hisobida sintezlanadi, ular orgali mollyuskalarga o'tadi, toksin ularda to'planadi va mollyuskalarga o'tadi, toksin ularda yig'iladi va mollyuskalar tarkibiga yuqori zaharlik qobiliyatiga yetadi.

Kofein guruhi. Asosiy guruh alkaloidi-kofein kofe zarrachalar va choy bargida uchraydi (kofe donalarida 1,5%, ayrim choy navlarida 5% kofein mavjud), hamda kola yong'oqlarida ham bor. Uning qo'zg'atuvchi ta'siri ichimliklarda qadimdan ma'lum. Birinchi bo'lib 1819-yilda F.Runge ajratgan. Kofein ksantin (digidroksiperin) hosilasidir va siydik kislotasigacha (trigidroksipurin) yaqin tuzilishga ega Sheele tomonidan 1776-yilda aniqlangan. Kofein analogi bu teobromin, kakao donaklarida A.A.Voskresenskiy (1842) aniqlangan.

Kimyoviy sintezda. Siydik kislotasining eng muhimi M.Traube (1900) usulidir, birinchi bo'lib u ksantinni ham sintezlagan. Ksantinni har xil sharoitda metillab shu guruh hamma alkaloidlari sintezlangan, hamda siydik kislotasidan kofeinga o'tish yo'li aniqlangan. Hozirgi vaqtda kofein faqat choy sanoati chiqindilaridan olinadi ekstrakziyalab, hamda teobromin va teofillinni metillab va kimyoviy sintezlab olinadi.

Kofein tipik psixostimulyatoridir, u yurak faoliyatini qo'zq'atadi, koronar tomirlarni kengaytiradi, harakat faoliyatini faollashtiradi va diurezni kuchaytiradi. Shu guruh boshqa alkaloidlari shu faollikga ega, lekin teofilinda bronxolitik va siydik haydash ta'siri kuchliroq.

Bu alkaloidlarni fiziologik faolligi asosan fosfodiesterazani azob beradi va ichkimolekulyar mediatr CAMP ni to'planishidir.

Yurak faoliyatini stimulyatori orasida, kofein ta'siriga ega, lekin yuqori faollikga ega bu validoldir, u 30% mentol eritmasining izovaleriyani kislota metil efiri, kamfora va nitroglizerin (asta sekin eriydigan, sekin ta'sirlanadigan nitroglizerin formalari sustak va nitrong) nomida ma'lumdur.

Fizostigmin (ezerin) zaharli Afrika o'simligi Physostigma venenosum mevalarida uchraydi. Fizostigmin tuzilishini R.Robinson

aniqlagan, 1935-yilda sintezini amalga oshirgan, absolyut konfiguratsiyasi 1969-yilda aniqlangan. Alkaloid asosan ko'z kasalligi amaliyotida ichki ko'z bosimini pasaytirishda hamda ayrim ruhiy kasalliklarni davolashda hamda ichak kesilganda peristaltikani kuchaytirishda qo'llanilgan. Ularning ta'sir mexanizmi asetilxolinni n-xolinerigin sinapga tezroq ta'siriga xolinesteraza ingibirlargani sababli yuzaga keladi.

Fizostigmin ta'sirini qorastigul, boychechak ildizpoyasidan *Galanthus Woronowii* va *G. rivalis* dan olingan alkaloid galantamin va sintetik moddalar: prozerin, diizopropilflorfosfat (fluostigmin) va fosfakol bildiradi. Oxirgi ikki modda xolinesteraza bilan mustahkam bog'lanadi va qaytmas preparatlar hisoblanadi.

Yuqorida ko'rib chiqqan atropin guruhidagi m-xolinblokatordan tashqari shunday faollikni platifillin alkaloidlarda ham kuzatiladi.

M-xolinblokatirlarga qaraganda, m-xolinomimetiklar muskaringa o'xshab ta'sir qiladi: bez sekreziyalarini kuchaytiradi, ko'z qarachig'ini qisqartiradi va ichki ko'z bosimini kamaytiradi. Tibbiyotda glaukomaga qarshi hamda kuchli ter haydaydigan modda sifatida pilokarpin alkaloidi qo'llanilgan. U Afrika o'simliklarida *Pilocarpus* (*P. jaborandi*, *P. microphyllus* va boshqa turlarida) uchraydi, birinchi bo'lib fransuz olimi A. Ardi tomonidan 1875-yilda aniqlangan. Uning sintezi A. Ye. Chichibabin va N. A. Preobrazenskiy tomonidan 1933-yilda o'tkazilgan. Bu guruh alkaloidlar, yuqorida aytishcha tropan alkaloidlariga biogenetik qarindoshdir, koniin va lobelin anor daraxtini po'stlog'ida bor *Punica granatum* (*Murtaceae* oilasi). Pelterin [(-)-izopelterin], izopelterin [(±)-izopeltrerin] va psevdopelterin 1878-1879-yillarda ochilgan, metilizopelterin 1899-yilda ochilgan. Ajratib olinadigani yengil razemizatsiyasi va fizik-kimyoviy identifikatsiyaning aniq uslubi yo'qligi bu alkaloidlar tekshirilishiga har xil strukturalarga sabab bo'ladi.

1884-yilda K. Shryoder pelterinning zanjirli va tasmali glistga zaharligini ko'rsatdi, 1932-yilda avval ingliz, keyin boshqa farmakopiyada glistga qarshi preparat sifatida ro'yxatga kiritdilar. Xuddi pelteringa xos antgelment xususiyatga *Areca catechu* palma mevasidan olingan arekolin ega, u veterinariyada keng qo'llaniladi. Hozir ham gelmentga qarshi kurash katta ahamiyatga ega, unga ishlatiladigan preparatlar ham ko'p, sun'iy preparatlardan piperazin, uning tuzi va hosilalari, ayniqsa tetrazan, hamda yuqorida autgan bezgakka qarshi modda akrixin ahamiyatga ega. O'simlikdan ajratilgan

antiglist preparatlar polin, shuvoqdan (*Artemisia maritima*) va paporotnikdan (*Dryopteris austriaca* va *Dryopteris filix mas*) dir. Shuvoqda eng ma'lum tabiiy antigelmentik-terpenoid α -santonin, paporotnikda-aspidinol ajratilgan. Xekopodiy urug'larida (*Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum*, hamda O'rta osiyodagi solyanka Rixtera) effektiv glistga qarshi askaridol mavjuddir, askaridol hozir sun'iy α -terpenni katalitik oksidlab olingan.

Effektiv antibiotiklar ko'pligiga qaramay (tetrazikliklar, monoziklik, xloromezetin va boshqalar) amyob dizenteriyasini *Entamoeba histolytica* keltiradigan dizenteriyani davolash qiyin bormoqda. Hozirgacha asosiy alkaloid (rvotniy tosh)da-Ipekanukana tomiri (uragoga (*Chhaelis*) *ipecacucnha* Rubiaceae oilasidan)- elastikdir. U 1807-yilda birinchi marta P.P.Pelete tomonidan ochilgan, tuzilishi R.Robinson tomonidan 1948-yilda aniqlangan. Unga yaqin struktura bo'yicha enteroseptol (xinoid shakl)- ioxlorgidroksixinolin faol gram musbat va gram manfiy bakteriyalarni va amyobaga qarshi, ko'pincha enteroxolit, amyoba va bazil dizenteriyaga qarshi qo'llanilgan. Enteroseptol kombinirlangan preparat meksa shakl, undan tashqari fanxinon va oksifenoniy bromid tutadi. Undan muloyim tasirga 8-gidroksixinolin analogi nitroksalin (5-NOK) ega. Dizenfiziraydigan antiseptik preparatlardan ichak qorindagi infekziyalarga sintetik nitrofuran hosilasi: furazolidol, furrazillin va furazin qo'llaniladi.

Rezerpin- rauvolfiya ilonli (*Rauwolfia serpentina*) o'simligi alkaloididir. U boshqa ko'pgina (*Apocynaceae*) kutr turlarida uchraydi, ular Hindiston, Hind-Xitoy yarim orollarida, Shri-Lanka va Indoneziyada o'sadi. U 1952-yilda Y.M. Myuller tomonidan ochilgan, alkaloid tuzilishi 1954-yilda ber necha guruh kimyogarlar yordamida aniqlangan. To'la sintezi 1956-yilda R.B. Vudvord tomonidan bajarilgan.

Rezerpin kam zahari (lekin oxirgi tekshiruvlar uning konzerogen ekanligini isbotladi), kuchli gipotenziv tinchlantiruvchi ta'sirga ega, u simpatomikdir, adrenergik neyronlarni presinantin membrana darajasida blokirovka qiladi va noradrenalin, dofamin, serotoninlarni qondagi darajasini kamaytiradi. Alkaloid keng miqdorda tibbiyotda gipertoniyada hamda ruxiy va nevrologik kasallikda qo'llanilgan.

Ioximbin, rezerpinga o'xshab faol simpatolitikdir (vazodilator) va adrenergik blokatordir. ishlatilishiga qarab afro diazin sifatida qo'llaniladi, yani jinsiy aloqani kuchaytiradi. Ioximban alkaloidlariga biogenetik bog'lan bir necha guruh indollari mavjud. Ular orasida eng

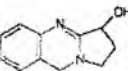
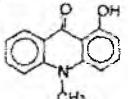
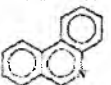
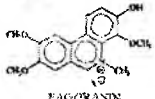
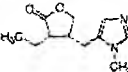
muhiimi barvinok (*Vinca rosea*, yoki to'g'rirog'i *Catharanthus roseus*) alkaloidlaridir. O'simlik dorivor hususiyati 1653-yilda yozilgan, 1958-yilda birinchi bu guruh alkaloidi- viplastok ajratilgan, uning rakka qarshi faolligi ko'rsatilgan. Alkaloidlar vinblaetin va bikorentik, ularning tuzilishi 1968-yilda Dj.Moharid va U.Klipsaosbop tomonidan aniqlangan, hozirgi vaqtda ular ximioterapiyada (karzinom, sarkom, melanom, leykoz va boshqalar), virusga qarshi agent sifatida ham qo'llaniladi, ular mikrotubular sistemalarni va DNK, RNK sintezlarini to'xtatadi.

Kolxisin guruhi. Kolxizin birinchi bo'lib P.Jpelete va J. Kaventu tomonidan 1819-yilda kashf etgan, formulasini S.Dyuar 1945-yilda tasdiqlagan. Kolham in Shantava va xodimlar tomonidan 1950-yilda ochilgan, struktura tuzilishi ular tomonidan 1953-yilda taklif etilgan. Kolxizin seleksion ishlarda xromosomalarni ikkilanishi va poliploid shakl hosil bo'lishida o'simliklarda qo'llaniladi. Shu vaqtning o'zida kolxizin va kolhamin, ozroq zaharli, ichak raki va teri rakini davolashda qo'llaniladi, kolxizin antikonvulsant sifatida, hozirda o'rta yer dengiz lixoradkasiga qarshi preparatdir.

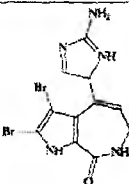
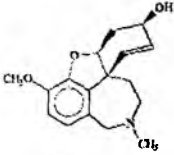
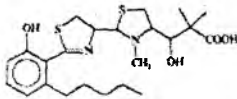
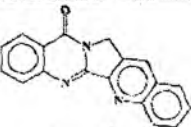
Kolxizin tropolon hosilasidir. Tabiatda boshqa tropolon hosilalari ham ma'lum, ular aromatiklikga ega, ko'pgina metal tuzlari shaklida. Efir moy va daraxtida kiparislarda (*Cupressa ceae*) izomer izopropiltropolonlar mavjud. Masalan β -tuyaplizin (Xind-Xitoy),

Turli xil geterohalqali alkaloidlar

Bularga o'simlik asoslari tarkibida bir necha geterohalqali sistema tutgan, keng tarqalmagan va foydali xususiyatlari ozroq bo'lgan alkaloidlar kiradi. Ulardan farqli bittasi pilokarpin avvaldan ko'z qobig'i ichidagi bosimini glaukomada pasaytirgan, galantanim kuchli va selektiv assetilxolinesterazani selektiv ingibitori Avstreyada alzgqeymer kasalani davolashda qo'llaniladi, rakga, shishga qarshi alkaloidlar klinik sinovda. Ko'pincha xinozolin, akridin, imidazol, fenantredin, azepin alkaloidlari va ikki har xil geteroatomlar (tiazol, oksazol va x.z.o) tutgan alkaloidlar kiradi.

GETEROKALQA TÜRÜ	VASİLLƏRİ	TABII MƏNBA'LARI		
XİNAZOLİN			VAZİSİN (FELMANİN)	<i>Adiantum vasica</i> , <i>Pepusium latifolia</i>
AKRIDİN			RUTAKRIDON	<i>Ruta graveolens</i> .
FENANTREDİN			FAGOKRANİN	<i>Fagopyrum tataricum</i> (Rubiaceae). O'SİMİLGİYAN
İMİDAZOL			PRİKARPİN	<i>Pilocarpus jaborandi</i> Holst. Ləv. Ləvəncə.

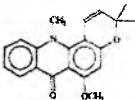
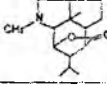
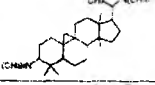
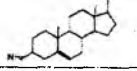
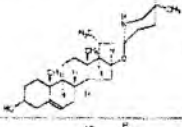
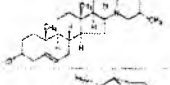
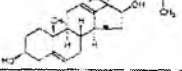
10 LƏVƏL DAVOMU

GETEROTRƏZİ TÜRÜ	VARIETLƏRİ	TABII MƏNBA'LARI
	 Stevens	BENZİZGURASI - <i>Prevalentia carthagenica</i> (Hoch. Kazıjonasi), <i>Tetrahymena</i> <i>morbida</i> KARİB DƏNGİZİ - <i>Ammonia</i>.
AZENİN		 ANARVİLLİDACEAL O'SİMİLGİYAN. NARCİSSUS CONFUS mudunqı ayıqçığıyan
LAZOL		 ADRONELİN <i>Acetabularia</i> sp. DƏNGİZ SAKTERİYALAR RUBAN
XİNAZOLİN + XİNOLİN	 LYGOSTİNİN A	<i>Peziz-</i> <i>ium nigellatum</i>.

V

Har xil guruh alkaloidlari.

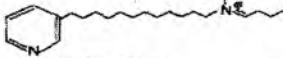
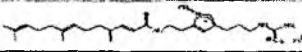
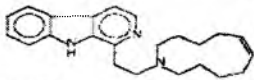
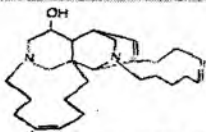
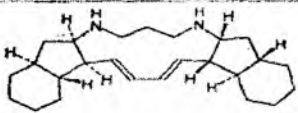
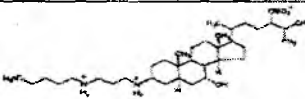
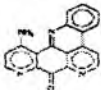
Birinchi navbatda psevdalkaloidlarni aytilishi kerak, bunda “psevido” qo‘shimchasi ularning biosintezning o‘ziga xosligiga bog‘liq, ular alkaloid tipi emas, balki izoprenoid tipiga mosdir. Ko‘pincha ikki guruhga bo‘ladilar: Terpenoid va steroid alkaloidlariga.

Alkaloid nomi	Strukturasi	Manba
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi
Alkaloid nomi		Alkaloid nomi

Alkaloidlar juda oz miqdorda hayvon organizmlarda uchraadi agar ularning ekzogen tabiatini hisobga olmasak, ya'ni o'simlik oziq ovqati bilan hayvonlarga tushishi kishiga esa dorilar bilan kirishi. Lekin farqli hodisalar mavjud, ular qo'riqllovchi yoki hujum qiluvchi shaklda bo'lishi mumkin.

NOMLANISHI	STRUKTURA	MANBALAR
ANABAZIN		NEMERTIN ZAHARI (NEMERTINI) Cavalchona dengizda uchraydi (Arbore- dae spp.).
SAMANDAREN		Neyrotoksik zahar nuqulali salamandradagide spp. Salamandridae.
BUFOFENIN		Baqqa zahari <i>bufo</i> spp. Bufonidae
(-)-PRIBATIDIN		Ekvador baqqasi terisidan Dendrobatiidae Neopitofin analgetik morfinidan 200-500 marta effektiv

Oxirgi dengiz organizmlarini tekshirilishi alkaloidlar sonini oshirdi. Ularning tuzilishi o'ziga xosdir, lekin geterohalqa yoki sistemasi qaralganda umumiy tabiiy birikmalar sinfiga mos keladi. Piridin, indol va boshqa guruh alkaloidlar katta miqdorda g'ovak g'ovak, suv o'tlari, korallarda topilgan. An'anaviy alkaloid geterohalqali sistemalardan tashqari, ekzogen azot tutuvchi fragmentlar, asiklik, hamda makrogeterohalqali moddalar topilgan.

Nomini (isi)	Strukturasi	Manbani
Karbrokolina A		<i>Chirocholina</i> spp. (Japan)
Stelbazol		Penox. antibiotik. <i>Streptococcus</i> sp. <i>Escherichia coli</i> bakteriyalarida o'stirish tajribalarida
Matanin S		Zitotoksik alkaloid antibiotik <i>Haliclona</i> spp.
Motuporin A		Dengiz gymsinida; <i>Neospongia erigis</i> (Kikpatrick)
Kseksokidemin A		<i>Xestospingia</i> spp. (Papua New Guinea)
Papuanin		Papua va Yangi Gvineya dengiz pulkandagi makrobga va arilonga qarshi alkaloid
Skevalanin		Astak ichkidigida uchida <i>Squalus acanthias</i>
Sintodanin		O'ta va dengiz asidi <i>Cyrtodites</i> dille o'tilga bar bi biologik faollash manayon qiladi.

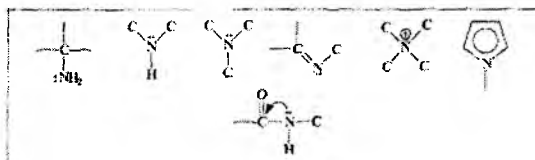
Alkaloidlarning kimyoviy xossalari va kimyoviy modifikatsiyasi

Alkaloidlar tuzilishiga e'tibor berganimizda, ularda yuqori polifunksianilligi, hamda qanday tartibsiz funksional guruhlar mavjudligini ko'ramiz. Lekin yaxshi tahlil qilganda ularda ham ma'lum tartibli qismini aniqlashimiz mumkin. Funksional tarkibiga asoslanib alkaloidlarga xos umumiy reaksiyalar, hamda ayrim o'ziga xos xususiy kimyoviy strukturadan kelib chiqqan reaksiyalarni ajratishimiz mumkin.

Umumiy reaksiyalarga misol hamma alkaloidlarda uchraydigan asosli azot atomiga xos reaksiyani aytishimiz mumkin. Alkaloidlarning kimyoviy tahlilida ularning almashinish, ya'ni azot atomining birlamchi (oz-ozdan) ikkilamchi (ko'pincha) va uchlamchi (eng ko'p tarqal varianti) bog'liqligini ko'rsatadi. Yuqoridagi fikrlarni jamlab alkaloidlardagi azot atomi valent holatiga qarab ularning kimyoviy

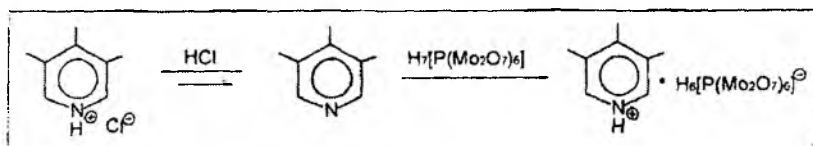
xossalari azotli funksiyaga bog'liqligini, quyidagi asosiy struktur fragmentlar to'plamidan aniqlanishi mumkin.

1 Sxema



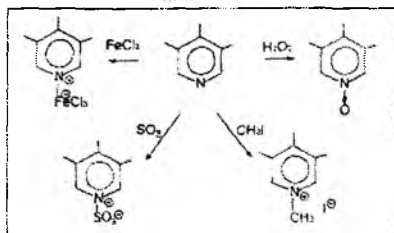
Bu reaksiyalarga har xil kislotalar bilan tuz hosil qilishi, bunda kislota xiliga qarab bu tuzlar suvda yaxshi eruvchi (xloridlar, asetatlar), bunga asoslanib alkaloidlar o'simliklardan ajratiladi, yoki bo'yalgan tuzlar har xil nisbatda eruvchan fosfor-molibden, fosfor-volfram, kremniy-volfram kislota tuzlari. Oxirgi tuz hosil qilinishi, umumiy alkaloid aniqlanadigan reaksiya turiga kiradi va o'simlik yoki preparatlarda eritmalarda alkaloid borligini aniqlashda qo'llaniladi.

Cxema 2



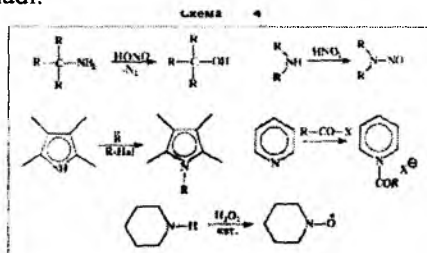
Alkaloidlarga xos umumiy reaksiyalarga aminlarning hamma xarakterli xususiyatini geterohalqa turiga qaramay hisoblash kerak. Bunga misol Lyuis kislotalar bilan ta'siri, molekulyar iod va oltingugurt angidridi bilan kompleks hosil qilish, galogen hosilalar bilan N-alkillash, peroksid reagentlar ta'sirida N- oksidlarni hosil qilishidir.

Cxema 3

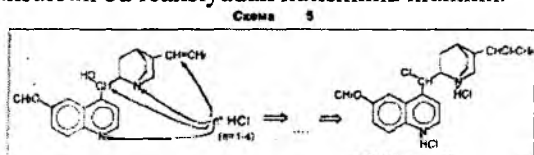


Birlamchi va ikkilamchi amin funksiyali alkaloidlariga kelganida nitrit kislota bilan ta'sirini hisobga olish kerak, pirrol fragmentli

birikmalarda $-N-H$ kislotali xossalarni, hamma azot funksiyali moddalarda (tetraalkilammoniydan tashqari) alkillash-asillash reaksiyalarida valentlikni o'zgarishini hisobga olish kerak. Agar uchlamchi amin vodorod peroksid bilan N-oksid hosil qilsa, ikkilamchiaminlar (tegishli kataliz bo'lganda)-nitroksil radikalga aylanadi.

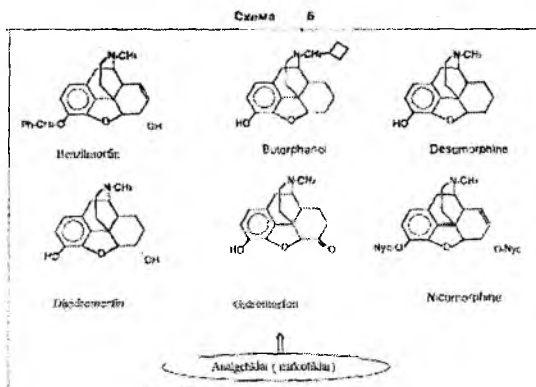


Xinin va vodorod hlrid bilan reaksiyada alkaloidning to'rt markazi orqali borishi mumkin: Xinolin azoti hisobida tuzlanishi, olefin hisobida birikishi spirt gidroksidini almashtirish nazariy jihatdan biz 15 ta har hil mahsulotni bu reaksiyadan kutishimiz mumkin.

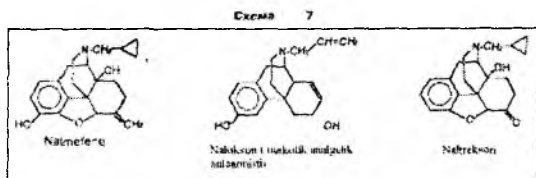


Ayrim alkaloidlar odam organizmiga foydali ta'sirga ega bo'lib, unga narkotik ta'sirga ega ekanligi ma'lum. Shu sababli olimlar ularni kimyoviy modifikassiyalab asosiy foydali hususyatini qoldirib, kerakmas zararli hossalarni yoqotishga harakat qildilar,

Shu yo'l bilan morfin hosilalari olindi, bunda oddiy o'zgartirishlar qilingan, qo'sh bog' gidrogenlangan, spirt guruhini ketongacha oksidlangan, siklogeksenol fragmentini to'la qaytarilgan, spirt va fenol gidroksillari to'la eterifikasiyalangan, azot atomi qayta alkillangan.



Olingan mahsulotlar bu kimyoviy modifikasiyalarda morfinning analgetik, narkotik effektini saqlab qolgan, yani maqsadga erisilmagan. Lekin azot atomiga to'yinmagan va psevdoto'yinmagan funksiyalarni kiritilishi morfin hosilalarining xususiyatini o'zgartirgan, ular endi narkotiklar antagonist bo'lganlar, yani opioid reseptorlar blokatorlari bo'lgan.



Aminokislotalar va alkaloidlar biosintezi

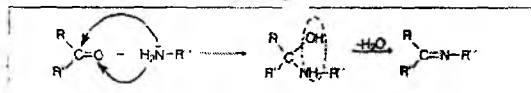
Tirik dunyoda o'zining ko'pligi va turli tumanligi, strukturalarning rang-barangligi bilan alkaloidlar etakchi o'rinda turadi. Shu sababli ularning biosintez yo'llari ham turlicha, bitta hosil qiluvchi yoki asosiy reaksiya tipiga ega emas. Lekin ma'lum tartib bor, shu sababli alkaloidlar biosintezini ajratish mumkin, va bu tizimni bajaruvchi dastlabki birkmalarni tanlab ko'rsatish mumkin. Lekin alkaloidlar biosintez jarayoni uning biosintetik mahsulotlari dastlabki bosqichlaridan uzoqdir. Alkaloidlarning asosiy hosil bo'lishi aminokislotalardan-asosan, proteinogenlidin (farqlisi bu antranil kislota) ular tanlov miqdori oz. Bu aminokislota va alkaloidlar orasidagi mahsulotlar va tegishli klassifikasiya aniqlangan.

Aminokislota	Tayvulli alkaloidlar
L- Ornitin	Paraloidlar, trepan alkaloidlari, pirolozoidlar
L- Asparagin kislota	Pradinlar, izokinoidlar
L- Lizin	Tyridinlar, iminokadalar
L- Fenilalanin	Endogen boshqa aminokislotalar bilan birlamchi alkaloid molekularida gromark kalga kiritishda qatnashadi, uningdan boshqa alkaloidlar
L- Tirozin	Uchinoidlar, benzilizopropinlar, betidinlar, indol alkaloidlar
L- Triptofan	Protoalkaloidlar, ergotin alkaloidlar, indol alkaloidlar
L- Gistidin	Psitropen
Aminovul kislota (D-aminovul kislota)	Proto alkaloidlar, baxitina biogeniklar

Alkaloidlar biosintezida quyidagi reaksiyalar boradi: a) Shiff asoslari hosil bo'lishi; b) Mannix reaksiyasi ; v) fenollarning oksidlanib birikishi. Muhim birikmalar bu biosintezga kiritilishi aminokislotalardir, ular qo'shimcha-birlamchi fotosintez mahsulotidir (gliseral fosfati), birlamchi mevalon yo'lidagi mahsulotlar (geranil pirofosfat, izopentilpirofosfat) va boshqalar.

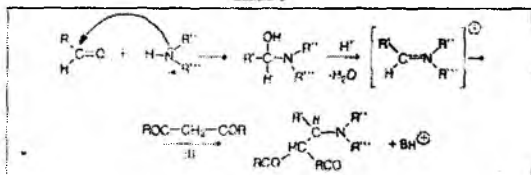
Shiff asoslarini hosil bolishi (azometinlar) osonlik bilan, oddiy sharoitda va biron xil katalizator qo'shmasdan, birlamchi amin va aldegid yoki ketonlar ta'sirida boradi. Alkaloidlar biosintezida bu reaksiya ichkimolekulyar sodir bo'lib, azotli geterohalqa hosil qiladi, hamda molekulyar aro ta'sirida uglerod-azot zanjiri uzayadi.

Gizma 8



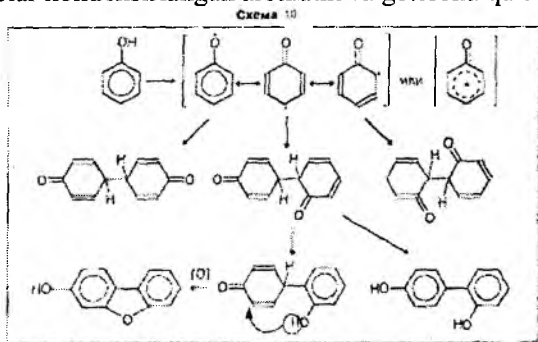
Mannix reaksiyasiga uchta komponent kiradi: karbonil birikma (aldegid yoki K-S-CoA tipidagi tioefir), birlamchi yoki ikkilamchi amin, hamda C-H kislotadan asetosirka yoki malon kislota klassik variantda protoni ajratib karbaanionni generirlaydigan modda olinadi. Reaksiya ichkimolekulyar va molekulyararo o'tkazilishi mumkin.

Gizma 9



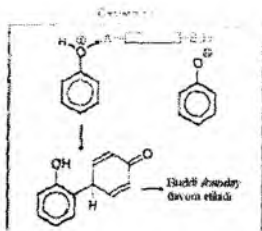
Oksidlanib fenollarning birikishi tabiiy birikmalar biosintezida aromatik halqali alkaloidlar olinishida birinchi darajali hisoblanadi. Bu reaksiya yangi uglerod-uglerod bog'larini va polisiklik har xil tipdagi sistemalarni, geterohalqalarni kiritishni azotlilardan tashqari ahamiyatga ega. Fermentlar tasirida fenollar ular radikal oksidlanishini katalizlaganda, beqaror fenoksil radikalga aylanadi, undagi juftlashgan elektron benzol halqasida delokalizasiyalangan va maksimal zichligi kislorodli o'rinbosarga nisbatan orto- va paraholatdadir. Ikkita bunday radikal juftlashishiga elektronning maksimal zichligi o'rnida dimerlanib difenil hosilaga aylanadi, unda kislorodli funksiyasi yangi C-C bog'ga nisbatan orto-holatda joylashadi (eng ko'p tarqalgan variant), orto-orto va para-para; hamda C-O bog'i hosil bo'lishi ham mumkin.

Keyingi oksidlash va kondensaziya bosqichlarida dienol strukturali dimerlar kondensirlangan aromatik va geterohalqali sistemalarga o'tadi.



Bu sxemaning bo'sh tomoni bu hosil bo'lgan zarrachalarning radikal tabiati: birinchidan oz yashaydigan zarrachalar (radikallarning) o'zaro bir-biriga tegib yangi C-C bog'i hosil bo'lishi, bu jarayon bo'lishi kamdan kamdir, ikkinchidan radikallar mumkin (haqiqatdan) har xil qo'shimcha jarayonlarga kirishib ketadilar.

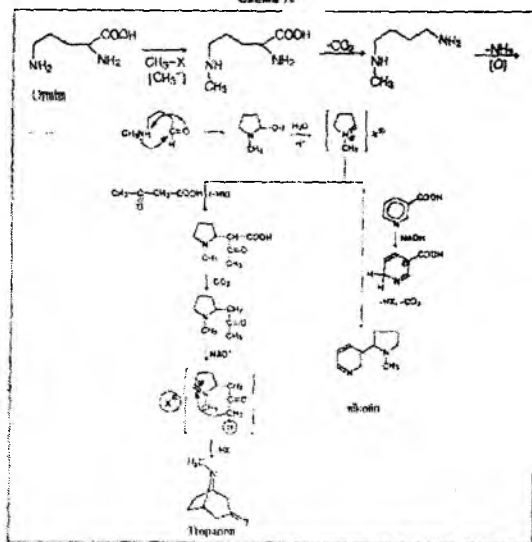
Aniqroq tanlovga yaqin kislota-asosli fermentativ katalizdir (bu kimyoda in vivo keng tarqalgan), bunda bitta fenol molekulasi elektrofilga o'xshab faollanadi, ikkinchisi esa nukleofildir. Keyin klassik sxemada aromatik qatordagi elektrofil almashinishdir, bunga neytral fenollar ham juda moyildir.



Alkaloidlarning ko'pligiga qarab, keyin getrohalqa skeletini funkcionllashida biosintez jarayonida boshqa in vivo dagi reaksiyalar arsenali qatnashadi: dekarboksillash, oksidlanib dezaminlash, aldol kondensaziya N-O-C-alkillash, oksidlash va qaytarish, har xil izomerizasiyalash.

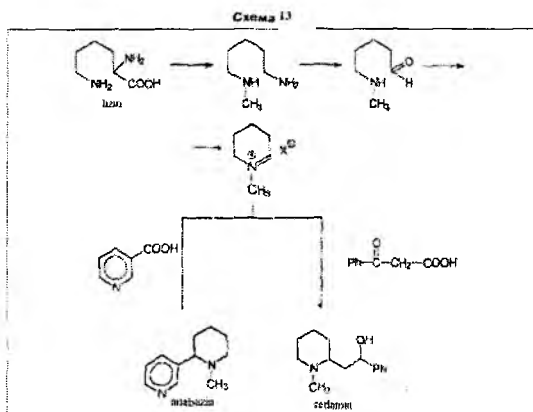
Pirrolidin alkaloidlarida dastlabki aminokislota ornitin birin ketin N-metillash, oksidlab dezaminlash, ichkimolekulyar sikllanish reaksiyalariga kiritiladi. Shu o'zgarishlar natijasida (oxirgi mahsulot emas) n-metil pirroliniy tuzi hosil bo'ladi

Chemical reaction scheme showing the synthesis of Tropane (Tropin).

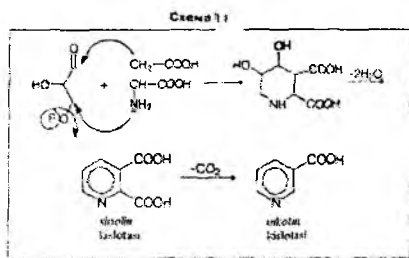


Agar pro-karbanion shaklida asetosirka kislota qatnashsa, bir necha bosqichda tropan sistemasi hosil bo'ladi, nikotin kislota ishtirokida-nikotin hosil bo'ladi.

Piperidin va piridin alkaloidlari biosintezi. Ko'pgina alkaloidlardagi piperidin halqasi lizin aminokislota ishtirokida yuqorida ornitin o'zgarishlariga asoslanib (pirrolidin olingan) sodir bo'ladi.

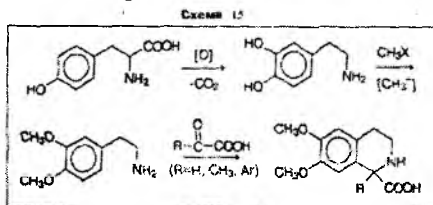


Piridin halqasi tutgan alkaloidlar nikotin kislota hisobida boradi (unda nikotin bo'lgan). Nikotin kislotaning o'zi hosil bo'lishiga aspargil kislota sabachidir u 3-fasfat glizderal bilan kondensaziyalanib pipredin digidroksidikarbon kislotaga aylanadi. Uni degidratsiyalaganda xinolin kislotasi dekarboksillanganda nikotin kislota hosil bo'ladi.

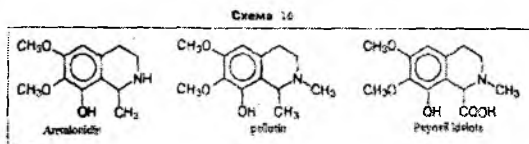


Izohinolin alkaloidlari biosintezi. Bu alkaloidlarni olishda asos tirozin aminokislotasidir. Bosqichlariga qaraganimizda: avval tirozindagi benzol gidroksillanadi, keyin dekarboksillanadi, keyingi bosqichda geterohalqa boshqa karbonil guruh tutgan modda yordamida halqalanadi, ko'pincha bu keto- yoki aldokislotalar (pirouzum, gliksil, dioksifenilpirouzum kislotalar). Bu halqalanish Mannix reaksiyasini eslatadi. Bunda fenol gidroksillari metillanadi, keyin bu himoya olib

tashlanadi, lekin bu holat hammavaqt qilinmaydi: izoxinolin alkaloidlar molekulari fragmentlarida orto-dimetoksi fragment oz uchramaydi.

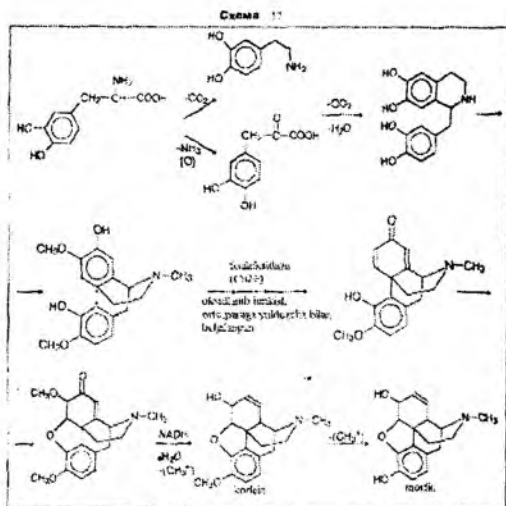


Shunday anxalonidin, pellotin va neyokal kislotalar olinadi, ular “neyot” kaktus alkaloidlaridir.



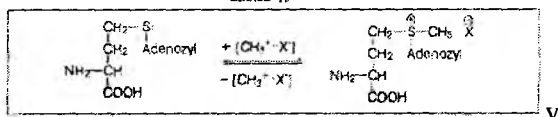
Eng qiziq yo‘l bu morfin alkaloidlariga boradigan biosintetik yo‘ldir, bunda 3,4-digidrouzum kislotalasi ikkinchi (karbonil) komponenti bo‘lib, u ham tirozindan hosil bo‘ladi. Mannix bo‘yicha halqalanganda benzil izoxinolin hosilasi olinadi, keyin ichkimolekulyar oksidlanib birikish va keyincha xarakterli reaksiya sxema bo‘yicha gidrirlangan fenantren sistemasiga olib keladi.

17 sxemada ko‘knordagi izoxinolin alkaloidlariga kiruvchi gidrofenantren seriyasi prinsipial sintezini ko‘rishamiz.



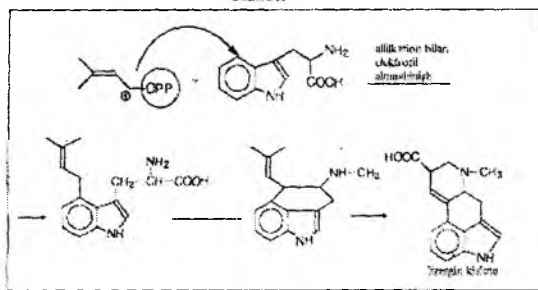
Metoksi fragmentidan metil guruhini ajratilishiga e'tibor beravulik, bu oddiy efirni gidroliz reaksiyasidir uni in vitro o'tkazganda qattiq sharoitlar talab qiladi. In vivo holatda esa reaksiya yengil o'tadi unda asosiy reagent bu S-adenozilgomosozistein molekulasini bo'lib, u yuqori karbakationlarga xos moddadir. S-adenozilgomozistein o'zining oltingugurtdagi tutashgan elektron juftlariga substratdagi metil-kationni biriktiradi, va S-adenozilmetioninga aylanadi, u metillovchi agent hisoblanadi. Shunday qilib bu ikki modda metillaydigan-dimetillaydigan juftni hosil qiladi va karbakation tashish mexanizmiga mos keladi.

Схема 18

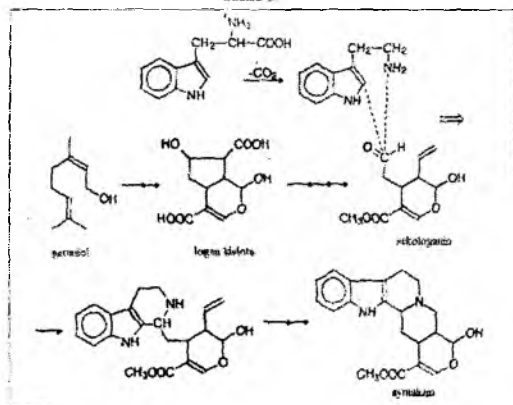


Ergoalkaloidlar va murakkab indol alkaloidlar aralash biosintez usulida triptofanga asoslanib olinadi. Tabiat bitta moddani bir necha biosintetik usulda hosil qiladi. Yani bitta moddani (yoki bir xil turdagi moddalarni, biosintezida bir necha (ko'pincha ikkita) asosiy kalit moddalar qatnashadi. Masalan, ergolin alkaloidlari (sporinyadan) olishda boshlang'ich 2-izopentilpirofosfat (mevalon biosintez yo'li), triptofan bilan reaksiyaga kiradi (aminokislotali biosintez usuli). Bu bosqichda dimetilallil kation pirofosfat guruh bilan bog'lanib triptofanning benzol halqasiga elektrofil almashinadi. Oxirgi mahsulot halqalanish va funksioanalishda-lizergin kislotadir.

Схема 19



Mana shunday aralash biosintez usullari ayrim murakkab indol alkaloidlarini olinishida sodir bo'ladi, ularning asosida triptofanning geraniol metaboliti – sokologanin bilan Mannix reaksiya tipida reaksiya kirishi hisoblanadi, bu reaksiyaga kerak aldegid guruhiga ega.



Porfirinlar

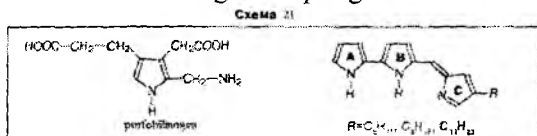
Bu guruh tabiiy birikmalar azotli tarkibga ega bo'lib pirrol hosilasidir, ularning biosintezida α -L-aminokislotalar qatnashadi. Lekin ular pirrol hosilasi bo'lgani uchun u esa N-H-kislota bo'lganligi sababli asosli xossalari ozroq bo'ladi. Bu birikmalar biologik faolligi jihatidan alkaloidlardan foydalidir: gemoglobin, xlorofill, bilirubin.

Pirrol molekullari metin ko'prigi asosida kondensiyalanganda chiziqli va halqali tetrapirrol birikmalarga aylanadi. Monopirrolli birikmalar ham tabiatda keng tarqalgan, lekin ozroq uchraydi. Ular mikroorganizmlarda, o'simliklarda va yuqori organizmlarda topilgan, ular antibiotik hossaga ega, ayrimlari feromonlardir. Masalan, 2-asetilpirrol choy va tamaki bargida, kofe va kakao dukaklarda topilgan.

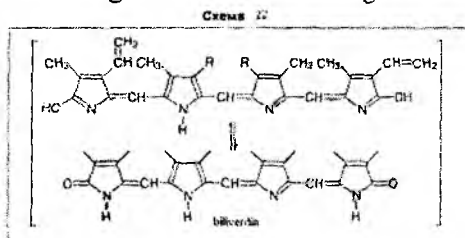
Jadval 17

Substansiya	Struktura	Manba
2-asetilpirrol		Kofe tarqalgan
Veratramin		<i>Myristicium veratramin</i>
5-metoksipirrol-2-karboksil kislota metil estri		Chinichin turkumidan Jadval
pyridoxin		Favodolus turkumidan

Eng muhim tabiiy monopirrol norfilinogendir. 1952-yilda birinchi marta ajratilgan. Muhim katta guruh moddalardan biri prodigiozonlar-qo'ng'ir qizg'ish rangli skeletdir, ular antibakteriali va zambrug'ga qarshi ahamiyatiga ega. Ko'pincha tabiatda topilgan prodigiozinlar o'zaro bitta radiklaning C halqadagi holati bilan farqlanadi.



Ochiq zanjirli tetrapirrollar kishi organizmida hosil bo'ladi, lekin balast modda hisoblanadi, quyi hayvonlar, dengiz o'simliklari va o'simliklarda esa muhim hisoblanadi. Eng muhim alomati bu moddalarni rangidir. Shu belgisi (hamda strukturasi qaraib) ularni 2 guruppga bo'linadi. To'la tutashgan sistemali birikmalar biliverdin va qisman tutashgan sistemali bilirubinga

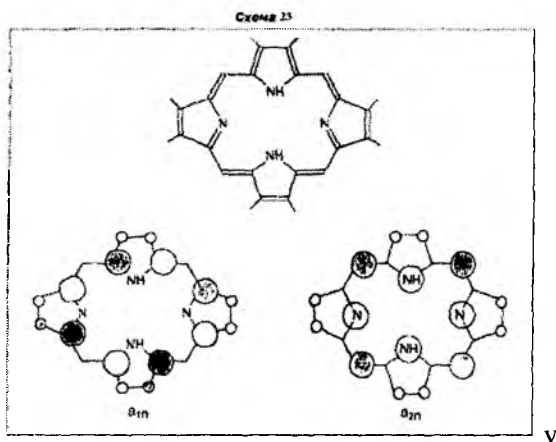


Biliverdin ko'proq bilirubinga qaraganda π -tutashgan sistemaga ega bo'lgani uchun to'qroq bo'yalgan-bu suv o'tlaridagi ko'kimtir-yashil rangli pigmentdir, u fotosintez jarayonida qatnashadi. Kasal bo'lmagan odam organizmida biliverdin bo'lmaydi, lekin jigar va buyrak kasallarida u bilirubin bilan birgalikda uchrayboshlaydi. Bilirubin ikki marta ozroq π -tutashgan sistemaga ega, uning rangi sariq-qizg'ish rangdir, bu kichik to'liqlik elektron o'tishga to'g'ri keladi. U odam organizmida gemaglobin gemi parchalanishida hosil bo'ladi va o't pigmenti hisoblanadi. O't toshlarida mavjud. Ayrim kasalliklarda bilirubin miqdori oshadi, ko'payib, terini sarg'aytiradi, ko'z oqsillarini sarg'aytiradi (sariq kasali)/

Tetrapirrol tabiiy ximiyasining shox pog'onasi bu porfirin sistemasidir. Bu sinf moddalarning molekulyar strukturasi yadrosi to'rtta pirrol halqalaridan iborat bo'lib o'zaro metin ko'priklari bilan bog'lanib yagona makrohalqa sistemasiga ega. Porfirin halqada har xil

o‘rinbosarlar (metil-,vinil-,karboksi-) va makrohalqa tuzilishining bir necha shakllari (qisman gidrirlangan pirrol fragmenti) uchraydi, umumiy nomi porfirin bo‘lib, ayrim metallar bilan komplekslar shaklida muhim fiziologik faol moddalar gemoglobin, xlorofill tarkibida uchraydi.

Porfirin strukturasi asosiy ikki xususiyati bilan farqlanadi. Birinchidan, bu makro-aromatik sistema, yani tekislikda yotgan siklik tuzilma undagi π -sistemada π -elektronlar miqdori Xyukell qoidasiga mos- 26 π -elektronlar $n=6$ tengdir. Kvant-kimyoviy va fotoelektron tekshirishlar ko‘rsatdiki, yuqori qavatdagi elektronlar (ikki paydo bo‘lganlar) “ichki” halqa porfirin sistemasida joylashgan.

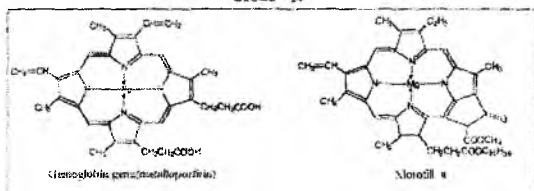


Agar bu elektronlarni “ichki” halqa bo‘yicha delokalizatsiyalanganligini hisobga olinsa, tabiiy pirrol hosilasining o‘zining Xyukell bo‘yicha aromatiklikni (halqada 18π -elektronlar mavjud) aytish mumkin, bu esa gidrogenlar porfirin sistemalar ayrim xlorofillarda ahamiyatga ega. π -sistema va geteroatomning mavjudligi porfirin molekulasini har xil elektron o‘tishga energiyaga aylanishga undaydi, masalan UF va ko‘rinarli quyosh nurini yutadi, va rangli holatga aylanadi. Erkin porfirinlar ko‘pincha yorqin qizil rangli, ularning elektron spektri ko‘rinarli va UF nur chegarasida yutish intensivligiga ega ($\lambda=400\text{nm}$) va kuchsiz spektr ($\lambda=500-650\text{nm}$) aniqlangan.

Ikkinchi tuzilishli porfirinlarning farqi u azot atomining geterohalqali fragmentlarda joylanishidir: to‘rtta azot atomi bir tekislikda (makrohalqa ichida) joylashib, bo‘shliq hosil qiladi, shuning ichida kimyoviy

reaksiyalar sodir bo'lad. Bu reaksiyalar azot atomining valent holatdaiga bog'liq, ikkitasida N-H kislota fragmentlari, ikkitasida esa piridin konfiguraziyasi, yani asos markazlari hisobida. Shu sababli pirrol atomlaridagi kislotali vodorodlar metallarga almashinishi mumkin, bu esa metall-kompleks hosil qilishda muhimdir, bunda qo'shimcha ion bog'lariga donor-akzeptor bog'lar vakant orbitali bilan piridilli azotda bo'linmagan qo'sh elektronlarning tasiri bo'lad. Bunday komplekslar metalporfirinlar nomi bilan gemoglobinda, mioglobinda va zitoxromda (temir-porfirinlar) uchraydi, bundan tashqari xlorofill (magniy-porfirinni) hosil qiladi.

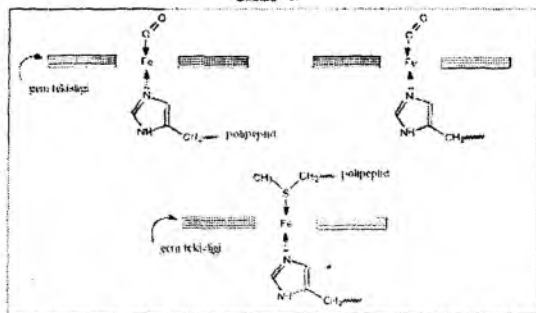
Схема 24



Gemoglobin va mioglobin oqsil va temirporfirinlar kompleksi bo'lib molekulyar kislorodni bog'lab hayvon organizmda tashuvchi hisoblanadi. Shunga o'xshash tuzilishli zitoxromlar, fotosintez jarayonida, nafas olishda, oksidlab fosforilirlashda elektron tashuvchi rolini o'ynaydi va oksidlanish qaytarilish reaksiyalarini hamma hayvonlarda, o'simlik va mikroorganizmlarda bajaradi. Xlorofill-yuqori o'simliklar, suv o'tlari va fotosintezlaydigan bakteriyalarda fotosintez jarayonining sababchisidir.

Gemoglobin va mioglobin O_2 -yutilish jarayonida yagona vakildir

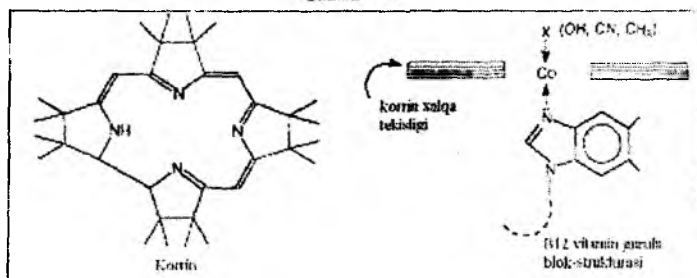
Схема 25



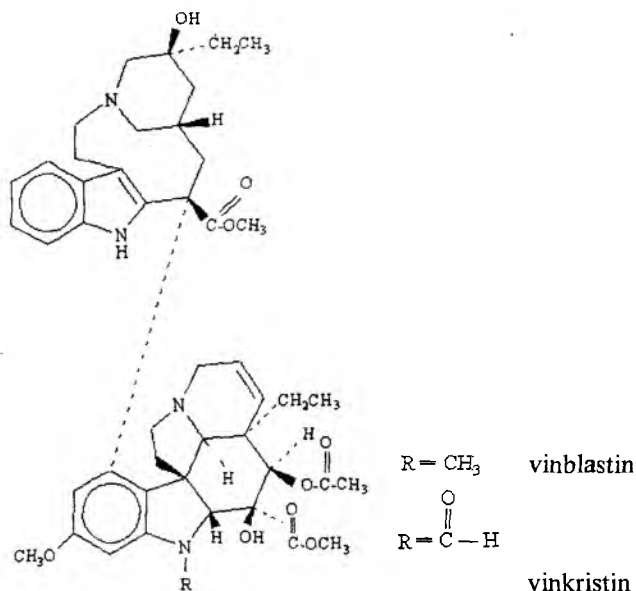
Metall-porfirinlarning komplekslarini muhim kimyoviy hususiyati, bu qo'shimcha kompleks hosil qilishda, yani metall atomining kordinatsion sonining oshishi: Bu asosan temir porfirinlarga hos. Temir atomining boy vakant elektron – orbital qavati, to'rtta azot atomli tekislikdagi kvadrat konfiguratsiyaga qo'shimcha o'q bo'yicha ikkita yonalishda porfirin sistemasiga perpendikulyar joylashib bi piramidal kompleks hosil qiladi. Qo'shimcha ligant sifatida polipeptid zanjir fragmentlari (ko'pincha –gistidin halqasi imidazol, ayrim vaqtda metianinning sulfid oltingugurti) bir tomondan va kichik nukleofil harakterdagi molekulalar (H_2O , CN^- , CO , N_3^- -va x.3.0) tekislikdagi-kvadrat fragment boshqa tomonidan bo'ladi.

Porfiringa geterohalqa strukturasi bilan tabiiy birikmalardan korinlar (korinoidlar) yaqindir. Porfirindan farqli, korrin halqasi bitta metil zanjirda kichikdir, bu esa uning π -elektron strukturasi t'asir qiladi, molekulada siklik delokalizasiya yo'q, demak u aromatiklikka ega emas. Lekin korin markazidagi azot metallar (d-elementlar) bilan xelat komplekslar qiladi. U ham metall- porfirinlarga xosdir, ular ham tekislik – kvadrat holatdan bi peramidal holatga o'ta oladi. Bunga misol vitamin B_{12} uning molekulasida Co^{2+} kation ichki korrin halqaga joylanadi, Bi piramida cho'qillarida u azot atomi benzimidazol fragmentiga kordinirlangan va nukleofil harakatchan guruh, ular juda harakatchan bo'lib, o'ziga o'hshashlarga yengil almashinadi.

Схема 26



Aurim muhim alkaloidlar



Lobelin lobeliyada (*Lobelia inflata*) da uchraydi va xossalarida nikotin ta'siriga o'xshaydi. Shu sababli uni chekishdan kechish uchun tabletkalariga qo'shiladi. Kichik miqdorlarda nafas olishni kuchytiradi, shu sababli bug'ilganda, gaz bilan zaharlanganda yani nafasni stimullash vaqtida qo'llaniladi. Lekin katta miqdori nafasni paralizlaydi.

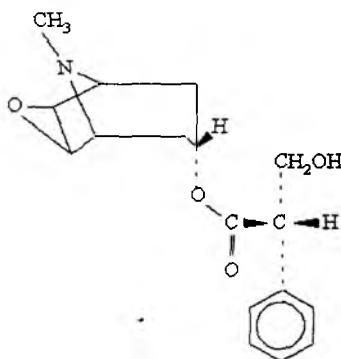
Meskalin ko'proq lofoforda Uilyamsda (*Lophophora williamsii*) uchraydi (meksikada nomi peyot yoki meskal) kaktuslar oilasida uchraydi gallyuzinogen hisoblanadi. Peyot meksika va amerika hindilari marosimlarida qo'llanilgan. Peyotani yeganda ko'z qarachigini kengayishini ko'ramiz, bunda o'ziga xos rasmlar ham ko'rinadi. O'chib yonuvchi olovlar va harxil obrazlar videniyelari ko'rinaboshlaydi. Keyin ko'rinishlar rangsizlanadi, odam bo'shashib qoladi va uxlab qoladi. Meskalin ham o'simlik material qayta ishlanganda ta'sirini ko'rsatadi.

Pilokarpin Bu imidazol alkaloid har xil afrika o'simligi *Pilocarpus*dan bargidan ajratilgan. Uning gidroxloridi va nitrati-xoliomimetik (xolinorezeptor vazbujdeniyesida hos ta'sir) va miotik (ko'z qarachig'ini toraytiradi, ichki ko'z bosimini pasaytiradi) mahsulotdir. Eng asosiy pilokarpinning qo'llanilishi bu glaukomani davolashdir. U terlash va so'lak oqish bezlar faoliyatini kuchaytiradi,

nefrit , vaqtida vodyankada, ayrim zaharlanganda (simob yoki qo'rg'oshinda) va h.z.o. Pilokarpin ichilishi yoki teri ostiga kiritilishi mumkin, parallel qand oblokatorlar kiritiladi, so'lak ajralishini stimulirlashda ta'sir qilgan.

Rezerpin Rauvolfiya-qadimgi dorivor o'simlik-undan foydalanish haqida 1000 yil bizning asrgacha aytilgan. Induist Ayurvededa uni dizenteriyadan, ilon tishlaganda va issiqni tushurish uchun qo'llashda taklif etiladi. Gipotenziv (qon bosimini tushurish) faoliyati Rauwolfia serpentina tomirida 1933-yilda topilgan va alkaloid rezerpindan deb hisoblangan. Rezerpin yana tinchlantiruvchi ta'sirga ega. Shu sababli uni yuqori qon bosimiuni passaytirishda qo'llaniladi, nevroz, isteriya va stresslarda qo'llanilgan. Qo'shimcha effektlarga o'yqiga ketish, bradikardiya (yurak qisqarishi chastotalarini kamayishiga), ko'proq so'lak oqishi, Ich ketishi, katta miqdorda ichki sok ajralishida va depressiyada bilinadi.

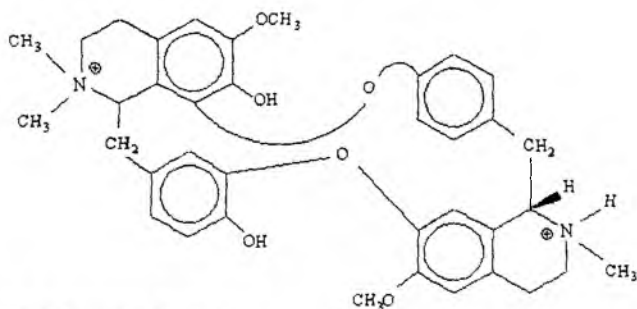
Skopolamin antixolinergik agent hisoblanadi. Uni ichak spazmalarini yo'qotishda spastik kolitlarni yo'qotishda ishlatiladi, gastroenteritda va qorin yazvalarida psixik vazbujdeniyeni tinchlantirlovchi sifatida qo'llaniladi. Skopolaminning antisekretor ta'siri hisobida anestiziya da mokroto ajraliushini kamaytirishda (narkozdan oldin va operasiyalarda) qo'llaniladi, qorin yazvasini davolashda qorin soki sekresiyasini pasaytirish vaqtida va shamollash, burun shilliq qavatini va allergik kasallarda qo'llaniladi.



skopolamin

Strixnin, Rvotniy yong'oq (*chilibuxa*, *Strychnos nux-vomica*) tarkibida 1,5 dan 5% gacha alkaloidlar bo'lib, asosan strixnin yoki bruzin (dimetoksistrixnin) bo'ladi. Strixnin juda zaharli, asosan umurtqa miyasiga ta'sir qiladi, konvulsiya (sudoroga) keltiradi va xavfli hayvonlarni yo'qotishda qo'llaniladi. U medisinada paralich, markaziy nerv sistemasi buzilganda, qorin-ichak sistemasi xronik buzilganda va asosan umumiy tinizirlashda har xil ovqatlanish va kuchsizlanishida qo'llaniladi, hamda fiziologik va neyro-anatonik tekshiriladi.

Tubokurarin. Kurarye, mashhur zahar, u bilan Janubiy Amerika hindilari kamon o'qlarini surkaganlar, ayrim *Strychnos* (*S.toxifera* va boshqalarda) o'simligi po'stlog'i va poyalari quruq ekstraktlari hisoblanadi. To'rta kurare sorti, qoliplashga qarab quyidagicha nomlangan: kalabash-kurare ("qovoqli", kichkina qovoqqa kiritilgan, yani *kalebasslae*) pot-kurare ("tuvakli", sopol tuvaklarda saqlangan), "xaltali" (mayda to'qilgan xaltachalarda) va tubo-kurare ("trubkali", bambuk trubkalarda 25 sm uzunlikda qoliplangan). Kurare bambuk trubkasida qolipolanganda, kuchli farmakologik ta'sirga ega bo'lgan, asosiy alkaloid tubokurarin nomi deyiladi. Uning gidroxloridi xirurgiyada qo'llaniladi skelet mishzalarini rasslableniyesida kerak. Tubokurarinxlorid yana stolbnyakni davolashda va strixnin bilan zaharlanishdagi konvulsiyada qo'llaniladi.

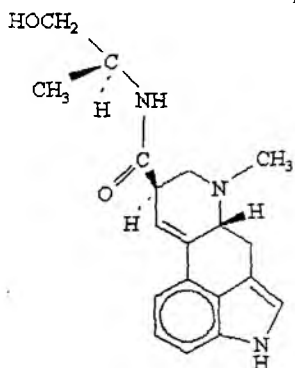


Tubokurarinxlorid

Emetin ipekakunani (*Cephaelis ipecacuanha* yoki *Chephallis acuminata*) asosiy alkaloidi. P. Peltie va F. Majanda tomonidan 1817-yilda ajratilgan. Uni amyob dizenteriyada, alveolyar pioreidada va boshqa

amyob kasallarda ishlatiladi. Emetin ryotniy va otxarkivayushiy mahsulotdir.

Ergonovin (ergometrin, ergobazin). Yevropada 1000-yillargacha (20 asrgacha) ergotizm degan kasallik bo'lib turgan. Bu kasallikda issiq va sovuq pastki qismlarda keyin onemeniye, sudoroga, konvulsiyalar bo'lgan. Pastki zararlangan qismni amputasiya qilish kerak bo'lgan, chunki quruq gangren bo'lgan. Endi ma'lum bo'ldiki bu epidemiyani *Claviceps purpurea* sporiniya alkaloidlari chaqirgan ekan, ular poyada (*Secale cereale*) paraziti ekan. Bulardan biri alkaloid ergovin ona bachadonini mushaklarini stimulirlaydi. Uni bachadon atoniyesi (yani fiziologik tonuz yo'qligi) davolash va oldini olishda tug'gandan keyin shamollashni oldini olishda qo'llaniladi.



Ergonovin

Efedrin. Xitoylilar 5000 yilgacha ma-xuanni ishlatadilar- *Ephedra equisentina*, *E. Sinica* va *E. Distachya* yer ustki o'simliklar qismini. U mediatik sifatida qo'llaniladi va bronxlarni kengaytiradi. U simpatik nerv sistemasini qo'zg'atadi, tomirlarni toraytiradi, yurak faoliyatini stimullaydi va ma'lum vaqtgacha qon bosimini oshirishni ta'minlaydi. Efedrin eritmasi (0,5-1,0%) shamollaganda qo'llaniladi. Efedrin yana bronxial astmada, sennaya lixoradkada, to'xtamay yo'talda, miasteniyada, yurak to'xtab qolganda qo'llaniladi.

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004.-728с.
2. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.-464с.
3. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М. : Высшая школа, 1978.-560с.
4. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1971.-352с.
5. Пожарский Дж., Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985.-280с.
6. Коллектив. Итоги исследования алкалоидоносных растений. Тошкент Фан. 1993, 312 стр.
7. Yosh ximik ensiklopedik lugʻat. Oʻz.E. T., 1990, 496bet.
8. В.А.Волков, Ю.В.Вонский, Г.И. Кузнецова. Выдающиеся химики мира. М., "Высшая школа", 1991, 656б.
9. С.Ю. Юнусов. Алкалоиды. Ташкент: Фан, 1989.
10. А.С.Садыков, Х.А. Асланов, Ю.К. Кушмурадов. Алкалоиды хинолизидинового ряда. М. Наука, 1975, 292стр.
11. Ж. Курбанов, Б.Х. Жарекеев, К.У. Утениязов. Алкалоидоносные растения Каракалпакии. Нукус, Каракалпакистан, 1987, 95стр.
12. V.U.Xoʻjayev, O.Abdilalimov, Sh.V.Abdullayev.

QAYDLAR ÜCHÜN

QAYDLAR UCHUN

1. Kirish. Geterohalqali birikmalar	3
2. Bir geteroatomli birikmalar	12
3. To'rt a'zoli geterohalqali birikmalar-oksetanlar	20
4. Besh a'zoli geterohalqali birikmalar. Pirrol, tiofen, furan	23
5. To'yingan besh a'zoli geterohalqali moddalar	33
6. Olti a'zoli geterohalqali birikmalar. Piridin, piperidin	34
7. Piridin hosilalari	43
8. Dipiridillar. Anabazin	48
9. Kondensirlangan geterohalqali moddalar. Xinolin, Izoxin	55
10. Indol va uning hosilalari	55
11. Akridin	70
12. Pteridin. Biotin	72
13. Kislородli olti a'zoli geterohalqali birikmalar	73
14. Piriliy tuzlari	79
15. Kumarin. Ksanton	84
16. Flavanoidlar	87
17. Katexinlar	112
18. Antosianlar	116
19. Iridoidlar	124
20. Benzoksazol, benzotiazol	139
21. Oltingugurt tutgan geterohalqalar	140
22. Ikkita geteroatom tutgan uch va to'rt a'zoli geterohalqali birikmalar	141
23. Purin	142
24. Dioksan	145
25. Besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar	146
26. Olti a'zoli ikkita geteroatomli geterohalqalar	152
27. Olti a'zoli oltingugurtli geterohalqalar	160
28. Yetti a'zoli bir geteroatomli geterohalqalar	161
29. Oksepinlar	163
30. Tiypinlar	165
31. Ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar	166
32. Sakkiz a'zoli geterohalqali birikmalar	170
33. Alkaloidlar	172
34. Foydalanilgan adabiyotlar	228

O'quv nashr

G'.Siddiqov, D.Xaydarova, N.Ismoilov, Sh.Abdullayev

TABIYIY GETEROHALQALI BIRIKMALAR KIMYOSI

O'quv qo'llanma

Muharrir:

Texnik muharrir:

Musahhih:

Dilmurod Jumaboyev

Ibrohim Yusupov

Ulug'bek Ro'zimatov

2019-yil 7-yanvarda terishga berildi.

2019-yil 24-yanvarda bosishga ruhsat etildi.

Bichimi 60x84 1/16 Hajmi 14,5 bosma taboq.

Times New Roman garniturasida. Ofset usulida bosildi.

Buyurtma raqami – 04 Adadi 100 nusxa.

Bahosi kelishilgan narxda.

«Vodiy Media» nashriyoti

Namangan shahri, Navoiy ko'chasi, 36-uy, 2-qavat

Tel.: (+99893) 408-59-00

e-mail: vodiymedia@inbox.ru

Nashriyot litsenziya raqami AI- 285

2016-yil 4-noyabrda berilgan

«Vodiy Poligraf» boshmaxonasida chop etildi.

Manzil: Namangan shahri, 5-kichik tuman, G'alaba ko'chasi. 19-uy

G'.Siddiqov, D.Xaydarova, N.Ismoilov, Sh.Abdullayev

TABIIY GETEROHALQALI BIRIKMALAR KIMYOSI

O'quv qo'llanmada geterohalqali birikmalar, ularning ochilish tarixi, ajratish uslublari, tuzilishini isbotlash, ayrim kimyoviy reaksiyalari, xalq xo'jaligida, tibbiyotda qo'llanilishiga e'tibor berilgan. O'quv qo'llanmadan magistrlar, bakalavrlar, ilmiy xodimlar foydalanilishi mumkin.

ISBN 978-9943-5394-5-7

