

U.K.Abduraxmanova, M.K.Allaniyazova

SUPRAMOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSIGA KIRISH

(O'quv qo'llanma)

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi

Guliston davlat universiteti

Abduraxmanova U.K., Allaniyazova M.K.

SUPRAMOLEKULYAR BIRIKMALAR KIMYOSIGA KIRISH

Oliy ta’lim muassasalarining 70530101-Kimyo (fan yo‘nalishlari bo‘yicha) magistratura talabalari uchun o‘quv qo‘llanma sifatida ruxsat etilgan

GULISTON -2022

UO‘K: 577.1(075.8)
KBK 28.072

Abduraxmanova U.K., Allaniyazova M.K. Supramolekulyar birikmalar kimyosiga kirish.

O‘quv qo‘llanma zamonaviy o‘quv qo‘llanmalarga qo‘yiladigan talablarga mos ravishda tayyorlangan bo‘lib, unda zamonaviy kimyoning yangi sohalaridan biri bo‘lgan supramolekulyar birikmalar to‘g‘risida asosiy tushunchalar, supramolekulyar komplekslar ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari, ular molekulalaridagi bog‘lanish tabiati hamda supramolekulyar ta’sirlashuvlar mexanizmlari to‘g‘risidagi ma’lumotlar kiritilgan. Bundan tashqari, o‘quv qo‘llanmada supramolekulyar birikmalarning sinflanishi, retseptorlar, xelat va makrotsiklik effektlar, termodinamik va kinetik tanlovchanligi, o‘simliklar fotosintezining supramolekulyar xususiyatlari, molekulyar komplekslarning bog‘lanishi, kuchsiz vodorod bog‘lari, Van-der-Vals kuchlari, gidrofob ta’sirlanishlarga doir dastlabki ma’lumotlar keltirilgan.

O‘quv qo‘llanma 70530101-Kimyó (fan yo‘nalishlari) magistratura mutaxassisligi bo‘yicha tahsil olayotgan talabalarga mo‘ljallangan bo‘lib, undan bakalavrlar, ilmiy xodimlar va shu soha bo‘yicha ilmiy faoliyat olib boruvchi ilmiy izlanuvchilar ham foydalanishi mumkin.

Mas’ul muharrir: T.M.Babayev k.f.d., professor

Taqrizchilar: A.D.Matchanov k.f.d., professor
X.A.Abduraximov k.f.d., professor

Учебник подготовлен в соответствии с требованиями, предъявляемыми к современным учебникам, в него включены основные понятия о супрамолекулярных соединениях, одной из новых областей современной химии, сведения о составе, строении и свойствах супрамолекулярных комплексов, характере связей в и

х молекулах и механизмы супрамолекулярных взаимодействий. Кроме того, в учебнике представлены предварительные сведения о классификации супрамолекулярных соединений, рецепторов, хелатных и макроциклических эффектов, термодинамической и кинетической селективности, супрамолекулярных свойствах фотосинтеза растений, связывании молекулярных комплексов, слабых водородных связях, силах Ван-дер-Ваальса и гидрофобных взаимодействиях. .

Учебное пособие 70530101-Химия (отрасли наук) предназначено для студентов, обучающихся в магистратуре, и может быть использовано бакалаврами, научными работниками и исследователями, ведущими научную деятельность в данной области.

Отв.редактор: Т.М.Бабаев д.х.н., профессор

Рецензенты: А.Д.Матчанов к.ф.д., профессор
Х.А.Абдурахмов к.ф.д., профессор

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI	6
Kirish. Supramolekulyar birikmalar kimyosi fani. Supramolekulyar kimyoning asosiy tushunchalari	8
I-BOB. SUPRAMOLEKULYAR TIZIMLAR KIMYOSI	12
1.1. “Mezbon-mehmon” supramolekulyar birikmalarning sinflanishi	12
1.2. Retseptorlar, koordinatsiya va “qulf-kalit” analogiyasi	18
1.3. Kriptandlar, sferand va kavitandlar	22
1.4. Klatrat birikmalar	23
1.5. Xelat va makrotsiklik effektlar	32
II-BOB. SUPRAMOLEKULYAR O‘ZARO TA’SIRLASHUVLAR	
TABIATI	36
2.1. Supramolekulyar nokovalent bog‘lar ta’sirlashuv turlari	36
2.2. Ion-ion o‘zaro ta’sirlashuvlar	36
2.3. Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar	37
2.4. Vodorod bog‘lanishli o‘zaro ta’sirlar	38
2.5. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlar (5-80 kDj/mol)	42
2.6. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlar	43
2.7. Van-der-Vaals kuchlari	45
2.8. Qattiq holatda zich joylashish	46
2.9. Hidrofob effektlar	47
2.10. Mezbonni supramolekulyar tuzish (konstruirovaniye)	49
III BOB. SUPRAMOLEKULYAR BIRIKMALARNING HAYOTIY	
MANBALARI	53
3.1. Tirik organizmlar supramolekulyar kimyosi	53
3.2. Biokimyoda ishqoriy metallar kationlari. Membrana potentsiallari	54
3.3. Membrana transporti	57
3.4. Neyrotransmitterlar va gormonlar	62
3.5. Fosfolipidlarning xossalari	63

IV-BOB. NUKLEIN KISLOTALARNING MUHIM BIOLOGIK FUNKSIYALARI. KOMPLEMENTARLIK	67
4.1. DNK polimer zanjirining noyob xususiyati	67
4.2. DNKning strukturasi va vazifasi	69
4.3. DNK azotli asoslarining komplementarligi	79
4.4. RNK tuzilishining xususiyatlari	84
V-BOB. BIOLOGIK MEMBRANALAR	89
5.1. Hujayra membranasi	89
5.2. Membranalarning asosiy turlari	91
5.3. Membrana komponentlari	92
5.4. Membranalar lipidli tuzilishlarining asosiy printsiplari	96
VI-BOB. TABIIY BIRIKMALARDA SUPRAMOLEKULYAR KOMPLEKS HOSIL BO‘LISH JARAYONI	98
6.1. Glitsirizin kislotasining strukturasi, hisoblangan strukturalari	98
6.2. GKMATning tubazid bilan hosil qilgan kompleksini molekulyar modellashtirish	111
Izohli lug‘at	115
Foydalanilgan adabiyotlar	122

SO‘Z BOSHI

Oliy ta'lim muassasalarining Kimyo magistraturasi mutaxassisliklarida “Supramolekulyar birikmalar kimyosi” fanidan o'quv kursi o'tilishi rejalashtirilgan. Ushbu fan bo'yicha namunaviy o'quv dasturida keltirilgan adabiyotlarning barchasi yangi bo'lib, XXI asrning birinchi o'n yilligida nashr qilingan va keyingi vaqtlarda e'lon qilingan qator manbalardagi ma'lumotlar to'la qamrab olinmagan. Bundan tashqari fan dasturida tavsiya qilingan adabiyotlar rus va ingliz tillarida yozilgan bo'lib, ulardan foydalanishda talabalar bir qator qiyinchiliklarga duch kelmoqlar.

Shu sababli mualliflar tomonidan zamonaviy kimyoning yangi sohalalaridan biri bo'lgan Supramolekulyar birikmalar kimyosining umumiy kursi bo'yicha o'qilayotgan ma'ruzalar, amaliy mashg'ulotlar va test variantlarini o'z ichiga olgan o'quv-metodik majmua asosida mazkur o'quv qo'llanma yaratildi. Qo'llanmadagi ma'lumotlar 2013-2022 -yillarda Guliston davlat universiteti va Berdah nomidagi Qoraqalpoq davlat universitetlarining tegishli kafedralarida (kimyo ta'lim yo'nalishlarida) sinovdan o'tdi va kamchiliklari tuzatib borildi.

O'quv qo'llanmada supramolekulyar birikmalar to'g'risida asosiy tushunchalar, supramolekulyar komplekslar, ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari, supramolekulyar komplekslarning molekulalaridagi bog'lanish tabiati hamda supramolekulyar ta'sirlashuv mexanizmlari to'g'risidagi ma'lumotlar kiritilgan. Bundan tashqari, o'quv qo'llanmada supramolekulyar birikmalarning sinflanishi, retseptorlar, xelat va makrotsiklik effektlar, termodinamik va kinetik tanlovchanligi, o'simliklar fotosintezining supramolekulyar xususiyatlari, molekulyar komplekslarning bog'lanishi, kuchsiz vodorod bog'lari, Van-der-Vals kuchlari, gidrofob ta'sirlanishlarga doir dastlabki ma'lumotlar keltirilgan. Shuningdek, supramolekulyar birikmalarning olinish usullari, ulardagi supramolekulyar ta'sirlashuvlarning kimyoviy mexanizmlari ham o'rin olgan. Qo'llanmada supramolekulyar komplekslarning barqarorligini tadqiq qilish usullari, ularning qo'llanilishi sohalari istiqbollari keng yoritilgan.

Qo'llanmaning har bir bobi so'ngida talabalarning fanni o'zlashtirishi uchun nazorat savollari va testlari ham keltirilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma kimyo fanining yangi sohasi bo'lgan supramolekulyar birikmalar kimyosini chuqur o'rganishga jazm qilgan magistrantlar va talabalarga mo'ljallangan bo'lib, undan ilmiy xodimlar, mustaqil tadqiqotchilar va kimyo fani o'qituvchilari ham foydalanishlari mumkin.

Talabalarni fanga qiziqtirish maqsadida, supramolekulyar birikmalar kimyosiga va fanning rivojlanishiga salmoqli hissa qo'shgan va ushbu sohada ma'lum darajada ilmiy ishlar olib borgan olimlarning nomlari ham tegishli mavzularda kiritildi. Shuning uchun kitobdan ma'lumotnoma sifatida ham foydalanish mumkin.

Qo'llanma supramolekulyar birikmalar kimyosi fanidan davlat tilida yaratilgan eng dastlabki o'quv qo'llanmalardan bo'lganligi sababli kamchiliklardan xoli emas, shuning uchun mualliflar o'zining mulohaza va foydali maslahatlarini bergan barcha olimlarga minnatdorchilik bildiradi.

Mualliflar

KIRISH. Supramolekulyar birikmalar kimyosi fani. Supramolekulyar kimyoning asosiy tushunchalari

Ilm-fan, texnika va texnologiyalar taraqqiy etayotgan hozirgi davrda kimyo fani sohasi rivojlanib, kengayib, yanada yangi yo‘nalishlar kashf qilinmoqda. Supramolekulyar birikmalar kimyosi kimyo fanining ana shunday yangi sohalaridan biridir. Supramolekulyar kimyo fanlararo soha bo‘lib, molekulalararo (kovalent bo‘lmagan) o‘zaro ta’sirlar orqali bir butunga bog‘langan molekulalarga qaraganda murakkabroq kimyoviy tizimlarning kimyoviy, fizik va biologik jihatlarini o‘z ichiga oladi.

Supromolekulyar kimyo fizika va biologiya fan yo‘nalishlarini birlashtiradigan fan sohasi bo‘lib, molekula va kimyoviy sistemalarga nisbatan murakkab bo‘lgan, molekulalararo (nokovalent) ta’sirlar orqali bir butunga aylangan tizimlarni o‘rganadi. Supromolekulyar kimyo obyekti- supromolekulyar ansambllar tirik hujayra kabi geometrik va kimyoviy bo‘laklardan iborat murakkab fazoviy tuzilmalardir. Bu fan ayrim molekulalarning tuzilishi, xossalari va o‘zgarishlarini o‘rganadigan klassik kimyodan farq qiladi. Supromolekulyar kimyoda novalent ta’sirlar, vodorod bog‘i, elektrostatik ta’sir, gidrofob kuchlar, “bog‘siz” tuzilishlar ustida tadqiqot olib boriladi.

Ushbu sohadagi dastlabki ilmiy izlanishlar 50- yillarda boshlangan. 1987-yilda supramolekulyar kimyo fanining asoschilari J.M.Len, Ch.Dj.Pedersen, va D.Dj.Kramm molekulyar darajada aniqlash sohasidagi ilmiy ishlari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo‘ldilar.

Fanga “Supramolekulyar kimyo” termini va asosiy tushunchalarini fransuz olimi Jan-Mari Len kiritgan. J-M.Len supromolekulyar kimyoni molekulalararo bog‘lar kimyosi deb ta’riflagan. U “Kovalent bog‘larga asoslangan molekulyar kimyo sohasi va molekulyar ansambllar va molekulalararo bog‘larga asoslangan supramolekulyar kimyo sohasi mavjud” degan edi. Keyinchalik u “Supramolekulyar kimyo - bu molekulalararo kuchlar ta’sirida ushlanib turadigan ikki va undan ortiq kimyoviy zarrachalar assotsiatsiyasi strukturasi va funksiyasini

o'rganuvchi, molekula tashqarisidagi kimyo" deb ta'rifni o'zgartirgan . J.-M.Len supramolekulyar kimyoni ikkiga ajratib ta'riflab berdi:

- supramolekulalar kimyosi – bir necha komponentlarning – retseptor va uning substrati (substratlari) – molekulalararo assotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan oligomolekulyar zarrachalar;

- molekulyar ansambllar kimyosi – bir qancha komponentlarning spontan (tasodifiy) assotsiatsiyasi natijasida hosil bo'ladigan va spetsifik fazaga o'tib aniq mikroskopik tuzilmaga ega bo'lgan hamda uning tabiatiga bog'liq xarakteristikalariga (mn.klatratlar, membranalar, vezikulalar, mitsellalar) ega bo'lgan polimolekulyar sistemalar.

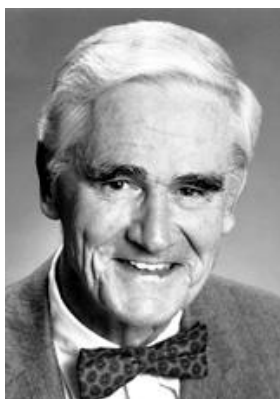
Supramolekulyar kimyoning obyektlari bir-birini to'ldiruvchi bo'laklardan o'z-o'zidan qurilgan, ya'ni tirik hujayradagi eng murakkab fazoviy tuzilmalarning o'z-o'zidan yig'ilishi kabi geometrik va kimyoviy muvofiqlikka ega bo'lgan supramolekulyar ansambllardir.



Jan-Mari Len (1939) - Fransuz kimyogari, supramolekulyar kimyo sohasining asoschisi. Kimyo bo'yicha Nobel mukofoti laureati (1987). Fransiya Fanlar akademiyasining a'zosi, AQSH Milliy Fanlar Akademiyasining xorijiy a'zosi (1980), London Qirollik jamiyati a'zosi (1993). Nobel mukofoti C. J. Pedersen va D. J. Kramlar bilan birgalikda "Yuqori selektivlikka ega bo'lgan strukturaga xos o'zaro ta'sirga ega molekulalarni ishlab chiqish va qo'llash" uchun berilgan.



Charlz Djon Pedersen (1904-1989) -amerikalik kimyogar (otasi norvegiyalik, onasi yapon millatiga mansub bo'lgan), Ishqoriy metallar bilan barqaror komplekslar hosil qilishga qodir siklik poliefirlar, kraun- efirlarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish bilan shug'ullanib, uning izlanishlari supramolekulyar kimyoning boshlanishini belgilab bergan va Len hamda Kramning keyingi tadqiqotlari uchun asos bo'ldi. 1987-yilda kimyo bo'yicha Nobel mukofoti sovrindori.



Donald Jeyms Kram (1919-2001) - amerikalik kimyogar. Karbonil guruhiga nukleofil hujumning ta'siri Kram qoidasi bilan mashhur. Supramolekulyar kimyo sohasining "mehmon-mezbon" kompleksi kimyosiga asos solgan. 1987-yilda kimyo bo'yicha Nobel mukofoti sovrindori.

Kimyo fanining yosh yo'nalishlaridan biri hisoblangan supramolekulyar kimyo o'tgan asrning 60-70-yillarida metall kationlari makrohalqali ligandlari kimyosi asosida rivojlana boshladi.

Supramolekulyar tuzilmalar komponentlarning fazoviy joylashishi, ularning arxitekturası ("suprastruktura"), shuningdek, komponentlarni birgalikda ushlab turuvchi molekulalararo o'zaro ta'sir turlari bilan xarakterlanadi. Supramolekulyar ansambllar ma'lum strukturaviy, konformatsion, termodinamik, kinetik va dinamik

xossalarga ega bo'lishi mumkin. Ulardagi ta'sir kuchlari yo'nalishi, o'zaro masofa va bog'lararo burchakka bog'liq bo'ladi, bu ta'sirlar: metall ionlari bilan koordinatsion o'zaro ta'sir, elektrostatik o'zaro ta'sir, vodorod bog'lari, van-der-vals, donor-aktseptor kabi turli o'zaro ta'sir kuchlarini sanab o'tish mumkin. O'zaro ta'sir kuchlari keng doirada sodir bo'lishi mumkin: vodorod bog'lari hosil bo'lishida kuchsiz ta'sirlar va metall bilan koordinatsion bog'lar hosil bo'lishida esa kuchli ta'sirlar, umuman olganda molekulalararo o'zaro ta'sirlar kovalent bog'larga nisbatan kuchsiz ta'sirlar hisoblanadi. Chunki supramolekulyar assotsiatlar molekulalarga qaraganda termodinamik jihatdan nisbatan beqarordir. Shunday qilib, supramolekulyar kimyo barcha ko'rinishdagi molekulyar assotsiatlarni o'rganadi. Ta'kidlab o'tish lozimki, supramolekulyar kimyoning obyektlari kovalent bog'lanmagan qismlardan iborat bo'ladi.

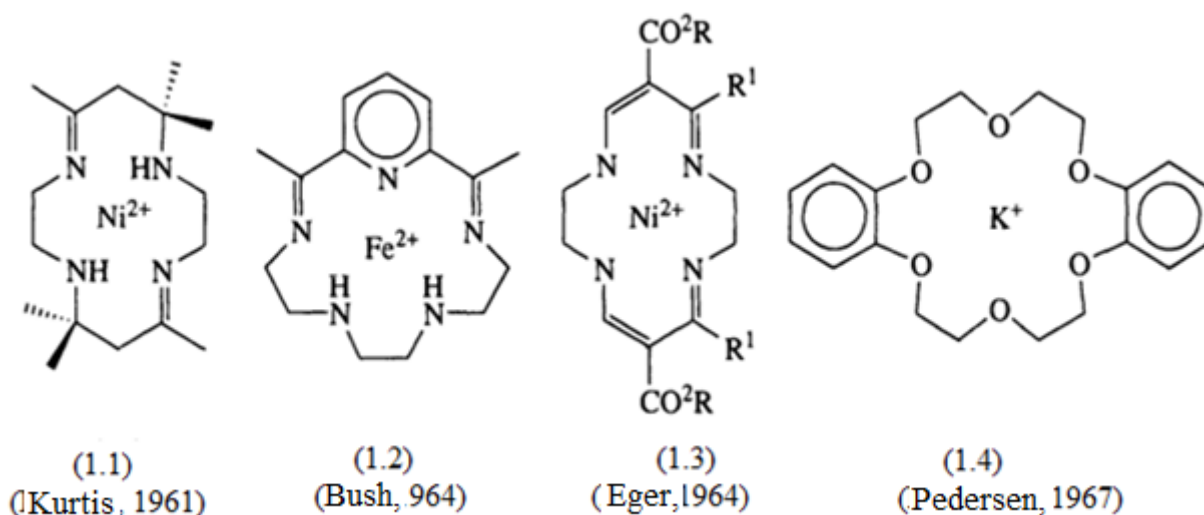
Hozirgi kunda "supramolekulalar" yoki "supramolekulyar birikmalar" atamalariga kimyo, biologiya va texnik adabiyotlarda tez-tez duch kelayotganimizga qaramasdan, ushbu atamalarga aniq ta'rif berish juda qiyindir.

Agarda kimyoviy molekulani kuchli kovalent bog'lanish natijasida hosil bo'lgan atomlarning birlashmasi deb qabul qilingan bo'lsa, supramolekulalar turli nokovalent molekulalararo kuchsiz o'zaro ta'sirlashuvlar natijasida hosil bo'lgan molekulalarning birlashmasidir. Masalan, kovalent bog'lanishning energiyasi 200-400 kDj/mol bo'lsa, supramolekulyar strukturalarni hosil qilish elektrostatik, vodorod bog'lanish, shuningdek ion-dipol va dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvlar energiyasi 4-40, 1-80 va 4 kDj/mol dan kam. Shularni hisobga olib, nokovalent o'zaro ta'sirlashuvlar yordamida hosil bo'lgan strukturalarni o'rganadigan fan bu supramolekulyar kimyo degan umumiy ta'rifni berish mumkin. Shuni qayd etish mumkinki, supramolekulyar kimyo bugungi kunda tezkorlik bilan rivojlanib borayotgan tadqiqot sohalaridan biridir.

I-BOB. SUPRAMOLEKULAR TIZIMLAR KIMYOSI

1.1. “Mezbon-mehmon” supramolekulyar birikmalarning sinflanishi

Supramolekulyar kimyoning asosiy taraqqiyoti 1960-yillarning ikkinchi yarmida makrotsikllar kimyosining, xususan, metall kationlari makrotsiklik ligandlari kimyosining rivojlanishi bilan bogʻliq boʻldi. Bu sohada Kurtis (N.Kurtis), Bush (W.Bush), Egar (E.-G.Jager) va Pedersen (C.Pedersen) kabi olimlar boshchiligidagi ilmiy guruhlar tomonidan olingan toʻrt xil fundamental supramolekulyar tizimni (1.1) - (1.4) asosiy qilib olish mumkin, ulardan uchta aldegidlarning aminlar bilan kondensatsiya reaksiyalari natijasida iminlar holida hosil qilingan (Shiff asoslari).



Konseptual jihatdan bu tizimlarni tabiiy makrotsikllarning (ionoforlar, gemlar, ftalotsianinlar va boshqalarning) analoglari deb hisoblash mumkin. Ularga D.Kram siklofanlari (50-yillarda) va keyinchalik sferandlar va kartserandlarni ham kiritish mumkin, shuningdek, 60-yillarning oxirida kriptandlarni olishga muvaffaq boʻlgan va oʻsha vaqtdan buyon bu sohada samarali tadqiqotlarini davom ettirayotgan J.-M.Lenning ulkan hissasini qayd etish mumkin.

Supramolekulyar kimyoning oʻrganadigan sohalari anchagina katta hajmga ega ekanligini yuqoridagilardan xulosa qilish mumkin. Bunga zaryad tashuvchi komplekslar, “kiritish komplekslari”, mono- va poliqatlamlar, mitsellalar, vezikulalar va suyuq kristallar kiradi.

Bularning ichida “kiritish komplekslari” yoki “mezbon-mehmon” turdagi birikmalar eng ko‘p o‘rganilgan bo‘lib, bunday turdagi katta hajmli “mezbon” molekulasida “mehmon” molekulasi joylashadi. “Mehmon” odatda neytral makrotsiklik organik molekula bo‘lib, ularga kraun efirlar, kaliksaren, podand, porfirin, kriptand, tsiklodekstrin, sferand, kavitan kabi organik birikmalar sinflari kiradi.

Hujayrada boradigan jarayonlarni ham supramolekulyar komplekslarni yaxshi tushunish uchun biologik sistemalarning oddiy yoki model analoglari sifatida qarash mumkin, masalan, turli xil model membranalarining ion o‘tkazuvchanligini kuzatish natijasida hujayraning oziqlanishi va nafas olishi, asab impulsining o‘tkazilishi, turli xil fermentlar reaksiyalari shular jumlasidandir.

Biokimyoviy jarayonlarni modellashtirish bo‘yicha kimyogarlarning tadqiqotlari ko‘plab samarali yutuqlarga olib keldi. Shunga qaramasdan yaqingacha tirik organizmning faoliyati jarayonlarini ta’minlaydigan birikmalarni laboratoriyalarda ishlatadigan moddalardan farqlash qiyin edi. Ya’ni, biomolekulalar o‘z-o‘zini hosil qilish, hamda boshqa zarracha va molekulalarni aniqlash qobiliyati to‘g‘risida gap ketganda, DNK molekulasi hosil bo‘lishi bu o‘z-o‘zini hosil qilishning yaqqol misoli sifatida qarash mumkin. Shunga o‘xshash organizmga begona moddalar – antigenlar tushganda maxsus oqsillar-antitanachalar sintezi boshlanadi, bu immun reaksiyalar bo‘lib, molekulyar aniqlashga misol bo‘ladi.

Biroq ilm- fan rivojlanishi natijasida XX asr 60-yillari oxiriga kelib, bu sohada vaziyat o‘zgara boshladi. Avval boshqa kimyoviy zarrachalarni aniqlaydigan sun’iy molekulalar yaratilgan edi, oxirgi 15 yilda esa, o‘z-o‘zini hosil qilish qobiliyatiga ega bo‘lgan birikmalar sintezi rivojlanib ketdi.

O‘z-o‘zini hosil qilish va molekulyar aniqlash jarayonlarini o‘rganadigan, hamda o‘z ichiga bir necha yo‘nalishlarni olgan yangi supramolekulyar kimyo fani sohasi vujudga keldi. Hozirgi vaqtda ushbu fan sohasi katta istiqbolga ega bo‘lgan sohalardan biri sifatida taraqqiy etib bormoqda.

Supramolekulyar komplekslar hosil bo'lishini "mehmon-mezbon" tipidagi kompleks hosil bo'lishi asosida tushuntirish mumkin, "mezbon" molekulasi "mehmon" molekulasi bilan bog'lanib, buning natijasida supramolekulani hosil qiladi. Odatda mezbон vazifasini markazida kattagina bo'shliq tutgan yirik molekula yoki agregatlar bajaradi. Mehmon o'rnida esa biror anorganik kation, anion yoki gormon va fermentlar kabi murakkabroq molekular bo'lishi mumkin.

Supramolekulyar kompleksda "mehmon-mezbon" molekulari orasidagi munosabatga D.Kram quyidagicha ta'rif bergan:

- komplekslar ikki va undan ortiq molekula yoki ionlardan tashkil topib, kovalent bog'lar tabiatidan farqli, elektrostatik kuchlar hisobiga bog'langan antiqa strukturali sistemani tashkil etadi;

- molekulyar komplekslar vodorod bog'lar, ion juftliklar, π - kislota- π -asos ta'sirlashuv, metall-ligand bog'lanish, Van-der-Vals tortishuv kuchlari ta'sirida, erituvchining qayta qurilishi hamda qisman hosil bo'lgan yoki uzilgan kovalent bog'lar (o'tish holati) hisobiga barqaror holda bo'ladi;

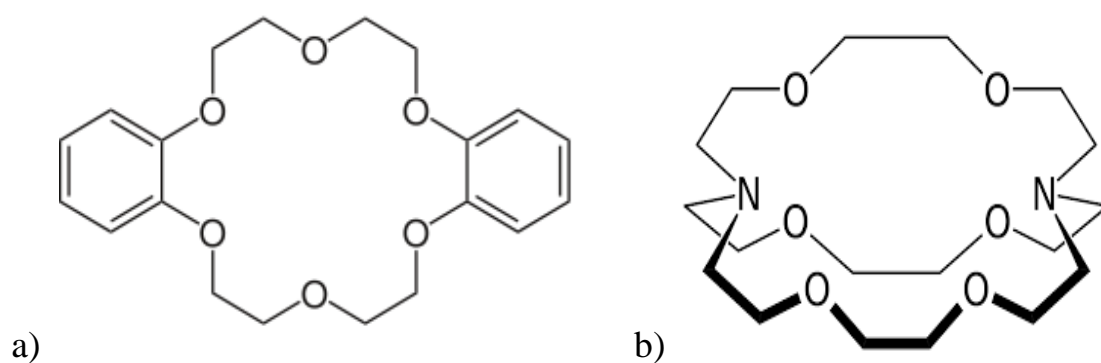
- strukturadagi yuqori tashkillashuv odatda ko'plab bog'lanish markazlari hisobiga va kamida bitta mezbон va bitta mehmon ishtirokida yuzaga keladi;

- mehmon va mezbон o'rtasidagi munosabat, bu molekularlardagi bog'lanish markazlarida yuqori stereoelektron komplementar tashkillashuvni o'z ichiga oladi;

- mezbон komponenti organik molekula (yoki ion) uning bog'lanish markazlari kompleksda yig'iladi, aksincha, mehmon komponenti biror bir molekula (yoki ion) uning bog'lanish markazlari kompleks bo'ylab tarqaladi.

Mezbон birikmalarni sinflashda mehmon va mezbон o'rtasidagi ta'sir kuchlarini hisobga olinadi. Agar mezbон-mehmon agregat elektrostatik kuchlar (ion-dipol, dipol-dipol va vodorod bog'lar) evaziga bog'langan bo'lsa, bunday birikmalarga "kompleks" atamasi qo'llaniladi. Kuchsiz, yo'naltirilmagan (gidrofob, Van-der-vals va kristall panjara ta'sirlari va boshqa) kuchlar evaziga hosil bo'lgan strukturalarga "kavitat" yoki "klatrat" atamasini qo'llash to'g'riroq hisoblanadi.

Supramolekulyar kimyoning shakllanishida P.Erlix tomonidan “retseptor” va “substrat” tushunchalarini fanga kiritilishi (molekulalarning o‘zaro tanlab ta’sirlashishi), E.Fisherning “kalit – qulf” prinsipi, ya’ni retseptor va substrat o‘zaro sterik hamda geometrik jihatdan mos kelishi sharti g‘oyalari muhim ahamiyatga ega bo‘lsa-da, buning uchun makrotsikllar kimyosidagi yutuqlar asos bo‘lgan. Supramolekulyar kimyoning rivojlanishida Ch.Pedersen tomonidan kraun efirlarining sintez qilinishi muhim ahamiyatga ega bo‘ldi. U neft moylarini oksidlanishdan saqllovchi ingibitorlar sintez qilib, qo‘shimcha mahsulot sifatida dibenzo-18-kraun-6 efirini sintez qildi (1-rasm). Keyinchalik Ch.Pedersen tarkibida 4 tadan 20 tagacha kislorod atomlari tutgan va o‘lchami 12 tadan 60 a’zolikacha bo‘lgan 60 taga yaqin makrotsiklik poliefirlar sintez qildi. U kraun efirlari ishqoriy va ishqoriy-yer metallari kationlari bilan mustahkam komplekslar hosil qilishini va ularni kristall holda ajratib olish mumkinligini asoslab berdi.



1-rasm. Dibenzo-18-kraun-6 (a) va [2.2.2] kriptand (b).

J.-M.Len uch o‘lchamli sfera shaklga ega va bog‘langan ionni to‘liq o‘rab oladigan birikmalar tekis shaklga ega bo‘lgan maktsrotsiklik birikmalarga qaraganda ancha barqaror komplekslar hosil qilishi kerak deb hisoblab, 1968-yil kriptand deb atalgan uch o‘lchamli aminoefirni sintez qildi. Uning kaliy ionlarini mustahkam bog‘lab olish xossasiga ega ekanligi ta’kidlanib, kriptan strukturasi taklif qilindi.

J.-M.Len sintez qilgan kriptandlar orasida [2.2.2] kriptand ko‘p o‘rganilgan. Ularning ichki qismiga uncha katta bo‘lmagan kationlar, shular qatorida Na^Q va

K⁺ ionlari mos keladi. Ular kriptand ichki qismida uning devorlari va oltita kislorod, ikkita azot elektron juftlarining tortishish kuchi hisobiga ushlab qolinadi. E'tiborni jalb qiladigan tomoni shundaki, bu komplekslarning barqarorligi kraun efirlarga nisbatan 4-5 marta yuqoridir.

Kriptandlar – ikki yoki undan ortiq halqalardan tashkil topgan va metall kationlari bilan komplekslarda polidentat ligandlar rolini bajaradigan makroeterotsiklik birikmalar oilasidir. Kriptantlarni birinchi marta 1969-yilda fransuz kimyogari J. M. Len tomonidan o'rganilgan. Kriptandlarda tugun atomlari (barcha makrotsikllar uchun umumiy atomlar) uglerod yoki azot bo'lishi mumkin, sikldagi atomlar esa kislorod, oltingugurt yoki azot atomlaridan iborat bo'lishi mumkin.

“Mezbon-mehmon” tipdagi ba’zi supramolekulyar ta’sirlar

1-jadval

Mezbon	Mehmon	Ta’sirlar	Sinf	Misol
Kraun-efir	metall kationi	ion-dipol	kompleks (kavitand)	[K+(18-kraun-6)]
Sferand	alkilammoniy kationi	vodorod bog‘	kompleks (kavitand)	Sferand·(SN ₃ NH ₃ ^Q)
Siklodekstrin	organik molekula	gidrofob va Van-der-vaals ta’sirlar	kavitand	(α-tsiklodekstrin) (p–gidroksibenzoy kislota)
Suv	organik molekula, galogen va boshqa.	Van-der-vaals va kristall panjara ta’siri	Klatrat	(N ₂ O)·(SN ₄)
Kaliksaren	organik molekula	Van-der-vaals va kristall panjara ta’siri	Kavitand	(p-tret-butyl-kaliks [4] aren) ·(toluol)
Siklotrivera-trilen (TsTV)	organik molekula	Van-der-vaals va kristall panjara ta’siri	klatrand	(TsTV)·0,5 (atseton)

Kriptandlar suvda ham, organik erituvchilarda ham eriydigan suyuq yoki kristall moddalardir. Metall ionlari, asosan ishqoriy va ishqoriy yer metallari bilan

kriptandlar juda kuchli kriptat komplekslarini hosil qiladi, bunda metall ioni atrofdagi atomlar tomonidan erituvchi molekulari va qarama-qarshi ionlardan kuchli himoyalangan va bundan tashqari, ichki uch o'lchamli bo'shliqning o'lchamlari kationning o'lchamlariga qanchalik yaqin bo'lsa, bu komplekslar shunchalik barqaror bo'ladi.

1.2. Retseptorlar, koordinatsiya va “qulf-kalit” analogiyasi

Supramolekulyar kimyoning shakllanishida P.Erlix tomonidan “retseptor” va “substrat” tushunchalarini fanga kiritilishi (molekulalarning o‘zaro tanlab ta’sirlashishi), E.Fisherning “qulf- kalit” prinsipi, ya’ni retseptor va substrat o‘zaro sterik hamda geometrik jihatdan bir-biriga mos kelishi sharti g‘oyalari muhim ahamiyatga ega bo‘lsa-da, buning uchun makrotsikllar kimyosidagi yutuqlar asos bo‘lgan.

Mezbon – mehmon yoki “retseptor-substrant” kimyosi uchta tarixiy kontsepsiyaga ega: Erlix postulati (biologik retseptorlar); Fisher postulati (“retseptor-substrant”); A.Verner postulati (koordinatsion kimyo).

1. Biologik retseptorlarni 1906 – yilda biologik retseptor tushunchasi sifatida P.Erlix fanga kiritgan. Erlix postulati bo‘yicha molekular bog‘lanmasdan mavjud bo‘lmaydi, yani ular bog‘lanmasdan turib ta’sirlasha olmaydi, ularning ta’siri biologik ta’sirdan iborat.

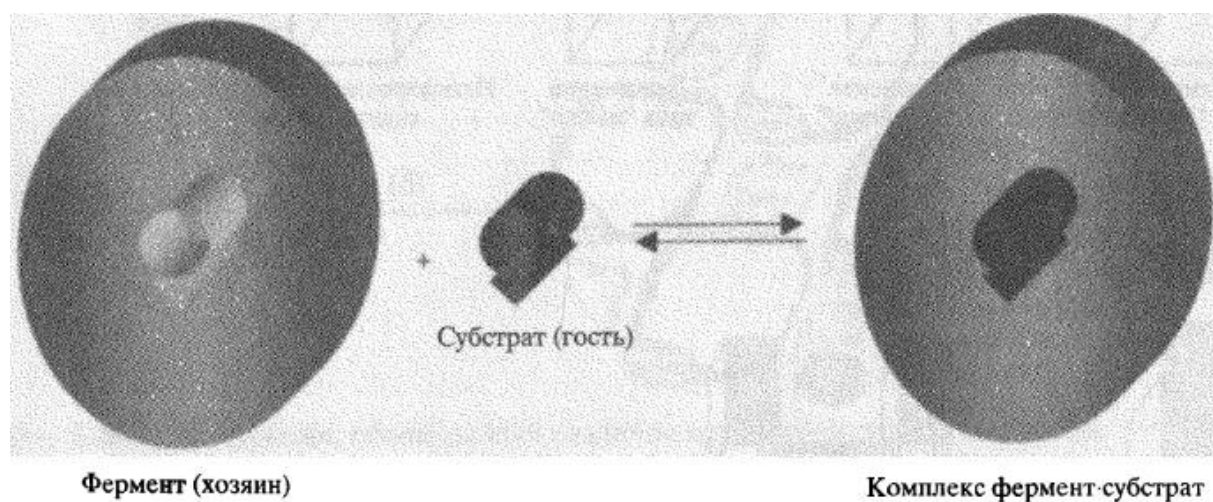


Paul Erlix ([nem.](#) *Paul Ehrlich*) (1854-1915) Polshaning Shtrelen shahrida (Sileziyada-Prussiya qirolligiga qarashli) evrey oilasida dunyoga kelgan. P.Erlix nemis millatiga mansub, shifokor, immunolog, bakteriolog, kimyogar olim. Kimyoviy terapiyaning asoschisi. Fiziologiya va tibbiyot sohasidagi kashfiyotlari uchun 1908-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan.

P.Erlix tibbiy biologiya, kimyo, eksperimental patologiya va terapiyaning turli sohalarida faoliyat yuritgan. U leykotsitlarning turli shakllari mavjudligini, granulotsitlar hosil bo'lishi uchun suyak iligining ahamiyatini aniqladi, leykozning ayrim shakllarini farqlay oldi. Sil tayoqchalarini davolash usullari bilan shug'ullanib, 1888-yilda o'zi ham sil kasalligiga chalingan va Misrga ketishga majbur bo'ldi. 1890-yilda Misrdan qaytib, Berlindagi Robert Kox institutida R.Kox rahbarligida ishlay boshladi. Uning immun reaksiyalari uchun mas'ul bo'lgan hujayralar yuzasida antigenni tan oladigan tuzilmalar - retseptorlarga ega degan g'oyasi immunologiyaning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'lgan. 1891-yildan boshlab Erlix kimyoviy moddalar yordamida yuqumli kasalliklarni davolash usullarini ishlab chiqa boshladi. U mikroorganizmlar kimyoterapevtik dorilarga qarshilik ko'rsatishini aniqladi va siflis kasalligini davolashda juda samarali ekanligini isbotlagan "606 dori preparati" (salvarsan) bilan jahon miqyosida shuhrat qozondi.

2) Ikkinchi postulat Fisher postulati 1894-yilda E.Fisher tomonidan ochilgan. E.Fisher birinchi marta fermentlardagi bog'lanishni o'rganib, "retseptor-substrant" tushunchasini qo'llagan va u retseptor va substrantlar orasidagi ta'sirni "qulf-kalit"ga o'xshatgan. Bunda substrant mehmon va u o'zining geometrik o'lchami va shakliga ega.

Komplementar retseptor mezbzon hisoblanadi va bu tushuncha mezbzonning bittasi bir nechta mehmonni ajratib olishi mumkin va bu molekulyar o'zaro ta'sirga asos bo'ladi (2-rasm).



2-rasm. Mezbzon va mehmon orasidagi "qulf-kalit" munosabat.

Mezbon va mehmon orasidagi “qulf-kalit” munosabatidagi o‘zaro ta’sir birinchi marta fermentativ kataliz jarayonida qo‘llanilgan.



Emil German Fúsher (nem. *Hermann Emil Fischer*) (1852-1919), Oyskixenda tadbirkor oilasida dunyoga kelgan. Nemis kimyogari, 1902-yil kimyo fanidagi kashfiyotlari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan. Shakar va purinning xossalriga doir, shuningdek, glyukoza sintezi bo‘yicha faoliyat olib borgan. Emil Fisher oqsil tuzilishiga xos peptid nazariyasini taklif qildi va ishlab chiqdi. Dietilbarbitur kislota va polipeptidlar sinteziga doir tadqiqot olib borgan.

3) Uchinchi postulat 1893 yilda A.Verner tomonidan ta’riflangan. Verner postulati bo‘yicha, mezbon va mehmon orasida o‘zaro selektiv bog‘lanish mavjud bo‘lib, shu ta’sir orqali ular tortishib turadi. Bu nazariya Vernerning koordinatsion nazaryasi sifatida metall ionlari ligandlar sferasini koordinatsiyalaydi, degan qoidaga muvofiq keladi.

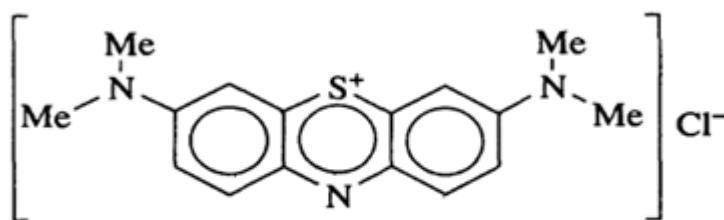
Yuqoridagi har uchta postulatda ham (retseptor, “qulf-kalit” analogiyasi va koordinatsiya) mezbon va mehmon orasidagi o‘zaro tasir borligi sababli ular bir-biri bilan “qulf-kalit”ga o‘xshash ta’sirini ko‘rsatgan va bu uchta qoida yillar o‘tib, supramolekulyar kimyoning rivojlanishiga juda katta ilmiy asos bo‘ldi.

Bu uch tushuncha mohiyatan bir-biridan mustaqil ravishda vujudga kelib, bu soqaga tegishli turli fanlar birlashib, fanlararo soha — supramolekulyar kimyo fani vujudga keltirgunga qadar ko‘p yillar o‘tdi.



Alfred Verner (nem. *Alfred Werner*) (1866-1919), Myuluz (Frantsiya) da boy katolik oilasida dunyoga kelgan. Shvetsariya kimyogari, kompleks birikmalar kimyosining asosini tashkil etuvchi koordinatsion nazariyaning asoschisi. 1913-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. Noorganik birikmalarning tuzilishiga doir ilmiy tadqiqotlar olib borgan. Juda ko'p rivojlangan mamlakatlar ilmiy jamiyatlari Gyttingen, Erlangen, Moskva, Lozanni, London, Filadelfi, Vashington) va ilmiy markazlariga a'zo bo'lgan. Fransiya Xalq ta'limi va tasviriy san'at vazirligining "xalq ta'limi ofitseri" faxriy unvoniga sazovor bo'lgan.

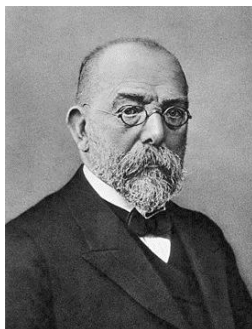
Supromalekulyar kimyoni o'rganish natijasida Robert Kox va uning shogirdi P.Erlix bir qator yuqumli (infeksion) kasalliklarni davolashda qo'llash imkonini beradigan yangi supramolekulyar birikmalarni olishga muvaffaq bo'ldi. Tadqiqotlari davomida metilen zangorisini sil tayoqchasini davolashga qo'llashni taklif qildi.



Metiltionin xlorid (metilen zangorisi)

Shundan so'ng supromalekulyar kimyo juda katta tezlikda taraqqiy eta boshladi. Masalan, P.Ehrlix bir qator yuqumli kasalliklarni davolash bilan bog'liq tadqiqotlar bilan shug'ullandi. Tadqiqotlari jarayonida u metilen ko'k bo'yog'ining ba'zi tirik hujayralarga hayratlanarli darajada yaqinlashishini va ularni qizg'in ko'k rangga bo'yashini payqadi.

Agar ma'lum hujayralar bo'yalgan bo'lsa, - deb o'yladi Erlix, ehtimol, faqat kasallik tashuvchilarni bo'yaydigan va shu bilan birga ularni tananing o'z hujayralariga hujum qilmasdan yo'q qiladigan bo'yoqlar ham mavjud bo'lishi mumkinku? Nihoyat, 1910 yilda Erlix "sifilis" kasalligini "salvarsan" dori preparati bilan davolash usulini ishlab chiqdi – ("Salvarsan" ushbu kasallik uchun eng samarali dori vositalaridan biridir. Natijada u zamonaviy kimyoterapiyaning asoschisiga aylandi.



Genrix German Robert Kox ([nem.](#) *Heinrich Hermann Robert Koch*) *nemis shifokori, mikrobiolog, gigienisti*. Tadqiqotlari uchun 1905-yilda fiziologiya va tibbiyot bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

1876-yilda Kox kuydirgi kasalligi bakteriyasi qo'zg'atuvchisini (*Bacillus anthracis*) tanadan tashqarida ajratib olish va o'stirishga muvaffaq bo'ldi va birinchi marta uning hayot aylanishi va kasallikning rivojlanishidagi rolini batafsil tasvirlab berdi. 1882-yilda u sil kasalligining qo'zg'atuvchisini (*Mycobacterium tuberculosis*) topdi va keyin tuberkulin psevdovaksinani yaratdi. Uning tadqiqotlari Kox postulatlarini yaratishga olib keldi, ya'ni ma'lum mikroorganizmlarni o'ziga xos kasalliklar bilan bog'laydigan to'rtta umumlashtirilgan prinsiplar seriyasi bo'lib, bu postulatlar keyingi epidemiologik tamoyillarga ta'sir ko'rsatdi.

Kox qoramol, qo'ylar orasida keng tarqalgan, odamlarga ham "o'tishi" mumkin bo'lgan endemik kuydirgi kasalligi ustida tadqiqot olib bordi. Kasallik dolzarb bo'lib, fermerlarga katta zarar yetkazar edi. Mikroskop ostidagi tadqiqotlari va kuzatishlari uchun u "osilgan tomchilar texnikasi"ni ishlab chiqdi, bunda mikroblar shisha plastinkaning pastki qismidagi tomchida o'stirildi. Oziqlantiruvchi vosita sifatida u sigir ko'zining shaffof jele suyuqligidan foydalangan. Shunday tajribalari asosida u kasal hayvonning qonida kuydirgi bakteriyalarini aniqlay oldi. Yara infeksiyalari etiologiyasi bo'yicha tadqiqotlari unga katta muvaffaqiyatlar olib keldi.

1.3. Kriptandlar, sferand va kavitandlar

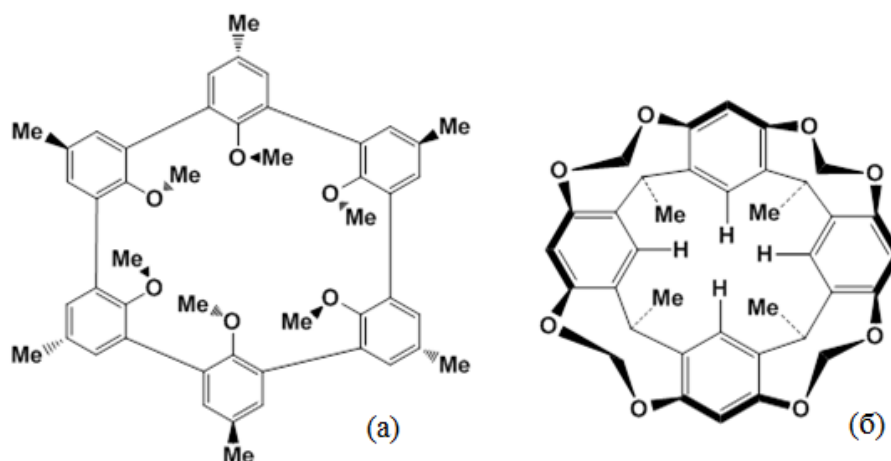
Kriptandlar - ikki yoki undan ortiq halqalardan tashkil topgan va metall kationlari bilan komplekslarda polidentat ligandlar rolini bajaradigan makroeterotsiklik birikmalar oilasidir.

Kriptandlarda tugun atomlari (barcha makrotsikllar uchun umumiy atomlar) uglerod yoki azot bo'lishi mumkin, sikldagi atomlar esa kislorod, oltingugurt yoki azot atomlaridan iborat bo'lishi mumkin.

Kriptandlar suvda ham, organik erituvchilarda ham eriydigan suyuq yoki kristall moddalardir. Metall ionlari, asosan ishqoriy va ishqoriy yer metallari bilan kriptandlar juda kuchli kriptat komplekslarini hosil qiladi, bunda metall ioni atrofdagi atomlar tomonidan erituvchi molekulalari va qarama-qarshi ionlardan kuchli himoyalangan va bundan tashqari, ichki uch o'lchamli bo'shliqning o'lchamlari kationning o'lchamlariga qanchalik yaqin bo'lsa, bu komplekslar shunchalik barqaror bo'ladi.

Tugun atomlari azot atomlari bo'lgan kriptandlar azokraun efirlaridan karboksilik kislota xloridlarini asillash va olingan bisiklik diamidlarni qaytarish yo'li bilan olinadi. Uglerod atomlari tugunlarda joylashgan kriptandlar gidroksialkilkraun efirlaridan olinadi.

D.Kram kraun efirlari va kriptantlar mehmon ionlarni qabul qilishga yetarli darajada yaxshi tashkillashmaganini e'tiborga olib, avvaldan tashkillashtirilgan "molekula-konteyner" deb nomlanuvchi sferand va kavitandlar (3-rasm) sintezini amalga oshirdi. Ularning molekulyar tuzilishi "kosacha"ga (chasha) o'xshab, devorlarida aromatik yadrolar, pastki – mehmon molekula zarrachalari o'tiradigan qismida esa kislorod atomlari joylashgan. O'tkazilgan tadqiqotlar kraun efirlari va kriptandlarga qaraganda ishqoriy metallar bilan ancha barqaror komplekslar hosil qilishini ko'rsatdi. Shuningdek, kavitand kosachasiga CH_2Cl_2 , CH_3CN , SO_2 kabi katta bo'lmagan neytral molekulalar mustahkam ushlanib qolishi mumkin:



3-rasm. Sferand (a) va kavitand (b).

1.4. Klatrat birikmalar

Supramolekulyar kimyoning birinchi o'rganilgan obyektlari klatrat birikmalar hisoblanadi. Klatratlar – bu mehmon deb ataladigan molekulalarni mezbon deb nomlanuvchi boshqa molekulalar karkasiga kiritishdan hosil bo'lgan birikmalardir. Mehmon va mezbon molekulalar orasida Van-der-Vals o'zaro ta'sir kuchlari va vodorod bog'lanishlardan boshqa ta'sirlashishlar bo'lmaydi. Klatratlarning termodinamik barqarorligi mezbon molekulasida mehmon molekulasini qulay joylashish geometriyasi bilan ta'minlanadi.

Xossalari bir–biridan farq qiluvchi modda molekulalari o'zaro kimyoviy bog'larsiz birikmalar hosil qilishi natijasida klatrat birikmalar hosil bo'ladi. Fazoviy to'siqlar tufayli yoki kanallarda ushlanib qolishi tufayli hosil bo'ladigan bunday birikmalarning tarkibi odatda o'zgaruvchan bo'lib, ular ichida joylashadi va *klatrat birikmalar* deyiladi.

Klatrat so'zi lotincha (*“clathratus”*-“qamalgan” “kiritilgan”) so'zdan olingan bo'lib, *clatri*- “katak” degan ma'noni anglatadi. Xossalari biri-biridan keskin farq qiladigan, ya'ni suvda yaxshi eriydigan, lekin efirda erimaydigan mochevina efirda yaxshi eriydigan va suvda erimaydigan uglevodorodlar bilan klatrat birikmalar hosil qiladi, bu kabi birikmlardagi bog'larning tabiati rentgen struktur analiz usuli yordamida o'rganiladi.

1941-yili mochevinaning yettita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar bilan kristall tuzilishli birikmalar hosil qilishi aniqlandi. Dastlab bunday birikmalarning tuzilishini tushuntirib bo'lmadi, 1949-yilga kelib, rentgenstruktura analizi usuli yaratilgach bunday moddalarning tuzilishini tushuntirish imkoni yaratildi.

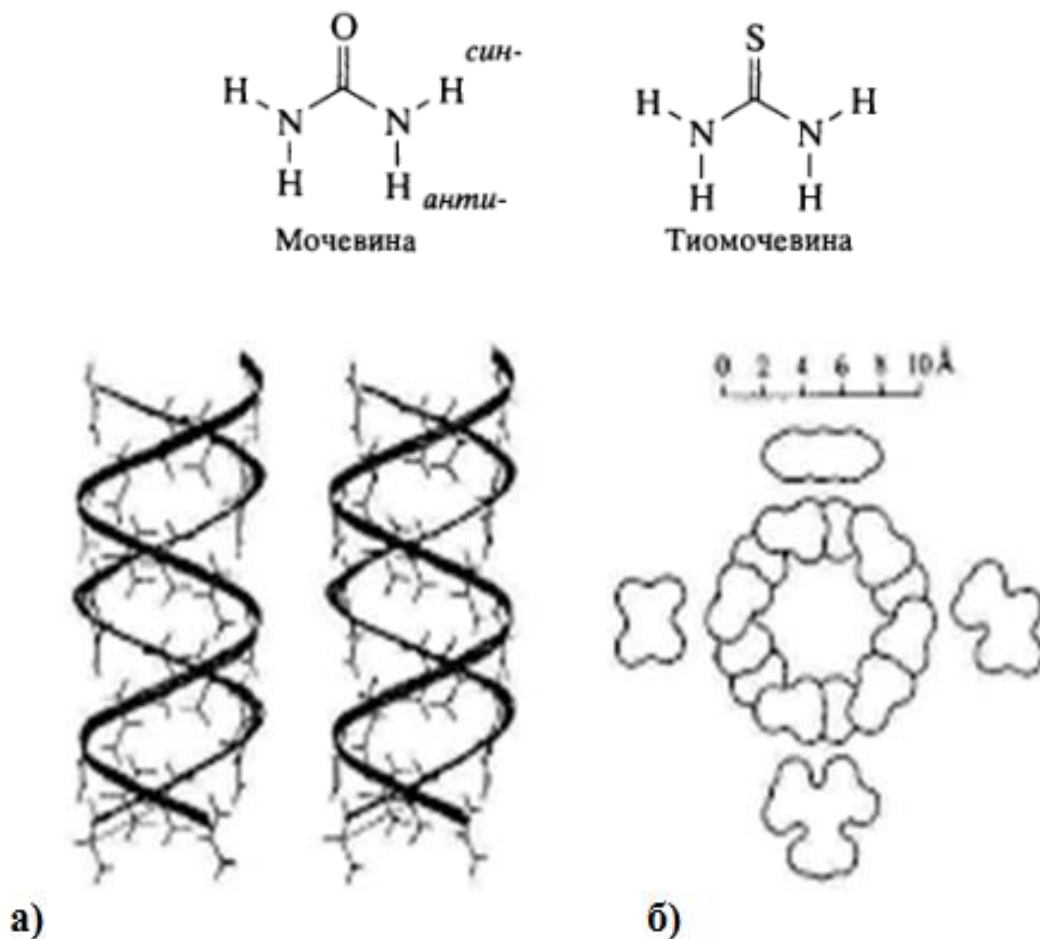
1949-yilda V.Shlenk tomonidan mochevina va tiomochevinaning kanalli birikmalari uchun "Kiritish birikmalari" (KB) atamasini kiritilgan. Dastlab "klatrat" atamasi faqat hujayraning "kiritish birikmalari" uchun qo'llanilgan. Hozirda "Kiritish birikmalari" atamasi tarkibidagi bo'shliq shaklidan qat'iy nazar, mehmon va mezbon o'rtasida o'ziga xos kimyoviy o'zaro ta'sirlar mavjud bo'lmagan barcha birikmalar uchun qo'llaniladi.

Aniqlanishicha, mochevina va uning analoglaridan bo'lgan tiomochevina molekulalari birikmada n-alkanlar bilan uzun zanjirli qattiq klatratlarni hosil qiladi. Natijada, karbamid molekulalari minimal Van- der -Vaals ta'sirdan iborat bo'lgan diametri 5,5-5,8 Å ga teng xiral spiral ichi bo'sh naycha hosil qiladi va bu naycha ichida kichik molekulali mehmonlarni o'z ichiga olishi sababli «kirishish birikma» lari hosil bo'ladi. Kanalning ichida "mehmon" uglevodorod molekulasini joylashadi, mochevina esa "mezbon" hisoblanadi va "mehmon" - "mezbon" molekulalar orasida kimyoviy bog' hosil bo'lmaydi. Kristall panaja hosil qilgan mochevina molekulalari bir-biri bilan o'zaro vodorod bog'lari orqali birikadi, vodorod bog'idan tashqari mochevina molekulalari orasida Van-der-Vaals kuchlari ham ta'sir qiladi. Van-der-Vaals ta'sir kuchlari mochevina va "mehmon" molekulalari o'rtasida ham mavjud bo'ladi. Bunday birikmalarga «kiritish birikmalari» deyiladi.

Masalan, butadien mochevina bilan, yod sellyuloza bilan, izopropil spirt ham ana shunday qattiq klatrat birikmalarni hosil qiladilar.

Mochevinaning barcha klatrat birikmalari kristall moddalar bo'lib, geksagonal tuzilishga ega. Mochevina kristall panjarasining tuzilishi tetragonal tuzilgan, kirishish birikmalari hosil bo'lganda u kengayib, geksagonal tuzilishga o'tadi. Shu holdagina "mehmon" molekulalari geksagonal naychaning ichiga qulay joylasha oladi. Kanal "devor"larini o'zaro vodorod bog'lanishlar orqali bog'langan

mochevina molekulari hosil qiladi. Bunda har qaysi kislorod atomi ikkita -NH_2 (aniqrog'i, har qaysi azot atomidagi ikkitadan, jami to'rtta vodorod) atomi bilan vodorod bog'lar hosil qilib, bog'lanadi. Har bir azot atomi ham ikkita kislorod atomi yoki qo'shni molekulaning oltingugurt atomi bilan vodorod atomlari orqali bog'lanadi.



4-rasm. (a) Mochevinaning mehmon molekulasifatida bitta kanalining tasviri. *Sin-* $\text{N-H}\cdots\text{O}$ va *anti-* $\text{N-H}\cdots\text{O}$ formalarning vodorod bog'lar asosida birlashishi natijasida hosil bo'lgan xiral lentalar;

(b) n-oktan (chapda), benzol (yuqorida), 3-metilgeptan (o'ngda), 2,2,4-trimetiloktan (pastda) larning o'lchamlari bilan solishtirganda mochevina kanalidagi bo'shliqning Van-der-Vaals kesmasining yuzasi.

Bunday birikmani hosil qiladigan uglevodorod mochevinaning geksagonal kristall panjarasi "bo'shlig'i", ya'ni kanaligi mos kelishi zarur. Kanal ichida ochiq joylar qolmasa birikma shuncha barqaror bo'ladi. S_7 dan kichik normal zanjirli uglevodorodlar mochevina bilan bunday "kiritish birikmalari"ni hosil qilmaydi,

chunki kanal ichida bo'sh joy, ya'ni bo'shliq qolib ketadi. S_7 dan katta tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar esa kanal ichiga sig'maydi, shuning uchun ular ham "kiritish birikmalari"ni hosil qilmaydi. Ularning o'lchami kanaldagi bo'shliqning o'lchamidan ($5,3\text{\AA}$) katta "kiritish birikmalari" aniq stexiometrik nisbatga ega emas. Ularning tarkibi kanalga kiruvchi uglevodorod zanjirining uzunligi bilan bog'liq bo'lib, har bir birikma uchun o'zgarmas hisoblanadi.

Masalan, bir qator birikmalar uchun mochevina : uglevodorod quyidagi nisbatlarni tashkil etadi:

Mochevina : n-heptan (6:1); mochevina : n-oktan (7:1);

Mochevina: n-dekan (8,3:1); mochevina : n-geksadekan $C_{16}N_{34}$ (12:1);

Mochevina: n- $C_{28}N_{58}$ (21:1).

Yettitadan kam uglerod atomi tutuvchi alkanlardan kanalga ikkita va undan ortiq joylashishi ham mumkin. U holda kanal ichidagi ikkita n-alkan molekulasi o'rtasida kamida 2.5 \AA (Van-der –Vaals radiusiga teng) ochiq joy qolishi zarur. Bu esa yuqorida takidlanganidek, birikma barqarorligining keskin kamayishiga va uning hosil bo'lmasligiga sabab bo'ladi. Zanjirning chetlarida joylashgan funksional guruhlar zanjirning diametridan uncha farq qilmagani uchun "kiritish birikmalari"ni uglevodorodlar hosilalari (spirtlar, aldegidlar, mono- va dikarbon kislotalar oddiy va murakkab efirlar, ketonlar, mono- va dialkil galogenidlar, mono- va diaminlar, nitrillar va dinitrillar, to'yinmagan uglevodorodlar, tiospirtlar va tioefirlar) ham beradi. Mochevinaning "kiritish birikmalari" hosil bo'lishida ulevodorodlar yoki uning hosilasi zanjirning uzunligidan tashqari, ularning kimyoviy xususiyati ham muhim ro'l o'ynashi aniqlangan. Masalan, uglevodorodlarda «kiritish birikmalari» va hosil qilish C_7 dan boshlansa, bu karbon kislotalarda n- moy kislotaga, spirtlarda n-geksanolga, ketonlarda atsetonga muvofiq keladi. Lekin bular va oldin sanab o'tilgan uglevodorodlarning boshqa hosilalari tarmoqlanmagan va to'g'ri zanjirli bo'lishi shart.

Tiomochevina $CS(NH_2)_2$ ham kristall panjarasi mochevinanikiga o'xshash "kiritish birikmalari" hosil qiladi. Lekin bunda kanal diametri katta (6.5\AA) bo'lgani uchun unga tarmoqlanmagan (normal) tuzilishli uglevodorodlarning

kirishi energetik jihatdan qulay emas, kanal ichida ko‘p bo‘sh joy qoladi. Shunga ko‘ra tiomochevina tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar va ularning hosilalari (masalan 1,2,4-trimetilpentan) bilan kiritish birikmalari hosil qiladi. Bunday kiritish birikmalarini amalda sintez qilish qiyin emas. Mochevinaning metanoldagi to‘yingan eritmasiga mehmon modda qo‘shiladi yoki qizdirib suyultirilgan o‘sha moddada mochevina eritiladi. Ba‘zan benzol yoki etilen xloridda eritilgan uglevodorodga mochevina tasir ettiriladi. Mochevinaning suyuq n-geptan bilan “kiritish birikmalari”ni olish uchun, har ikkala modda aralashmasi bir necha soat davomida chayqatiladi. Qattiq uglevodorodlarning xuddi shunday birikmalari ularni 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) da eritib, eritmaga mochevina ta’sir ettirish yo‘li bilan hosil qilinadi. Erituvchi sifatida ishlatiladigan moddalarning birontasi ham (metanol, benzol, etilen xlorid, izooktan) mochevina bilan «kiritish birikmalari” hosil qilmaydi. Chunki metanol va etilen xloridlar o‘lchami mochevinaning kristall panjarasi kanaliga nisbatan juda kichik, benzol va izooktanlar esa bu kanalga sig‘maydi. Mochevinaning faqat normal tuzilishli uglevodorodlar bilangina kiritish birikmalari hosil qila olish xossasidan benzin tarkibidagi to‘g‘ri zanjirli normal tuzilishli uglevodorodlarni ajratib olish maqsadida foydalaniladi (5-rasm (b) quyida). Chunki benzinda ularning bo‘lishi benzinning sifati pasayishiga va detonatsiyasiga sabab bo‘ladi. Barcha “kiritish birikmalari” ulardagi “bo‘shliq”larning xarakteriga qarab uch guruhga ajratiladi.

1. Panjarasimon tuzilishli birikmalar. Bular “bo‘shliq” kristall panjara hosil bo‘lganda vujudga keladi. Panjarasimon “kiritish birikmalari” o‘z navbatida kanalli va kataklarga bo‘linadi. Kanalli “kirishish birikmalari”da “bo‘shliq” ning shakli kanalga (tubus – trubka), o‘xshaydi. Biz buni mochevinaning “kiritish birikmalari” misolida ko‘rib o‘tdik. Ikkinchi tip birikmalarda kiruvchi molekula joylashadigan bo‘shliq katak ko‘rinishida bo‘ladi. Bu tip birikmalarning barchasini klatratlar (lotincha clathratus-“qamalgan”, “kiritilgan”, clatri-katak) deyiladi.
2. Molekulyar “kiritish birikmalari”. Bular faqat bitta molekula (mezbon) dagina mavjud bo‘lgan “bo‘shliq”lar hisobiga vujudga keladi. Odatda “mezbonning” molekulyar massasi unchalik katta bo‘lmaydi.

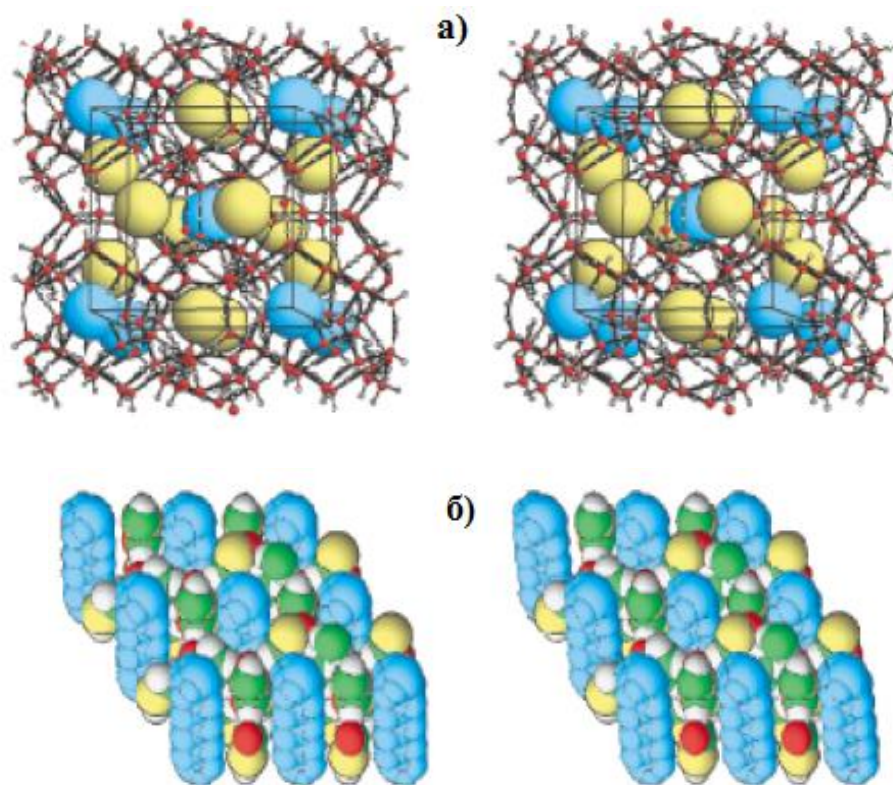
3. Yuqori molekulyar moddalar hosil qiluvchi “kiritish birikmalari”. Bu tip birikmalar “mehmon”ning makromolekula zanjirlari orasidagi bo‘shliqqa kirishidan hosil bo‘ladi.

30-yillarning o‘rtalarida B.A.Nikitin o‘xshashlik (analogiya) qoidasini shakllantirdi: "Agar Van-der-Vaals kuchlari vositasida mavjud bo‘lgan ikkita moddaning molekulalarining hajmi va shakli o‘xshash bo‘lsa, ularga o‘xshash va barqarorligi jihatdan yaqin bo‘lgan aralash kristallar hosil qiladigan uchinchi modda hosil bo‘lishi kerak. Bu qoida supramolekulyar kimyo uchun an’anaviy davriy qonun bilan bir xil ma’noga ega bo‘ldi.

Klatratlarga misollar keltiramiz. Muayyan sharoitlarda metan va suvdan tashkil topgan qattiq qorsimon modda hosil qilish mumkin. Bu moddaning tuzilishini o‘rganish natijasida metan molekulalari suvning kristall panjarasi orasidagi bo‘shliqlarga suqulib kirganligi aniqlangan. Birikma ancha barqaror, hatto xona temperaturasida ham o‘zgarmaydi. Xuddi shunga o‘xshash birikmalarni boshqa gazlar ham hosil qilishi ma’lum bo‘ldi. Bu birikmalarning barchasi kubsimon kristall panjaraga egaligi va panjaraning ikki xil kattalikda bo‘lishi aniqlangan. Birinchi xil panjara 46 ta suv molekulasidan tashkil topadi va uning ichidan 6 ta katta, 2 ta kichik (jami sakkizta) katak bo‘ladi. Bu kataklarga suqulib kiruvchi modda (metan, etan, vodorod sulfid, oltigugurt (IV) oksid, karbonat anhidrid) joylashadi. Katta kristall panjara 136 ta suv molekulasini tutadi. Katta va kichik kataklar soni mos ravishda 8 va 16 ta.

Suv energiya jihatidan yaqin bo‘lgan bir nechta karkaslarni qurishi natijasida mehmon molekulasining shakli va yaratilgan sharoit, ya’ni o‘lchamiga qarab turli tuzilmalarning gidratlarini hosil qilishi mumkin.

Ksenon geksagidratining klatrati, D-bo‘shliqda joylashgan tipik klatratning tuzilishini $\text{Xe} \cdot 6\text{N}_2\text{O}$ kristalgidrati kub shaklidagi strukturasida ko‘rish mumkin (5-rasm (a)).



5-rasm. Ba'zi klatrat birikmalarning stereotasvirlari: a) Ksenon geksagidratining klatrati, D-bo'shliqda joylashgan ksenon molekulasini ko'k rangda, katta T-bo'shliqdagisi sariq rangda, kislorod atomlari (qizil rangda) va vodorod atomlari kichkina to'rsimon ko'rinishda; b) n-parafin molekulalarining (ko'k rangda ajratilgan) mochevina molekulalari klatrat karkasi kanalining bo'shliqlarida joylashganligi ko'rsatilgan.

Ushbu strukturaning elementar katakchasi o'z ichiga 46 ta suv molekulasini oladi va 8 ta bo'shliq: ikkita xuddi shunday kichik dodekaedral D-bo'shliqlar (ularda joylashgan ksenon molekulalari ko'k rangga bo'yalgan) va oltita katta o'n to'rt qirrali T-bo'shliqlar (bunda ksenon molekulalari sariq rangga ega). Demak, hisobga ko'ra $8 : 46 = 1 : 5,75$ ga teng, lekin D-bo'shliqlarning kichik bir qismi bo'sh qolganligi sababli, gidrat soni oltitaga yetadi.

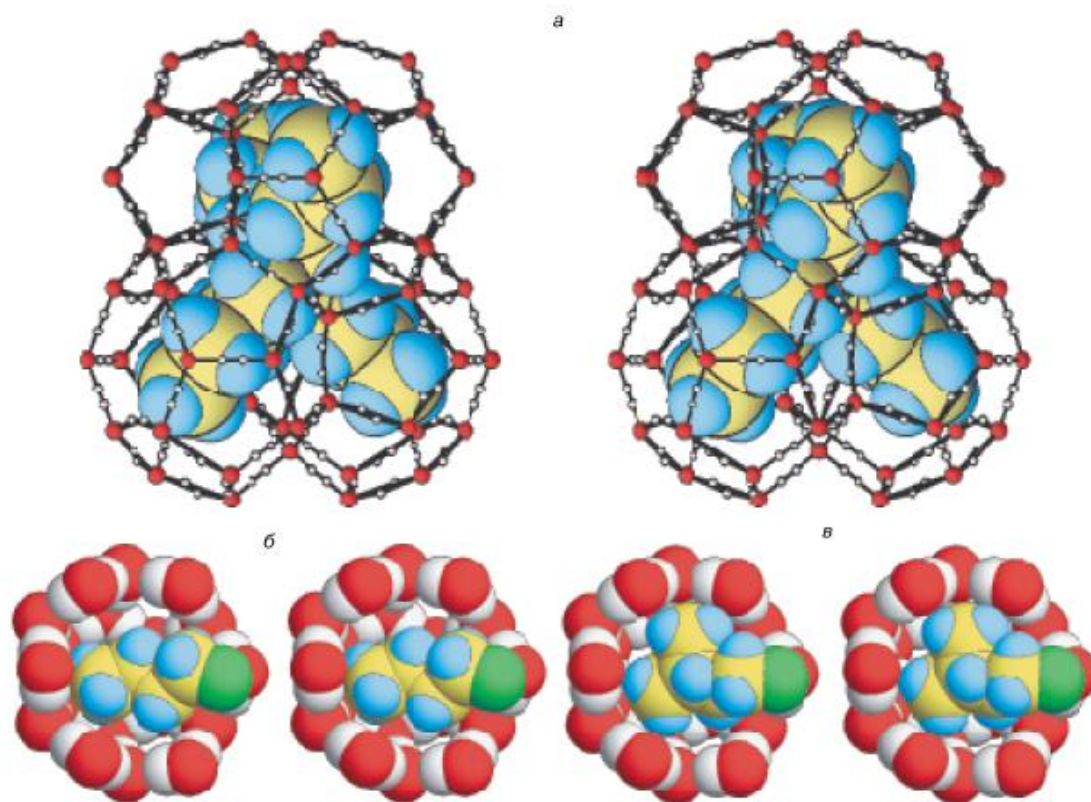
Xuddi shunday tuzilishni suv molekulalari argon kripton, metan, atsetilen, vodorod sulfidi va xlor bilan ham hosil qilishi mumkin. Agar mehmon molekulasini kattaroq bo'lsa (masalan, CHCl_3 , CCl_4 , tetragidrofuran), u holda ksenon gidratlari $1 : 17$ nisbat bilan hosil bo'ladi. Bunda tuzilishi katta olti burchakli N-bo'shlig'i ksenondagi T-bo'shlig'idan biroz kattaroq bo'ladi.

Kraxmalning yod ta'sirida ko'k rang hosil qilish reaksiyasida ham klatrat hosil bo'lishi isbotlangan. Bunda yod molekulalari kraxmal molekulalarining o'rtasida joylashadi. Kraxmal gidrolizining mahsuloti α -dekstrin yod ta'sirida zangori rang hosil qiladi. α -dekstrin benzol bilan klatrat hosil qiladi, lekin brombenzol molekulasini uning tarkibiga suqilib kira olmaydi.

β -dekstrin brombenzol va hatto naftalin molekulasini ham sig'dira oladi, ammo hajmi kattaroq antratsen bilan klatrat hosil qila olmaydi.

“Kiritish birikmalari” ning barchasi uchun umumiy bo'lgan xususiyat ularning beqarorligidir. Ularning mustahkamligi odatdagi molekulalarga nisbatan o'n marta kam bo'lib, hatto nisbatan eng barqaror hisoblangani ham suvda eritilganda yoki qizdirilganda dastlabki komponentlarga ajraladi. Masalan, mochevinaning uglevodorodlar bilan hosil qilgan “kiritish birikmalari” suvda eritilganda uglevodorod (chunki suvda erimaydi) ajralib chiqadi. Erituvchi sifatida suv o'rnida efir ishlatilsa, uglevodorod efir qavatiga o'tib, mochevinning o'zi qoladi. “Kiritish birikmalari”ning suyuqlanish haroratini aniqlash uchun eritma kapilyarda qizdirilsa, uglevodorod uchib chiqadi. Qizdirish davom ettirilsa, qolgan massa mochevinaning suyuqlanish haroratida suyuqlanadi.

Fenol ham $Xe, HCl, HBr, HI, H_2S, SO_2, CO_2, CS_2, CH_3Br$ kabi va qator boshqa moddalar bilan klatratlar hosil qiladi. Kristall panjaradagi fenol molekulalari (ular 12 ta ekanligi aniqlangan) o'zaro vodorod bog'lar hamda Van-der-Vaals kuchlar yordamida ushlanib turadi. Katakda mehmon molekulalar soni, ularning o'lchamiga bog'liq. Ikki atomli fenolgiroksinonning klatratlari ham yaxshi o'rganilgan. Bularda katakda H_2S, SO_2, SN_3ON va Ar joylashishi mumkin. Gidroxinon suqulib kiruvchi moddalar ishtirokida nisbatan g'ovak β ($d = 1,25 \text{ g/sm}$) ularsiz nisbatan zich ($d = 1,35 \text{ g/sm}$) -modifikatsiyada kristallanadi (chunki keyingi holda klatratlar hosil bo'lishi uchun imkoniyat yo'q). Yuqori yog' kislotalarning dezoksixoll kislota hosil qilgan, “kiritish birikmalari”-polein kislotalar ham ancha mukammal o'rganilgan. Xolein tabiatda ko'p tarqalgan va kraxmal, oqsil, tsellyulozalar hosil qiladigan kiritish birikmalari kabi organizmda kechadigan protseslarda muhim rol o'ynaydi.



6-rasm. Peralkilammoniy kationining suv karkasiga kirib joylashishi (stereojuftlari); (a) T_4 bo'shliqdagi tetra $-n$ -butilammoniy kationi; (b) T bo'shlig'idagi n -butil radikali va (v) i -amil radikallari. Ularda kislorod atomlari qizil randa, azot –yashil rangda, suvdagi vodorod esa oq rangda, uglevodoroddagi vodorod atomlari sariq rangda berilgan.

Mehmon molekulasining shakli, o'lchami va yaratilgan sharoitga qarab energiya jihatidan yaqin bo'lgan bir nechta tuzilmalardan iborat bo'lgan suv gidratlarining karkaslarni hosil qilishi mumkin. Bunda ko'pincha murakkab molekulalar yoki molekulalarning tarkibiy qismlari (fragmentlar) ham mehmon sifatida ishtirok etishi mumkin. Jumladan, tetrabutilammoniy va tetra-izo-amilammoniy tuzlari muayyan sharoitlarda suv bilan klatrat poligidratlarini hosil qiladi, bunda suv molekulalari ba'zi anionlar (masalan, galogenid ionlari, gidroksil, nitrat, formiatlar) bilan birga vodorod bog'lari orqali kristall strukturali suv-anion karkasini (gidrofil anion qo'shilishidan) hosil qiladi va kationning uglevodorod radikallari karkasning katta bo'shliqlariga (T -bo'shliqlari) kiritilib, uni barqarorlashtiradi (6-rasm).

Bitta katakda oltita T-bo'shliq borligini hisobga olsak, bunda kationning butil radikallari joylashgan bo'lishi mumkin (6-rasm), elementar katakcha uchun 6 : 4 q 1,5 ta kation bo'lsa, buning uchun

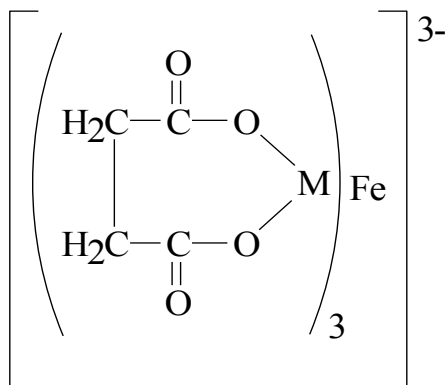
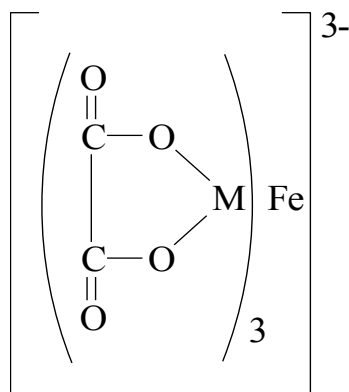
$$h \text{ q } (46 - 1,5 - 1,5) : 1,5 \text{ q } 28 \cdot \frac{2}{3} \text{ bo'ladi.}$$

Bundan poligidratlarning kristall kimyoviy tarkibi birinchi katakcha tetragonal va romboedrik strukturaga ega bo'lib, 172 ta suv molekulari 20 ta, ikkinchi katakchada esa 80 ta suv molekulari 8 ta bo'shliq hosil qilib, bu bo'shliqda butil va izoamil radikallari joylashadi.

1.5.Xelat va makrotsiklik effektlar

Xelat hosil qilish uchun reagentlarda nafaqat tuz hosil qiluvchi yoki kompleks hosil qiluvchining bo'lishi, balki ularning shunday uyg'unligi va o'zaro joylashuvi, bo'lishi kerakki, bunda ulardagi funksional guruhlarining (FG) metall ionlari bilan halqali birikma ya'ni xelat hosil qilish ikoniyati mavjud bo'lishi kerak. Bunda hosil bo'ladigan xelatning barqarorligi halqalar soni va halqa a'zolari soni bilan ham (xelat effekti) aniqlanadi.

5-va 6-a'zoli halqalar tutgan kompleks birikmalar eng barqarorligi bilan ajralib turadi, ularda liganddagi valent burchaklarining deformatsiyalanishi natijasida paydo bo'ladigan kuchlanish juda kamdir. Masalan, Fe^{3+} ning oksalat kislota bilan kompleksi (5 a'zoli), qahrabo kislotasi bilan hosil qiladigan 7 a'zoli kompleksiga qaraganda barqarordir.

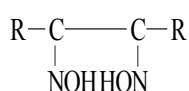


Bir kompleks hosil qilishiga to'g'ri keladigan halqalar sonining ortishi ham kompleks birikmaning barqarorligini oshiradi. Masalan, EDTA Ca^{2+} yoki Mg^{2+} bilan 3 ta 5 a'zoli halqa hosil qiladi va barqaror.

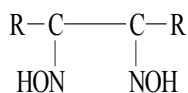
Fenol molekulasiga 2-chi - ON guruhni kiritilishi ligandning dentantligini oshirishga olib keladi. Ammo 2 chi - ON guruhning kiritilishi har doim ham dentantlikni oshiravermaydi. Agar 2-chi- ON orto-holatda bo'lsagina (fenol uchun) naftol uchun peri-holatda bo'lsagina xelat effekti kuzatiladi.

Organik reagent molekulasidagi bir necha funksional guruhlarning o'zaro joylashishi juda muhimdir, masalan $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ kompleksi

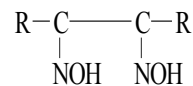
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ga nisbatan barqaror bo'ladi. Dioksimlarning metallar bilan ta'sirida fazoviy omillarning ta'siri sezilarli bo'ladi.



Sinforma



Amfiforma



Bular ichida eng barqaror komplekslar beradigani antiformalardir, amfiforma bilan barqarorligi kam kompleks birikmalar, sinformalar esa fazoviy qiyinchiliklar hisobiga umuman kompleks hosil qilmaydi.

Bundan tashqari kompleks hosil qiluvchi o'lchamiga ham bog'liqdir. O'lchami kichik bo'lgan ion atrofida hajmi kichik bo'lgan ligandlar koordinatlashishi mumkin va ligandlar soni ham oz bo'ladi.

Agar o-fenantrolin molekulasida 2 va 9 holatlariga metil radikali kiritilsa fazoviy qiyinchilik hisobiga G^{2+} ionlari bilan faqat 2 ta ligand koordinatlanadi, uchta emas, shu uchun ham u rangsiz.

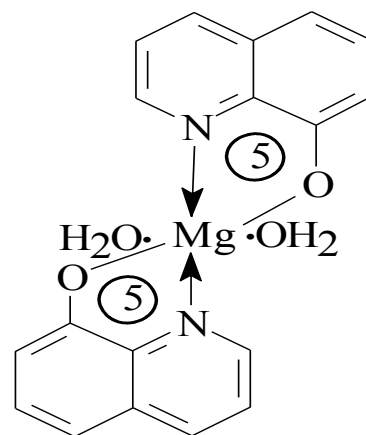
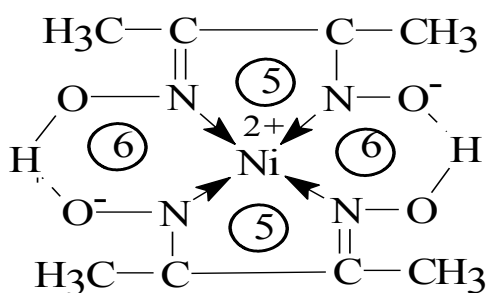
Fe^{2+} o'rniga Cu^{+} olinsa, metil guruhlarining kiritilishi ligandlarning koordinatlanishiga ta'sir etmaydi.

Bir ligandning o'zining bir-biridan o'lchamligi bilan farq qiladigan ionlar bilan turlicha o'zaro ta'sir reaksiyasiga kirishishidan xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan moddalarni ajratishda foydalanish mumkin, Masalan Zn^{2+} va Al^{3+} 8-

oksixinolin bilan neytral komplekslar hosil qiladi, agar 2- metil- oksixinolin ishlatilsa, o'lchami katta bo'lgan Zn^{2+} ionlari bu reagent bilan neytral xelat hosil qiladi, o'lchami kichik bo'lgan Al^{3+} ionlari bilan faqat 2 ta ligand koordinatlanadi. Al^{3+} ning xelatli birikmasi musbat zaryadli bo'ladi va Zn xelatidan farqli o'laroq, xloroform bilan ekstraksiyalanmaydi.

Neytral xelatlar - tashqi sferasi bo'lmagan kompleks birikmalar, yoki ularni ichki kompleks birikmalar ham deyiladi. Ular barqaror, ko'pchilik hollarda kam eruvchan, intensiv rangli (quyuq rangli), organik erituvchilarda yaxshi ekstraksiyalanadi; ularning bu xususiyatlaridan amaliyotda elementlarni aniqlash, ajratish va miqdoriy aniqlashda keng ko'lamda foydalaniladi.

Bunday birikmalarga misol tariqasida nikel dimetilglioksimat ($Ni(DMG)_2$), magniy oksixinolinatlarni keltirishimiz mumkin:



Ko'pchilik organik reagentlar ta'siri juda ham spetsifik emas, ammo ozmi ko'pmi tanlab ta'sir etuvchanlikga ega. Analogiya nazariyasi mavjud: bunda ayrim tur organik reagentlar ta'siri bilan suv, ammiak, H_2S kabi anorganik birikmalar ta'sirida o'xshashlik kuzatiladi.

Bu nazariya bo'yicha suv bilan protolitik reaksiyaga kirishib kam eruvchan gidroksidlar hosil qiluvchi elementlar ionlari organik reagentlarning ROH turidagi reagentlari bilan ham kam eruvchan birikma hosil qilishi kerak. Xuddi shunday H_2S bilan kam eruvchan sulfidlar hosil qiladigan metall ionlari R-SH turida organik reagentlar bilan cho'kma hosil qilish kerak. Yoki $H-NH_2$ bilan o'zaro ta'sirlashadigan metall ionlari R- NH_2 , bilan o'zaro ta'sirlashishi kerak. Undan

tashqari, ko‘pincha organik va anorganik reagentlar bilan bir xil turdagi reaksiyalar hosil qiluvchi metall ionlari ma’lum qatorga joylashadi va oldingisiga nisbatan keyingi metall ion organik va anorganik reagentlar bilan ko‘proq kislotali sharoitlarda reaksiyaga kirishuvchandir. Ammo bunday qatordan ayrim chetlanishlar ham bo‘ladi.

Reagentning tanlab ta’sir etuvchanligini turli omillardan foydalanish bilan amalga oshirish mumkin, bunga eng avval turli o‘rinbosarlar kiritish bilan erishish mumkin. Hajmdor o‘rinbosar bog‘ hosil qilishga olib keladigan orbitallarni qoplashga to‘sqinlik qiladi. Bunday o‘rinbosarlarni kiritishda reagent faqat o‘lchami katta bo‘lgan ionlar bilan reaksiyaga kirishadi yoki umuman reaksiyaga kirishmaydi. Yoki bog‘ hosil qilishga halaqit bermaydigan o‘rinbosarlar kiritish hosil bo‘lgan birikmaning barqarorligiga, rangining intensivligiga, eruvchanligiga ta’sir etishi mumkin. $-SO_3H$ guruhlarni kiritish eruvchanlikni oshiradi, SN_3 -guruhlarni kiritilishi yoki aromatik halqalar kiritilishi eruvchanlikni kamaytirishga (ham reagentning, ham uning metall ioni bilan birikmasini) olib keladi. Fazoviy qiyinchilikga olib kelmaydigan va kompleks hosil qilishda ishtirok etmaydigan elektrofil o‘rinbosarlar ligand-donori atomning asos xossasini oshiradi va barqaror komplekslar hosil qilishga olib keladi. Masalan 8-oksixinolin molekulasi galogenlarning kiritilishi (5,7 holatlarga) azot va kislorod atomlarining asosligini oshiradi, bu esa ligandlarning metallar bilan kompleksining barqarorligini oshiradi. Masalan 5,7-dibrom oksixinolin Fe (III), Cu(II) va boshqa ionlar bilan 8-oksixinolonga qaraganda barqaror komplekslar hosil qiladi.

Nazorat savollari:

1. Supramolekulyar birikmalar oddiy molekulyar birikmalardan qanday farq qiladi?
2. “Mezbon-mehmon” kimyoviy birikmalarni izohlang.
3. Supramolekulyar kompleksda “mehmon-mezbon” molekulalari orasidagi munosabatni tushuntiring.
4. “Retseptor-substrat” tushunchasini izohlang.
5. “Qulf-kalit analogiyasi” nima?

6. Panjarasimon tuzilishli birikmalarni tushuntiring.
7. Klatrat birikmalarga izoh bering.
8. Molekulyar “kiritish birikmalari”ga izoh bering.
9. Mochevinaning klatrat birikmalarining mavjudligi sabablari.
10. Xelatlarining hosil bo‘lish shartlari qanday?
11. Makrotsiklik effektlarni qanday izohlash mumkin?
12. Neytral xelatlariga misollar keltiring.
13. Kraxmalning yod ta’sirida hosil bo‘lgan birikmasi qanday birikma?
14. Sferand va kavitandlarning strukturasi klatrat birikmalardan qanday farq qiladi?

II-BOB. SUPRAMOLEKULYAR O‘ZARO TA’SIRLASHUVLAR TABIATI

2.1. Supramolekulyar nokovalent bog‘lar ta’sirlashuv turlari

Supramolekulyar kimyo nokovalent bog‘langan ta’sirlashuvlarni o‘rganadi. “Nokovalent” atamasi bu kovalent bo‘lmagan ta’sir turlari bo‘lib, turli xil tortish va itarish kuchlarini o‘z ichiga olgan ta’sir turlari tushuniladi. Eng muhim ta’sir kuchlari quyidalardan iborat:

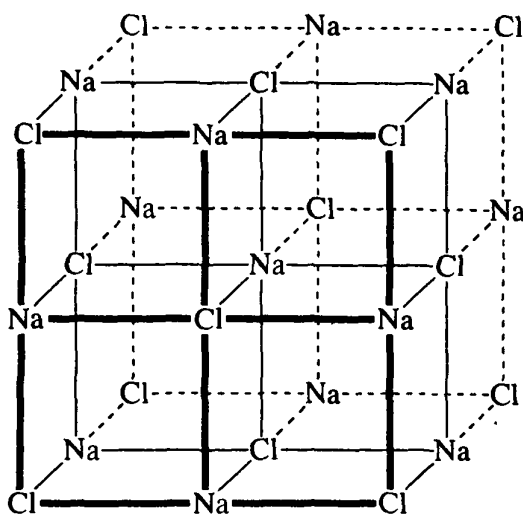
1. Ion-ion o‘zaro ta’sirlashuvlar (100-350 kDj/mol);
2. Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar (50-200 kDj/mol);
3. Dipol-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar (5-50 kDj/mol);
4. Vodorod bog‘lanish (4-120 kDj/mol);
5. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlar (5-80 kDj/mol);
6. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlar (0-50 kDj/mol);
7. Van-der-Vaals kuchlari (< 5 kDj/mol; o‘zgaruvchan);
8. Qattiq holatda zich joylashish;
9. Gidrofob effektlar va o‘zaro ta’sirlashuvlar shular jumlasidandir.

Supramolekulyar tizimini analiz qilganda “mezbon” va “mehmon” molekulaga va ularni o‘rab olgan muhitiga (masalan, solvatlanish, kristall panjara, gaz fazasi va boshq.) tegishli ushbu ta’sirlashuv hamda effektlarning o‘zaro “o‘yinini” inobatga olish juda muhim hisoblanadi.

2.2. Ion-ion o‘zaro ta’sirlashuvlar

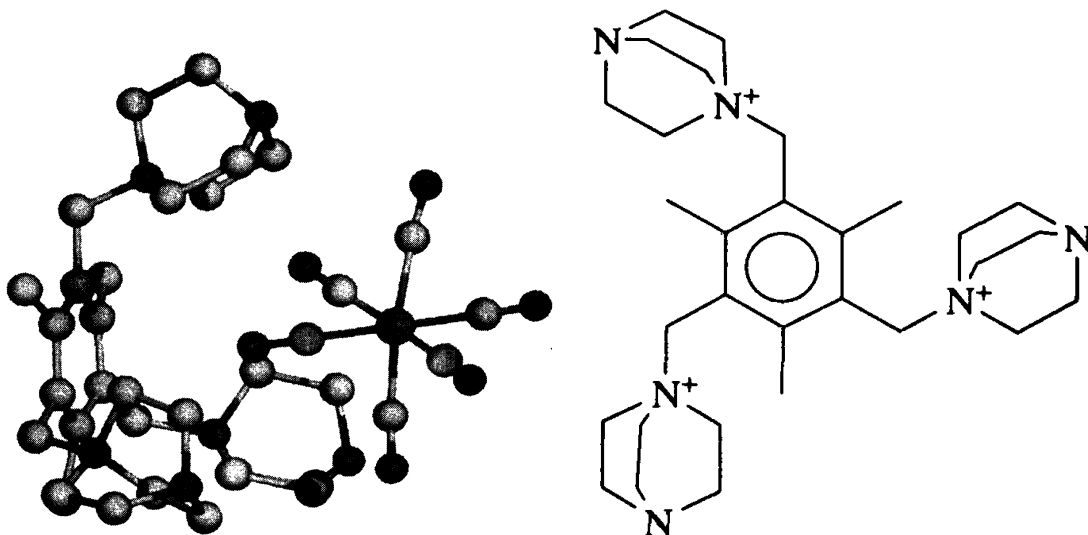
Ion-ion o‘zaro ta’sirlashuvlarni tushunish uchun ion bog‘lanishning energiyasini kovalent bog‘lanish kuchi (bog‘lanish energiyasi 100-350 kDj/mol) bilan taqqoslash mumkin. Masalan, natriy xloridi – tipik ionli kristall panjaraga ega bo‘lgan qattiq modda bo‘lib, har bir natriy kationi oltita xlor anioni bilan o‘ralgan kub panjaraga ega (7-rasm). Natriy xlorid molekulasini supramolekulyar birikma deb tasavvur qilish juda qiyin, lekin bu oddiy ion panjara misolida natriy kationi qanday qilib oltita komplementar donor xususiyatga ega bo‘lgan xlor atomlarini atrofiga yig‘ib olib, nokovalent ion-ion o‘zaro ta’sirlashuvlarni

maksimal darajada hosil qilishini ko'rsatadi. Shuni qayd etish kerakki, eritmada ushbu panjara strukturasi solvatlanish effekti tufayli labil oktaedrik ion $Na(H_2O)_6^+$ hosil bo'lgani uchun parchalanib ketadi.



7-rasm. $NaCl$ molekulasining ion panjarasi.

Supramolekulyar ion-ion o'zaro ta'sirga yana bir yaqqolroq misol sifatida (3+) zaryadga ega bo'lgan tris- (metilen-1,3,5-diazabitsiklooktan) -2,4,6-trimetilbenzol – mezbonning $Fe(CN)_6^{3-}$ anioni bilan hosil qilgan kompleksini ko'rish mumkin (4-rasm).

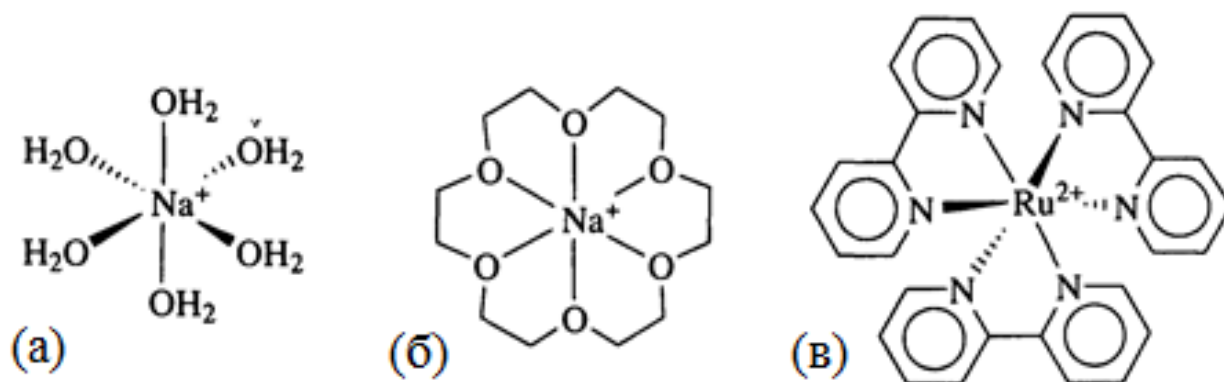


4-rasm. Organik kationning $Fe(CN)_6^{3-}$ anioni bilan hosil qilgan kompleksidagi supramolekulyar ion-ion o'zaro ta'sirlar.

2.3. Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar

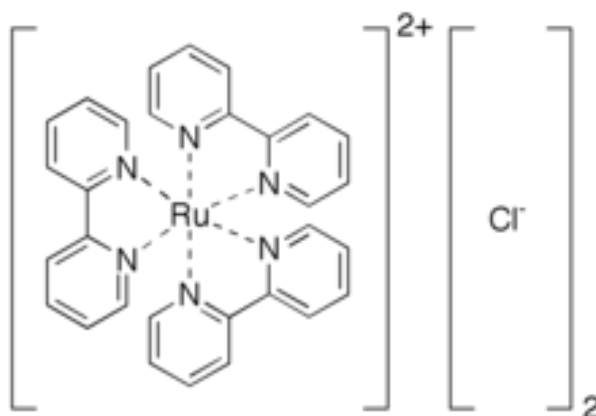
Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar energiyasi 50-200 kDj/molni tashkil etuvchi Na^+ ionining suvning qutbli molekulasini bilan bog‘lanishi (a) misolida ko‘rish mumkin. Bunday bog‘lanish ham qattiq, ham eritma holatlarda kuzatiladi. Supramolekulyar o‘xshashlik ishqoriy metall kationlari makrotsiklik (katta halqali) oddiy – kraun efirlar bilan hosil qilgan kompleks (b) strukturalarida ham ko‘rish mumkin. Bunda efirning kislorod atomlari suvning qutbli molekulalariga o‘xshash rol ni bajaradi, ya’ni kislorodning taqsimlanmagan elektron juftlari kationning musbat zaryadiga tortiladi.

Tuzlarning metall kationlari bilan gidrat qobiqchalarning hosil bo‘lishini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



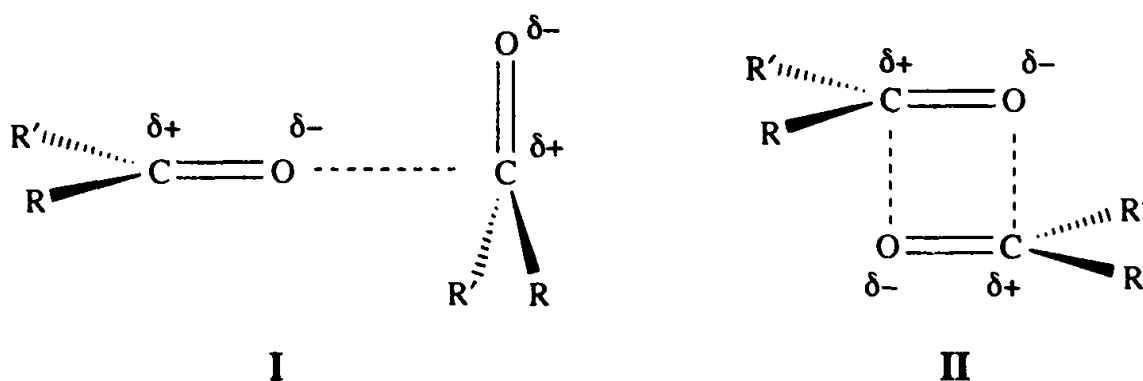
Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlari asosan elektrostatik tabiatli qutblanmagan kationlar va kuchli asoslarning ta’sirlashuvi orqali hosil bo‘lgan koordinatsion bog‘larni o‘z ichiga oladi. Asosan kovalentli bo‘lgan,

Tris- (bipiridin) ruteniy (II)- xloridining $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ kristallaridagi



masalan koordinatsion (dativ) bog‘lar supramolekulyar ansamblalarda (v) ko‘p ishlatiladi va quyida ko‘rsatilgandek, supramolekulyar hamda molekulyar zarrachalar orasidagi farqni aniqlashda yordam beradi.

Dipol-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlar energiyasi 5-50 kDj/mol oralig‘idagi ta’sirlar bo‘lib, bir dipolning boshqasiga nisbatan o‘zaro yo‘nalishi qo‘shni molekulalarning ikkala qutbining mos ravishdagi ta’siriga olib kelishi mumkin (I) yoki bir dipolning ikkinchi dipol (II) bilan o‘zaro tortishish ta’sirlashuvlariga olib kelishini tasavvur qilishga imkon beradi (8-rasm). Bunday xususiyat qattiq holatdagi organik karbonil birikmalarga xos va hisoblar bo‘yicha 2 turdagi o‘zaro ta’sirlashuv energiyasi taxminan 20 kDj/molga teng bo‘lib, u kuchli vodorod bog‘ energiyasiga to‘g‘ri keladi. Biroq, ketonlarning qaynash harorati, masalan, atsetonniki 56 °S ga teng bo‘lib, eritmada bunday holatda nisbatan kuchsiz dipol-dipol o‘zaro ta’sirlashuv vujudga kelganligidan dalolat beradi.



8-rasm. Karbonil birikmalaridagi dipol -dipol o‘zaro ta’sir turlari.

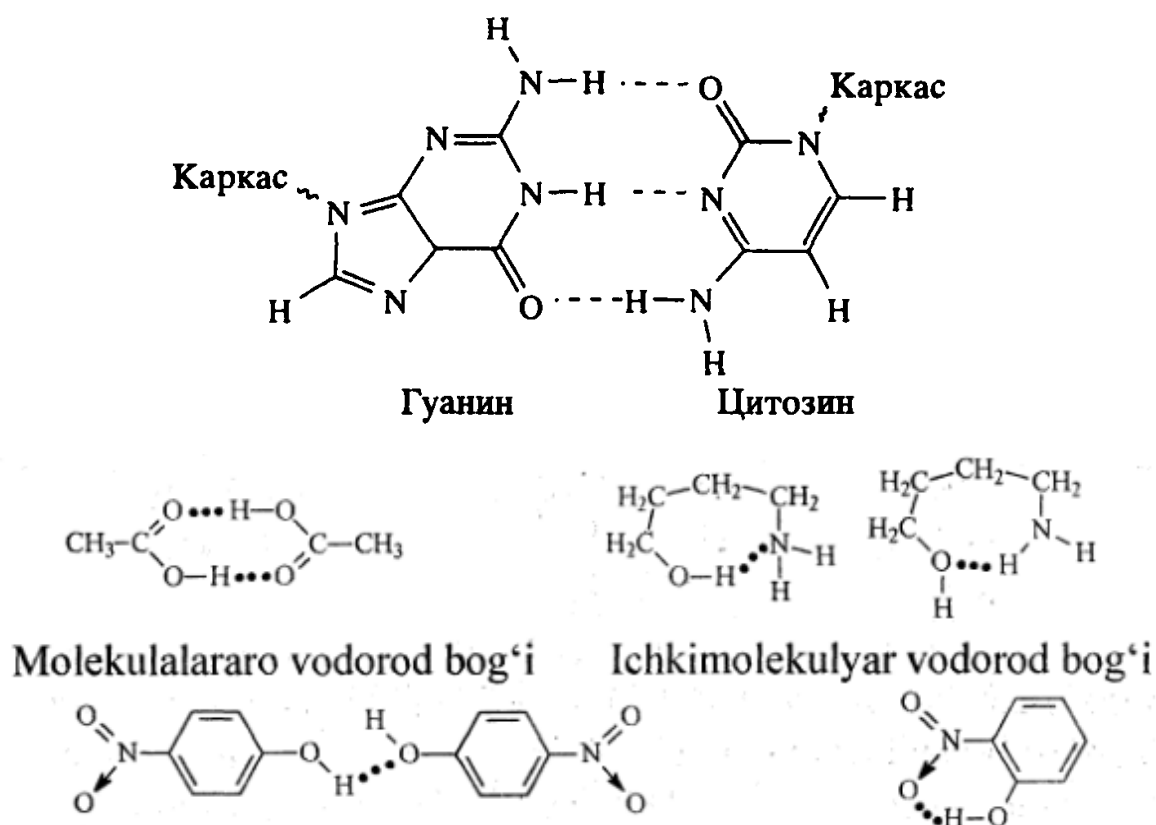
2.4. Vodorod bog‘lanishli o‘zaro ta’sirlar

Vodorod bog‘lanishni dipol-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlarning o‘ziga xos turi deb qarash mumkin. Bunda elektromanfiy atomga (yoki elektron tortib oladigan guruhga) bog‘langan vodorod atomi qo‘shni molekulaning yoki funksional guruhining dipoliga tortiladi. Vodorod bog‘lanish energiyasi 4-120 kDj/molni tashkil etadi.

O‘zining nisbatan kuchli va yo‘naltirilgan tabiati tufayli vodorod bog‘lanishi “supramolekulyar kimyoning asosiy ta’sirlashuvi” deb hisoblanadi. Bunday

ta'sirlashuvni karbon kislota dimerlari hosil bo'lishida ko'rish mumkin, bu o'z navbatida IQ valent tebranishlar chastotalari $\nu(\text{OH})$ 3400dan 2500 cm^{-1} gacha siljishiga olib keladi; ushbu siljish yutilish sohasining ancha kengayishi va kuchayishi bilan boradi. Vodorod bog'lanishda $\text{O}\cdots\text{O}$ ning tipik masofasi 2,50-2,80 Å ga teng bo'ladi, 3,0 Å dan yuqori masofada o'zaro ta'sirlashuvlar kuchliroq bo'lishi mumkin. Katta atomlar, masalan, xlor bilan vodorod bog'lanishi odatda uzunroq bo'lib, vodorod bog'lanish kuchlari atrofga kuchli bog'langanligiga qaramasdan, katta galogen-aktseptorning past elektrmanfiyligi (kichik atomlarga nisbatan) tufayli kuchsiz bo'lishi mumkin. Supramolekulyar kimyoda vodorod bog'lanishlar juda ko'p uchraydi, xususan, vodorod bog'lanishlar ko'pchilik oqsillarning umumiy shaklini belgilaydi va ko'p sonli fermentlar orqali substratlarni, shuningdek, DNK qo'sh spiralini ham aniqlashga qodir.

Vodorod bog'lanishlarning uzunligi, kuchi va geometriyasi cheksiz o'zgaradi. Molekulaga to'g'ri keladigan kuchli oddiy vodorod bog'lanish yetarli darajada qattiq holatdagi strukturani belgilashi va eritma hamda gaz fazasiga kuchli ta'sirini ko'rsatishi mumkin



Kuchsiz vodorod bog‘lanish strukturani turg‘unlashda ahamiyatga ega bo‘lib, ko‘p ta’sirlashuvlarda muhim bo‘lishi mumkin. 2-jadvalda bu bog‘lanishlarning ayrim asosiy parametrlari keltirilgan.

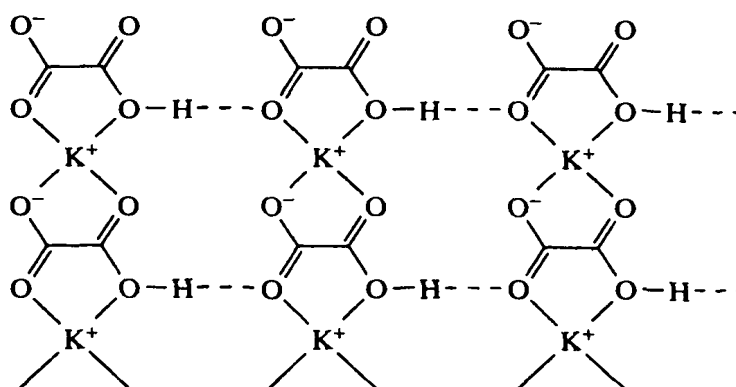
2-jadval

Vodorod bog‘lanishning xossalari

Parametrlar	Vodorod o‘zaro ta’sirlashuvi		
	kuchli	o‘rta	kuchsiz
A-N···V	Asosan kovalent	Asosan elektrostatik	Elektrostatik
Bog‘ energiyasi, kDj/mol	60-120	16-60	<12
Bog‘ uzunligi, Å N···V A···V	1,2-1,5 2,2-2,5	1,5-2,2 2,5-3,2	2,2-3,2 3,2-4,0
Burchak. grad	175-180	130-180	90-150
IQ tebranishning nisbiy siljishi (simmetrik valent turi, sm^{-1}), %	25	10-25	<10
Kimyoviy siljish ^1N YaMR yutilish sohasi bo‘yiga, m.d.	14-22	<14	?
Misollar	Kuchli kislotalar G‘ asoslar bilan gaz fazali dimerlar “Proton gubkasi” NF-komplekslari	Kislotalar Spirtlar Biomolekulalar	Bifurkatsion bog‘larning ikkilamchi komponentlari S-N vodorod bog‘lari O- N··· π vodorod bog‘lari

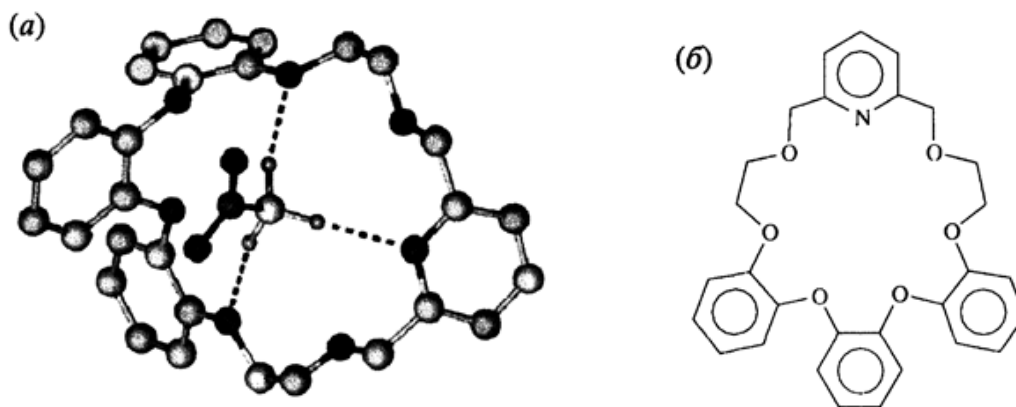
Doimiy qabul qilganidek, neytral zarrachalar orasidagi vodorod bog‘lanish va uning kuchi orasida to‘g‘ri korrelyatsiya mavjud (energiya hosil bo‘lishida) va donor va aktseptor orasidagi vodorod bog‘lanishning masofasi kristallografik aniqlangan. D.Braga (D.Braga va boshq.1998) shogirdlari bilan ion birikmalar uchun bu muqarrar emasligini ko‘rsatgan. Ionlararo ta’sirlashuvlarda, masalan kaliy gidrooksalat molekulasida KHS_2O_4 , hisoblash natijalariga ko‘ra HS_2O_4^- anionlar jufti orasidagi vodorod bog‘lanishlar barcha yo‘nalishda bir-biridan

itariladi, ya'ni $O-H\cdots O$ turdagi tortiladigan ta'sirlashuvlar yo'q. Shunga qaramasdan $O\cdots O$ masofasi juda kichik bo'lib, juda kuchli vodorod bog'lanishdan dalolat beradi. Ushbu sistema va unga o'xshash sistemalar uchun mavhum qarama-qarshilik K^+ kationi $HS_2O_4^-$ anioniga kuchli tortilishi anion-anion itarilishidan ustun keladi (9-rasm). Vodorod bog'lanishga o'xshashlik shundan kelib chiqadiki, sistemada zanjirga yaqin turgan anionning kislorod atomiga O-H guruhi yo'nalgan bo'lsa, o'zaro turgan joy yo'nalishi yaqinida anionlararo itarilish minimal bo'ladi.



9-rasm. KNS_2O_4 - dagi psevdovodorod bog'lanish.

Oxirgi vaqtlarda vodorod atomining kislorod atomidek elektrmanfiy atomlari (elektrmanfiyligi: C-2,55; H-2,20; N-3,04; O-3,44) bilan emas, balki uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari (C-H) ishtirokida hosil bo'lgan vodorod bog'lanishli ta'sirlashuvlar katta qiziqish uyg'otmoqda. Garchi ushbu ta'sirlashuvlar vodorod bog'lanish energetik shkalasida eng kuchsiz bo'lsada, uglerod atomining yonida elektrmanfiy atomlari mavjudligi C-H protonining kislotaligini anchagina oshirishi mumkin va bu dipol hosil bo'lishiga olib keladi. Nitrometan metil guruhini piridil kraun efiri bilan o'zaro ta'sirlashuvida $C-H\cdots H$ ba $C-H\cdots O$ guruhlari orasidagi o'zaro ta'sir vodorod bog'lanishlariga yaqqol misol bo'la oladi (10-rasm).



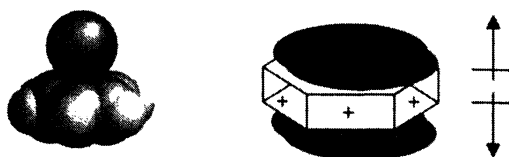
10-rasm. Kraun efirning nitrometan bilan hosil qilgan kompleksi.

$\text{H}-\text{C}\cdots\text{H}$ vodorod bog‘lari.

2.5. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlar

Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlar energiyasi 5-80 kDj/molni tashkil etadi. Ma’lumki, Fe^{2+} , Pt^{2+} va boshqa o‘tish metall kationlari ferrotsen $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ va Seyze tuzi $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ kabi olefin va aromatik uglevodorodlar bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Ushbu komplekslarda bog‘lanish mustahkam bo‘lib, nokovalent deb hisoblanmaydi, chunki metallarning qisman to‘ldirilgan d-orbitallari bilan bog‘langan. Hatto $\text{Ag}^+\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ hosilalar ham ma’lum darajada kovalent bog‘langan. Biroq, ishqoriy va ishqoriy-yer metall kationlari $\text{C}=\text{C}$ qo‘sh bog‘ bilan kuchsiz kovalent bog‘langan bo‘lsa-da, biologik sistemalarda muhim ahamiyatga ega. Masalan, K^+ kationining benzol bilan o‘zaro ta’sirlashuv energiyasi gaz fazada ~ 80 kDj/mol (11-rasm). Taqqoslash uchun K^+ bir molekula suvni bog‘lash uchun 75 kDj/mol energiyani sarf qiladi. K^+ suvda benzolga nisbatan yaxshi eruvchanligi shundaki, kaliy ioni bilan suvning ko‘p molekulasi ta’sirlashishi mumkin, holbuki kaliy ioni atrofida benzolning katta hajmli molekulalarining joylashishi qiyin kechadi.

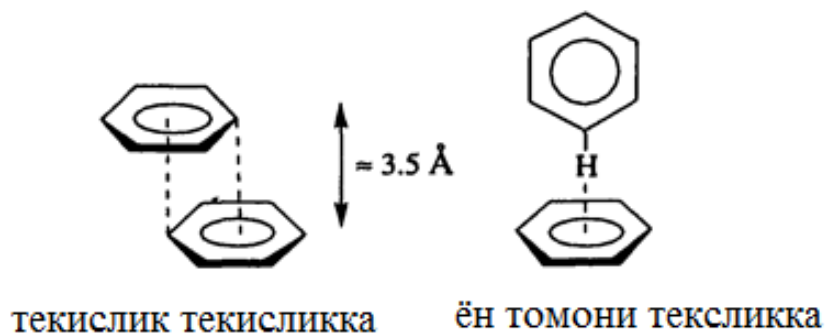
Nometallik kationlar, masalan PHH_3^+ qo‘sh bog‘ bilan ta’sirlashuvini vodorod bog‘lanishning turi deb hisoblash mumkin $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$.



11-rasm. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuv sxemasi. O‘ng tomonda benzolning kvadrupol momenti.

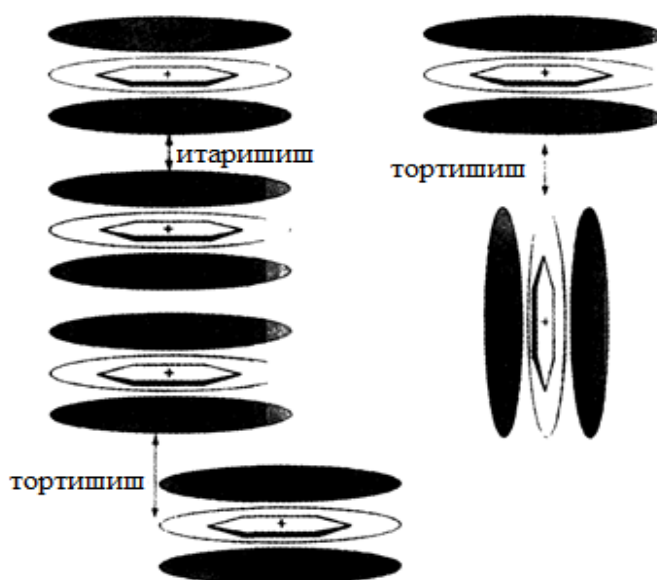
2.6. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlar

π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlarning energiyasi 0-50 kDj/molni tashkil etadi. Aromatik xalqalarning biri elektron bulutiga boy, ikkinchisida esa elektron tanqisligi bo‘lgan vaqtda ularning orasida ushbu kuchsiz elektrostatik o‘zaro ta’sirlashuv yuzaga kelishi mumkin. π - π -steking ta’sirlashuvning garchi ko‘p sonli boshqa variantlari bo‘lsa ham, ularning eng asosiy ikkita turi mavjud: “tekislik tekislikka” va “yon tomoni tekislikka” ta’sirlashuvlardir (12-rasm). “Tekislik tekislikka” turdagi π –taxlanishdagi o‘zaro ta’sirlashuvlar grafitning “silliqligiga” va uning yog‘lanish xossalariga javob beradi. Nukleoasoslarning aril halqalar orasida xuddi shunday π - π –steking o‘zaro ta’sirlashuvlar DNK qo‘sh spiralining barqaror bo‘lishiga yordam beradi.



12-rasm. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlarning asosiy turlari

“Yon tomoni tekislikka” o‘zaro ta’sirlashuvlarga bir aromatik xalqaning elektron tanqis vodorod atomlari va boshqa xalqaning elektronga boy bo‘lgan π -buluti orasidagi kuchsiz vodorord bog‘lanish deb qarash mumkin. Ushbu turdagi o‘zaro ta’sirlashuvlar kichik aromatik uglevodorodlar qatori (benzol ham kiradi) kristallik strukturada “archa” kabi taxlanishni ta’minlaydi (13-rasm).



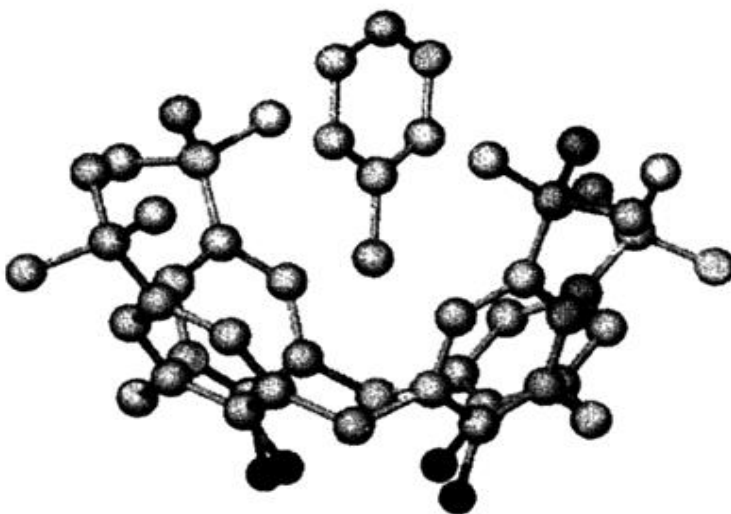
13-rasm. O‘zaro ta’sirlashadigan π -kvadrupollar

π - π –Steking o‘zaro ta’sirlashuvlarda kuzatiladigan turli xil yo‘nalishlarni va ta’sirlashuv energiyasi miqdorini oldindan bashorat qilish uchun Kembridj va Sheffild (Buyuk Britaniya) universitetlaridan Dj. Sanders (J.Sanders) va K.Xanter (C.Hunter) elektrostatik va Van-der-Vaals kuchlar orasidagi raqobatini inobatga olgan holda steking oddiy modelini taklif qilishdi. Ularning modeli ikkita π -sistemaning sirt maydoni Van-der-Vaals tortish kuchlarining o‘zaro ta’sirlashuviga proporsionalligiga asoslangan. Ushbu o‘zaro tortilish ta’sirlashuv π - π -ta’sirlashuvlarning umumiy energiyasida ustunlik qiladi va bir molekula π -elektronlarining manfiy zaryadlangan bulut va qo‘shni molekulaning manfiy zaryadlangan σ -tuzilishi orasidagi bir-biriga tortishish deb qarash mumkin. Ikkita o‘zaro ta’sirlashadigan molekulalarning bir-biriga nisbatan yo‘naltirilishi ikki manfiy zaryadlangan π -sistemalarning elektrostatik itarilishi bilan belgilanadi.

Sanders va Xanter butun molekula emas, balki atomlar jufti o‘zaro ta’sirlashuvlarni muhimligini ta’kidladilar, garchi ularning yondoshuvi muvaffaqiyatli bo‘lsa ham, ushbu π - π - steking o‘zaro ta’sirlashuvning tabiati hali yetarli darajada oxirigacha o‘rganilgan emas. Xususan, Pittsburg universitetidan (AQSH) K.Vilkoks o‘rindoshlar effektiga tegishli o‘z ishida elektrostatik o‘zaro ta’sirlashuvlariga qaraganda London dispersion kuchlari kattaroq ahamiyatga ega deb ta’kidlaydi.

2.7. Van-der-Vaals kuchlari

Van-der-Vaals kuchlari < 5 kDj/mol (o'zgaruvchan) bo'lgan ta'sirlashuvlar yaqin yotgan qo'shni yadrolar elektron bulutining qutblanishi natijasida kuchsiz elektrostatik tortilishiga olib keladi. Ushbu kuchlar yo'naltirilmagan bo'lib, ma'lum mehmon molekulalar kompleks hosil qilishi uchun aniq bir mezbон molekulalarni konstruksiyalashda imkoniyatlari chegaralangan bo'ladi. Umuman olganda, Van-der-Vaals ta'sirlashuvlari ko'pchilik "yumshoq" (qutblanadigan) zarrachalar tortilishida o'zining asosiy hissasini qo'shadi. Aynan shu kuchlar asl gazlar o'rtasidagi ta'sirlashuvlarni ham belgilaydi. Supramolekulyar kimyoda bunday ta'sir turlari muhimdir, chunki "mehmon-mezbон" birikmalarni hosil qilishda katta bo'lmagan tipik organik molekulalar kristall panjara yoki molekulyar bo'shliq ichiga erkin kirib oladi. n- tretbutil fenol, n-tretbutilikaliks[4]aren asosidagi makrotsiklning molekulyar bo'shlig'iga toluol molekulasining kiritilishini misol qilish mumkin (14-rasm).



14-rasm. Toluol n-tretbutilikaliks[4]aren bilan qamrab olgan kompleksining (kompleks vklyucheniya) kristallik tuzilishi.

Umuman aytganda, Van-der-Vaals ta'sirlashuvlarni dispersion (London kuchlari) va almashinish-itarilishlar kuchlariga bo'lish mumkin. Dispersion kuchlar tortilishning tarkibida bo'lib, qo'shni molekulalar fluktuirlangan multimaydonlar (kvadrupol, oktupol va boshq.) o'rtasidagi ta'sirlashuvlar sababli paydo bo'ladi. Masofa kattalashgan sari (r^{-6} bog'liqlik) tortilish keskin kamayadi

va har bir bog‘lanishga qo‘shimcha bo‘lib, o‘zaro ta’sirlashuvlar umumiy energiyasiga hissa qo‘shadi. Almashinish-itarilishlar kuchlari molekula shaklini aniqlaydi va kichik masofada dispersion kuchlarni muvozanatgaga keltirib r^{-12} qonuni bo‘yicha kamayadi.

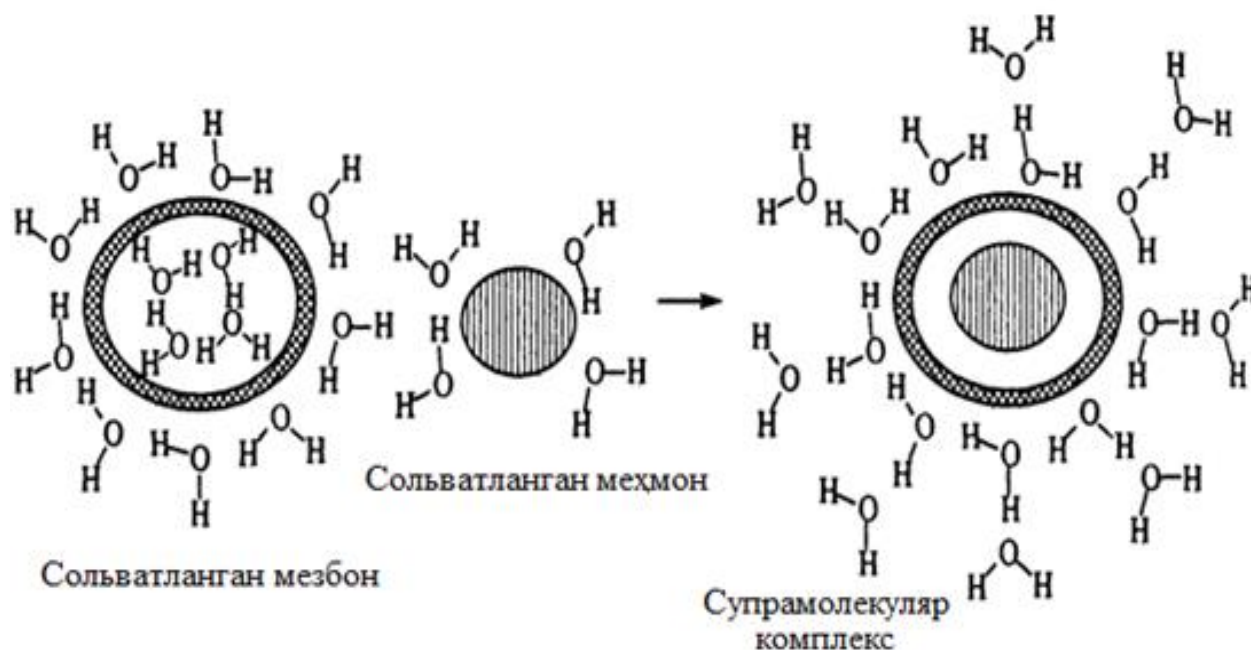
2.8. Qattiq holatda zich joylashish

Kristallning zich joylashishi uning tuzilishini aniqlash uchun muhimdir. Ushbu “tabiat bo‘shliqni ko‘tarmaydi” iborasida ifodalangan, biroq Kitaygorodskiyning zich joylashish nazariyasiga ko‘ra, bu Van-der-Vaals qulay izotrop maksimal ta’sirlashuvlarining oddiy namoyon bo‘lishidir. Kitaygorodskiy nazariyasiga ko‘ra, molekulalar dimer, trimer, yuqori oligomer va nihoyatda kristallga o‘tishda murakkablashgan sari ularning shakli soddalashadi. Demak, molekula qo‘shni molekulalar hosil qilgan chuqurchalarga “kuch bilan tiqilib”, xuddi “Tetris” kompyuter o‘yiniga o‘xshash, molekulalararo kontaktlar maksimal songa yetadi. Nisbatan ko‘p qismi bo‘shliq bo‘lgan qattiq jisimli strukturalar ko‘p emas. Bunday bo‘shliqlarga ega obyektlar (masalan seolitlar) juda qattiq karkasga ega bo‘lib, atmosfera va bo‘sh kovakchalar yoki kristall kanallari orasidagi bosimning katta farqi tufayli mumkin bo‘lgan “portlashga” bardoshli bo‘ladi. Ushbu material xossalari kataliz va ajratib olishda juda foydali va qiziqarli bo‘lishi mumkin.

2.9. Gidrofob effektlar

Gidrofob ta’sirlashuvlarni kuch emas, balki qutbli erituvchilar, asosan suvdan, katta yoki kuchsiz solvatlangan zarrachalarni (masalan, vodorod bog‘lar yoki dipol ta’sirlashuvlar orqali) itarilishi natijasi hosil bo‘ladi deb tasavvur qilish mumkin. Ushbu effekt mineral yog‘ bilan suvning aralashmasligida namoyon bo‘ladi. Suv molekulalari bir-biriga kuchli tortilib, eritma ichidagi kuchli ta’sirlashuvlar amalga oshgan sari sistemaning boshqa komponentlarini aglomeratsiyasiga olib keladi (masalan, qutbsiz molekulalar). Bu hodisa ikkita organik molekula o‘rtasidagi tortishuvni eslatsada, aslida organik molekulalar o‘rtasida Van-der-Vaals va π - π - steking tortishuv bo‘ladi. Organik mehmonlarni siklodekstrin va siklofan mezbon molekulalar suvli eritmada bog‘laganda, gidrofob

effektlar muhim rol o'ynaydi va bu holda ikki xil: entalpiyali va entropiyali energetik holat mavjud bo'lishi mumkin. Entalpiyali holatda gidrofob effekti orqali suv molekulari mehmonni bog'lab mezbонning bo'shlig'ini bo'shatadi va suv molekularini stabillashiga olib keladi. Mezbон bo'shlig'i odatda gidrofob bo'lgani uchun bo'shliq ichidagi suv mezbон devorlari bilan ta'sirlashmaydi va energiyasi yuqori bo'ladi. Erituvchiga chiqqan sari suv molekulari bilan xuddi shunday molekular ta'sirlashuvi natijasida uni stabillashtirishga olib keladi. Eritmada ikkita (odatda organik) molekular (mehmon va mezbон) borligi uchun suvli muhitda ikkita "bo'shliq" yaratiladi va shu tufayli entropiyali gidrofob effekti paydo bo'ladi. Kompleks hosil bo'lishida mehmon va mezbонning birlashishi erituvchi strukturasi kamroq buzilishiga olib keladi va demak, entropiya ortishiga ya'ni umumiy erkin energiyaning kamayishiga olib keladi (15-rasm).



15-rasm. Suvli eritmada organik mehmonlarni gidrofob bog'lash.

Bu holat yanada tushunarli bo'lishi uchun misol tariqasida mehmon p-ksilol molekulasi mezbон siklofan molekulari bilan bog'lanishni ko'rib chiqamiz. Erituvchi sifatida suv olinganda bog'lanish konstantasi $9,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ teng bo'ladi. Kompleksning hosil bo'lish energiyasi 293 K da -22 kDj/mol ga teng. Qulay entalpiyasi ΔN^0 q -31 kDj/mol ni tashkil etadi, noqulay entropiyasi esa $T\Delta S$ q-9

kDj/molga teng boʻlib, bu holatda entalpiyaning gidrofob bogʻlanishga qoʻshgan hissasi ustunlik qiladi. Mehmon va mezbbon oʻrtasidagi tortishish kuchlari sodir boʻlishida bu hissa juda katta ahamiyatga ega (mehmon va mezbbon oʻrtasida zaif Van-der-Vaals va π - π - steking taʼsirlashuvlar sodir boʻladi), u erituvchi-erituvchi oʻzaro taʼsirlashuv kuchlarini ham oʻz ichiga oladi. Agarda suv oʻrniga metanol erituvchi sifatida olinganda, erituvchi-erituvchi kuchsiz taʼsirlashuvlar hisobiga entalpiyasi kamayadi.

2.10. Mezbbonni supramolekulyar tuzish (konstruirovanie)

Mehmonni aniq tanlab bogʻlaydigan mezbbon komplementar kontsepsiyasida (mehmon va mezbbonning sterik va elektron holatlarining mosligida) xelat va makrosiklik effektlar ham mezbbonni oldindan tashkil qilishda hal qiluvchi ahamiyatga ega.

Supramolekula hosil boʻlishida mezbbonning tuzilishi yaʼni dizaynining aniq boʻlishi muhimdir, ushbu yondoshuv yangi mezbbonning xossalari haqida tezroq xulosa chiqarishga yordam beradi. Agar mehmon metall kationi boʻlsa, uning oʻlchami (ionning radiusi), zaryad zichligi va “qattiqligi” ahamiyatga ega. (Masalan, oltingugurtdek “yumshoq” donor atomlari Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} kabi ionlarga oʻxshash “yumshoq” mehmonlarni bogʻlash uchun qulay hisoblanadi). Anion kompleks hosil qilishda bu omillar (faktorlar) ham sferik anionlarga, maalan, xlorid, bromid va boshqalarga, taʼsir qiladi, nosferik mehmonlar uchun ularning shakli va zaryadi, shuningdek vodorod bogʻlanishning donor xarakteristikallari boʻlgan omillar muhim ahamiyatga ega. Organik kation va anionlarga gidrofil va gidrofob sohalariga ega boʻlgan mezbbon molekulalari zarur boʻladi, mehmon neytral molekulalariga esa mezbbon bilan kuchli taʼsirlashuvni amalga oshiradigan guruhlarining qutbliligi yetarli boʻlmasligi mumkin.

Mezbbonning oʻlchami, zaryadi, donor atomlarining xarakteri kabi parametrlar aniqlangandan keyin, ligandlarni bogʻlash (tikish) ijodiy jarayonni boshlash mumkin. Ushbu jarayonning asosiy kontsepsiyasi bu tashkil qilishdir.

Mezbon-mehmon ta'sirlashuvlari bog'lanish markazlari orqali o'tadi. Bunday markazlarning turi va soni mehmonning bog'lanish markazining xususiyatini (mehmon ta'rifga ko'ra, bog'lanish markazlariga ega bo'lgan sherik (partnyor) maksimal to'ldirishi lozim (komplementar bo'lishi), va bog'lanish markazlari mehmon o'lchamiga to'g'ri keladigan mezbonning organik karkasida mos ravishda joylasha olishi kerak. Bog'lanish markazlari bir – biridan o'zaro itarilishi minimal bo'lgan holdagi masofada bo'lib, bir vaqtning o'zida mehmon bilan ta'sirlashish imkoniyatga ega bo'lishi kerak. Ma'qul bo'lgan ta'sirlashuvlar soni qancha ko'p bo'lsa, shuncha yaxshi. Odatda stabil komplekslar mezbonni oldindan tashkil etilgani holda ya'ni bog'lanish vaqtida kompleks hosil bo'lish erkin energiyasini kamaytiradigan entropiya va entalpiya o'zgarishlar sodir bo'lmasligi kerak. Bog'lanish butunlay qaytmas bo'lganda, bunday mezbonlar o'z mehmonlari uchun ideal “tarnov” (stok) vazifasini bajaradilar. Masalan, bunday kompleks hosil bo'lish jarayoni oqava suvlardan begona ionlarni ajratib olish (suvni tozalash) maqsadida qo'llanilishi maqsadga muvofiq bo'ladi. O'z mehmonini kuchsizroq bog'laydigan (bog'langan va bog'lanmagan zarrachalar o'rtasida qandaydir muvozanat mavjud) mezbonlardan sensor va tashuvchilar sifatida foydalanish mumkin bo'ladi, bunda “bog'lanish-topilish-ajratib olish” yoki “bog'lanish-transport-ajratib olish” kabi jarayonlar ketma-ketligi amalga oshiriladi.

Mezbon (ligand) organik karkasning tabiati lipofil yoki gidrofilligiga qaramasdan mehmon molekulasining o'zini tutishida katta rol o'ynaydi. Bu mezbon va uning komplekslarining eruvchanligini belgilab beradi. Ligand hajmi va bog'lanish bo'shlig'iga yoki yorig'iga oson kirishi hosil bo'lgan kompleksning ham termodinamik stabilligiga, ham bog'lanish kinetikasiga ta'sir qiladi. Yonaki guruhlar (masalan, uzun alkil zanjirlar) kiritilishi mezbonning lipofilligini kuchaytirish yoki tashqi kompleks, masalan, polimer substrati yoki biomolekula bilan ta'sirlashuvini stimullashtirish mumkin. Bunday mezbonlar tibbiyotda radiatsion diagnostika maqsadida odam tanasining ma'lum joylariga radioizotoplarning yo'naltirilgan transporti uchun yoki sun'iy “ferment imitatorlarini” ishlab chiqishda qo'llaniladi.

Yuqorida ko‘rib chiqilgan prinsip va yondoshuvlarning umumlashtirilishi fanning yangi sohasini yaratilishiga olib keldi. *Umumlashgan koordinatsion kimyo* deb nomlangan bu soha ham supramolekulyar, ham klassik (Verner) noorganik koordinatsion kimyoni qamrab olgan.

Shuni tan olish kerakki, bugungi kunda supramolekulyar kimyo ulardan biri hisoblanadi tadqiqotning eng tez rivojlanayotgan sohalari. Uning fanlararo aloqasi tabiat fiziklar, mutaxassislar o‘rtasida keng qamrovli hamkorlikka olib keldi kompyuter modellashtirish, kristallograflar, noorganik kimyogarlar va qattiq holatdagi kimyogarlar, sintetik organiklar, biokimyogarlar va biologlar.

Nazorat savollari:

1. Ion-ion o‘zaro ta’sirlashuv turini izohlang.
2. Ion-dipol o‘zaro ta’sirlashuvning energiyasi qanchaga teng?
3. *NaCl* molekulasi ion kristall panjarasining hosil bo‘lishi qanday o‘zaro ta’sir natijasidir?
4. Dipol-dipol o‘zaro ta’sirlashuvlarga misollar keltiring.
5. Vodorod bog‘lanishning mexanizmini tushuntiring.
6. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlarning energiyasi qanchaga teng?
7. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlarga misollar keltiring.
8. Van-der-Vaals kuchlari qachon kim tomonidan kashf etilgan va bu qanday hisoblanadi?
9. Gidrofob effektlarning sababini asoslab bering.
10. Ishqoriy metall ionlari bilan oddiy kraun efirlar orasida qanday o‘zaro ta’sirlashuv mavjud?

III BOB. SUPRAMOLEKULAR BIRIKMALARNING HAYOTIY MANBALARI

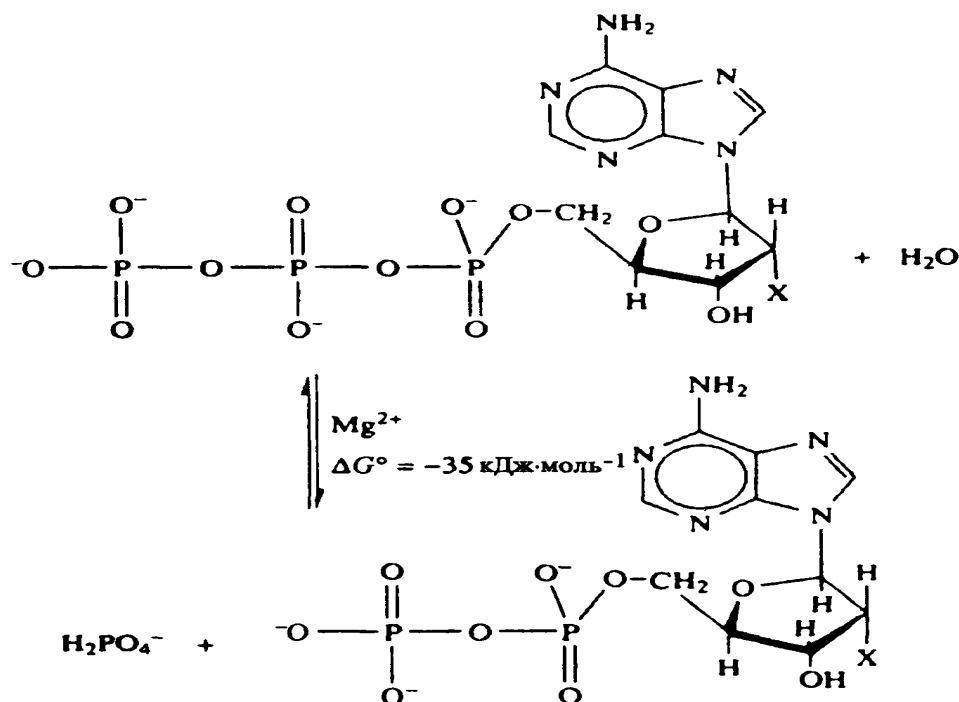
3.1. Tirik organizmlar supramolekulyar kimyosi

Supramolekulyar kimyoning hayotiy manbalari bu tirik organizmlar kimyosidir. Tabiat ba'zan nihoyatda murakkab, ba'zan juda oddiy bo'lib, bu esa tirik sistemalar atrof muhitda yuqori aniqlik va tanlovchanlik asosida o'zini saqlash, ovqatlanish, nafas olish, ko'payish va tashqi ta'sirlarga javob berish imkoniyatlarini beradi. Biologik kimyoda supramolekulyar mezonlar – bu fermentlar, ionlar, immun sistema antitanachalari va ionoforlarning retseptor qismi, mehmonlar esa substratlar, ingibitorlar, kofaktor asosidagi tibbiyot preparatlari yoki antigenlar. Bu komponentlarning barchasi ma'lum bir supramolekulyar xususiyatlar, jumladan, tanib olish qobiliyati, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkil qilish, shuningdek, kinetik va termodinamik komplementarlik kabi xossalarni namoyon qiladi. Ushbu xossalarning ko'pchiligini supramolekulyar ta'sirlashuvlar ta'minlaydi, ular koordinatsion (ion-dipol) bog'lar, vodorod bog'lari va π - π -steking ta'sirlashuvlar natijasidir. Shuning uchun ham biologik sistemalar - mukammal supramolekulyar sistemalar. Supramolekulyar kimyo sohasidagi asosiy kuch quyidagi biologik jarayonlarni modellash yoki o'xshatib yasash urinishlarga berildi: fermentlar orqali organik reaksiyalar katalizi, metall kationlari yoki molekulyar substratlarining tanlovchan transporti, masalan O₂ ushbu jarayonlarning bir qismi bo'lgan biologik sistemalar haqida tushunchamiz ancha oshganiga qaramasdan, hali odamlar urinishlari bilan yaratilgan molekulyar va supramolekulyar obyektlari o'zining biokimyoviy analoglaridan masshtab, hajmi va funktsionalligi bilan ancha orqada qolgan. Biroq, tabiatda shunday boy, samarali supramolekulyar kimyo mavjud bo'lib, undan ham murakkab abiotik (nobiologik) analoglar izlanishini davom ettirishga katta stimul beradi. O'zgarish qobiliyatiga yoki tabiatda hali topilmagan xossalarga ega sintetik sistemalar rivojlanishi uchun asos soladi.

3.2. Biokimyoda ishqoriy metallar kationlari.

Membrana potentsiallari

Energiyasiz hayot yo‘q, o‘simliklar Quyoshdan energiya oladi (fotosintez), odam organizmi esa energiyani oziq-ovqatdan oladi (odam organizmida oziq-ovqat SO_2 va suvgacha oksidlanadi). Nafas olishda energiyadan foydalaniladi –bu jarayonda ovqatdagi energiya adenozintrifosfat (ATF) kimyoviy bog‘lanishi energiya ko‘rinishida saqlanadi. Umuman olganda, ATF -4 zaryadiga ega bo‘lib, ishqoriy va ishqoriy-yer metallar kationining zaryadi bilan muvozanatda bo‘ladi. ATF uzoq vaqt davomida energiyani saqlab, uni energiya yutilish bilan boradigan reaksiyalar uchun yetkazadi, masalan mushaklarning qisqarishi. ATF-dan energiya ATFaza fermentlar yordamida ajralib chiqadi, bu fermentlar orasida eng muhimi Na^+/K^+ -ATFazalardir. 16-rasda ko‘rsatilgandek, reaksiya bo‘yicha 1 mol ATF-dan 35 kDj energiyasi ajrab chiqadi. Qarang, ATF molekulası murakkab bo‘lsada, reaksiya jarayonida faqat trifosfat “dumi” o‘zgarar ekan. P-O fosfat efirining oxirgi bog‘i uzilishi natijasida digidrofosfat anioni (H_2PO_4^- , odatda noorganik fosfat deyiladi P_i) va adenozindifosfat (ADF) hosil bo‘ladi.



16-rasm. ATF digidrofosfat va ADF-gacha defosforillashda energiyaning ajrab chiqishi. Mg^{2+} - katalizatori.

Biologik hujayraning fosfolipid membranasida (devorida) mavjud Na^+/K^+ -ATFaza fermenti transmembrana fermentiga misol bo'la oladi. Ular Na^+ va K^+ ishqoriy metallar kationlarini hujayra membranasida bir tomonidan ikkinchi tomoniga olib o'tadilar, bu jarayonda ham ATF yutiladi. Kontsentratsiya gradientiga qaramasdan ferment bir vaqtning o'zida hujayra ichidagi Na^+ -kationini tashqariga olib, K^+ -kationini hujayraga kiritadi. Shunday qilib, hujayra ichidagi suyuqlikda K^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, Na^+ -ning konsentratsiya tashqarida yuqori bo'ladi (3-jadval):

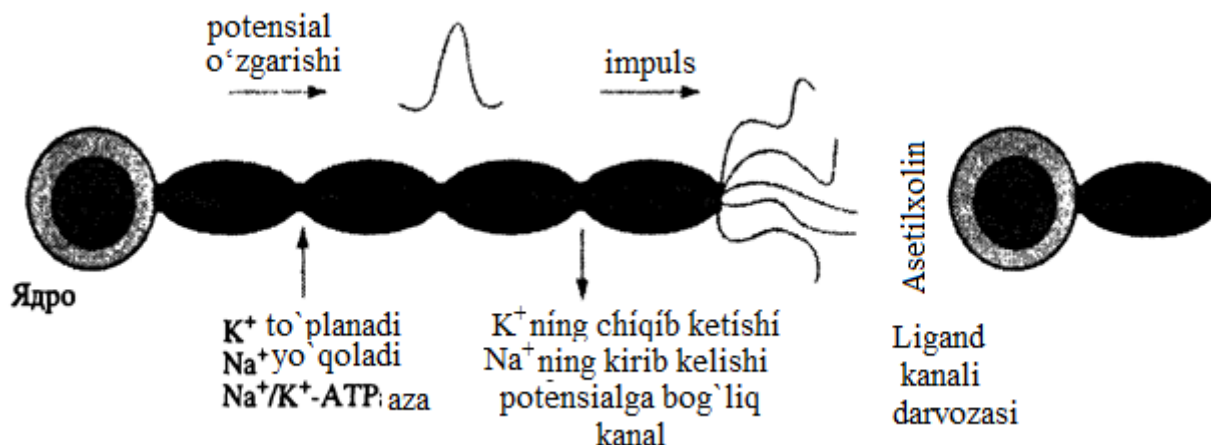
Hujayra membranasida orasidan zaryad taqsimlash haqiqiy darajasi juda kichik (membrana har ikki tarafidan M^+ -ionlarning soni bir xil). Bunday potentsiallar farqi membrana orasidan Na^+ va Cl^- -ionlarini taqsimlanishida bo'lishi mumkin edi. Biroq, qarama-qarshi ionlarni bunday taqsimlanishi ularning orasidagi kuchli elektrostatik ta'sirlashuvlar tufayli ko'p energiya sarflanishi kerak.

3-jadval.

Ayrim biologik sistemalarda Na^+ va K^+ ionlarilarning tarkibi

Biologik sistemadagi o'rni	Konsentratsiya, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	K^+	Na^+
Odamning hujayra ichidagi suyuqlik (masalan, eritrotsitlar)	92	11
Odamning hujayra orasidagi suyuqlik (masalan, qon zardobi)	5	152
Nerv (ichida)	300	10
Nerv (tashqarida)	22	440

Aslida ishqoriy metallar ionlarining (Na^+ va K^+) xossalari farqlanishi tufayli, hosil bo'ladigan kimyoviy potentsial kerakli signalni generatsiya qilishi uchun etarli.



17-rasm. Asab impulsini o'tkazish usuli

Na^+/K^+ -ATFaza hosil qilgan konsentratsion gradientlarida ion kanalining ochilishi K^+ -ning passiv chiqib ketishiga va Na^+ -ning kirib kelishiga sabab bo'lib, elektr tokining (asab impulsi) ozroq paydo bo'lishiga va membrana potentsiali o'zgarishiga olib keladi (17-rasm). Asab hujayrasining oxirida (akson) elektr signali gormonning triger tushirishi hisobiga kimyoviy jarayonga aylanadi (masalan, atsetilxolinning hosil bo'lishi). O'z navbatida, triger mexanizmi bo'yicha gormon keyingi asabning aksonida liand zatvorli (qulfli) ion kanalini ochadi va asab impulsini elektr toki ko'rinishida qayta ishga tushiradi va keyingi membrana orqali Na^+ va K^+ - passiv oqimi ketishiga ruxsat beradi.

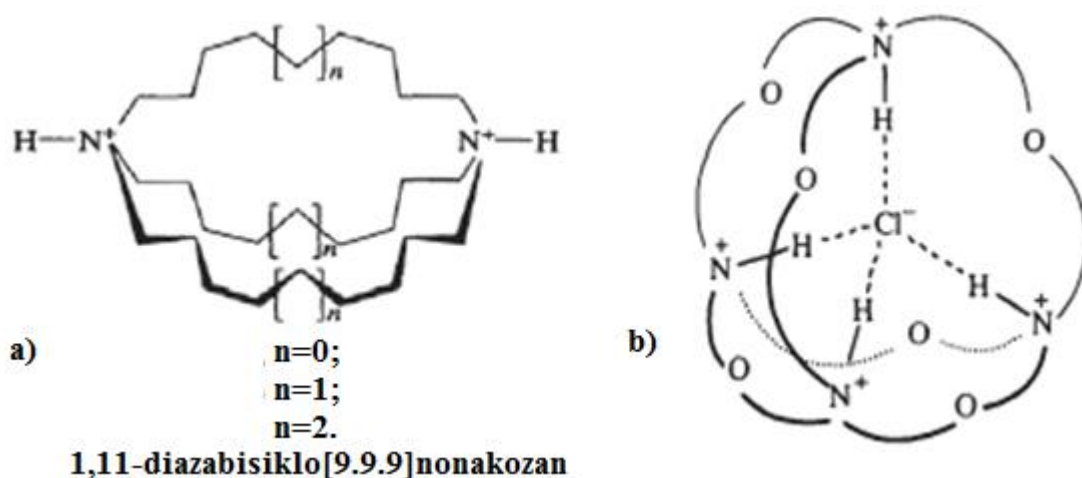
Ion konsentratsiyaning muvozanatda bo'lmagan gradientini ushlab turish – axborot tashish vosita sifatida ion diffuziyaning bu turidan foydalanishning eng muhim shartidir. Ushbu holat nisbatan beqaror bo'lgani sababli, muvozanat qaror topishiga qaytar oqimni ko'paytiradigan tabiiy entropiyaga qarshi chiqadigan energiya kerak bo'ladi. Bu *ion nasos* modelini yaxshi tasvirlaydi. Muvozanatda bo'lmagan statsionar holat kelmaguncha ionlar konsentratsion gradientiga qarab biologik membrana orqali faol “yurgiziladi”. Keyin mustahkamlagich (vorota) bilan boshqariladigan konsentratsion gradientiga mos keladigan ionlarning passiv chiqib ketishi kuzatiladi.

Ishqoriy metall kationlari transporti buzilishi bilan bog'liq metabolik kasallanish og'ir oqibatga olib kelganda, aniq konsentratsion gradientlarini ushlab turish talab qilinadi. Masalan, osh tuzini bir tomondan me'yoridan ortiq iste'mol

qilish qon bosimini oshiradi. Ikkinchi tomonidan, keksa odam organizmida membrananing o'tkazuvchanligi buzilishi natijasida beqaror K^+ -ni chiqib ketish oldini olish qiyin bo'ladi.

3.2. Anionlarning bog'lanishi

Tirik organizmlarning hayotiy jarayonlarida anionlarning ham muxim o'rni bor. Masalan, katapinandlar deb ataladigan mezbon makrobisiklidagi bo'shliq yordamida galogenidli anionlar bilan nokovalentli koordinatsion birikmallarni hosil qiladi (18-rasm).



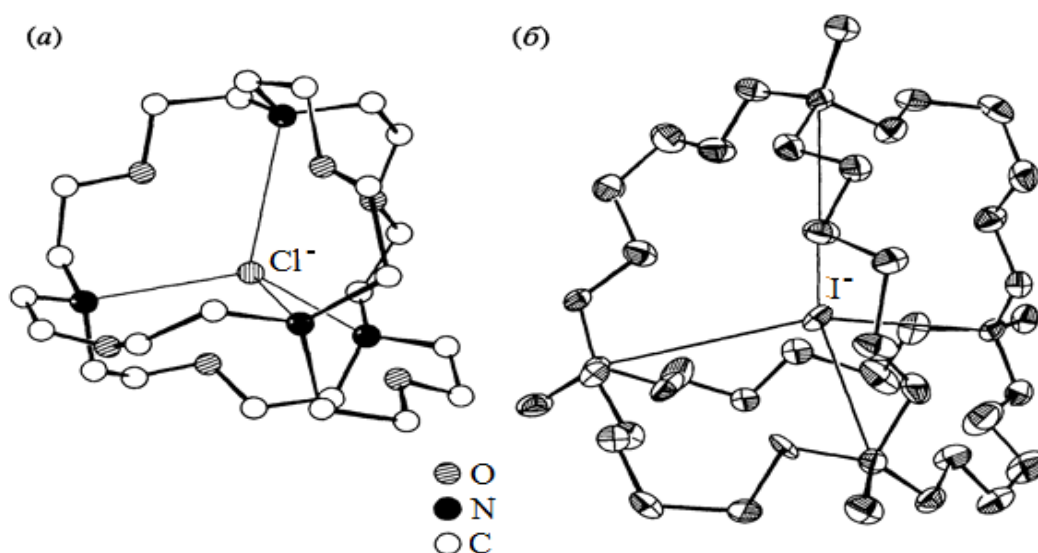
18-rasm. a) 1,11-diazabitsiklo[9.9.9]nanokozan; b) triaza-18-kraun-6 efiri tetraprotonlangan shaklining xlor anioni bilan to'rtta vodorod bog'lanish va efirdagi kislorod atomi bilan kuchli elektrostatik ta'siri natijasida "futbol to'pi" shaklidagi birikmasi.

Anion koordinatsion birikmalarni (anionlarning retseptorlari) olishga doir tadqiqotlarni 1970-1980-yillarda bir guruh olimlar Shmidt Xen (Germaniya) va J.M.Len(Fransiya) olib borganlar. Anion reseptorlar uchun anionlarning radiuslari o'lchamlari juda muhimdir. Anionlar kationlarga qaraganda katta o'lchamga ega, shuning uchun ham anionlarga nisbatan katta o'lchamli retseptorlar kerak bo'ladi. Masalan anionlar orasida eng kichik o'lchamga (radiusga) ega bo'lgan fluorid anionining (F^-) o'lchamini, kaliy kationi (K^+) o'lchamlari bilan taqqoslansa:

$F^- = 1.33 \text{ \AA}$; $K^+ = 1.38 \text{ \AA}$ albatta kaliy kationining radiusi fluor anioninikiga

qaraganda katta. Hatto oddiy noorganik anionlarning shakli va geometriyasi katta xilma-xillikka ega. Masalan, sferik (galogenidlar), chiziqsimon (SCN^- , N_3^-), tekis (NO_3^- , PtCl_4^{2-}), tetraedrik (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), oktaedrik (PF_6^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega bo'lgan oligofosfat anionlarning shakli yanada murakkabroqdir. Anionlardagi solvatlanish energiyasi xuddi shu o'lchamdagi kationlarnikidan katta bo'ladi.

Anionlar kriptand kabi molekullarning tanlab anion qabul qilishi xususiyati ionlarning o'lchamlari bilan tushuntiriladi. Ko'pgina hollarda anionlarning retseptorlari musbat zaryadlangan ionlardir. Ammo ular neytral molekullar ham bo'lishi mumkin, ular ionlarni vodorod bilan bog'lash, ion-dipolning o'zaro ta'siri yoki organometallik ligandning Lyuis kislotasi markazlari sifatida birlashtiruvchi anionlardir.



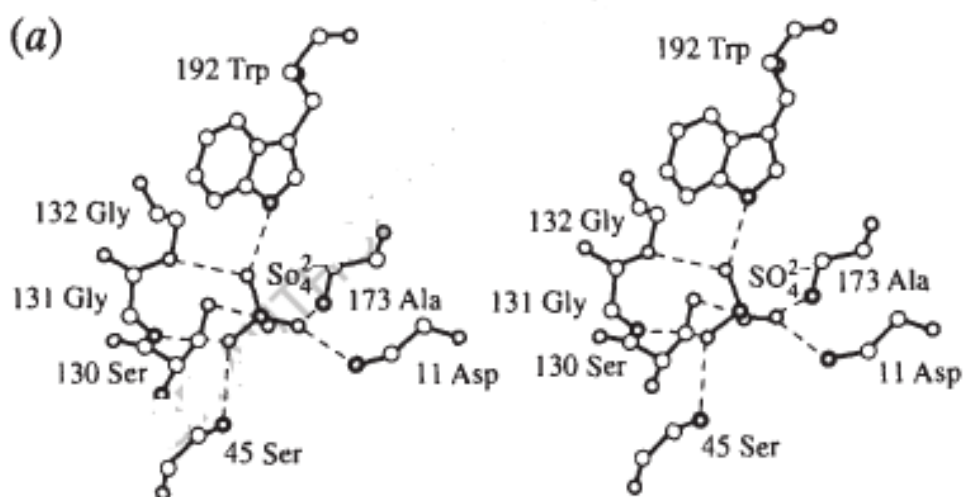
19-rasm. Rentgen struktur analizida olingan: a) kriptatning to'rtta protoni bilan xlorid (Cl^-) ionni "futbol to'pi" shaklidagi kristall tuzilishi; b) katapinatning protonlari bilan iodid (I^-) anionlarining kristall strukturalari.

Organizmlarda anionlarning 70-75% foyizi fermentativ jarayonlarida substrat va kofaktorlari qismida ishtirok etadi. Eng muhim anionlar fosfatlar va fosfat kislotasi qoldiqlari (PO_4^{3-}) hisoblanadi. Biokimyoviy sistemalar uchun SO_4^{2-} va karboksilat anionlari ham xarakterli hisoblanadi. Cl^- -anioni bosh hujayraviy ion

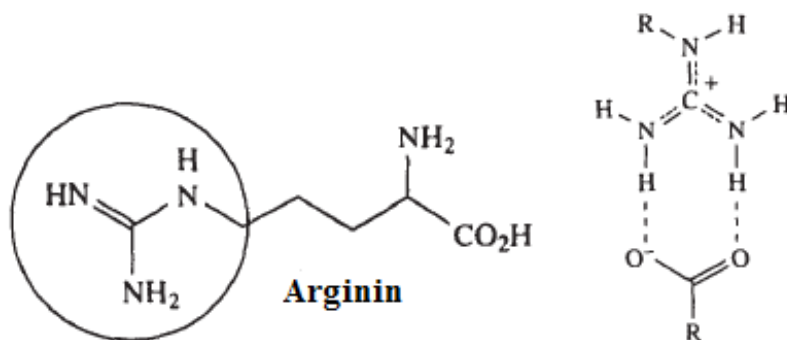
hisoblanib, fibroz kanallarida mavjud bo‘ladi. Anionlar organizmda oqsillar va fermentlar mehmon-mezbon shaklidagi biokimyoviy bog‘lanishda ishtirok etadi. Anion supromolekulyar birikmalar hujayra va hujayralararo muhitida termodinamik selektiv vaziyatda bo‘ladi.

Rays Universitetining (Texas, AQSH) olimi F.Kuioko o‘z izlanishlari davomida bakteriyalarni plazma muhitini tekshirganida anion tashuvchi oqsillarni aniqlaydi. Ularni fosfat bilan bog‘lanuvchi va sulfat bilan bog‘lanuvchi oqsillarga ajratadi. Fosfat tutuvchi oqsillar HPO_4^{2-} va H_2PO_4^- anionlari bilan koordinatsion va vodorod bog‘lanishlar orqali bog‘langan bo‘ladi. HPO_4^{2-} oqsillar bilan 12ta vodorod bog‘lanish orqali bog‘langan bo‘lib, bog‘lar oralig‘i 2,62—2,92 Å ga teng bo‘ladi. Quyida sulfat anionini bog‘lagan oqsil molekulasini ifodalangan.

Oqsillardagi fosfat va sulfat anionlari donor-akseptor bog‘lanishda bo‘ladi.



20-rasm. Anion tashuvchi oqsillarning stereotasvirlari: Sulfat anioni bilan bog‘langan oqsilning kristallik tuzilishi.



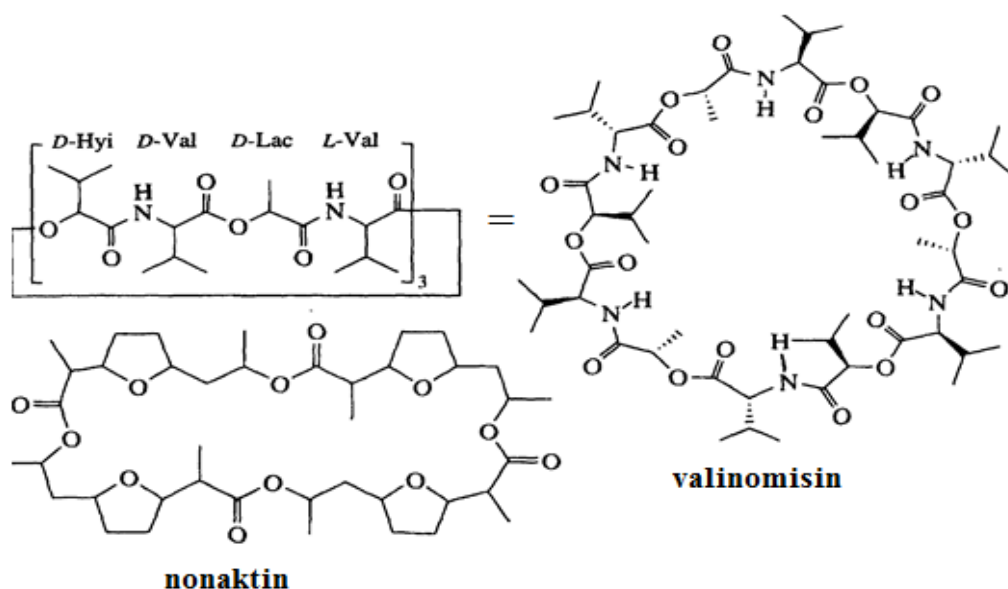
Olimlar tomonidan “Yersinia”-bakteriyasi ta’rkibidagi arginin qoldig‘iga ega

oqsil WO_4^{2-} anioni saqlashi ham aniqlangan.

3.3. Membrana transporti

Ishqoriy metall ionlari qanday qilib hujayradan tashqariga chiqadi? Hujayra membranasi uzun lipid (yog‘) “dum”ga birikkan gidrofil (suvda eriydigan) fosfat “boshcha” lardan iborat va shuning uchun difilligini namoyon qiladi. Tirik organizmning suv muhitida gidrofil “boshcha”lar atrofidagi molekulalarga tortilganda (vodorod bog‘lanish, dipol ta’sirlashuvlar), organik “dum” undan itarilib chiqadi. Bu biqatlam tashkillanishga olib keladi, bunda organik tuzilmalar erituvchidan yashirinsa, gidrofil qismi unga buriladi. Shuning uchun hujayra devoridan o‘tmoqchi bo‘lgan barchasi, shu lipofil (yog‘ eriydigan) qismini yengib o‘tish kerak. Natriy va kaliy kationlari lipofil xossaga ega emas. Agar ular biror ta’sir natijasida lipofil xossaga ega bo‘lib qolsa yoki ular uchun lipofil bo‘lmagan yo‘lak (koridor) yaratmasa, ular hujayra devoridan samarali diffuziya orqali o‘tolmaydilar. Konsentratsion gradient bo‘ylab bunday passiv kation tashishning ikkita mumkin bo‘lgan asosiy mexanizmi bor: qandaydir lipofil tashuvchi orqali transport yoki membranada gidrofil kanal orqali nazorat qilinadigan o‘tish joyi.

Metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo‘yicha metall kationini tanlab bog‘laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qiladigan qobiliyatga ega bo‘lgan ligand-tashuvchini talab qiladi. Ionlarning bunday tashuvchilarini ionoforlar deb ataladi. Ulardan ma’lum bo‘lgan tabiiy mahsulotlar valinomitsin va nonaktinlardir.

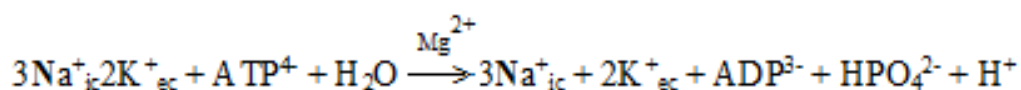


Birinchi marta valinomitsin *Streptomyces fulvissimus* zamburug‘idan 1955-yilda ajratib olingan, 1967-yilda esa Na^+ ning konsentratsiyasini o‘zgartirmasdan, mitoxondriya membranasi hujayra ichida tashuvchi qatnashadigan mexanizmi bo‘yicha K^+ va Na^+ larning almashinishini kataliz qilishi aniqlangan. Kimyoviy jihatdan valinomitsin siklik depsipeptid bo‘lib, uch marta qaytaraladigan to‘rtta aminokislota qoldiqlaridan tarkib topgan: L-valin (Val), D-gidroksiizovalerian kislotasi (Hyi), D-valin va L-sut kislotasi (Lac). $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ turdagi vodorod bog‘lanish ham efir, ham amid karbonil guruhlari bilan valinomitsin konformatsiyasida (ya’ni uning tashkil bo‘lishdan avval) muhim rol o‘ynaydi va peptid zanjiriga metall kationini “o‘rab olishga” yordam beradi. Ham valinomitsin, ham nonaktin K^+ -ni tanlashga qobil, chunki ular shunday o‘ralish qobiliyatiga egaki, kuchli (qattiq va yumshoq kislota va asoslar nazariyasiga mos qutblanmaydigan; HSAB nazariyasi) donorlar - K^+ -kationi o‘lchamiga mos kislorod karbonil atomlari bilan deyarli oktaedrik strukturani hosil qiladi.

Rb^+ va Cs^+ -kationlarining radiusi katta bo‘lib, Na^+ -kationini bog‘lash uchun ionofor yetarli darajada qattiq siqilolmaydi. Valinomitsin K^+ kationlari bilan kristallik tuzilishga ega bo‘lgan kompleksni hosil qiladi. Markaziy K^+ -kationi karbonilning gidrofil kislorod atomlari bilan ta’sirlashuvi lipofil izopropilen guruhlarni tashqari yo‘nalishiga majbur qiladi va shu bilan tashqi uglevodorod qobiqchani yaratilishi kuzatish mumkin. Amid guruhlari ichki molekulayr vodorod

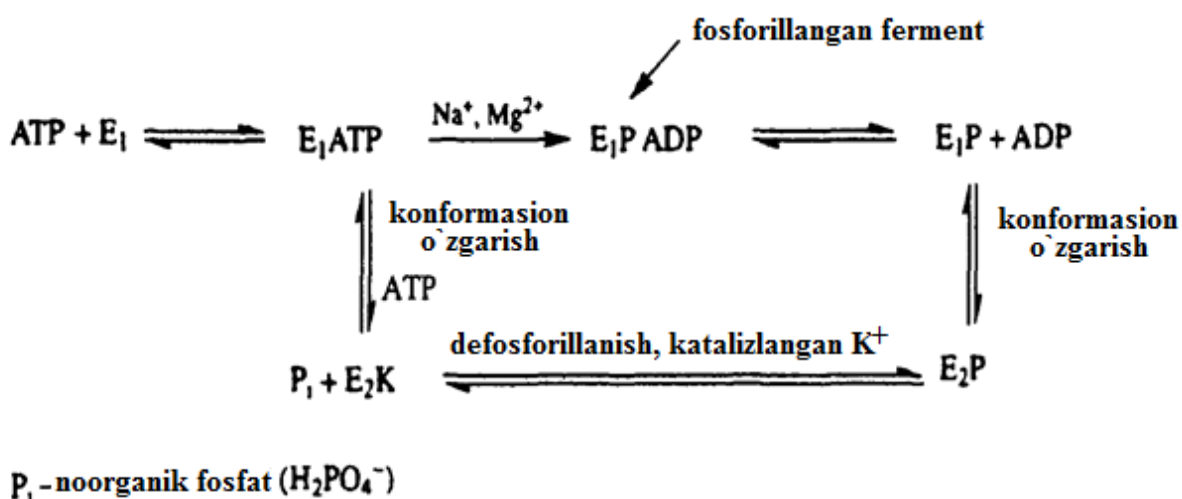
bog‘lanishlar hisobiga “molekulani molniyaga yopmoqchi” bo‘ladi va membranadan o‘tish vaqtida lipofil kapsulada K^+ -kationlarini butun yopadi. Bakteriyalar transmembrana ion balansini buzish qobiliyatiga ega bo‘lganligi sababli, ham valinomitsin, ham nonaktin kuchli antibiotik hisoblanadi.

Ko‘pchilik eukariotik organizmlarining Na^+/K^+ muvozanatda bo‘lmaganligini ushlab turuvchi ferment, Na^+/K^+ -ATFaza, strukturasi noma’lum. Haqiqatan ham fermentni sof holad olish qiyin, chunki u membranada bog‘langan bo‘lib, katta molekulyar massaga ega (294 kDa). U ikkita juft katta (α) va kichik (β) peptidlardan, ya’ni $(\alpha\beta)_2$ -dan iborat ekanligi ma’lum. Har bitta $\alpha\beta$ -juftlik faol. B-Peptid – bu glikopeptid, molekulyar massasi 50000 Da bo‘lib, uning roli aniqlanmagan; α - peptid – bu membrananing ichidan o‘tgan oqsil bo‘lib, turli konformatsiyalarda mavjud Na^+ ishtirokida (E_1 konformatsiyasi), K^+ ishtirokida (E_2 konformatsiyasi), uning molekulyar massasi 100000 Da. U asparagin kislotaning β -karboksil guruhining qoldig‘ini Na^+ -bog‘liq fosforlashda qatnashadi, va bu jarayonda Mg^{2+} ishtiroki talab qilinadi. Fosfat yo‘qotish uchun esa K^+ kerak. Natijada jarayon quyidagicha ko‘rinadi:



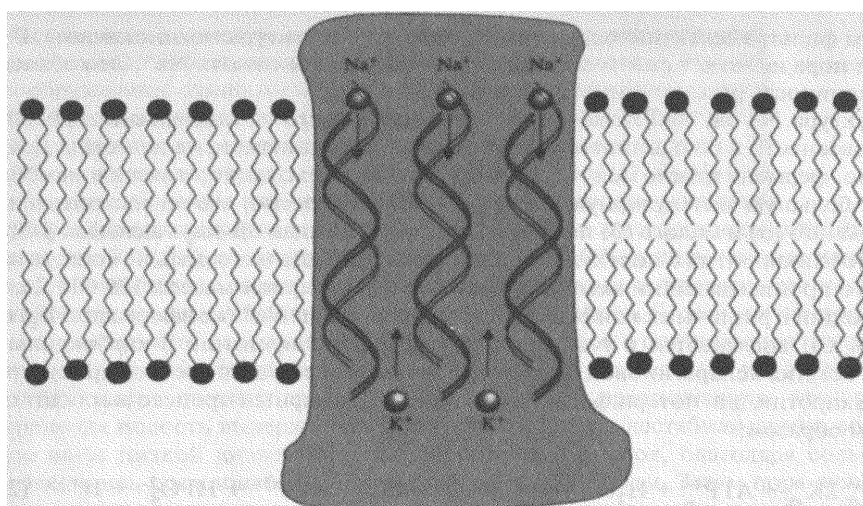
(ic- hujayra ichida, ec- hujayra tashqarisida)

ATFazaning enzym ta’sir mexanizmi, uning transport funksiyasini inobatga olmagan holda quyidagi sxemadagidek tasvirlash mumkin:



21-rasm. ATFazaning fermentativ ta'sir mexanizmi

Demak, sistemaning ishi $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ sokatalizlaydigan fosforlash va K^+ katalizlaydigan defosforlash bosqichlaridan iborat. Har bir bosqich fosforlash /defosforlash/ Mg^{2+} -stabillagan intermediat “psevdorotatsiyasini” o‘z ichiga oladi, bu esa ishqoriy metall kationlarining transportiga olib keladi. Fermentlarning metall kationlarini o‘tkazish qobiliyati oqsillarning fermentativ reaksiya qobiliyatining to‘g‘ri natijasidir. Na^+ -ga katta yaqinligi (srodstvo) bor va K^+ -ga ikkita yaqinligi, hammasi bo‘lib uchta bog‘lovchi markaz bor deb taxmin qilinadi. Membrana bog‘langan α -peptid tripsin (membranadan tashqaridagi oqsilni katalizlaydi) bilan ishlanganda va membrananing ichidan o‘tgan segmentlar ajralib chiqqanda 30-40 qoldiqli aminokislotaning to‘rtta segmenti va 70 qoldiqli bitta segmentlarni ko‘rish mumkin. Membrana ichidan o‘tish uchun kamida 26 qoldiq kerak, shunda yig‘indisida atigi uchta qo‘sh spiral borligi tahmin qilinadi. Bu qo‘sh spiraldan tashkil topgan uchta silindr hosil bo‘lishiga olib keladi, ular ion kanali rolini o‘ynab, Na^+ -ni tashiydi. Shunda K^+ - bu kanallar orasida transport qilinadi (22-rasm). Ushbu model kuzatiladigan stexiometriya bilan mos keladi 3:2 ($\text{Na}^+:\text{K}^+$), tuzilishi esa elektron mikroskop ma’lumotlari bilan tasdiqlanadi.

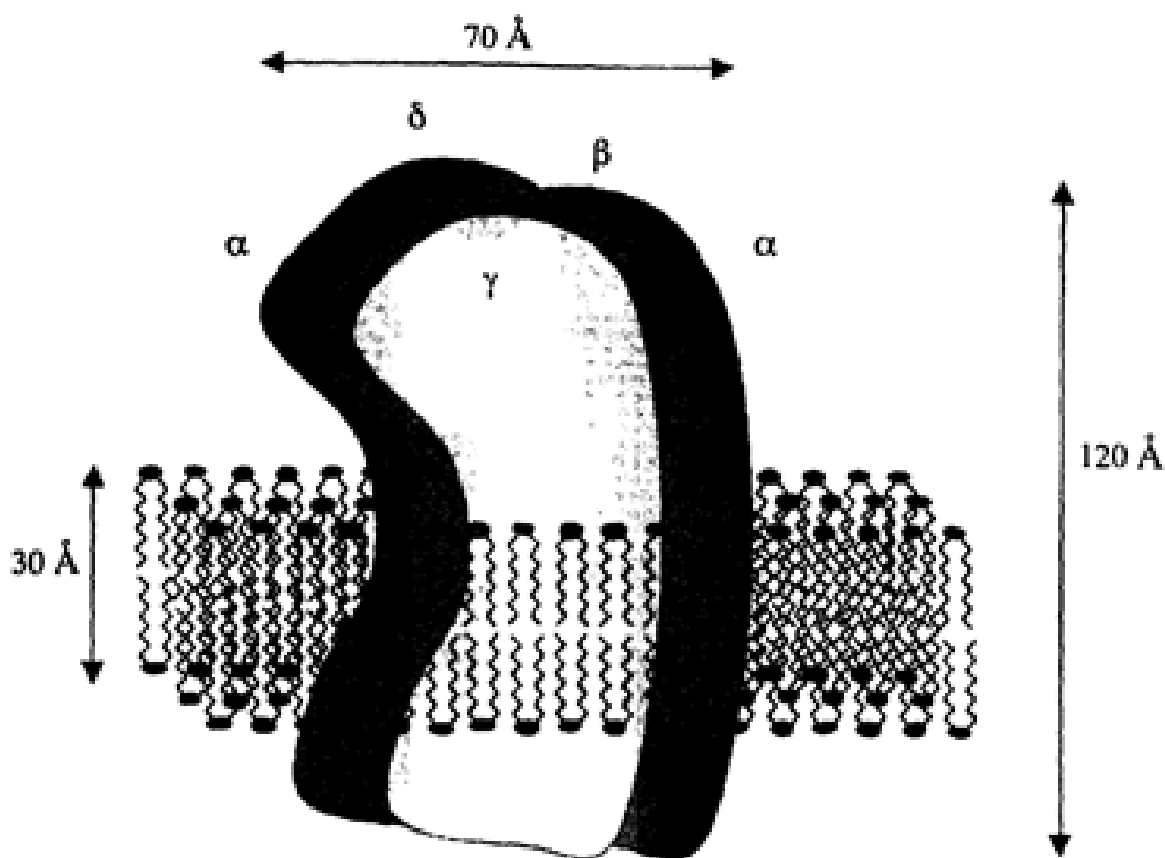


22-rasm. Na^+/K^+ -ATFazadagi membrana ichidan o‘tadigan uchta spiral Na^+ -ni tashiganda, K^+ - ular orasida tashiladi, bu bilan 3:2 kuzatilgan stexiometriya tushuntiriladi.

3.4. Neyrotransmitterlar va gormonlar

Organizmida neyrotransmitterlar konsentratsiyasining o'zgarishi, masalan, dopamin yoki atsetilxolin, odam aqliy qobiliyatiga kuchli ta'sir ko'rsatishi mumkin. Ularning disbalansi qator aqliy kasalliklarini chaqirish mumkin, masalan, shizofreniya yoki Parkinson kasalligi. Bu fikrlash jarayonlari kimyoviy tabiatga ega ekanligini ko'rsatadi.

Atsetilxolin –neyrotransmitterning asosiy molekulasidir. Asab impulslari asab tolalarning bir-biriga atsetilxolinni bir hujayradan ikkinchisiga o'tishi sinaps orqali uzatiladi (asab hujayralar orasidagi qalinlik 30-40 nm). Atsetilxolinni roli natriy kanalini nikotin- atsetilxolin retseptor oqsili bilan bog'lanish natijasida ochishdan va kanal hosil bo'lishidan iborat (nicotinic acetylcholine receptor protein, nAChR). Bu katta transmembrana oqsili markaziy kanalni qamrab olgan aminokislota ketma-ketligi yaqin bo'lgan beshta subbirliklardan iborat. Ularning ikkitasi α , qolganlari esa β , δ , γ dan iborat (23-rasm). Atsetilxolin ikkita α -subbirliklar bilan bog'lanib, kanalning tashqi qismida sinapsda joylashgan Na^+ -ionlariga yo'l ochadigan konformatsion o'zgarishlariga olib keladi. Keyin, ustun bo'lgan konsentratsion gradientiga mos kelib, bu ionlar hujayraga tezda diffuziyalanadi va tok paydo bo'ladi. Atsetilxolin agonisti uning retseptori bilan bog'lanishi yuqori tanlovchanlikka ega va to'rtlamchi ammoniy guruhlari va triptofan qoldiqlari orasi kation- π -ta'sirlashuvlarini o'z ichiga oladi. Qizig'i shundaki, atsetilxolin faolligiga to'rtlamchi ammoniy guruhlari ega nikotin kuchli ta'sir qiladi, va chekadigan odamlarda nikotin odat tusiga kirganining asosiy sababi shundan bo'lsa kerak.



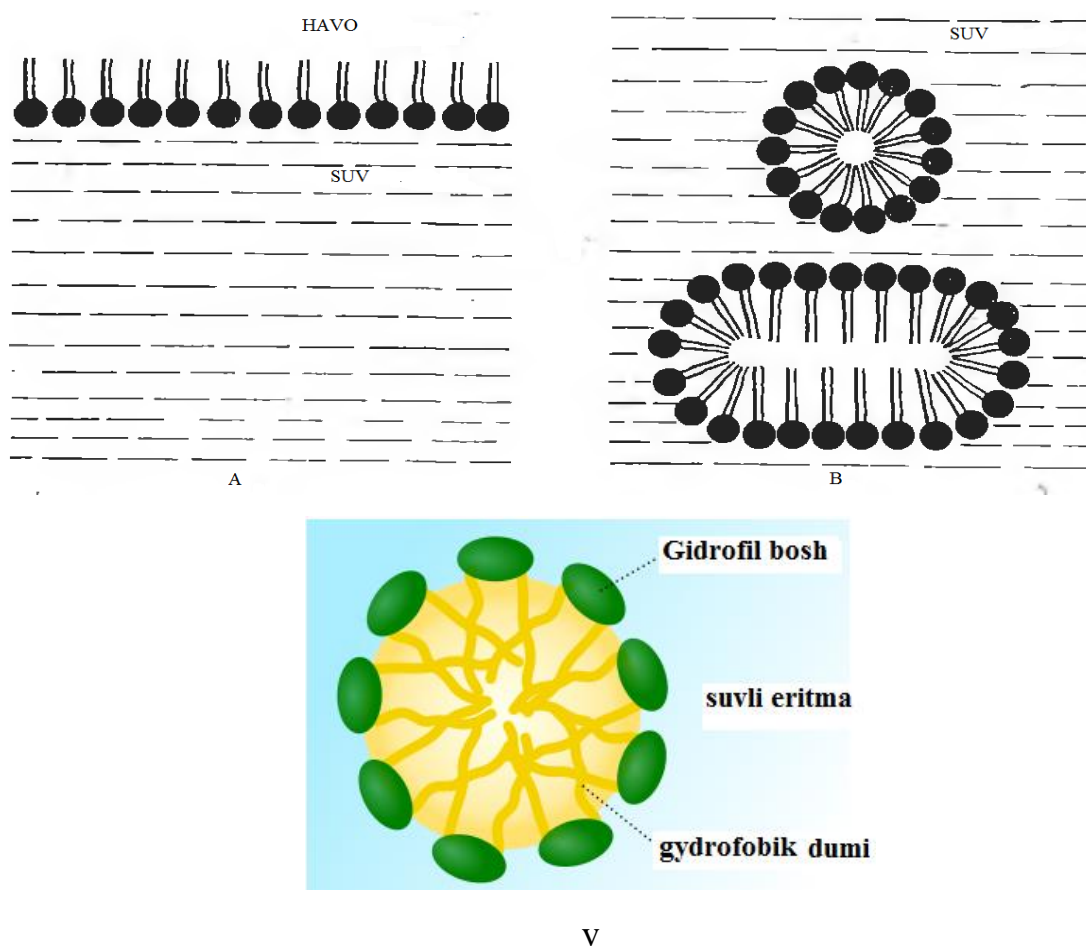
23-rasm. Nikotin-atsetilxolinli retseptor (nAChR).

3.5. Fosfolipidlarning xossalari

Fosfolipidlarning fizik xossalari. Fosfolipid molekulari qator qiziqarli fizik xossalarga ega. Neytral lipidlardek fosfolipid kristallari bir necha polimorf shakldagi ko‘rinishlarda bo‘ladi. Polimorf shakllar qizdirish, sovutish, turli erituvchilardan kristallanish natijasida bir-biriga o‘tishi mumkin.

Fosfolipidlar qizdirilganda ikki bosqichda suyuqlanadi: qattiq holatdan suyuq holatga o‘tishda suyuq kristal holat deb ataluvchi yangi fazani hosil qiladi, ular ma’lum harorat oralig‘ida dastlab xira suyuqlanma holatiga o‘tib, undan so‘ng haroratning ma’lum qiymatida tiniq suyuqlanmaga aylanadi. Bunday oraliq mahsulotga *suyuq kristall* deyiladi. Bu hodisa molekulaning uglevodorod qismi butun molekulaga nisbatan past haroratda suyuqlanishi bilan izohlanadi. “Kristall - suyuq kristall” o‘tishiga xos harorat o‘zgarishi fosfolipid molekulasidagi yog‘ kislota qoldiqlari tabiatiga bog‘liq, sis-to‘yinmagan yog‘ kislota qoldiqlarini

molekulaga kiritish, shuningdek, kristallizatsiya suvi borligi ham o'tish haroratining pasayishiga olib keladi. Fosfolipid molekulasidagi qutbsiz (gidrofob) hamda qutbli (gidrofil) tarkibiy qismlar ularning suvli eritmalarida qanday bo'lishini aniqlab beradi. Havo-suv sirtida fosfolipidlar monomolekulyar qatlam hosil qilib, qutbli qismlari suvga, gidrofob uglevodorod zanjirlari esa – havoga yo'nalgan bo'ladi (24-rasm).



24-rasm. Fosfolipid-suv barqaror tizimi: a) suv-havo chegarasida; b) suvda; v) fosfolipid mitsellasining suvli eritmadagi sxematik tasviri.

Suvli eritmalarda hosil bo'ladigan har xil tartibli tuzilishli elementlar fosfolipidlar konsentratsiyasiga bog'liq. Kichik konsentratsiya -misellyar konsentratsiya ham deyiladi. Hosil bo'lgan mitsellalarning qutbli qismi tashqi, gidrofob qismi esa ichki qatlamlarni hosil qiladi.

Shu o'rinda mitsellalarning xossalari haqida ma'lumot beramiz:

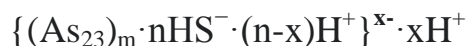
Mitsellalar- kolloid eritmadagi (zol) ko'p miqdordagi amfifil molekularlar bo'lib, sirt faol moddalar yig'indisidan tarkib topgan. Masalan, suvdagi dodetsilsulfat mitsellalarini ham misol qilish mumkin. Mitsellalar yagona bog'lanmagan molekularlar - monomerlar bilan muvozanatda bo'lgan sirt faol moddalar eritmasi mitselyar eritma deyiladi.

Mitselizatsiyaga o'tish tor konsentratsiyalar oralig'ida sodir bo'ladi va uni ikkinchi darajali fazaga o'tish deb izohlash mumkin. Suvli eritmalarda mitsellanishning sababi gidrofobik ta'sir, qutbsiz molekularlar muhitida esa sirt faol moddalar molekularining qutbli guruhlarini o'zaro tortishishi natijasidir. Muayyan bir haroratdan (Kraft nuqtasi) pastda mitsellalar hosil bo'lmaydi, sirt faol moddalar konsentratsiyasining oshishi bilan kristallanish kuzatiladi. Sirt faol moddaning konsentratsiyasi kritik mitsel konsentratsiyasiga yaqinlashganda, eritmaning xususiyatlarida keskin o'zgarishlar yuz beradi: elektr o'tkazuvchanligi, sirt tarangligi, yorug'lik tarqalish koeffitsienti va boshqalar.

Mitselyar tizimlar turli fizik-kimyoviy texnologik dasturlar (masalan, mitselyar kataliz) nuqtayi nazaridan ham, mitsellalar hosil bo'lish mexanizmining o'ziga xosligi nuqtayi nazaridan ham katta qiziqish uyg'otadi. Xususan, bu qiziqish mitsel polimorfizmi, ya'ni sirt faol moddalar molekularining turli shakldagi agregatlarni hosil qilish qobiliyati bilan bog'liq: sferik, silindrsimon va ipsimon. Sirt faol moddalar molekularining tuzilishidan bevosita kelib chiqadigan muhim xususiyatlardan biri bu eritishdir.

Har bir molekulada uzun gidrofob radikal qutbli, ya'ni gidrofil guruh bilan bog'langan. Mitsella hosil bo'lganda, molekularlar shunday birlashadiki, gidrofobik radikallar yadro (ichki hudud), gidrofil guruhlar esa mitselning sirt qatlamini hosil qiladi. Eritmadagi sirt faol moddalarning minimal konsentratsiyasi, bunda tizimda barqaror mitsellalar hosil bo'ladi, ular bog'lanmagan sirt faol moddalar molekulari bilan muvozanatda bo'ladi, bu kritik mitsel konsentratsiyasi deb ataladi. Agar dispersiya muhiti organik suyuqlik bo'lsa, mitselladagi molekularlarning yo'nalishi teskari bo'lishi mumkin: yadro qutbli guruhlarini o'z ichiga oladi va gidrofob radikallar tashqi fazaga (teskari mitsel) aylanadi.

Mitsellalar kolloid sistemadagi zarrachalar bo‘lib, ma’lum muhitda erimaydigan, adsorbsiyalangan ionlar va erituvchi molekulalarning barqarorlashtiruvchi qobig‘i bilan o‘ralgan juda kichik yadrodan iborat. Masalan, noorganik mitselyar tarkibga ega mishyak sulfid mitsellasi quyidagi tuzilishga ega:



Misellalarning o‘rtacha kattaligi 10^{-7} dan 10^{-5} sm oralig‘ini tashkil etadi.

Fosfolipidlarda esa konsentratsiyasi ortib borishi bilan mitsellalar guruhlashib geksagonal suyuq kristall panjarali uzun silindrlar hosil qiladi. Undan yuqori konsentratsiyada esa suyuq kristallik fazaning ikkinchi turi – lamellyar (qatlamli) tuzilish hosil bo‘ladi. Lipidlar biqatlamlaridan tarkib topgan agregatlar chegaralanib, suv bilan ajralib turadi. Geksagonal fazadan lamellyar fazaga o‘tish nuqtasi fosfolipid tarkibi, harorati va suv fazasining ion tarkibiga ham bog‘liq.

Birlamchi va ikkilamchi fosfat guruhini tutgan fosfolipidlar kuchli kislotalardir. Masalan, fosfatid kislota $pK_1 = 3,9$ va $pK_2 = 8,3$ teng, monofosfoinozitid va kardiolipinlarda esa $pK < 2$. Fosfolipidlar eritma muhitiga bog‘liq ravishda, turli ion shaklida bo‘ladi, $pH = 7,5$ da fosfatidiletanolamin va fosfatidilserin manfiy zaryadga ega, fosfatidilxolin, lizofosfatidilxolin va sfingomielinlarning izoelektrik nuqtasi $pH = 3,5 - 10$ sohasida joylashgan.

Fosfolipid molekulalarida turli ion guruhlar mavjud:

Ion guruhlari	Fosfolipidlar
PO_4^{2-}	Fosfatid kislota
PO_4^-	Monofosfoinozitid , kardiolipin
$PO_4^-, N^+(CH_3)_3$	Fosfatidilxolin, sfingomielin, lizofosfatidilxolin
PO_4^-, N^+H_3	Fosfatidiletanolamin
PO_4^-, N^+H_3, COO^-	Fosfatidilserin

Lesitin molekulalari pH -ning keng sohasida svitter- ion turidagi strukturalar hosil qiladi. Fosfatidilserinda PO_4^-, N^+H_3, COO^- guruhlar mavjudligi uning Ca^{2+} va

Mg^{2+} ionlari bilan xelat ionlar hosil qilishini ta'minlaydi.

Nazorat savollari:

1. Fosfolipidlarning fazoviy tuzilishini tushuntiring.
2. Lipid molekulasiining konformatsion tuzilishini izohlang.
3. ATF sintez qayerda amalga oshadi? ATF tuzilishini izohlang.
4. Membrana oqsillarinnig turlarini ayting.
5. Biologik membranalar tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar nimalardan iborat?
6. Neyrotransmitterlar va gormonlarni izohlang.
7. Fosfolipid molekulalarida qanday ion guruhlari bor?
8. Mitsellaga izoh bering.
9. Mitselyar eritma deb nimaga aytiladi?
10. Suyuq kristallning mavjudlik shaklini asoslab bering.

IV-BOB. NUKLEIN KISLOTALARNING MUHIM BIOLOGIK FUNKSIYALARI. KOMPLEMENTARLIK

4.1. DNK polimer zanjirining noyob xususiyati

Zanjir reaksiyalar - kimyoviy reaksiyalarning bir turi. Bu reaksiyalarda faol zarra (erkin radikal yoki atom) paydo bo'lishi tufayli boshlang'ich moddaning ko'plab molekulalari ketma-ket o'zgarishlarga uchrab turadi. Yonish, portlash jarayonlari zanjir reaksiyalariga kiradi. Ko'p kimyoviy reaksiyalar zanjir reaksiyalari tarzida boradi. Masalan, xlor va vodorod aralashmasidan yorug'lik ta'sirida vodorod xlorid hosil bo'lishi zanjir reaksiyalardir. Molekuladan quyosh nuri ta'sirida vujudga kelayotgan xlor atom- radikallari ($Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$) vodorod molekulalari bilan reaksiyaaga kirishadi: $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$ Hosil bo'lgan vodorod radikali, o'z navbatida, xlor molekulasini bilan ta'sirlashadi: $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$ Shu tariqa, erkin vodorod va xlor atom-radikallari ishtirokida navbatlanuvchi reaksiyalar zanjiri hosil bo'ladi, natijada yutilgan har bir yorug'lik kvantga taxminan 100000 molekula vodorod xlorid vujudga keladi. Zanjir

reaksiyalari o'tishi uchun faol zarralar (erkin radikallar yoki atomlar) bo'lishi zarur shartdir, bular molekuladagi bog'lardan biri uzilganda vujudga keladi, energiya shuning uchun sarf bo'ladi. Faol zarralar turli yo'l bilan (elektr razryadida elektronlarning urilish energiyasi hisobiga, yorug'lik nuri, rentgen nuri va ionlashtiruvchi boshqa nurlar ta'sir etganda) hosil bo'ladi. Issiqlik hisobiga erkin radikallar olish g'oyatda muhim. Lekin aksari molekulalarning bog'lanish energiyasi katta bo'lgani uchun zanjir reaksiyalar yuqori haroratlarda sodir bo'ladi. Zanjir reaksiyalarni yuqori bo'lmagan haroratlarda o'tkazish uchun erkin radikallarni osongina hosil qiluvchi har xil aralashmalar (initsiatorlar) qo'llaniladi. Masalan, sanoatda polimerlash jarayonini ro'yobga chiqarish uchun organik peroksidlar ko'p ishlatiladi, bular parchalanganda faol radikallar vujudga keladi.

Erkin radikallarning o'zaro reaksiyaaga kirishib, erkin molekularlar hosil qilishi (rekombinatsiya reaksiyaasi) natijasida zanjir reaksiyalari to'xtab, zanjir uziladi. Ba'zi faol aralashmalar sekinlashtiruvchi moddalar ta'sirida ham barcha zanjir reaksiyalari to'xtab qoladi. Zanjir reaksiyalarini batamom to'xtatish uchun sekinlashtiruvchi moddadan ozgina qo'shish kifoya (qarang Ingibitorlar).

Ba'zi zanjir reaksiyalarining ayrim bosqichlarida bittadan ortiq (ko'pincha uchta) yangi erkin radikal vujudga keladi. Ulardan biri zanjirni go'yo davom ettiradi, boshqa ikkitasi esa ikkita yangi zanjirni boshlab, tarmoq tuzadi (tarmoqlangan zanjir reaksiyalari).

Tabiat va texnikada zanjir reaksiyalari juda katta amaliy ahamiyatga ega. Kimyo va neft sanoatida kreking, xlорlash, oksidlash va polimerlash kabi muhim reaksiyalar ham zanjir reaksiyalaridir. Yoqilg'ilar ham zanjir reaksiyalari asosida yonadi. Yadro zanjir reaksiyalari bilan tarmoqlangan zanjir reaksiyalari tabiatan har xil bo'lsa ham ko'p jihatdan bir-biriga o'xshaydi.

DNK zanjiri hosil bo'lishi ham polimerlanish reaksiyalari bo'lib, noyob xususiyati shundaki, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkillash xususiyatli polimerlanish reaksiyalariga kiradi. Gen injinerligi paydo bo'lgandan boshlab, biologik kimyo va molekulyar genetika turli sohalarida ko'plab olimlarning tadqiqotlari tufayli rivojlandi. Shu bilan birga uzoq vaqt makro- molekulaning

asosiy sinfi bo'lib oqsillar hisoblangan genlarni ham oqsil tabiatli deb hisoblangan. Oqsillar biosintezi jarayonini, organizmlarning irsiy va genetik o'zgaruvchanligi mexanizmlarini, irsiy kasalliklarning kelib chiqishi va avj olish mexanizmlarini tushunish uchun nuklein kislotalarning tuzilishini o'rganish zarur.

Nuklein kislotalarning kimyoviy tarkibini o'rganish bo'yicha oxirgi 70 yil ichida erishilgan ulkan yutyqlarga qaramasdan nuklein kislotalarni tuzilishi va biologik roli o'rtasidagi bog'liqlik va ularning kimyoviy mexanizmini o'rganish bo'yicha yechimini topish kerak bo'lgan muammolar talaygina.

Nuklein kislotalar tuzilishida komplementarlik prinsipining ochilishi nafaqat bu biopolimerlar tuzilishini o'rganishga doir kashfiyotlarni ochishga, balki biologik makromolekulalar sintez mexanizmi va hosil bo'lishini ochishga imkon berdi.

Nuklein kislotalar yuqori molekulari birikmalardir. Nuklein kislotalar boshqa polimerlarga xos bo'lmagan qator muhim biologik funksiyalarni bajaradilar, jumladan, irsiy axborotning saqlanishi va o'tkazilishini ta'minlash, hujayra barcha oqsillari sintezini programmalash orqali axborotni o'tkazish mexanizmidagi bevosita ishtirok etadi. Nuklein kislotalarni struktur tarkibiy qismlari kofaktor, allosterik effektor vazifasini bajarib, kofermentlar tarkibida, modda almashinuvida, energiyani hosil bo'lishi, o'tkazilishida, saqlanishida bevosita ishtirok etadi.

Nuklein kislotalar tarkibidagi pentoza molekulasi turiga ko'ra, ikkita turga bo'linadi:

1. DNK (dezoksiribonuklein kislota);
2. RNK (ribonuklein kislota).

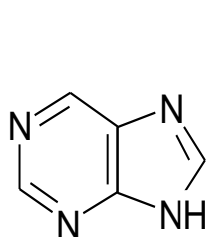
Odam hujayralaridagi DNK molekulalarining uzunligi bir necha santimetrdir. Har bir xromosoma DNKsi nihoyat darajada katta bo'lgan bir molekuladan yoki kamgina sondagi shunday molekulalardan iborat bo'lishi mumkin. Odamning 23 juft xromosomalaridagi DNKning umumiy uzunligi taxminan 1,5 m ga teng. RNK molekulalari kaltaroqdir: ularning uzunligi odatda 0.01 mmdan oshmaydi.

DNK asosan hujayra yadrosida, xromatin tarkibida bo'ladi.

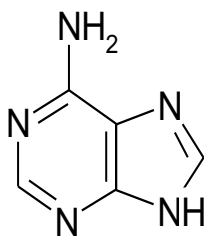
Mitoxondriyalarda DNK oz miqdorda bo‘ladi. RNK hujayraning hamma qismlarida bo‘ladi va u hujayra umumiy massasini 5-10% ini tashkil etadi.

Nuklein kislotalar nukleotidlarning polimerlaridir. Nukleotidlar uch tarkibiy qismdan – pirimidin yoki purin asosi, pentoza va fosfat kislotadan tuzilgan. Purin va pirimidin tuzilishining asosida 2 ta aromatik geterotsiklik birikmalar – purin va pirimidin yotadi.

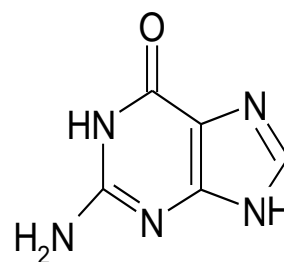
Purin molekulasi ikkita kondensirlangan halqa – pirimidin va imidazoldan tarkib topgan.



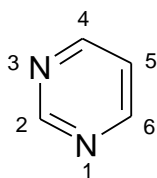
purin



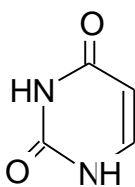
adenin



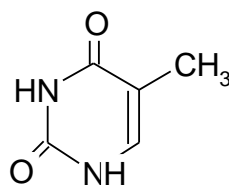
guanine



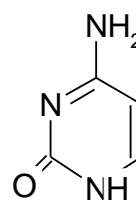
Pirimidin



uratsil

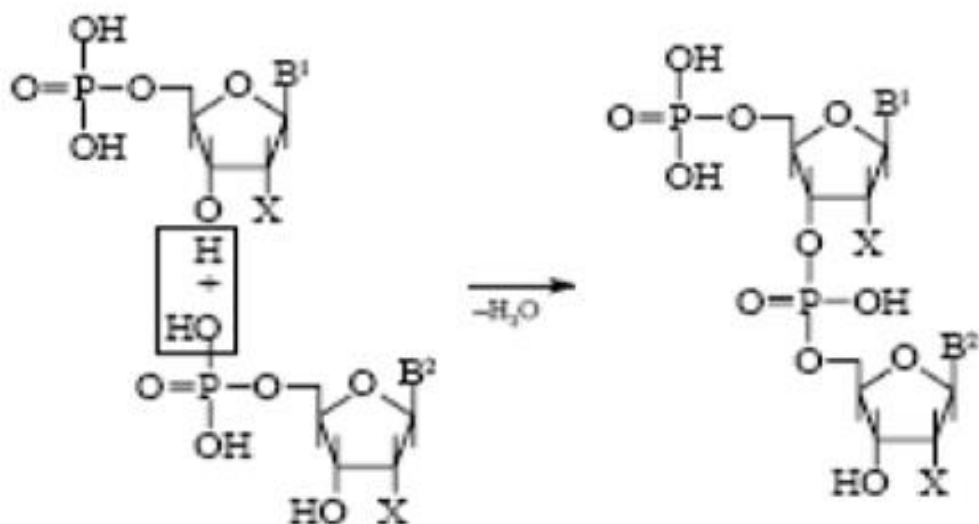
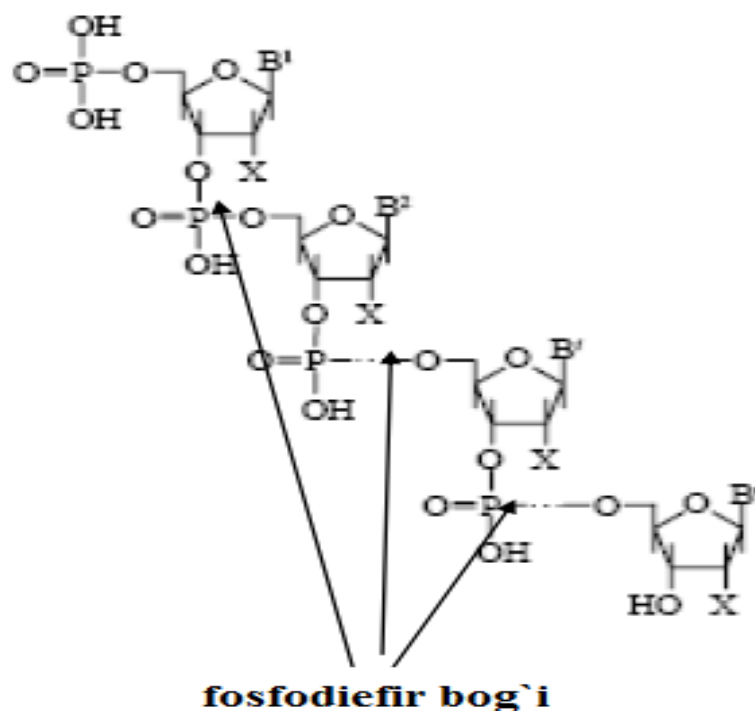


timin



tsitozin

Nukleotidlar o‘zaro fosfodiefir bog‘i yordamida bog‘lanadi.



Fosfodiefir bogʻining hosil boʻlish jarayoni.

4.2. DNKning strukturasi va vazifasi

Oqsillarga oʻxshash DNK ham birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi strukturaga ega, quyida DNK va RNK larning tuzilishi haqida maʼlumot beriladi.

DNK ning birlamchi strukturasi Dezoksiribonuklein kislota barcha tirik organizmlarda va ayrim viruslarda mavjud. U genetik (irsiy) axborotlarni oʻzida saqlab, uni avloddan avlodga uzatishda bevosita ishtirok etadi. DNK molekulasining birlamchi strukturasi irsiy belgilar rejalashtirilgan, ular birin-

ketin joylashgan dezoksiribonukleotidlar qatoridan iborat. DNK tarkibida to‘rt xil dezoksiribonukleotid bo‘lib, oqsildagi aminokislotalar sonidan kam bo‘lsa ham ularning ketma-ket qator soni oqsildan uzun bo‘ladi.

DNK nukleotid qatorini ya’ni, birlamchi strukturasi aniqlash (sekvenirlash) oxirgi yillarda juda yaxshi yo‘lga qo‘yilib, faqat alohida genlar emas, balki butun xromosoma genlaridagi nukleotid qatori aniqlangan. Jumladan, odam genomi ham sekvenirlanib, boshqa jonzorlar genomi qatorida kompyuterga joylashtirilib, bank axboroti sifatida saqlanadi.

Bakterifaglar DNK sining nukleotid qatori noyob xossaga ega ya’ni bir marta uchrab, boshqa qaytarilmaydi. Ayrim organizmlarda DNKdagi nukleotidlarning ketma-ketligi noyob bo‘lsa ham, ayrim qismlarida qaytariladigan nukleotid qatori bir necha marta uchraydi (t-RNK va uRNKlarning kodlovchi qismlari) jumladan, bateriyalarda. Eukariot genomlarda DNKning 60%ni strukturali, ya’ni oqsil sintezini belgilovchi qismlar tashkil qiladi. Hayvon DNKsining 10-25%ini tashkil qiluvchi bo‘limlar qaytariladigan nukleotid qatoridan iborat bo‘lib, ular ribosom, t-RNK, gistonlar, immunoglobulinlarning genlaridan iborat. Ular DNK molekulasida bir gen ikkinchisi bilan ketma-ket joylashib, ularni qaytariluvchi tandemlar deyiladi. Ya’ni bir gen ikkinchi gendan speyser (inglizcha «spaser»-oraliq) orqali ajraladilar.

Qaytariladigan nukleotid qatorlari, ularni satelit (kichik-sayyor) qismlaridir, bular xromosomaning sentromer qismida joylashib, uning bo‘linishida va o‘zaro bog‘lanishida ishtirok etadi.

4-jadval

DNK ning turli manbalardagi o‘lchamlari

t/r	Organizm	DNK (p.n.)	Genlar soni
1.	SV 40 (hayvon virusi)	$5,0 \cdot 10^3$	5
2	T ₄ (bakteriofag)	$2,0 \cdot 10^5$	200
3	E.coli (bakteriya)	$4,6 \cdot 10^6$	4600

Tabiiy manbalardan ajratib olingan DNKlarning nukleotid tartibi va tuzilishining o'ziga xos xususiyatlarini tushunish uchun birinchi marotaba AQSh olimi E. Chargaff (1949 y.) tomonidan aniqlangan va keyinchalik "Chargaff qoidolari", deb nomlangan azot asoslari miqdoriy saqlanishi haqidagi qonuniyatlar muhim ahamiyatga egadir. Turli manba'lardan ajratilib, tozalangan DNK tarkibi tekshirilganda quyidagilar aniqlandi.

1. DNK molekulasidagi purin asoslari, adenin va guanin molyar konsentratsiyasini yig'indisi pirimidin asoslari-sitozin va timinning molyar konsentratsiyasi yig'indisiga teng – yoki qisqacha rurin va pirimidinlarning molyar qismi o'zaro tengdir:

$$A+G=S+T \text{ yoki } A+G/S+T=1;$$

2. Adeninning molyar konsentratsiyasi timinnikiga, guaninniki esa sitozinga teng:

$$A+S=G+T \text{ yoki } A+S/G+T=1;$$

3. DNK zanjiridagi 6-aminoguruhli asoslar miqdori 6-ketoguruhli asoslar miqdoriga teng, ya'ni adenin va sitozin molyar konsentratsiyalarining yig'indisi guanin va timin molyar konsentratsiyalari yig'indisiga teng:

$$A=T \text{ va } G=S; A/T=1; G/S=1;$$

4. Guanin bilan sitozin molyar konsentratsiyalari yig'indisining adenin bilan timinning (DNK molekulasida yoki uratsil RNK da) molyar konsentratsiyalari yig'indisining nisbati turli manbalardagi nuklein kislotalarda turlicha bo'ladi. Bu spetsifiklik koeffitsienti deb ataladi, spetsifiklik koeffitsiyenti o'ziga xos bo'lib, u $G+S/A+T$ nisbati bilan belgilanadi. Hayvonlar va ko'pchilik o'simliklar uchun koeffitsiyent 1 dan past (0,54-0,94), mikroorganizmlar uchun esa 0,45-2,57 oralig'idadir.



Ervin Chargaff (1905-2002) evrey millatiga mansub, amerikalik bioximik. DNKdagi azotli asoslarning har xil turlari orasidagi miqdoriy munosabatlarni tavsiflovchi empirik aniqlangan qoidalar tizimini ishlab chiqqanligi uni dunyoga tanilishiga sabab bo'ldi. Ilmiy izlanishlari Nuklein kislotalarning tarkibi va tuzilishi sohasiga doir bo'lib, DNK tarkibiga kiruvchi azotli asoslarning miqdoriy nisbatlariga bag'ishlangan. AQSH Milliy ilmiy akademiyasi a'zosi, Frantsuz fanlar akademiyasi a'zosi, Niderlandiya Qirollik fanlar akademiyasi a'zosi, "Leopoldina" Nemis Tabiiy fanlar akademiyasi a'zosi.

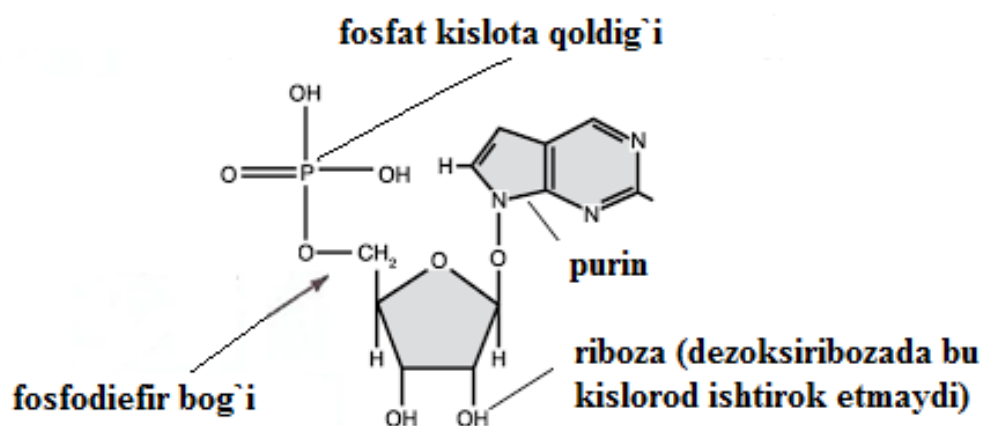
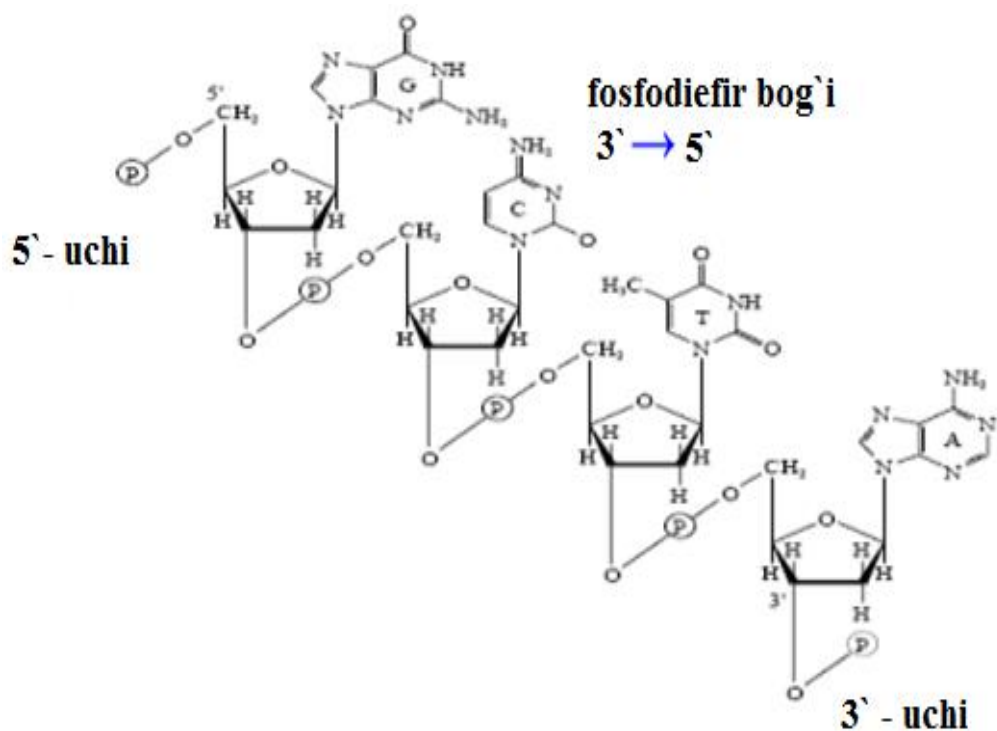
A.N. Belozerskiy va uning o'quvchilari olgan natijalarga asosan tabiatda AT-tur DNK (xordali va umurtqasiz hayvonlarda, yuqori o'simliklarda, ba'zi bakteriya, zamburug'li organizmlarda) va GStur DNK (aktinomitsetlar, ba'zi bakteriya va viruslar) mavjudligi ko'rsatilgan.

Monomer molekulalar nuklein kislotalarning strukturali birligi hisoblanadi va ular mononukleotidlar deb ataladi. Demak, nuklein kislotalar polinukleotidlardir. Mononukleotidlar uchta spetsifik komponentlardan tarkib topgan: azot asosi, uglevod, fosfat kislota, bunda uglevod o'rta o'rinni egallaydi. Azot asosini uglevod bilan hosil qilgan birikmasi nukleozid deb ataladi, mononukleotiddan ishqor yoki spetsifik ferment – nukleotidaza ta'sir etishi natijasida gidrolitik yo'l bilan hosil bo'ladi.

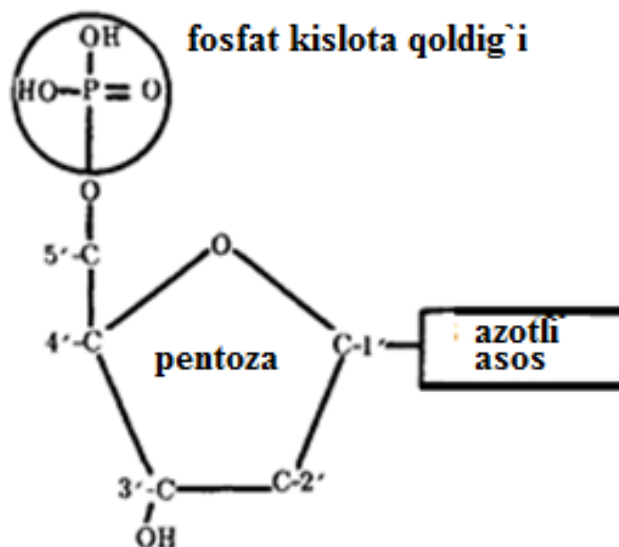


Andrey Nikolaevich Belozerskiy (1905-1972) Toshkent shahrida (Oʻrta Osiyo) yurist oilasida dunyoga kelgan. SSSRda molekulyar biologiya sohasining asoschilaridan biri, biologiya fanlari dotori, professor, biokimyogar olim, SSSR Fanlar akademiyasi aʼzosi. Biokimyo sohasidagi ulkan kashfiyot va yutuqlari uchun SSSR Sotsialistik Mehnat Qahramoni unvonini olgan. A.N.Belozerskiy 1921 yilda 16 yoshida maktab guvohnomasini olmasdan, Toshkentdagi Oʻrta Osiyo Davlat universiteti (SAGU) ning fizika-matematika fakultetiga talaba boʻlib oʻqishga kirgan. Ustozlari N. A. Dimo, A. L. Brodskiy, P. A. Baranov, I. A. Raykova, A. I. Vvedenskiy va boshqalar qoʻlida tahsil olgan. 1925 yildan SAGU ishchilar fakultetida oʻzining mutaxassisligi boʻyicha (“oʻsimliklar fiziologiyasi” fanidan) dars bera boshlagan. 1927-1930 yillarda SAGU aspiranturasida tahsil oldi. Universitetda mashhur biolog A.V.Blagoveshchenskiy rahbarligida baʼzi togʻ oʻsimliklari barglaridan olingan suvli ekstraktlarda vodorod ionlarining konsentratsiyasini oʻrganishga doir dastlabki ilmiy tadqiqot ishini bajardi. Nuklein kislotalarning tarkibi va ularning turli organizmlarda tarqalishi boʻyicha mRNK mavjudligining birinchi dalili boʻyicha tadqiqotlar olib borib, genetik sistematikaning asosini yaratganligi uni dunyoga tanitgan.

Nuklein kislotalar molekulalaridagi mononukleotid murakkab efir bogʻi bilan birikkandir. Bu bogʻ bir mononukleotidlarning fosfat qoldigʻi bilan boshqa mononukleotid pentoza qoldigʻining 3-gidroksil guruhidan hosil boʻlgan (3ʼ,5ʼ-fosfodiefir bogʻ).



Shunday qilib, nuklein kislotalar nukleozidmonofosfatlarning chiziqli polimerlari – polinukleotidlardir. Polinukleotidning uchlari tuzilishi jihatidan bir-biridan farq qiladi: bir uchida erkin 5-fosfat guruhi (5-uchi) bo'lsa, ikkinchi uchida erkin 3-OH-guruh (3-uchi) bo'ladi.



Turli nuklein kislotalar molekulasidagi mononukleotid qoldiqlarining soni, nukleotid tarkibi va nukleotid qoldiqlarining navbatlashib borish tartibi bilan bir-biridan farq qiladi (aslida asoslarning navbatlashib borish tartibi bilan, chunki barcha monomerlarning pentozofosfat qismlari bir xil bo'ladi). Nuklein kislotalarning birlamchi strukturasi qisqacha tasvirlash uchun bir harfli nukleozidlar simvollaridan foydalaniladi: A-adenozin, G-guanozin, S-sitidin, U-uridin, T-timidin (25-rasm).

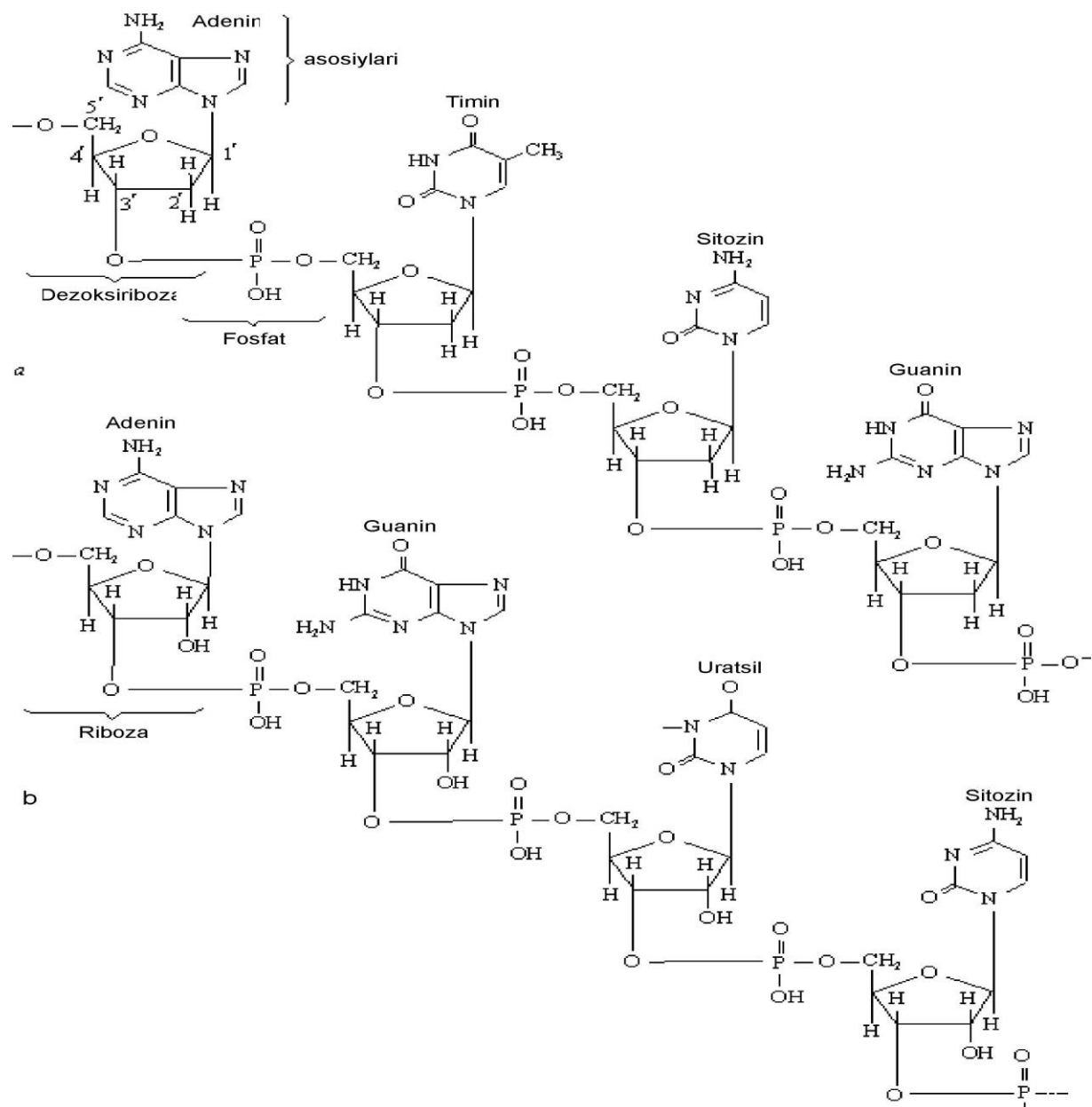
Masalan, RNK ning birlamchi strukturasi mana bunday yozuv tarzida ifodalanishi mumkin:

A - U - A - A - G - U - C - C - C - U - A

DNK strukturasi yozuvi «d» (dezoksi) old qo'shimchasi bilan belgilanadi:

d (G - G - S - A - T - A - T - T - G - S - ...)

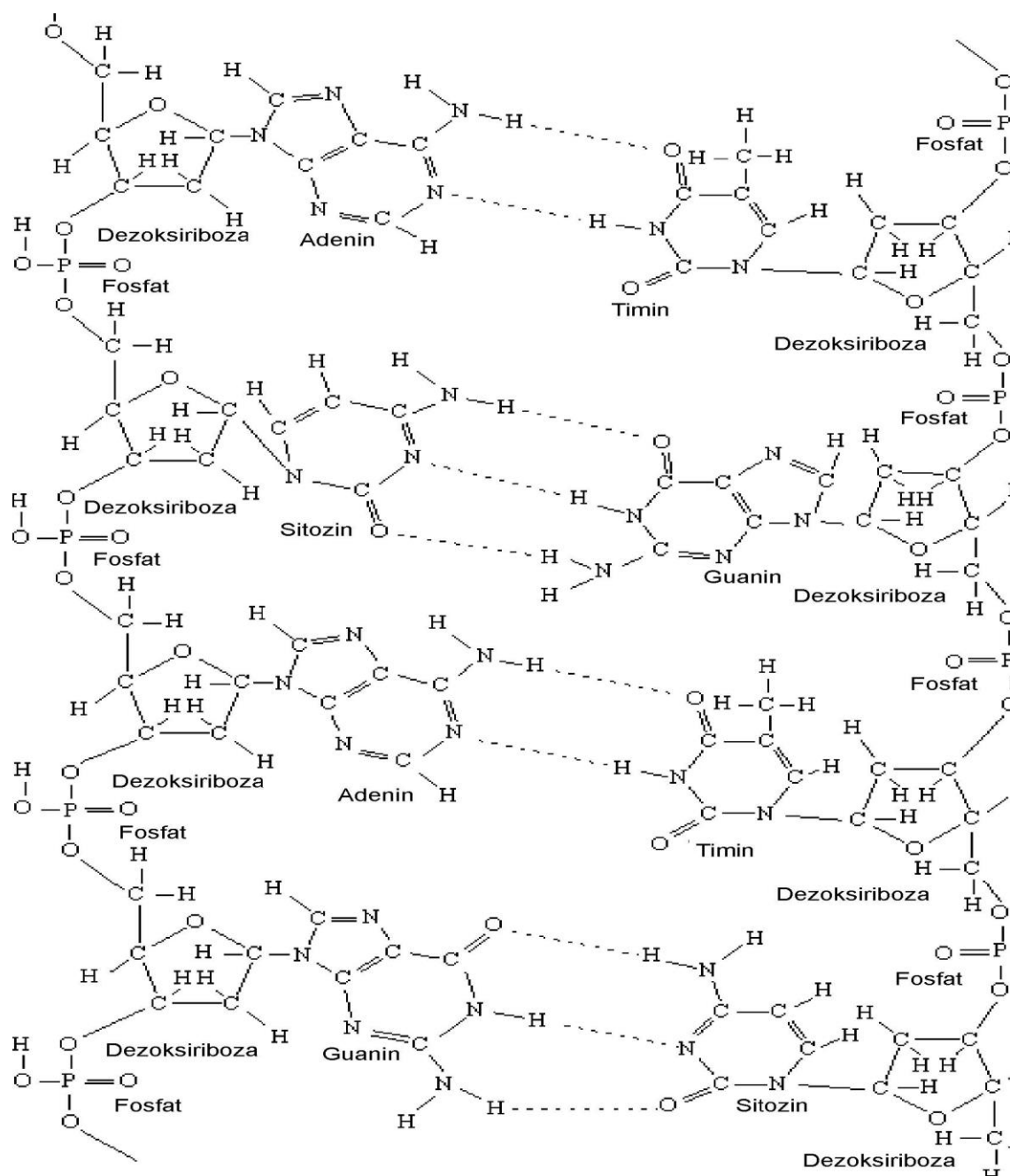
Ana shunday yozuvda chap tomonda 5-uchi, o'ng tomonda 3¹-uchi bo'ladi, deb mo'ljallaniladi. Ba'zan polinukleotidlarni bunga qaramaqarshi tarzda yozishga to'g'ri keladi. Bu holda adashmaslik uchun qo'shimcha prefikslar qo'yiladi: (5¹→3¹) A-U-A-A-G-...- bu o'rinda 5¹-uchi chap tomonda; yoki (3¹→5¹) G-A-A-U-A...-5- uchi o'ngda bo'ladi.



25-rasm. Dezoksiribonuklein(a) va ribonuklein (b) kislotalarning birlamchi strukturasi.

DNKning ikkilamchi strukturasi 1953-yilda Dj.Uotson va F. Kriklar taklif etgan model, qator analitik ma'lumotlar va rentgen strukturali tekshiruvlar asosida DNK molekulasini 2 zanjirdan iborat ekanligi aniqlandi. Quyida shu modelning asosiy xususiyatlari ta'riflab o'tilgan (26-rasm).

1.DNK molekulasi antiparallel ravishda yo'nalgan va boshidan oxirigacha vodorod bog'lari bilan bir-biriga bog'langan ikkita polinukleotid zanjirlaridan tuzilgandir (mononukleotidlarning har biri vodorod bog'lari hosil qilishda qatnashadi).

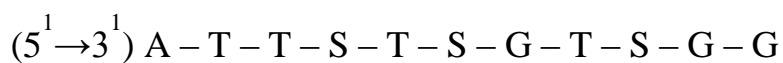


26-rasm. DNK vodorod bog‘larining strukturasi.

2. Zanjirlar orasidagi vodorod bog‘lari bir zanjir adenin qoldig‘ining ikkinchi zanjir timin qoldig‘i bilan (A...T jufti bilan) va bir zanjirning guanin qoldig‘i bilan ikkinchi zanjirning sitozin qoldig‘i (G::: S jufti) ning o‘ziga xos tarzda o‘zaro ta’sir qilishi hisobiga hosil bo‘ladi. Juftni hosil qiluvchi asoslar shu ma’noda bir-biriga komplementar bo‘ladiki, bularning o‘rtasida vodorod bog‘lari boshqa kombinatsiyalardagiga qaraganda (masalan, A va G, A va S va hokazoga qaraganda) osonroq vujudga keladi. Bu – asoslar juftlari orasida vodorod bog‘lari hosil bo‘lishida ishtirok etuvchi guruhlarining joylashish geometriyasi bilan

umuman DNK molekulasi geometriyasiga bog'liqdir.

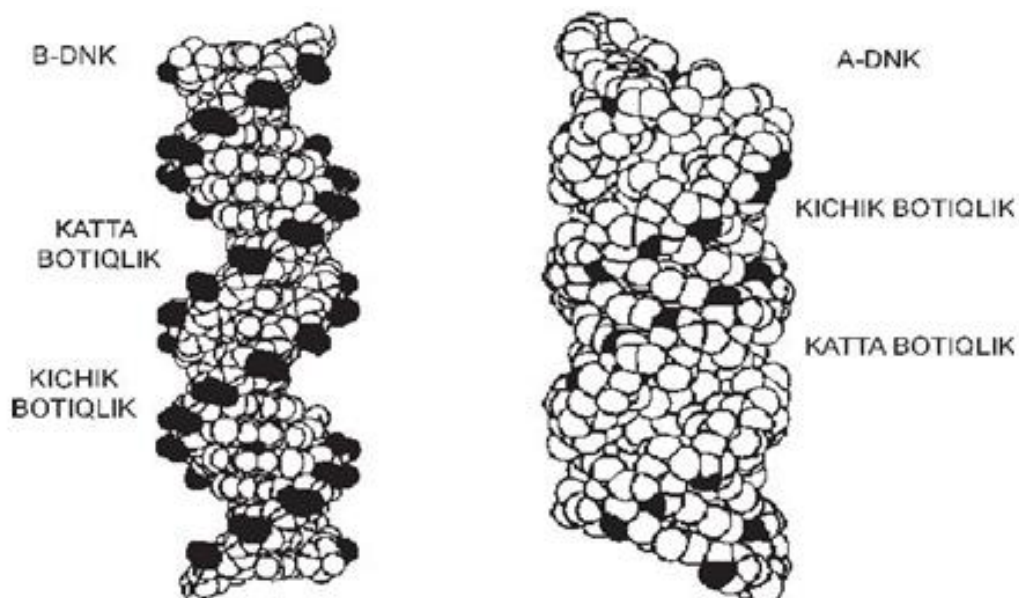
3.DNK molekulasi bir zanjirining birlamchi strukturasi ikkinchi zanjir birlamchi strukturasi komplementardir. Ushbu jarayon quyidagi sxemada berilgan:



: : : : : : : :



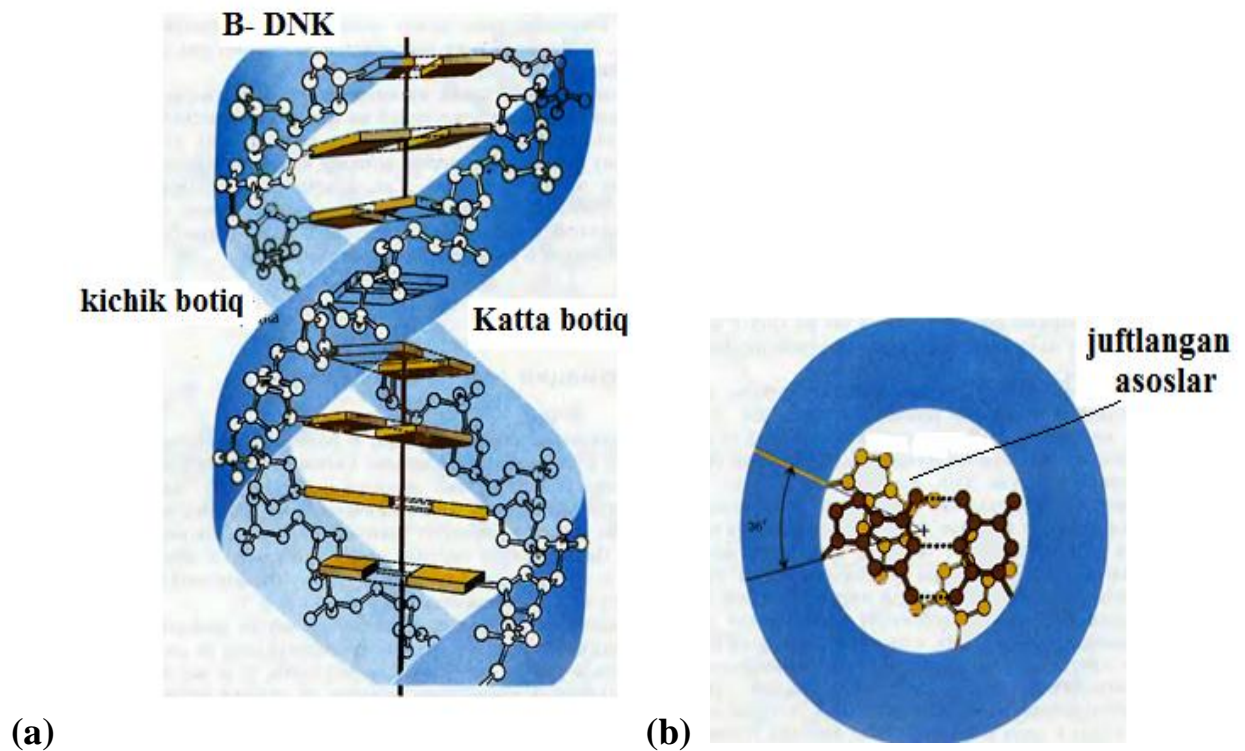
4.Ikkala zanjir umumiy o'qqa ega bo'lgan spiral holida o'ralgan zanjirlarni yechib yozish yo'li bilangina bir-biridan ajratish mumkin (bunday spirallar plektonemik spirallar deb ataladi). Purin va pirimidin asoslari spiral ichiga qaragan va ularning tekisliklari spiral o'qiga tik va bir-biriga paralleldir (27-rasm).



27-rasm. DNK fragmentlari modellari.

Shunga ko'ra asoslar dasta bo'lib turadi. Shu dastadagi asoslar o'rtasida gidrofob o'zaro ta'sirlar yuzaga chiqib, bular qo'shaloq spiralning turg'un holatda bo'lishiga zanjirlar orasidagi vodorod bog'lari asosiy hissani qo'shadi. Riboza fosfat qismlari chetki tomonlari joylashib, spiralning kovalent o'zagini hosil qiladi (28-rasm).

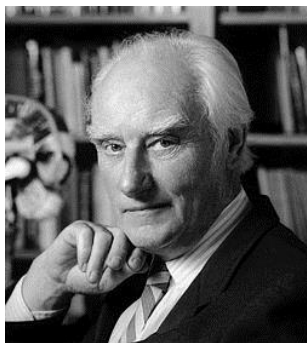
DNK strukturasi organizmlarning o'z-o'zini bunyodga keltirish, o'zgaruvchanlik singari asosiy biologik hodisalarning molekulyar mexanizmini tushuntirib berishga imkon beradi.



28-rasm. DNK ning ikkilamchi tuzilishi: (a) hajmli modeli; (b) juftlangan asoslar tuzilishi.

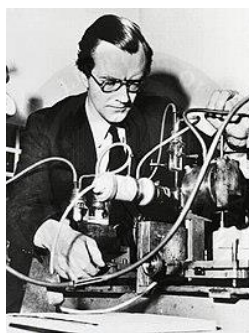


Djeymys Dyui Uotson -amerikalik biolog olim (ing. *James Dewey Watson*) 1928- (94 yosh) yilda Chikago, Illinoysda (AQSh) dunyoga kelgan. 1962-yilda F.Krik va Moris X.F.Uilkinslar bilan hamkorlikda DNKning qo'sh spiral strukturasini kashf qilganligi uchun fiziologiya va tibbiyot sohasi bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. Nuklein kislotalarning molekulyar strukturasi modellashtirish sohasidagi (inson genomini to'liq tahlil qilgan birinchi olim) tadqiqotlari dunyoga tanitgan. Ba'zi dolri vositalarining inson organizmidan sekin -asta chiqib ketishi va boshqa metabolik xususiyatlarini o'rgangan. 1994-yilda M.V.Lomonosov nomidagi katta oltin medal bilan, 1997-yilda AQSh ning Milliy ilmiy medaliga sazovor bo'lgan.



Frensis Garri Kompton Krik ([ing. Francis Harry Compton Crick](#)) 1916-yilda Nortgempton shahrida (Angliya, Buyuk Britaniya) dunyoga kelgan 2004-yilda San-Diego, Kaliforniyada (AQSh) vafot etgan. Britaniyalik molekulyar biolog, biofizik va neyrobiolog.

1962-yilda Dj.Uotson va Moris X.F.Uilkinslar bilan birganlikda “Nuklein kislotalarning molekulyar tuzilishi va ularning tirik tizimlarda ma’lumot uzatishdagi ahamiyati haqidagi kashfiyotlari uchun” Nobel mukofotiga sazovor bo’lgan.

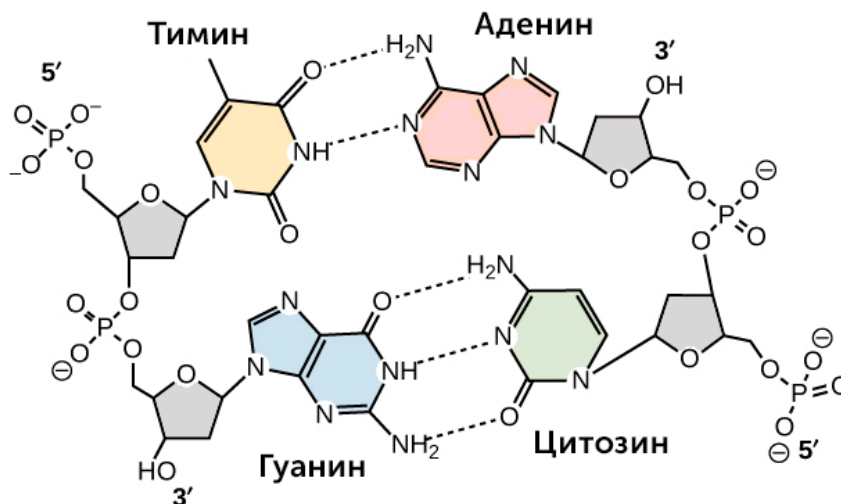


Moris Xyu Frederik Uilkins (ing. *Maurice Hugh Frederick Wilkins*), (1916 - 2004) — ingliz fizik, molekulyar biolog, 1962-yilda Dj.Uotson va F.Kriklar bilan birganlikda "Nuklein kislotalarning molekulyar tuzilishi va ularning tirik materiyadagi ma’lumotlarni uzatishdagi ahamiyati haqidagi kashfiyotlari uchun" 1962-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo’lgan. U ilmiy bilimlarning fosforessensiya, izotoplarni ajratish, optik mikroskopiya va rentgen nurlanishini tahlil qilish kabi sohalariga hissa qo’shdi, shuningdek, radarni takomillashtirdi. Moris Uilkins London universitetining Qirollik kollejida DNK tuzilishiga doir tadqiqoti bilan dunyoga tanildi.

4.3. DNK azotli asoslarining komplementarligi

Dj.Uotson va F.Kriklar modelida DNK qo’sh spiralining ikki zanjiri qarama-qarshi zanjirlardagi azotli asoslar orasidagi vodorod bog‘lari orqali bir-biriga bog‘langan. Har bir tayanch jufti ipga perpendikulyar yotadi va DNK molekulasining "narvonida" "pog‘ona" hosil qiladi.

Asos juftlari asoslarning tasodifiy kombinatsiyasidan iborat emas. Buning o'rniga, bitta ipdagi har bir A uchun, qarama-qarshi ipda (va aksincha) mos keladigan T mavjud. Xuddi shunday, bir zanjirdagi G har doim qarama-qarshi zanjirdagi C bilan juft bo'ladi. Ushbu AT va G-C ta'sirlar *komplementar* asos juftlarini tashkil qiladi (29-rasm).



29-rasm. DNK ning komplementar tuzilishi.

Juftlangan asoslar E.Chargaff qoidalariga ko'ra A ning soni har doim T ning soniga, C soni esa G soniga teng bo'lishini tushuntiradi.

Bir zanjirda A paydo bo'lganda, ikkinchisida unga mos keladi T soni, C soniga esa G bilan bir xil bo'lishi kerak. Va katta purin (A yoki G) har doim kichik pirimidin (T yoki C) bilan bog'langanligi sababli, spiralning diametri doimiy taxminan 2 nm ga teng bo'lib qoladi.

Dj.Uotson va F. Kriklarning asl modelida har bir juftlik asoslari o'rtasida ikkita vodorod bog'i bor deb faraz qilingan bo'lsa-da, bugungi kunda biz G va C o'rtasida bitta qo'shimcha bog'lanish hosil bo'lishini bilamiz (shunday qilib, AT juftlari faqat ikkita vodorod bog'ini hosil qiladi, G-C juftlari esa uchta vodorod bog'ini hosil qiladi).

Bu kashfiyotlar nuklein kislotalar tuzilishini jadallik bilan o'rganishga imkon berdi. Molekulyar genetikaning jadallik bilan rivojlanishi virus va plazmid DNK molekulalarining yuqori tozalikka ega bo'lgan preparatini ajratish metodlarini ishlab chiqishga olib keldi. Ularni hujayralarga biologik faol shaklda

joylashtirish imkoniyati tug'ildi. Bu bilan DNK replikatsiyasi va ma'lum inson geni ifodasini (gen eksprissiyasi) yaratish ta'minlandi. DNK tuzilishini o'rganish, reaksiyalarini katalizlovchi fermentlar XX asrning 70-yillarining buyuk kashfiyotlaridan hisoblanadi.

Rekombinant DNK ni olish texnologiyasining eng muhim metodlaridan biri polimeraza zanjir reaksiyasi (PZR) hisoblanadi. Hozirgi kunda PZR ham ilmiy tadqiqotlarda amaliy masalalarni yechishda (genotiplash yuqumli kasalliklar diagnostikasi, sud-tibbiyot ekspertizasi va boshqlarda) keng qo'llaniladi. PZR metodi prinsipini Keri Mullis ("Citrus" firmasi AQSH) tomonidan 1983-yilda ishlab chiqilgan. Buning uchun u Nobel mukofotiga sazavor bo'lgan. PZR molekulyar biologiyaning ekspremental metodi bo'lib, DNKni ma'lum qismlarini "*in vitro*" sharoitida termostabil DNK –polimeraza yordamida fermentativ nusxalarini olingan, ya'ni DNK ning selektiv replikatsiyasi olinadi. Bu metod namunadagi DNK fragmentini (ba'zan RNK) kam miqdorda bo'lganda ham ko'paytirish imkonini beradi. PZR reaksiya aralashmasining komponentlari:

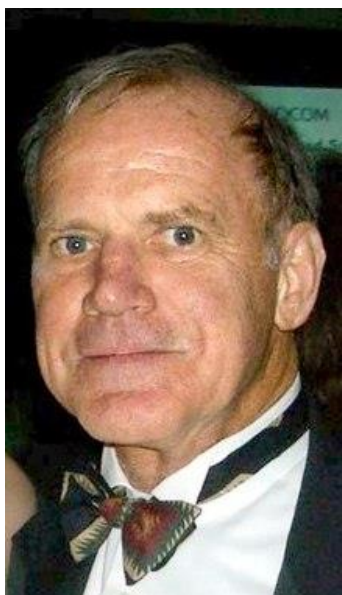
1) praymerlar-bu uzunligi 15-30 juft oligonuklotidlar bo'lib, DNK ning nishonlari uchastkasiga komplementar (analizning spetsifik va sezgir) hisoblanadi. Praymerlar tanlanganligiga bog'liq bo'ladi. Praymerlar spetsifik bo'lishi lozim, ular dimer va tugunlar (bir-biri bilan yoki qarama-qarshi uchlari bilan birikib) hosil qilmasligi lozim, praymerni ulash sohasi mutatsiya sohaslaridan tashqarida bo'lishi kerak (pletsiya yoki inversiya);

2) toq polimeraza – DNK polimeraza. Bu termostabil ferment bo'lib, komplementarlik prinsipiga asosan zanjir uchini uzayishini davom ettiradi;

3) Dezoksinukliotedtrifosfatlar (ATF, GTF, STF, TTF) bu aralashma toq polimeraza tomonidan qurilish material sifatida ishlatiladi;

4) Bufer – bu ma'lum miqdordagi kationlar va anionlar aralashmasi bo'lib, reaksiyaani o'tishi uchun optimal sharoitni va stabil rN ko'rsatgichini ta'minlaydi;

5) Analiz qilinayotgan namuna – bu keyinchalik nishon bo'lib, xizmat qiladigan DNK uchastkasi mavjud bo'lgan preparatdir.



Keri Benks Mallis (1944 — 2019) — amerikalik biokimyogar,. 1993-yilda, biokimyo va molekulyar biologiya sohasidagi yutuqlari uchun aniqrog'i, polimeraz zanjir reaksiyalar (PZR) metodini Maykl Smit bilan hamkorlikdagi kashfiyoti uchun Nobel mukofoti berilgan. "PZR metodi biokimyo va molekulyar biologiyaning eng markaziy metodlardan bo'lib qoldi deb yozgan edi, "Nyu York Tayms" nashriyoti, -"bu metod biologiyani ikki davrga bo'ldi, PZR metodgacha bo'lgan davr va PZR dan keyingi davr".

K.Mullis –"Iqlim o'zgarishidagi inson rolini kamaytirish va OIV OITSning yagona sababi ekanligiga shubha bildiriganlar uchun bahs-munozaralarni keltirib chiqardi.

PZR bir necha bosqichda amalga oshiriladi:1-bosqich yuqori harorat ta'sirida DNK denaturatsiyasi hisoblanadi. DNKning kerakli kesigini amplifikatsiyalash reaksiyon aralashmaga ikki yoki undan ortiq praymerlarni qo'shish bilan amalga oshiriladi, bu praymerlar aynan kesikning uchki sohalariga komplementar bo'lishi kerak, bu esa butun DNKdan emas balki kerakli genlardan nusxa olishni ta'minlaydi. Reaksiyani tugashi bilan DNK yana denaturatsiyaga uchraydi va sikl takrorlanadi. Bu siklni ko'p marotaba takrorlash reaksiyon aralashmani nishon DNK molekulalari bilan boyishiga olib keladi, bu reaksiyaa zanjirli reaksiyaa bo'lib, har keyingi siklda matritsa bo'lgan holda faqat dastlabki DNK emas balki, oldingi sikllarda sintezlangan yangi DNK molekulalari ham xizmat qiladi. Shundan so'ng reaksiyon aralashmaga DNK polimeraza va DNTFlar qo'shiladi, ular praymerlarda polimerazatsiya reaksiyasini ta'minlaydi. PZRning

o'tishi haroratni o'zgartirish bilan boshqariladi: - DNK denaturatsiya harorati – ixtiyoriy yuqori molekulyar genom DNK uchun denaturatsiya harorati – 95 °C qilib belgilangan.

4.4. RNK tuzilishining xususiyatlari

Tuzilishi va funksiyalarning xususiyatlari jihatidan RNKning uchta asosiy turi tafovut qilinadi.

1. Ribosoma RNKlari (rRNK) — ribosomalarning tarkibiy qismlaridir. rRNK ulushiga hujayradagi butun RNK ning taxminan 80 % to'g'ri keladi; rRNK ning uch turi: molekulyar massasi 1,5 mln. atrofida bo'ladigan 28 S rRNK (nukleotid qoldiqlarining soni

taxminan 4000 ta); molekulyar massasi 700000 atrofida bo'ladigan 18 S-rRNK; molekulyar massasi 30 000 atrofida (nukleotidlarning qoldig'i taxminan 100 ta) bo'ladigan 5 S-rRNK mavjud.

1 Transport RNKlar (tRNK) hujayradagi butun RNKning taxminan 15%ni tashkil etadi. tRNKning birlamchi strukturasi bilan bir-biridan farq qiladigan necha o'nlab turi bor. tRNKning molekulyar massasi 25000 atrofida. tRNK birlamchi strukturasi xarakterli xususiyati molekulalarida odatdagidan monomerlaridan tashqari minor nukleotidlar deb ataluvchi (kam miqdorlarda bo'ladigan) monomerlar ham borligidir. Minor nukleotidlar tarkibida odatdan tashqari asoslar (masalan: metillangan asoslar) bo'ladi; Psevdouridilat kislotada asos bilan riboza qoldig'i o'rtasidagi bog' odatdan tashqari (N – C emas , balki C –C dir);

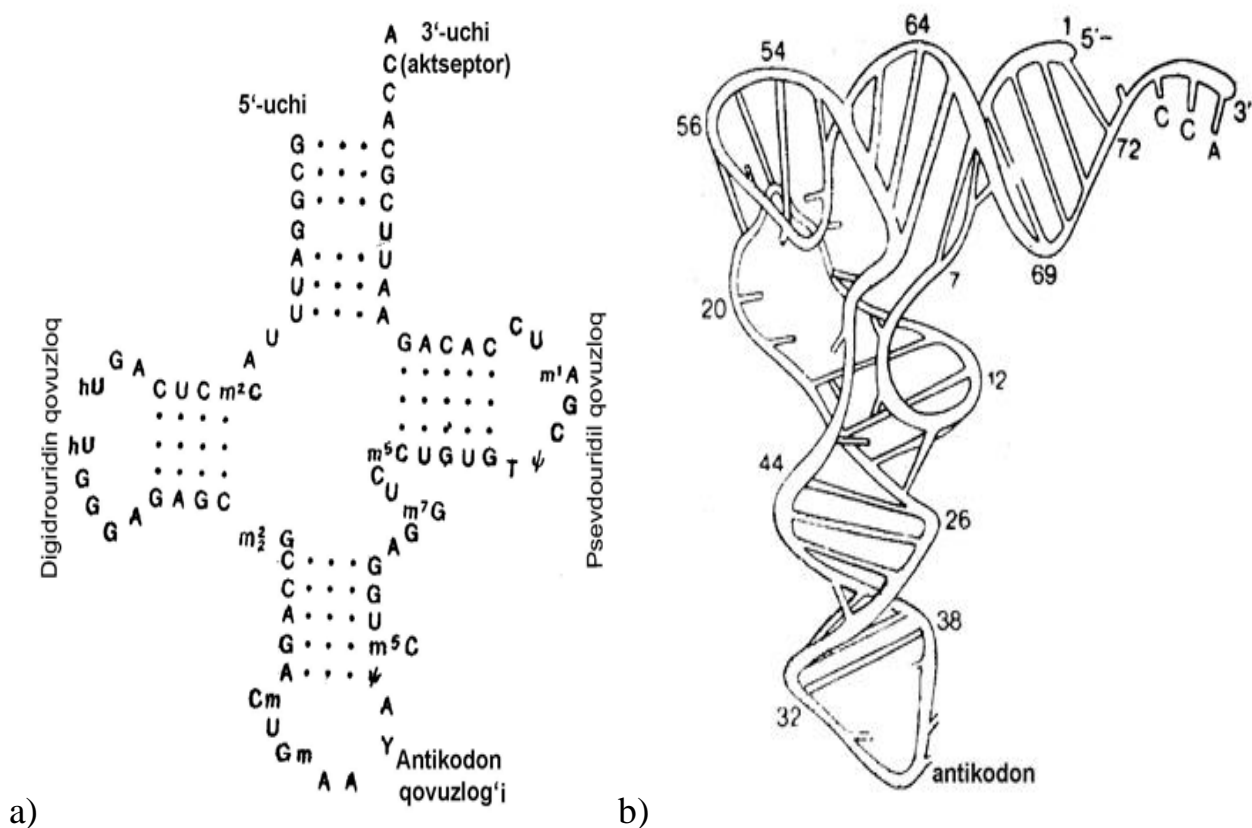
2 Matritsa RNK (mRNK) hujayradagi barcha RNK ning taxminan 2%ni tashkil etadi. Birlamchi strukturasi jihatidan bir-biridan farq qiladigan juda ham ko'p miqdordagi — organizmda turli oqsillar qancha bo'lsa, shuncha miqdorda mRNK bor. Matritsa RNKlarini axborot RNKlari, ya'ni informatsion RNKlar (mRNK) deb ham aytiladi.

RNKning ikkilamchi strukturasi RNK molekulalari DNKdan farq qilib, bitta polinukleotid zanjiridan tuzilgandir. Lekin bu zanjirda bir-biriga komplementar bo'lgan qismlar borki, ular qo'sh spirallar hosil qilib o'zaro ta'sir

eta oladi. Bunda A...U va G ...S nukleotid juftlari birikadi. Spirallangan qismlarda (bularni shpilkalar deb ataladi) odatda kam miqdordagi nukleotid juftlari bo'ladi (20-30 tacha) va ular spiral bo'lmagan qismlari bilan navbatlashib keladi.

Transport RNKlarning ikkilamchi strukturasi xarakterlidir. Bu RNKlarda spiral holiga kelgan to'rtta qismi va bir zanjirli uchta (ba'zida to'rtta) qovuzlog'i bo'ladi. Ana shunday struktura tekislikda tasvirlanganida "beda bargi"ga o'xshash shakl yuzaga keladi (30(a)-rasm).

Hujayrada bo'ladigan necha o'nlab turli-tuman tRNK larning hammasi fazoviy strukturasi bir xilda bo'lgani holda, lekin tafsilotlari jihatidan bir-biridan farq qiladi (30(b)-rasm). Barcha transport RNK larida ribosoma, aminokislota va fermentlar bilan bog'lanadigan qismlar, shuningdek, antikodon deb nomlangan uchta nukleotid ketma-ketligi (triplet) mavjuddir.



30-rasm. a) tRNKning ikkilamchi strukturasi sxemasi: minor nukleotidlar alohida qilib ajratilmagan. b) tRNKning ikkilamchi strukturasi: fazoviy modelida ba'zi nukleotidlarning raqamlari k'orsatilgan.

Antikodon mRNK dagi (kodon) uch nukleotidlar ketma-ketligiga komplementardir. tRNK ayrim qismlarini vazifasi oxirigacha ochilmagan. Psevdouridil qovuzloq aminoatsil – tRNK ribosoma bilan bog‘lanishini ta’minlaydi, digidrouridil qovuzloq esa, eHtimol, sayt (joy) sifatida spetsifik aminoatsil – tRNK – sintetazani – tanib olish uchun zarurdir. Bundan tashqari, yana qo‘shimcha qovuzloq bo‘lib, uning tarkibi turli tRNK molekulalarida turlicha bo‘lib, vazifasi noma’lum. Antikodon qovuzloqni funksiyasi to‘liq ochilgan. U 7 nukleotitdan iborat: uchtasi markaziy o‘rinni egallab, yuqori spetsifik antikodonni hosil qiladi. Uni ikki tomonida 2 tadan nukleotid joylashgan bo‘lib, modifikatsiyalangan purin va o‘zgaruvchan asos bir tomonda joylashgan, ikkinchi tomonda esa ikkita pirimidin asoslari bo‘ladi.

Nuklein kislotalarning uchlamchi strukturasi

DNK molekulasini to‘qima nukleazalari va gidrodinamik destruksiya yuqori sezgirliги sababli ko‘pincha manbalardan DNK nativ molekulasini ajratib olish juda qiyindir. Shu sababdan jarohatlanmagan holda virus, mitoxondriya va xloroplastlar DNKlarini jarohatlamasdan ajratib olishga muvaffaq bo‘lingan. Bu molekulalarni fizik (xususan, kristallografiya), fizik-kimyoviy usullar bilan tekshirish DNK qo‘sh spiralini ba’zi qismlarida superspiral yoki ochiq halqali shakl hosil qilishi mumkinligi ko‘rsatildi. Chiziqli DNK halqali shakldan hosil bo‘lishi yoki shunday holda tabiatda mavjud bo‘lishi mumkin ekan. Ba’zi viruslarda chiziqli va halqali shakldagi bir zanjirli DNK topilgan.

Bakteriya yoki hayvonlar hujayra mitoxondriyalari DNK molekulasi halqali shaklining hosil bo‘lishi ularda ochiq oxirlarini kovalent bog‘lanishi natijasida vujudga keladi. Ma’lumki, superspiral struktura DNK molekulasini – xromosomada ixcham joylashishiga imkon beradi.

Odam xromosomasida DNK molekulasi cho‘zilgan shaklida 8 sm uzunlik o‘rniga 5 nm uzunlikda joylashadi. DNK molekulasi superspirallik darajasini ma’lum sharoitlarda sedimentatsiya konstantasini o‘zgarishi bilan aniqlaniladi. Zanjirlarni birida yoki qo‘sh spiralni ikkala zanjirida DNK ta’sirida yoki

interkalyatsilovchi birikmalar bilan ishlov berilganda DNK superspiralligini buzish mumkin. Interkalyatsiya antibiotik va bo'yovchi moddalar ta'sirida vujudga kelishi mumkin (31-rasm).

DNK uchlamchi strukturasi

1-zanjirli to'g'ri chiziqli DNK (baktereofag ϕ X174).

2-Virus va mitohondriyalar bir zanjirli halqali DNKsi.

3-DNK halqali ikkilamchi spirali



31-rasm. Nuklein kislotalarning uchlamchi strukturasi.

T-RNK nativ molekulasi deyarli bir xil uchlamchi strukturaga ega. U “beda bargi” yassi strukturasi bilan, molekula turli qismlarini buklanishi hisobiga, juda ixchamligi bilan farqlanadi. Ba’zi viruslarda (reovirus, o’simlik o’simtalari yara viruslari va boshqalar) DNK strukturasi kabi bir xil tipdagi tabiiy ikki zanjirli RNK mavduddir. pH muhit, ion ta’sirlar va haroratni fiziologik darajalarida mRNK, rRNK bir zanjirli strukturalari qo’sh spiral hosil qilishi mumkin, bu esa ularni uchlamchi strukturasi ta’minlab beradi.

Nazorat savollari:

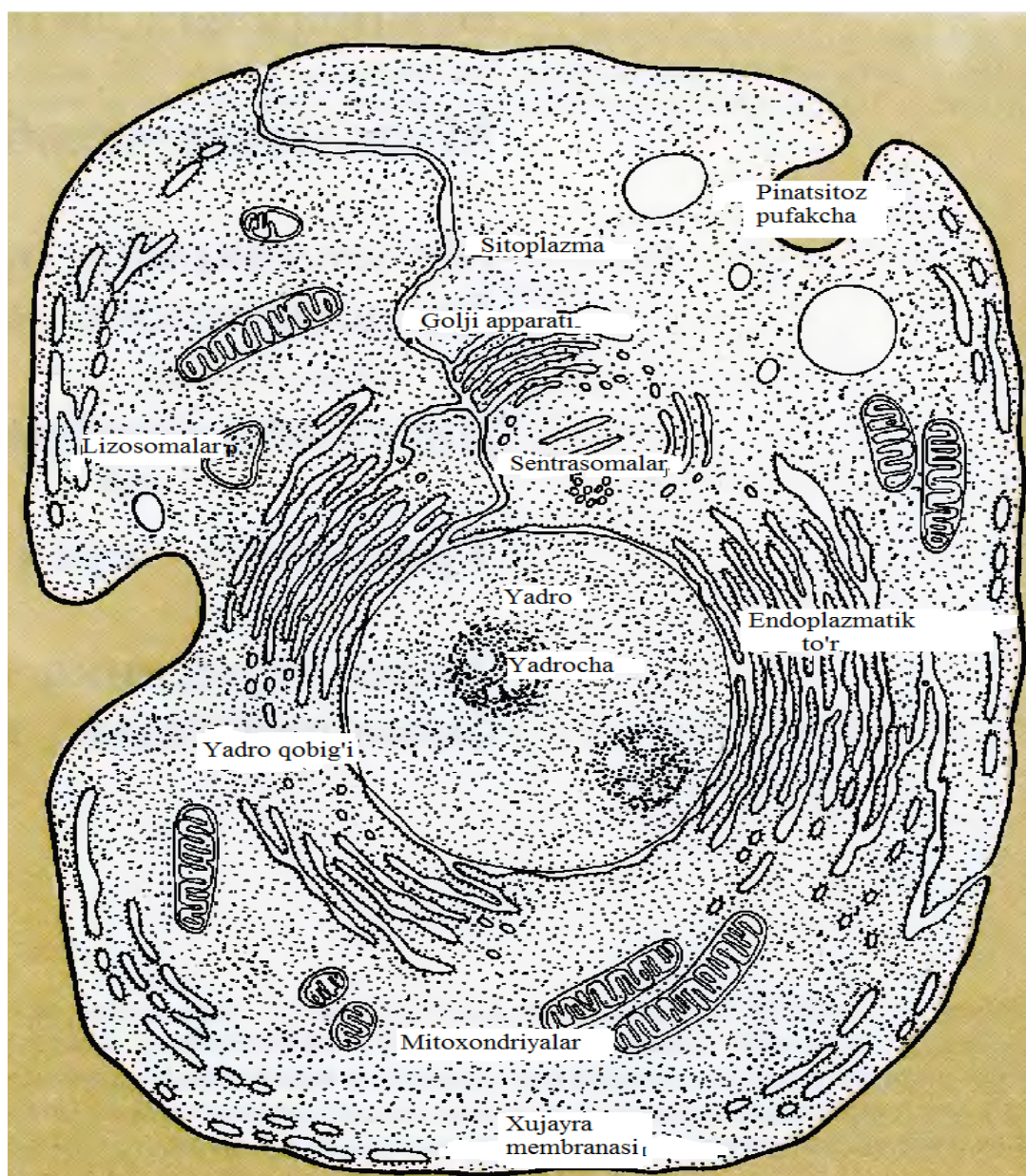
1. Nuklein kislotalarning tuzilishini tushuntiring.
2. DNK tuzilishini asoslang?

3. DNK ikkilamchi tuzilishning supramolekulyar kimyodagi ahamiyati nimada?
4. RNK birlamchi va ikkilamchi tuzilishini izohlang.
5. DNK denaturatsiyasini qanday tushunish mumkin?
6. Praymerlarning uzunligi qanday?
7. E.Chargaff qoidasini izohlab bering?
8. DNK azotli asoslarining komplementarligini tushuntiring.
9. DNK ikkilamchi tuzilishning Dj.Uotson va F.Krik modelini izohlang.
10. RNK uchlamchi tuzilishini izohlang.

V-BOB. BIOLOGIK MEMBRANALAR

5.1. Hujayra membranasi

Har bir hujayra tirik organizmning faoliyatini boshqarib turadigan, modda va ionlarni o'z ichiga kirib chiqishini nazorat qiladigan membrana bilan o'ralgan. Hujayra membranasi, asosan, lipid va oqsillardan tashkil topgan murakkab, yuqori tartibli ikki o'lchamli tizimdir. Membranalar hujayra komponentlari – yadro, mitoxondriyalar, xloroplastlar, lizosoma va boshqa organellalarning ham muhim tarkibiy qismidir. Hujayra membrana tuzilishlariga nihoyatda boy bo'lib, ular tarmoqlangan, aniq tashkillashgan tizimni hosil qiladi (32-rasm).



32-rasm. Hujayra tuzilish sxemasi.

1665-yilda mikroskop ixtirochisi Robert Guk daraxt po'stlog'ining yupqa kesimlari tuzilishini tekshirgan vaqtda ko'ringan tutash kataklarni hujayra (cellulae) deb nomlagan. O'n ikki yildan keyin gollandiyalik olim, mikrobiologiya asoschisi A.Levenhuk bakteriya, spermatozoid va eritrotsit hujayralarining umumiy tuzilishini ta'riflab berdi. 1839-yilda nemis anatomi T.Shvann hujayra nazariyasini 150yildan so'ng taklif etdi.

Hujayra chegarasini belgilash uchun "membrana" atamasi qo'llanilayotganiga 100 yildan oshdi. Membranalar bir tomondan hujayrani tashqi muhitdan asraydigan chegara bo'lib, ikkinchi tomondan – suv va unda erigan ayrim moddalar o'tadigan yarim o'tkazgich to'siq hamdir. 1851-yilda nemis fiziologi X.Fon-Mol o'simliklar hujayrasining plazmolizini ta'riflab, hujayra devorlari membrana funksiyasini bajaradi, deb tahmin qildi. 1855-yilda botanik K.Fon Negeli hujayra chegarasini o'rganib, uni plazmatik membrana deb nomladi va u hujayra chegarasi haqiqatan ham hujayraning osmotik xossalariga javob beradi deb taxmin qildi. 1877-ilda nemis botanigi V.Pfefferning "Osmos tadqiqotlari" ilmiy ishida hujayrada membranalar mavjudligini tasdiqlab berdi. XIX asrning 80- yillarida daniyalik olim X.De Friz o'simlik hujayralarining osmometrik tadqiqotlarini davom ettirib, protoplazmaning plazmalemma va tonoplast orasidagi shikastlanmagan qatlami membranaga xos funksiyani bajarishini aniqladi. Ushbu tadqiqotlar osmotik bosim fizik-kimyoviy nazariyalarini hamda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratishda gollandiyalik olim Ya.Vant-Goff va shved olimi S.Arreniuslar uchun asos bo'ldi.

1890-yilda nemis fizik kimyogari V.Ostvald bioelektrik jarayonlarda membranalarining o'zni borligiga ahamiyat bergan. 1895 va 1902-yillar orasida E.Overton ko'p sonli birikmalar uchun hujayra membranalarining o'tkazuvchanligini o'lchab, ushbu birikmalar lipidlarda eruvchanligi va membrana orqali o'tkazuvchanligi orasidagi bog'liqlikni ko'rsatgan. U membrana lipid tabiatiga ega bo'lib, xolesterin va boshqa lipidlarni o'z ichiga olgan, deb taxmin qildi. Membranalar harakatchan lipoproteinlardan tashkil topgan degan zamonaviy tasavvurlar XX asrning 70-yillarida ta'riflangan.

Bioorganik kimyoning jadal rivojlanishi, membrana oqsil va lipidlar tuzilishining tadqiqotlari, ularning muhim funksiyalarini – turli metabolitlar transporti, energiya generatsiyasi, hujayralar o‘zaro ta’siri va bo‘linishi, shuningdek, asab qo‘zg‘alishining o‘tishi va tashqi muhit signallari retsepsiyalarini o‘rganishga asos bo‘ldi.

5.2. Membranalarning asosiy turlari

Tirik hujayraning tashkil qilishi va funksiyasida membranalar asosiy o‘rinni egallaydi. Biologik membranalar hujayrani tashqi muhitdan ajratadigan (plazmatik membranalar) va alohida qismlarga bo‘ladigan to‘rlardan iborat.

Plazmatik membranalar nafaqat qobiq vazifani, balki ular molekula va ionlarning hujayraga kirib kelish va undan chiqishini tartibga soluvchi vosita vazifasini bajaradi. Plazmatik membranalar o‘ta elastik bo‘lgani uchun hayvon membranalarini o‘z shaklini tez o‘zgartira oladilar. O‘simlik va bakteriya membranalarining plazmatik qobiqlari qattiq holdagi hujayra devorlari bilan o‘ralganligi bois o‘z shaklini o‘zgartirishi qiyin bo‘ladi.

Hujayra membranalarini hayvon, o‘simlik, zamburug‘lar va oddiy hujayralarda bo‘lib, unda genetik material – xromatin saqlanadi. Uni himoya qilish uchun yadro qobiq bilan o‘ralgan. Bu qobiq ikkita membranadan tuzilgan bo‘lib, tashqaridan (plazmadan) yadroga turli moddalarni o‘tkazmaydigan kanallarga ega.

Mitoxondriyalar – hujayra organellaridan biri bo‘lib qo‘sh qavatli membrana bilan o‘ralgan. Uning ichida ATF sintez bo‘lib, u o‘z navbatida energiya zahirasi vazifasini bajaradi. Ular ozuqa energiyasini turli xil energiyaga aylantirib beradi. Bitta hujayrada ipsimon yoki granula ko‘rinishidagi bir necha ming mitoxondriyalar uchraydi.

Lizosomalar subhujayra zarrachalardan iborat bo‘lib, membrana bilan o‘ralgan. Oqsillar, nuklein kislotalar, polisaxaridlar va boshqa moddalarni tutgan liposomal fermentlar nafaqat o‘ziga yot bo‘lgan moddalarni, balki eski hujayra qoldiqlarini parchalab, tozalash qobiliyatiga ega.

Endoplazmatik to'rlar – hujayra ichki komponentlaridan biri hisoblanadi. Ular chuqur qatlamlar, pufakcha va kanallarga ega bo'lib, plazmatik membranaga yopishib turadi. Endoplazmatik membranalar Goldji apparati deb ataluvchi pufakchalar va sisternalardan iborat bo'lib, sintez qilingan yangi oqsillarni joylashtiradi va tashqariga chiqarib yuboradi. Bundan tashqari Goldji apparatida oqsillarga uglevodlar biriktirilib, glikoproteidlar sintez jarayoni ham kechadi.

Mikroorganizmlar o'z hujayralarini himoyalash uchun bakterial devorlar deb nom olgan membranalar bilan o'ralgan. Grammusbat bakteriyalar uchun membrana bir qavatli, grammanfiylari uchun esa membrana qo'sh qavatdan iborat bo'ladi. Bunday devorlar ichki qatlami aminokislota va qandlardan iborat polimerdan (peptidoglikandlar), tashqisi esa qand va lipidlardan (lipopoliglikandlar) tashkil etgan. Qo'shimcha devorlar zamburug', suv o'simliklari va oliy o'simliklarining hujayra devorlarini plazmatik membrana parmalashga olib keluvchi bukilishdan himoya qiladi.

5.3. Membrana komponentlari

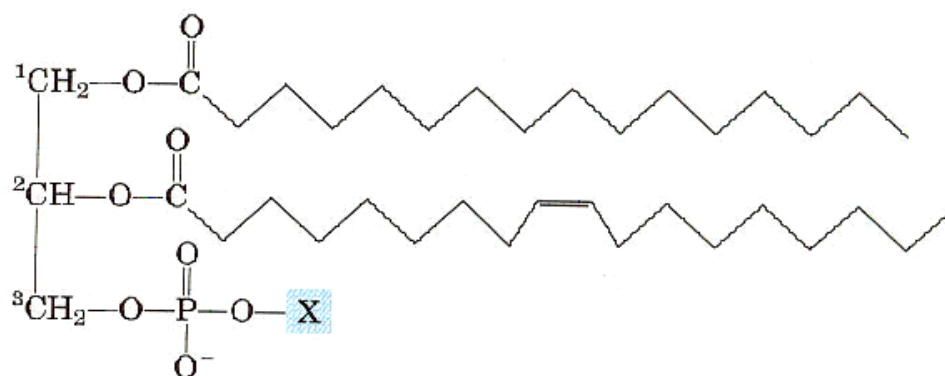
Biologik membranalar tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar – bu lipid va oqsillardir, uglevodlar esa ikkilamchi komponenti hisoblanadi. Biologik membranalarining oqsil: lipid nisbati har xil bo'ladi. Odatda membrana komponentlarida lipidlar miqdori 20-40% bo'lib, plazmatik membranalarida – 35-40%, sut emizuvchilarning yurak mitoxondrial membranalarida 27-29% tashkil etadi. Lipidlarning ko'p miqdori mielinda uchraydi va quruq massa bo'yicha 80%-ini tashkil etadi.

Membranalarda lipidlarning asosiy qismini fosfolipidlar tashkil qiladi (90%-dan mitoxondriyalarda to 50%-gacha mielinda). Membrananing har bir turi fosfolipid va oqsillarning muayyan nisbati va o'ziga xos fosfolipidlar bilan tavsiflanadi, ya'ni fosfolipid qutbli qismining tuzilishi va gidrofob qismlari har bir membrana uchun o'zgacha bo'ladi (33-rasm).

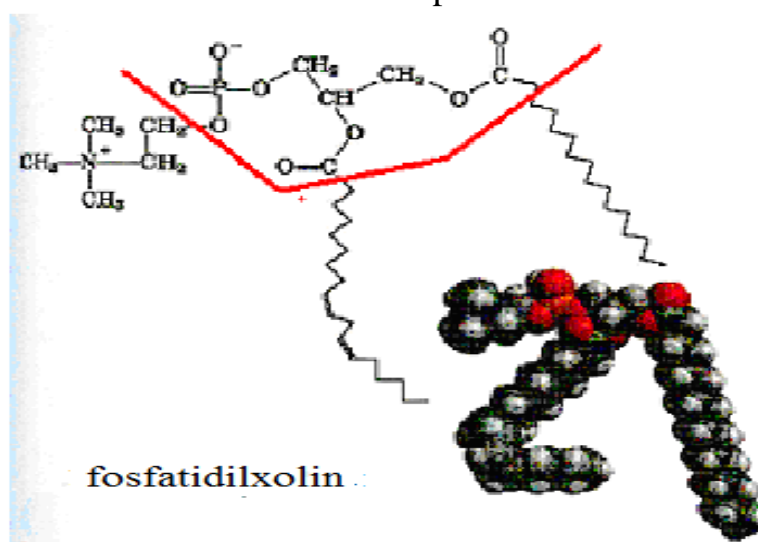
Gliserofosfolipid qatoridagi membranalarda fosfatidilxolin (masalan, mikrosomalarda 60%-gacha), mielinda esa fosfatidiletanolamin uchraydi. Kam miqdorda fosfatidilserin, fosfatidilinozit, poligliserofosfatlar uchrab, *kardiolipin*

faqat mitoxondrial membranalar uchun xos. Mielin va plazmatik membranalarida ko'p miqdorda sfingolipidlar (sfingomielin va serebrozidlar) uchraydi. Membranalarda murakkab efir bog'li lipidlar bilan bir qatorda oddiy efir bog'li lipidlar mavjud. Masalan, ayrim plazmatik membranalarida plazmalogenlar (12%-ga yaqin) bo'lib, ularning yuqori miqdori eritrotsitlarda (fosfolipidlar miqdorining 2G'3 qismi) aniqlangan.

Mitoxondriyalar, xloroplastlar va bakterial membranalarining lipid tarkibi ham har xil. Xloroplast lamellalarida 50%-gacha lipidlar bo'lib, ularning 40%-i mono- va digalaktozidigitseridlar, qolgan miqdori esa xlorofill, fosfatidilglitserin va sulfolipidlardan iborat.



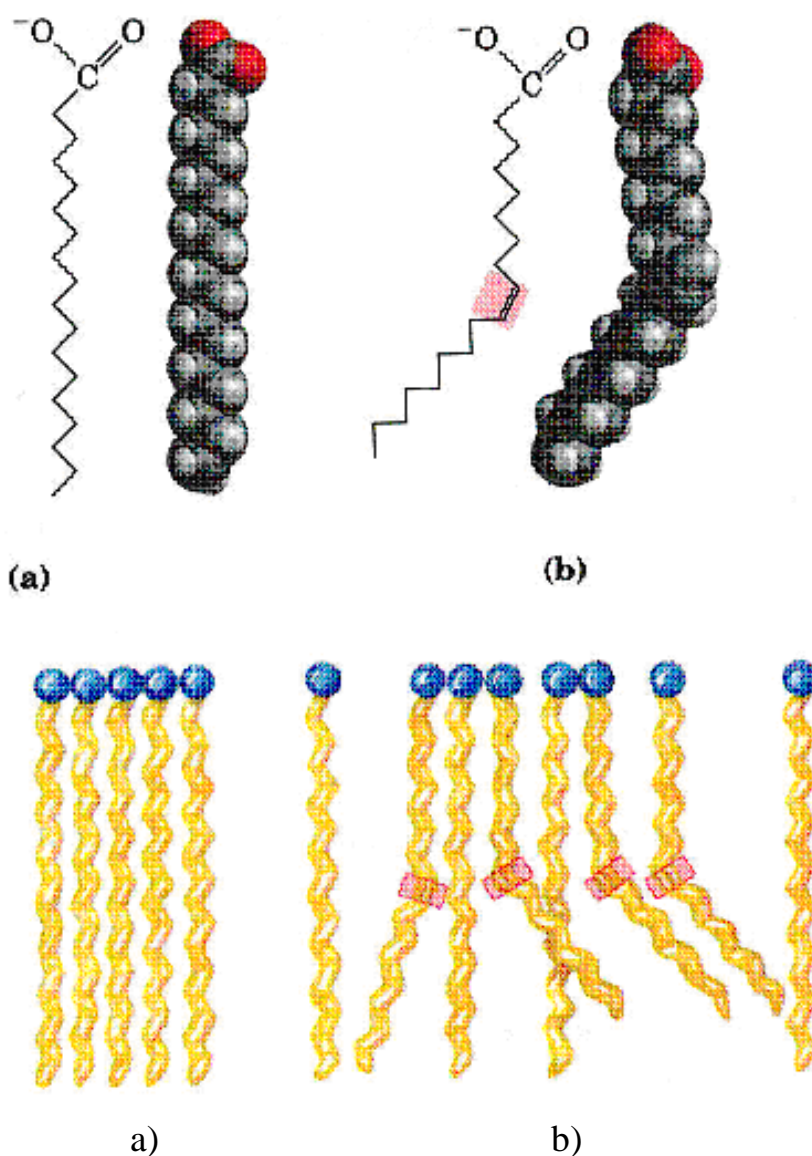
Fosfolipid



33-rasm. Fosfatidilxolinning tuzilishi.

Biologik membranalarda turli fosfolipidlar mavjudligi membrananing tuzilishini tashkillanishida muhim o‘rin tutadi, bu oqsillar bilan bog‘lanishida o‘z aksini topadi va membrana funksiyalariga ta’sir etadi.

Membrana lipidlari gidrofil qismining tarkibi har xil bo‘lgani kabi gidrofob komponentlari ham yog‘ kislotalar qoldiqlarining uglevodorod zanjirlari, spirtlar, aldegidlardan tashkil topgan. Membrana lipidlari tarkibida bir-biridan zanjir uzunligi, to‘yinmaganlik darajasi va tarmoqlanganligi bilan ajralib turadigan yog‘ kislotalar aniqlangan (34-rasm).



34-rasm. To‘yingan va to‘yinmagan kislotalar: a) to‘yingan kislota;
b) to‘yinmagan kislota.

Membranalarning ayrim turlarida yogʻ kislotalar tarkibiga xos muayyan qonuniyatlar topilgan. Masalan, mitoxondrial va tsitoplazmatik membranalarda, asosan, politoʻyinmagan, mielin va plazmatik membranalarda esa – toʻyingan va monotoʻyinmagan moy kislotalar mavjud. Demak, membranani tashkil qilishda gidrofil va gidrofob komponentlari orasida maʼlum bir muvozanat boʻlishi kerak. Gidrofob komponentlar tuzilishining oʻzgarishi metabolik va diffuzion jarayonlar oʻtishi uchun kerak boʻlgan fosfolipidlarning fizik holatini taʼminlab berishi mumkin.

Ayrim membranalarda neytral lipidlar maʼlum miqdorda boʻlib, oqsil bilan bogʻlanishda qatnashmaydi, biroq, fosfolipid mitsellalar ichida joylashib, gidrofob qismiga oʻzgarish kiritadi va shu bilan mitsellalar oqsil bilan bogʻlanishiga taʼsir koʻrsatadi.

Xolesterin membranalarning tarkibiy qismi boʻlib, turli membranalarda miqdori oʻzgarib turadi. Masalan, mielin va plazmatik membranalar uchun xolesterinning yuqori miqdori xos (fosfolipid: xolesterin mol miqdorda 1-ga teng), mitoxondriya, endoplazmatik va sitoplazmatik membranalarda xolesterinning miqdori kam boʻlib, xolesterinning miqdori membrana oʻtkazuvchanligiga taʼsiri qiladi (5-jadval). Lipidlarga qaraganda membrana oqsillari kam oʻrganilgan. Ular shartli ravishda ikki turga boʻlinadi: katalitik faollikka ega (fermentativ) va katalitik faollikka ega boʻlmagan strukturaviy oqsillar.

Strukturaviy oqsillar membrana oqsillarining 40-50%-ini tashkil qilib, bir-biridan molekulyar massasi va aminokislota tarkibi bilan farq qiladigan oqsil toʻplamidir. Strukturaviy oqsillar uchun qutbsiz yon zanjirga ega boʻlgan aminokislotalar xos boʻlib, ular fosfolipidlarning gidrofob qismlari bilan oʻzaro taʼsirlashuvlarni taʼminlaydilar.

Strukturaviy oqsillarning biologik membrana funksiyasidagi oʻrni oxirigacha oʻrganilmagan, balki membrana tuzilishini taʼminlovchi va fermentativ jarayonlarga taʼsir etuvchi ahamiyatga ega.

Ayrim membranalarning taxminiy kimyoviy tarkibi

tG'r	Birikma nomi	Quruq membrana umumiy og'irligi, %					
		Mielin (buzoq)	Ko'z pardasining tayoqchalari	Plazmatik membrana (odam) eritrotsiti	Mitoxondriyalar membranası	E coli (tashqi va ichki membrana	Xloroplastlar
1.	Oqsil	22	59	60	76	75	48
2.	Lipidlar (umumiy miqdori)	78	41	40	24	25	52
3.	Fosfatidilxolin	7,5	13	6,9	8,8		
4.	Fosfatidiletanolamin	11,7	6,5	6,5	8,4	18	
5.	Fosfatidilserin	7,1	2,5	3,1			
6.	Fosfatidilinozit	0,6	0,4	0,3	0,75		
7.	Fosfatidilglitserin					4	
8.	Kardiolipin		0,4		4,3	3	
9.	Sfingomielin	6,4	0,5	6,5			
10.	Glikolipid	22,0	9,5	izlari	izlari		23
11.	Xolesterin	17,0	2,0	9,2	0,24		
12.	Fosfolipidlar (umumiy miqdori)	33	27	24	22,5	25	4,7
13.	Fosfolipidlar (lipidlar umumiy miqdorining %)	42	66	60	94	90	9

5.4. Membranalar lipidli tuzilishlarining asosiy printsiplari

Turli organizm hujayralariga xos bo'lgan quyidagi membranalar mavjud: mitoxondrial, yadroviy, tsitoplazmatik, endoplazmatik retikulum, shuningdek, boshqa hujayra organellalari membranalari. Biologik membranalar energiyani bir

shakldan boshqa shaklga o'tkazish (transformatsiyalash), asab impulslarini o'tkazish, modda va ionlarni tashish kabi murakkab biokimyoviy jarayonlarda ishtirok etganlari uchun har tomonlama chuqur tadqiq qilinadilar. Biologik membranalar tuzilishi va funksiyalari biokimyogar, biofizik va fiziologlar diqqat markazida turadi. Bu muammo esa kompleks tadqiqotlar natijasida o'z yechimini topishi mumkin. Tadqiqotchilar lipoproteidlardan tuzilgan biologik membranalar yuqori molekulyar yirik agregatlar deb qaraydilar.

Hujayra membranalarining asosini yuqori tartibli lipid ansambllaridan hosil bo'lgan lipid matriksi tashkil etadi. Membranalarining ko'pgina funksiyalari lipid fazasi ichiga o'rnatilgan yoki uning sirtida joylashgan oqsillar bilan bog'liq. Undan tashqari membranalar tarkibiga uglevodlar, shuningdek, boshqa tabiiy birikmalar (karotinoidlar, porfirinlar) kiradi.

Suvli eritmalarda va suv-havo ajralish chegarasida lipidlar nokovalent ta'sirlashuvlar natijasida katta agregatlar yoki lipid "biopolimerlar"ni hosil qiladilar. Shuning uchun lipidlar oqsillar, nuklein kislotalar va uglevodlar bilan bir qatorda biologik makromolekulalarga bog'langan boblarda ko'rib chiqiladi.

Lipidlar o'z-o'zini taxlashi natijasida hosil bo'ladigan assotsiatlar orasida monomolekulyar lipid pardalari (monoqatlamlar), mitsellalar va bimolekulyar lipid qatlamlar (biqatlamlar) ma'lum.

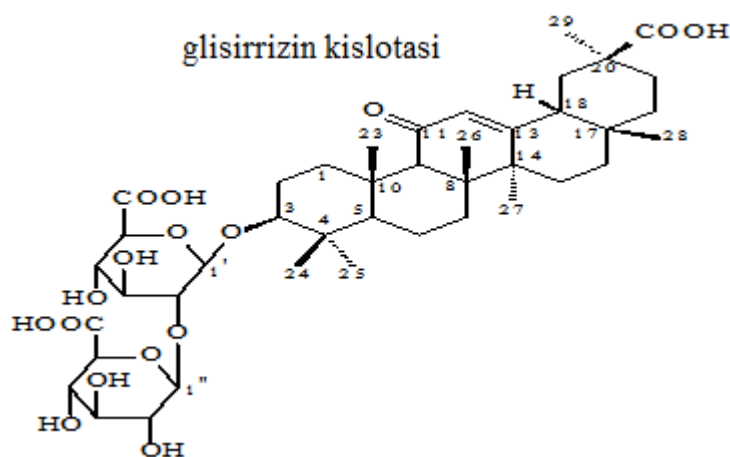
Nazorat savollari:

1. Hujayra membranalarining asosiy turlarini asoslab bering.
2. Hujayra membranalarining vazifasi nimadan iborat?
3. Membranalar lipidli tuzilishini izohlang.
4. Membrana oqsillarining turlarini ayting.
5. Biologik membranalar tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar nimalardan iborat?
6. Fosfolipidning tarkibi sanday qismlardan tuzilgan?
7. Membrana komponentlari izohlang.

VI-BOB. TABIIY BIRIKMALARDA SUPRAMOLEKULYAR KOMPLEKS HOSIL BO‘LISH JARAYONI

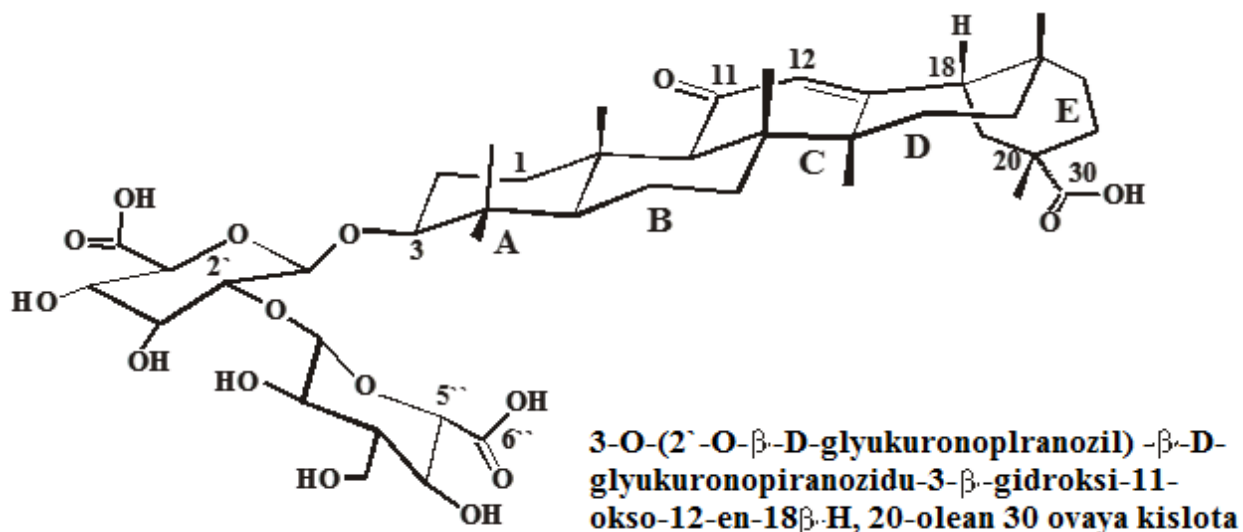
6.1. Glitsirrizin kislotalasining strukturasi, hisoblangan strukturalari

Glitsirrizin kislota va uning tuzlari ikkita aniq ifodalaydigan qismlaridan iborat – gidrofil (bir-biri bilan bog‘langan glyukuron kislotalar) va gidrofob (genin qismi – glitsirret kislota).

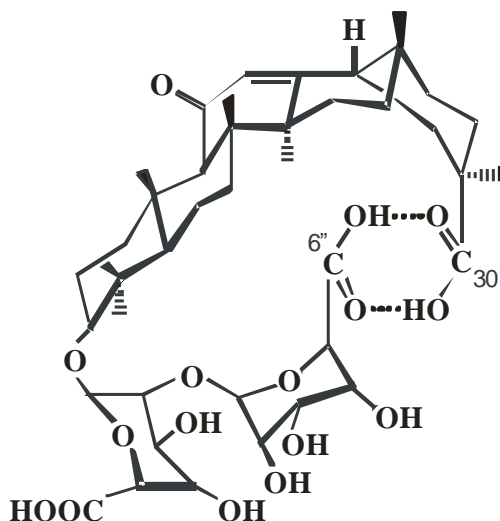


GK va uning hosilalarining gel hosil qilishi vasolyuballash mexanizmi hozirgi vaqtgacha aniq emas va adabiyotda kam ko‘rsatilgan. GK normal sharoitda 0,1 % konsentratsiyada gel hosil qilishi mumkinligi ma’lum, ya’ni 1 molekula GK 45000 molekula suv nisbatida hosil bo‘ladi. Shunda 3-o‘lchamli GK gidrogeli hosil bo‘lishi GK qo‘shni molekulalarning bir-biri bilan bog‘lanishidan murakkabroq o‘tadi. GK gel hosil qilishi va solyubillashi bilan birga, turli xil mitsellalar hosil qilishga moyil. Ya’ni GK suvli eritmalarida nafaqat bir xil gel muhitini, balki struktura (har xil mitsellyar eritmalar) va tarkib – geteromolekulyar komplekslar ko‘rinishidagi erimaydigan birikmalarni tutib va ularni eritmaga o‘tkazish bo‘yicha geterogen muhit ham hosil bo‘ladi. GK solyubilizator sifatida ishlatilishi kelajakda farmakologiya uchun ayniqsa muhimdir. GK eritmasining gel hosil qilishi 0,1 % konsentratsiyada bo‘lishini ko‘rsatdik, ya’ni GK suvga mol nisbati $\sim 1:45000$ teng. Bunday quyi molekulali birikmalarning ($M_{GK} = 824,9$) gel hosil qilishi faqat yaxshi aks ettirilgan molekulalararo o‘zaro ta’sirlashuvlar orqali

bo‘lishi mumkin. Bu ta’sirlashuvlar orqali ularning solyubillashagn xossalarini tushuntirish mumkin.



“Mezbon-mehmon” turdagi klatrat komplekslarning hosil bo‘lishi orqali suvda erimaydigan birikmalarning eritmaga o‘tishi shunday ommabop tushuntirish mumkin. GK-ning ikkita kislotali qoldig‘i: aglikon qismi va ikkinchi uron qoldig‘i yoki GK-ning ikkita molekulasining bimolekulyar tsikllar bog‘lanishi hisobiga GK yoki GKMAT molekulalarning hosil bo‘lgan makrotsikli odatda “mezbon” bo‘ladi (35-rasm).

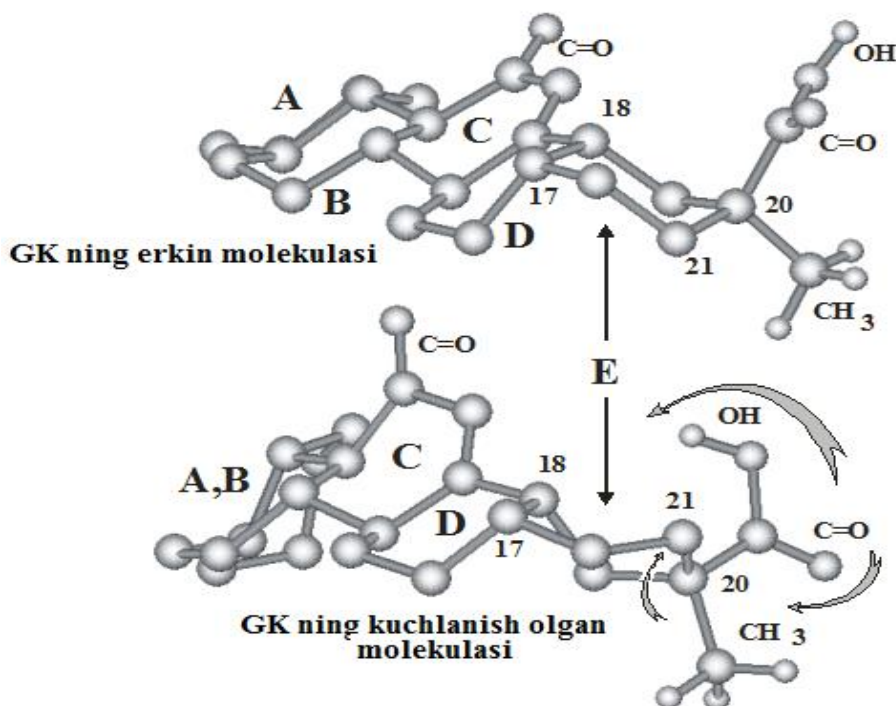


35-rasm. GKning mezbon halqa hosil qilishi.

GK molekulasining mumkin bo‘lgan stereokimyosi, monomolekulyar makrotsiklining hosil bo‘lish ehtimoli, uning geometriyasi va barqarorligi kvant-kimyoviy hisoblashlar usuli bilan tahlil qilinishi yaxshi natijalar beradi.

GK molekulasiining konformatsion xilma-xilligi xarakterli xususiyatlarga ega. Aglikon asosi-glitsirret kislotasi bo'lib, ma'lum geometriyaga ega qattiq strukturasidir. Adabiyotda keltirilgan GK bo'yicha RSA ma'lumotlari hisoblangan qiymatlarimizga mos keladi. Bir oz erkinlikka faqat A va E sikllar ega bo'lishi mumkin. Nazariy jihatdan ularga kreslo-vanna o'tishlar ehtimoli bor. Biroq, GK-ning 3 holatidagi katta hajmli, yo'nalishi ekvatorial bo'lish kerak o'rindosh tufayli A sikli uchun vanna konformatsiyasi amalga oshmaydi. E sikli uchun ham vanna konformatsiyasi 17-20 yoki 18-21 bo'lmaydi, chunki bunday holatda energiya sarflashga asos yo'q.

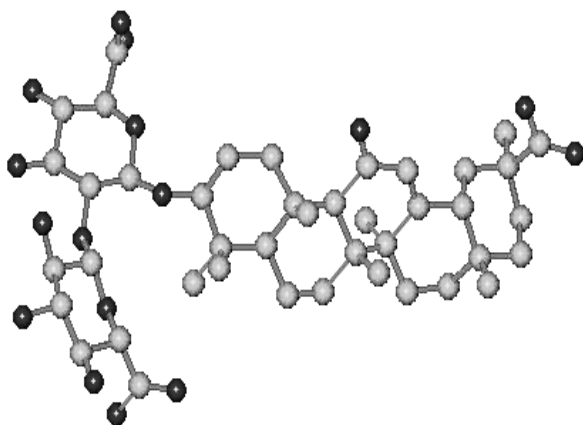
Monomolekulyar makrotsikl hosil bo'lishi uchun 20-holatda kislota qoldig'ining o'ta noqulay yo'nalishi E tsiklida konformatsion buzilishlarga olib kelish qobiliyati ahamiyatli omillaridan biridir. GK aglikon asosi erkin holatida u molekulaning markaziy qismidan teskari tomonga yo'naltirilgan. Molekulaning boshqa bir qismi bilan ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilish uchun uni molekulaning asosiy qismi tomoniga burish kerak, ya'ni S17-S20 o'qi atrofida E tsiklni o'rash kerak. Quyida ko'rsatilgan E siklning kuchlanishli tvist-kreslo konformatsiyasi paydo bo'ladi (36-rasm).



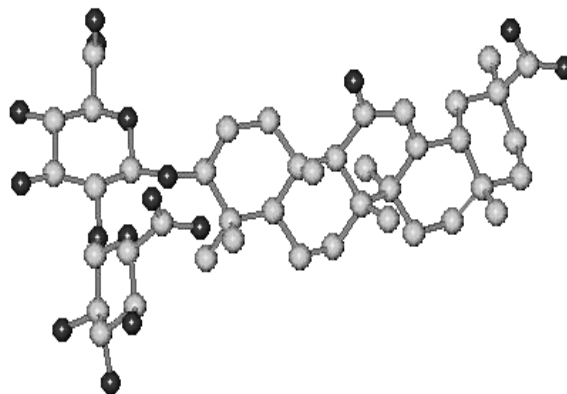
36-rasm. Monomolekulyar makrotsikl hosil bo'lishda GK sikllar konformatsiyasining buzilishi.

Qandli siklning uron qoldiqlari konformatsiyasi ancha konservativ – yonaki o'rindoshlarning ekvatorial joylashgan kreslo. GK konformatsion analizi molekulaning aglikon qismiga nisbatan uron qoldiqlarining mumkin bo'lgan yo'nalishini tadqiqot qilishdan iborat edi. Konformatsiyalarning turli- tumanligi efir bog'larida 4 ikki yoqli burchak orqali aniqlangan.

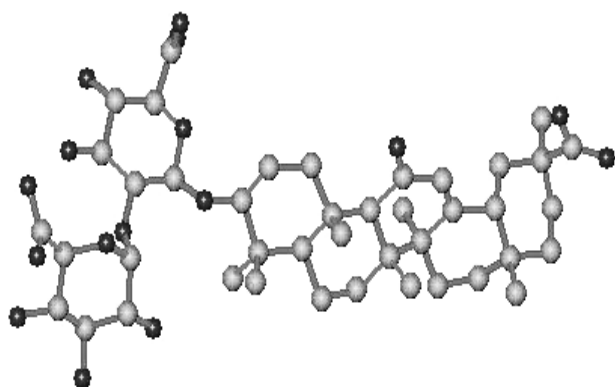
Ushbu tadqiqot "Hyper Chem" integrirlashgan hisob paketida "Conformational Search" dastur vositasi yordamida o'tkazildi. Geometriya optimizatsiyasi empirik yaqinlashuvida Amber usulida hisoblangan. To'rtta tanlangan ikki yoqli burchaklar $0-360^{\circ}$ to'liq diapazondagi qiymati tasodifiy sonlar qonuniga binoan o'zgartirilgan. Shu tarzda aniqlangan fazoviy strukturalarni sterik taranglik energiya bo'yicha optimallashtirildi va undan avval optimallashtirilgan strukturalar bilan taqqoslandi. GK-ning 2500 tasodifiy konfiguratsiyalardan 8 kKalG'mol-gacha yoyilgan energiyali 103-ta barqaror konformatsiyalar ajratib olindi. Katta sterik taranglikka ega bo'lgan konformatsiyalar (barqaror bo'lsa ham) hisobdan chiqarilardi. 13-ta "eng yaxshi" konformatsiyalarda 99,99 foyiz (%) molekulalar to'plangan, birontasida ham makrotsikl hosil bo'lishga qulay struktura paydo bo'lmagan. 94 % holda uron qoldiqlari shunday yo'naltirilganki, birinchi qoldiq aglikon qismning "chiziqli" davomi, ikkinchi qoldiq esa molekulaning umumiy o'qiga tahminan perpendikulyar bo'ladi (37-rasm).



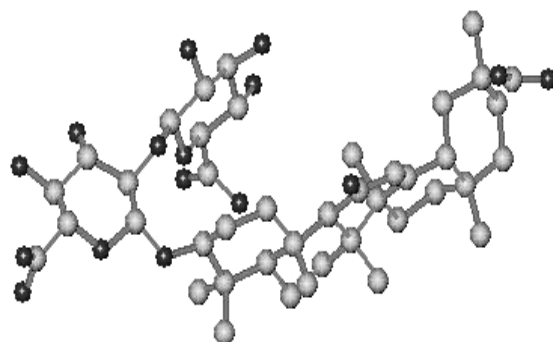
1. E=0.0 Zs=74.0 %



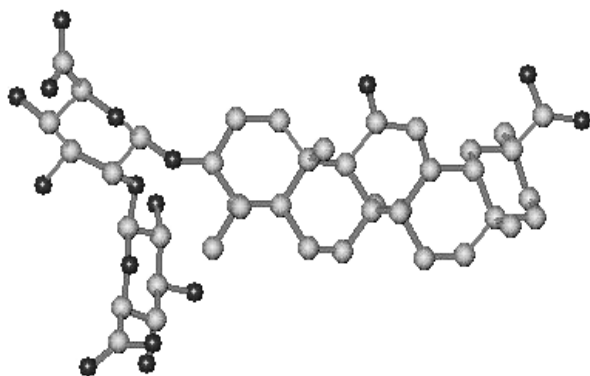
2. E=0.7 Zs=18.8 %



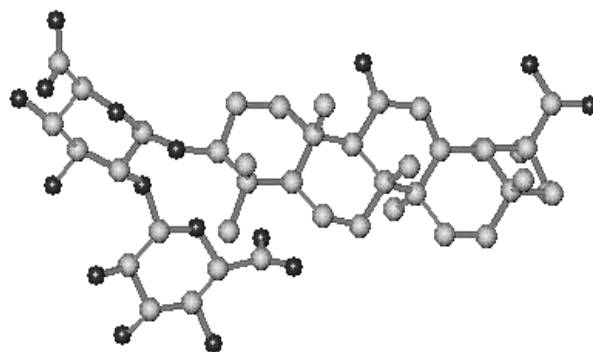
3. $E=0.9$ $Z_s=13.5\%$



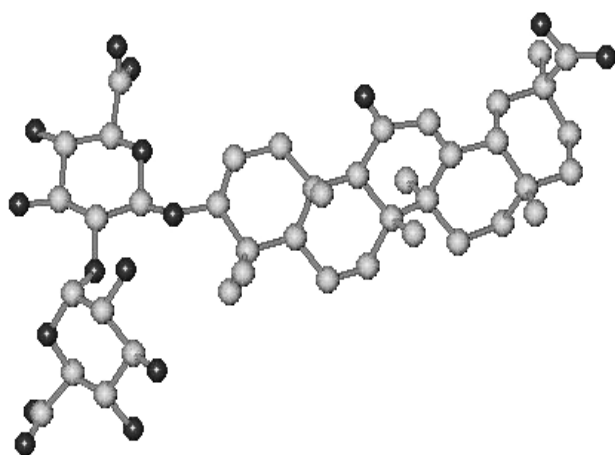
4. $E=2.0$ $Z_s=2.15\%$



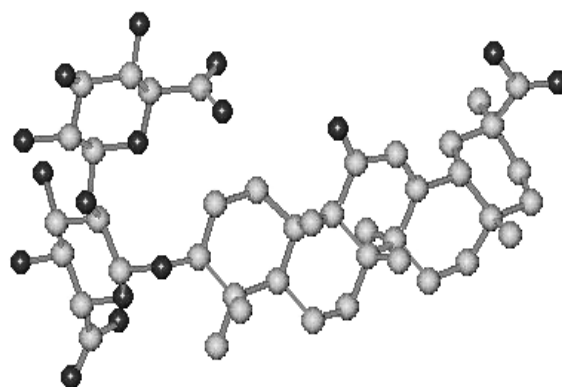
5. $E=2.2$ $Z_s=1.54\%$



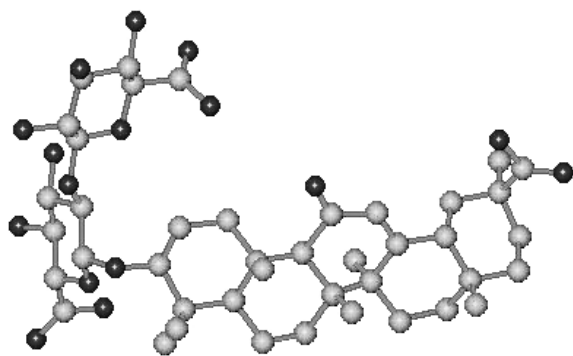
6. $E=2.3$ $Z_s=1.31\%$



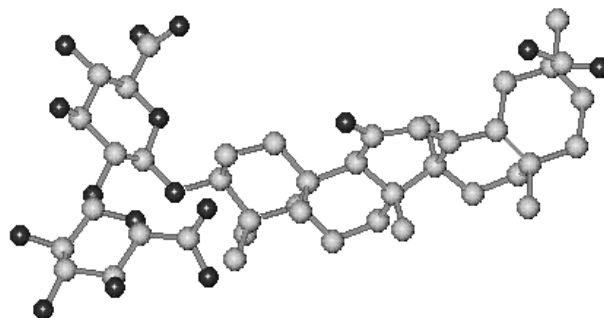
7. $E=2.4$ $Z_s=1.11\%$



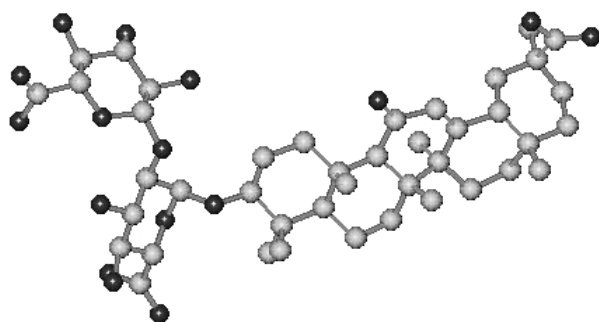
8. $E=2.9$ $Z_s=0.48\%$



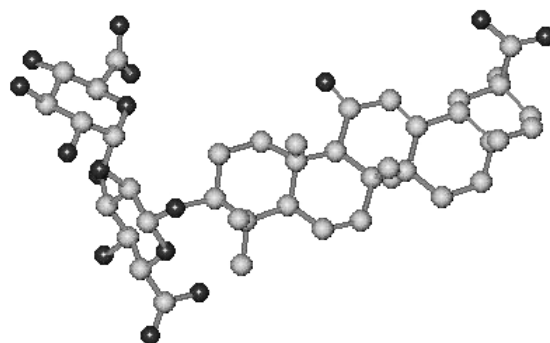
9. $E=3.1$ $Zs=0.34\%$



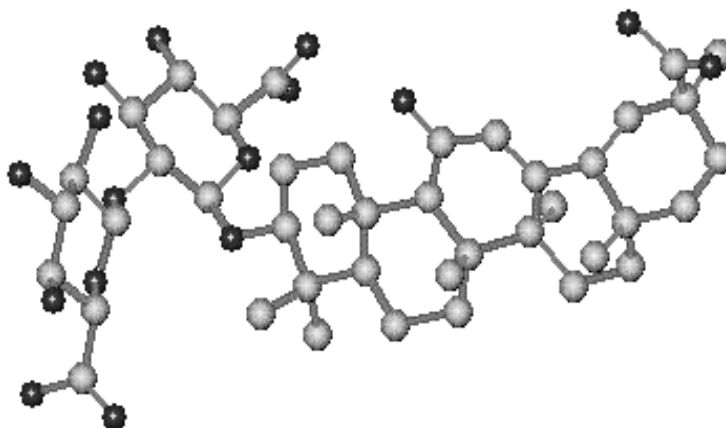
10. $E=3.8$ $Zs=0.15\%$



11. $E=3.9$ $Zs=0.11\%$



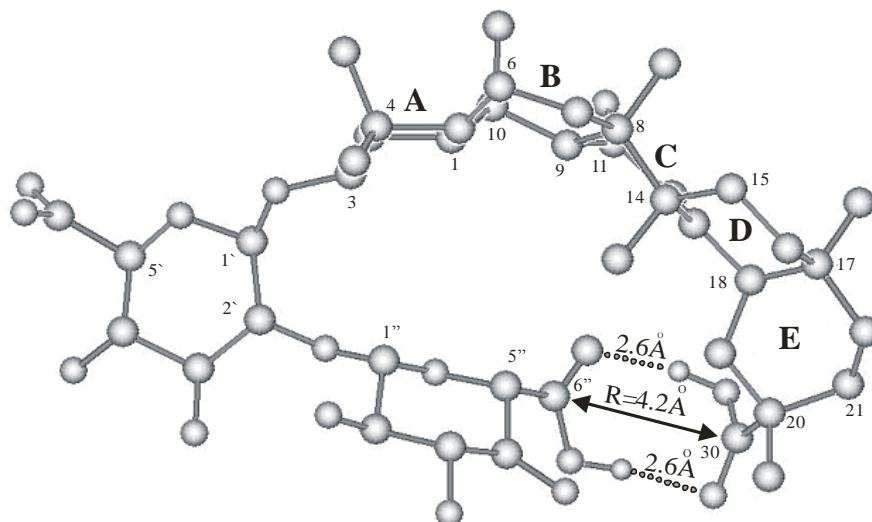
12. $E=3.9$ $Zs=0.11\%$



13. $E=3.0$ $Zs=0.07\%$

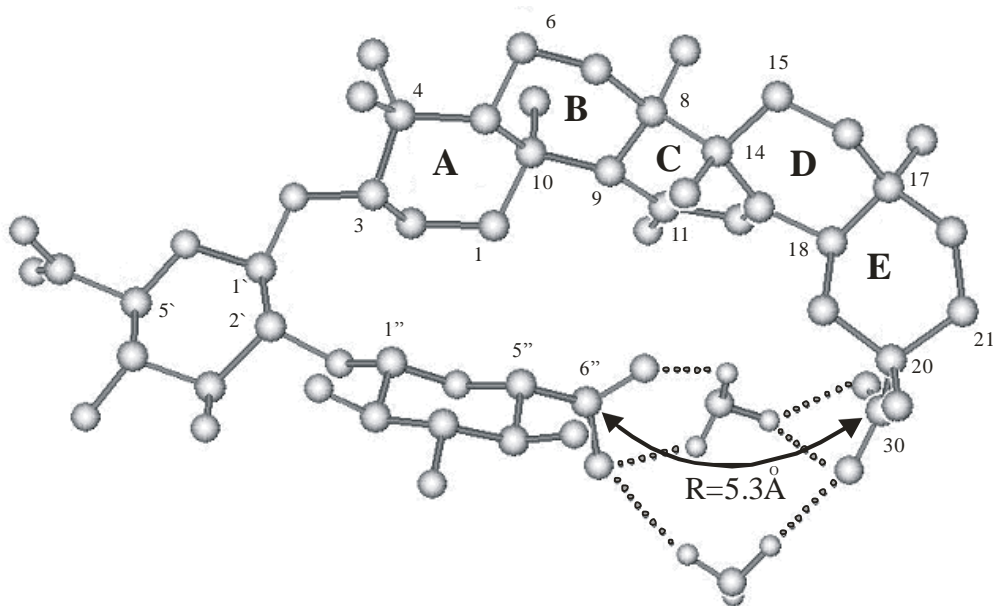
37-rasm. GK-ning 13ta eng barqaror shakllari, ularning nisbiy energiyasi E -va konformatsion holatlarining zichligi (Zs) barcha mumkin bo'lgan holatlar, % hisobida (E - nisbiy energiyasi (kkal/mol), Zs - konformatsiya zichligi).

Makrosiklning mumkin bo'lgan yopilishi eng barqarorlardan $\approx 6,8$ kkal/molga oshadi. Ya'ni shunga o'xshash konformatsiyalarning ehtimolligi $\approx 7,4 \cdot 10^{-6}$ teng. Uglerodlar orasidagi bog'lanadigan kislot qoldiqlarining masofasi 3,8-4,0 Å bo'lib, bir vaqtning o'zida ikkita vodorod bog' hosil qilish uchun bu kislot qoldiqlarining karbonil va gidroksil guruhlar yo'nalishi juda noqulay bo'ladi. S va ayniqsa D va E sikllar o'ta buzilgan bo'lib, kislotali guruhlarni tekislikka kiritib bo'lmaydi (38-rasm).



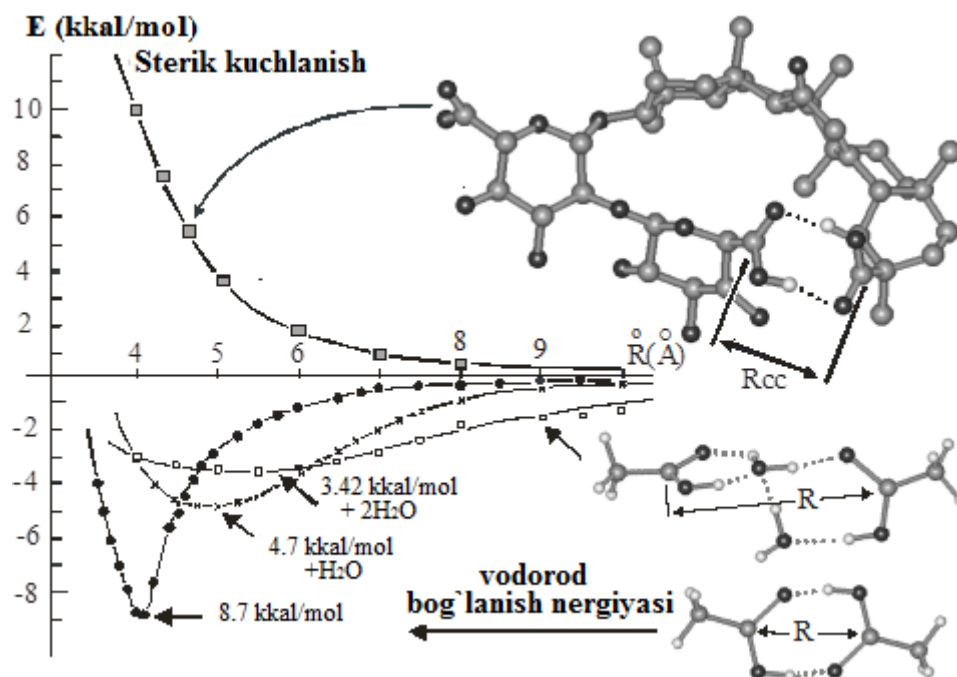
38-rasm. GK aglikon qismining karboksil guruhi (uglerod C30) va ikkinchi uron qoldig'i (uglerod C6) bilan birlashgandagi makrotsiklning gipotetik makrotsikli.

Sterik kuchlanganlikni energetik baholash gaz fazada alohida molekula uchun o'tkazilgan. Suv muhitida vodorod bog'lanishga suv molekulari raqib bo'lib, bularga o'xshash makrotsikllar ehtimolligi yanada kamayadi. Shuning uchun makrotsiklning birlashishini vositachi yordamida modellashirish mumkin: GK uchun oksoniy ionlari yoki GKMAT uchun ammoniy ionlari orqali o'tadi. Shunda kislotali guruhlar yaxshi ifodalangan manfiy zaryadli deprotonlashgan shaklga o'tadilar (39-rasm).



39-rasm. GK ikkita oksoniy ionlari bilan makrotsikl hosil qilishi.

Bularga xos uglerodlar orasidagi masofa $\approx 5,3$ Å-gacha oshadi va molekulaning sterik tarangligi kamayadi. Oʻrtada vositachi-zveno mavjudligi kislotali guruhlarning qulay oʻzaro yoʻnalishdagi imkoniyatlarini ancha oshiradi (39-rasm). Vodorod bogʻlarining energiya baholashini RM3 yarim empirik usuli bilan olib borildi. Bitta, ikkita va undan koʻp oʻrta zvenolarpaydo boʻlganda kislotali guruh uglerodlari orasida masofa va ularni bogʻlaydigan vodorod bogʻlar soni koʻpayadi, umumiy, bogʻlarning hosil boʻlish energiya yigʻindisi esa kamayadi.



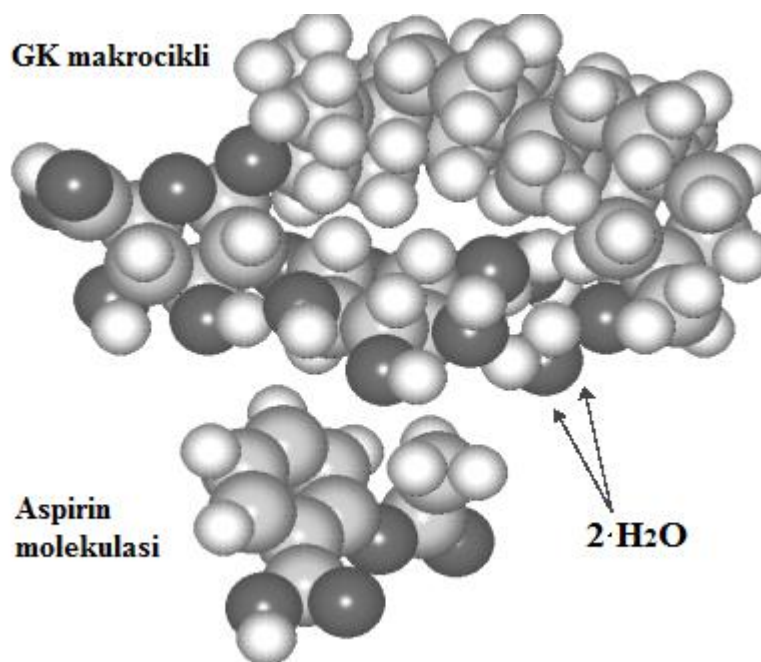
40-rasm. C30 va C6 uglerodlar orasidagi masofaning va makrotsikl hosil bo'lishida suv molekulalarini ishtirokining GK makrotsiklining sterik kuchlanishiga bog'liqligi.

40-rasmda makrotsikl hosil bo'lishida GK molekulasining sterik kuchlanish energiyasi (energiyaning musbat qiymatlari) va shu strukturani stabillashtirishda mumkin bo'lgan vodorod bog'larning energiyasi (energiyaning manfiy qiymatlari) ko'rsatilgan. GK molekulaning kuchlanish energiyasi va stabillashtiradigan vodorod bog'larning grafiklarini taqqoslaganda GK makrotsikli ikki yoki undan ko'p suv molekulalari va oksoniy ioni orqali vositachi yordamida hosil bo'ladi. Shunda GK sterik tarangligi ancha kamayadi (taxminan 1 kkal/molgacha), kislotali qoldiqlar orasidagi masofa 8 va undan ko'p angstrom bo'lishi mumkin.

Boshqacha qilib aytganda, GK makrotsikllari bir necha suv molekulalari va oksoniy ioni bilan tikilib, hosil bo'lishi mumkin. Biroq, GK-ning bunday konfiguratsiyaga strukturlashgan suvli polimolekulyar sistema deb qarash mumkin. Bu makrotsikl hosil bo'lishi energetik yutug'ini bermaydi. Ehtimol, energetik yutuqni, makrotsiklning o'zi emas, balki suvning stuktura tashkil qilishi ta'minlaydi. Issiqlik g'alayonlanishni modellashtirilganda makrotsikl temperatura

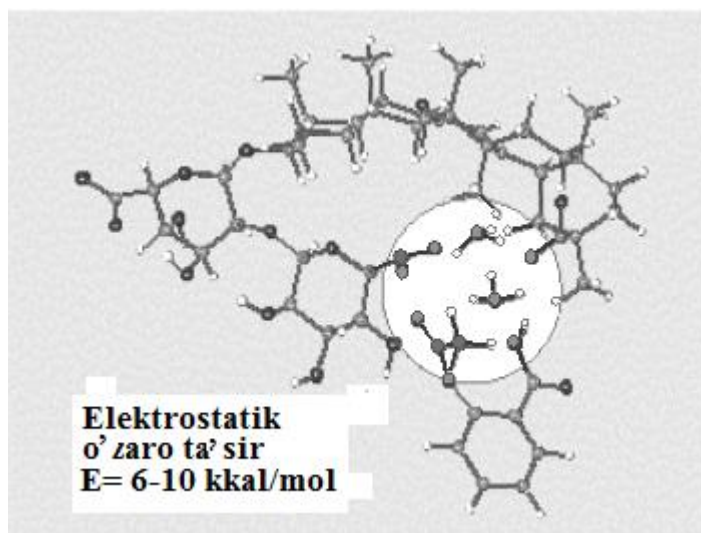
Tq300⁰K –gacha faqat oksoniyni ikkita ioni bor bo‘lganda saqlangan. Bitta yoki umuman oksoniy ioni bo‘lmaganda makrotsikllar 100⁰K-dan past temperaturada parchalangan.

Biroq, makrotsikl geometriyasi bu sharoitda ham kompakt klaster tuzilishlar hosil bo‘lishiga noqulay bo‘lib qoladi, masalan, GK aspirin bilan. Standart Van-der-Vaals sferali model uchun makrotsikl bo‘shlig‘i $\approx 1,3 \cdot 3,0$ Å-ga teng va aspirindek kichik molekulaning joylashishiga noqulay geometriyaga ega (42-rasm).



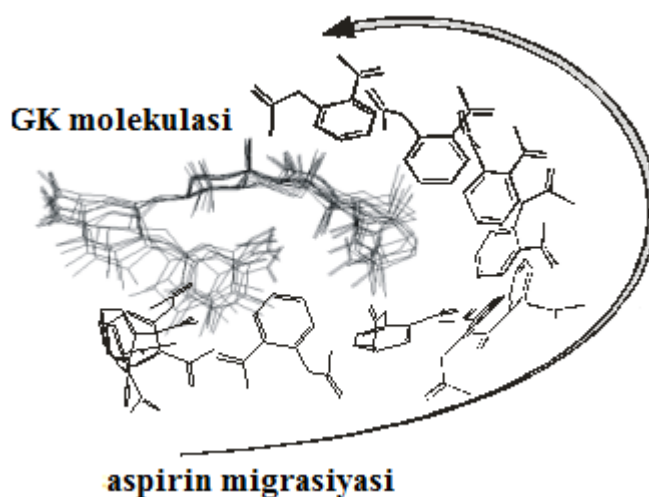
42-rasm. Ikki molekula suv va aspirin molekulasi ishtirokida Van-der-Vaals standart radiusi bo‘yicha hisoblangan GK makrotsikli bo‘shlig‘ining nisbiy o‘lchamlari

Gaz fazadagi molekulyar juftlikning (GK-aspirin) modellashtirishini molekulyar mexanika Amber usuli va RM3 yarimempirik usullarni kombinatsiyalash orqali o‘tkazildi. GK va aspirinning molekulalararo o‘zaro ta’sirlashuvlarining analizi Amber-yaqinlashishida molekulyar dinamika usulida ham qilindi. Barcha variantlarda aspirin va GK-ning kislotali guruhlarining elektrostatik ta’sirlashuvlari ustun bo‘ldi. Ushbu ta’sirlashuvlarining energiyasi molekulalarning bir-biriga nisbatan aniq yo‘nalishiga bog‘liq, va 6,0-10,0 kkalG‘mol oralig‘ini tashkil etadi (43-rasm).



43-rasm. GK elektr zaryadlangan guruhlar, oksoniy ioni va ASK elektrostatik ta'sirlashuvlarining mumkin bo'lgan varianlaridan biri.

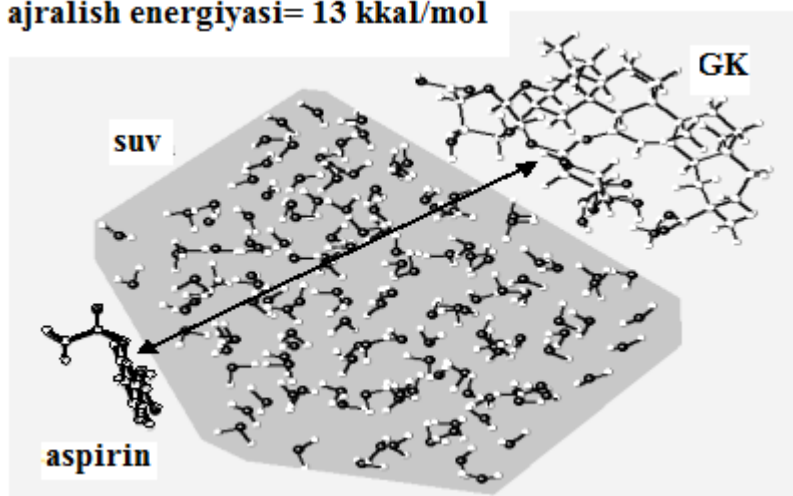
Amber-yaqinlashishida molekulyar dinamika usuli bo'yicha modellashtirishda suv va xona harorati sharoitida gidrofob o'zaro ta'sirlashuvlar dominant bo'ladi. GK va aspirin molekulalari bir-biriga nisbatan asosan o'z gidrofob qismlari bilan yo'naltiriladi (44-rasm). Bu yo'naltirish ko'p variantli bo'lib, aniq ifodalangan, qulay geometriyaga ega emas. Normal sharoitidagi haroratga yaqin haroratda ($T=300^0\text{K}$), molekulyar dinamika usulida aspirin molekulasining GK molekulasining sirtida "daydib" yurishi kuzatiladi. Ushbu usulda modellashtirish suvli eritmada 300^0K sharoitida o'tkazildi. Bu sharoitda aspirin molekulasini zaryadlangan guruhlar va ikkita oksoniy ionini tutgan GK makrotsikli markazi bilan Kulon elektrostatik ta'sirlashuvlar uziladi. GK aspirin bilan gidrofob ta'sirlashuvlari (ishning mohiyati ularni suv muhitidan itarib chiqish) bu molekulalarni ajralib ketishiga yo'l bermaydi. Issiqlik energiyasi tufayli aspirin molekulasini GK ning gidrofob sirtida migratsiyasini (ko'chishni) boshlaydi (44-rasmda atrof muhitdagi suv molekulalari va "yopishtiradigan" oksoniy ioni ko'rsatilmagan!).



44-Rasm. GK lipofil sirtida aspirinning “daydilashini” suv sharoiti uchun hisoblangan molekulyar-dinamik modeli.

Agar, GK va aspirin molekullari orasi ochilsa, ularning orasiga suv molekullariga kirish imkoniyati berilsa, unda GK va aspirin molekullari mustaqil, gidrofob birliklar bo‘lib, suv muhitidan chiqib ketishga harakat qiladilar. GK va aspirin molekullarining chegaralangan kichik suv hajmida (420 suv molekullar) orasi ochilsa, ikkita molekula bu hajmdan tashqariga siqib chiqariladi (45-rasm). Bog‘langan va ajralgan molekullar juftligining energiya farqi 13 kkal/molga teng, ya’ni GK va aspirinlarning o‘zaro ta’sirlashuvlarini 13 kkal/mol deb baholash mumkin (yoki dorivor moddaning tashqi muhitga diffuziyalash mexanizmi deyish mumkin).

ajralish energiyasi= 13 kkal/mol



45-Rasm. Chegaralangan suv basseyn sharoitida GKMAT va ASK yakka molekullarining ajralish energiyasi va “siqib chiqarish” tasviri.

Demak, bundan xulosa qilish mumkinki, GK va GKMAT dorivor preparatlari bilan hosil qilgan molekulyar komplekslarning mexanizmi ularning gidrofob ta'sirlashuvlaridir.

Mitsella va gel hosil bo'lishi murakkab xarakterga ega. Bu strukturalar hosil bo'lishini elektrostatik va gidrofob ta'sirlashuvlar ta'minlaydi. Agar mitsella hosil bo'lishiga suv muhitidan molekulalarning gidrofob siqib chiqarilishi yetarli bo'lsa (GK molekulalarning globulalarga aylanishi), gelning tartibsiz, cheksiz uch o'lchamli setkasini hosil qilishi uchun birinchi navbatda elektrostatik ta'sirlashuvlar bo'ladi. Gel hosil bo'lishini tushuntirishda eng katta qiyinchilik bu GK molekulasi juda kichik konsentratsiyasi: 1 molekula GK-ga 45000 molekula suv to'g'ri keladi. GK molekulalari bir-biri bilan bevosita elektrostatik ta'sirlashuvlar orqali gel paydo bo'lishini tushuntirilishi mumkin bo'lmaydi (GK molekulalari orasidagi o'rtacha masofa juda katta). GK molekulalari bo'shliqda har xil joylashib, gel hosil bo'lishda suv ham ishtirok etish ehtimoli bor. Biroq, bu vaziyatni modellashtirish qiyin, chunki hisob sistemalarning resurslari yetarli emas.

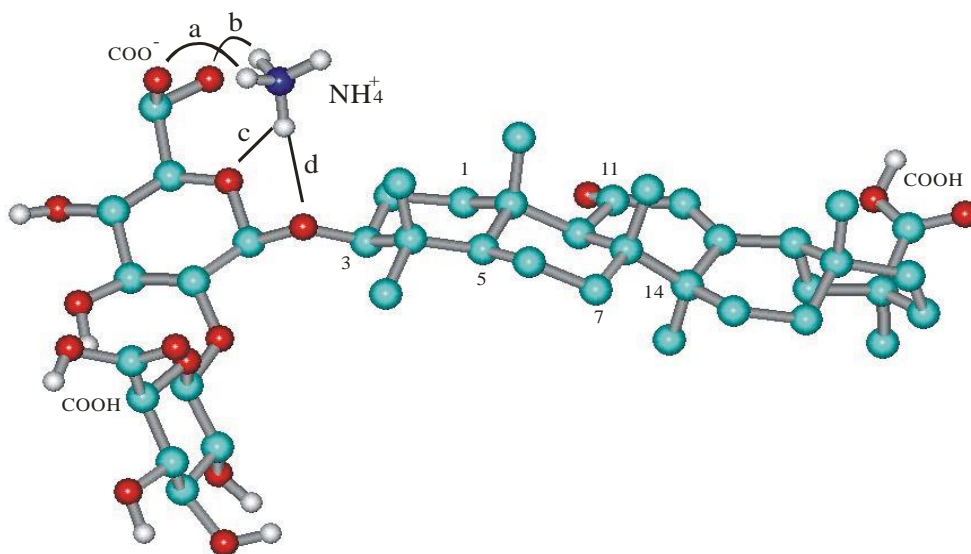
GK molekulalari bir-biri bilan bevosita ta'sirlashuvlarini modellashtirish ancha oson (suvni hisobga olmaganda). GK molekulasi tasodifiy guruhlarini (32 molekulagacha), ham ularning bir-biriga nisbatan regulyar joylashishini (lenta yoki kvadrat bog'lamda joylanishini) modellashtirishda 8-12 molekulalardan iborat alohida assotsiatlar hosil bo'lishiga moyilligi aniqlangan. Bunday assotsiatdan GK-ning alohida molekulasi chiqarib tashlash uchun taxminan 8 kkal/mol energiya kerak bo'ladi. Ya'ni xona haroratida assotsiatlarni saqlash uchun energiya yetarli.

6.2. GKMATning tubazid bilan hosil qilgan kompleksini molekulyar modellashtirish

GK yoki GKMAT solyubillash mexanizmini tushuntirilishi har xil ta'rifga ega. Solyubillash jarayoniga xos klatrat komplekslarning modeli bu holatda qoniqarsiz hisoblanadi. Yuqorida qayd qilingandek, GKMAT aspirin bilan hosil

qilgan molekulyar kompleksi uchun klatrat modeli (bir necha adabiyot manbaalarda keltirilgan) geometrik va energetik nisbatan amalga oshirilishi mumkin emas. Biroq, bu kompleks shubhasiz hosil bo'lishi fakt. Molekulyar dinamikani jalb etgan holda molekulyar modellashtirish usuli yordamida GKMAT va atsetilsalitsilat kislotasi o'rtasida gidrofob ta'sirlashuvining modeli asoslangan. Bu ta'sirlashuvlar natijasida GKMAT katta, lekin aniq bo'shliqqa ega bo'lmagan molekulasi yonida atsetilsalitsilat kislota birorta tanlangan holga ega emas. Xona harorati gaz fazasi sharoitida yoki suvli muhitda ASK molekulasi GKMAT molekulasining sirtida "daydib" yurishi 46-rasmda ko'rsatilgan.

GK lipofil sirtida ASK ko'chib yurishiga partner-molekulalarning kam ifodalangan elektrostatik ta'sirlashuvlari sabab bo'lgan. Molekulalarning o'zaro yo'nalishiga bog'liq bu ta'sirlashuvlarning baholanishi 6,0 - 10,0 kkalG'molni tashkil etadi. Gidrofob ta'sirlashuvlar 13,0 kkalG'molga teng bo'lib, suvli muhitda bu ustun turadi.

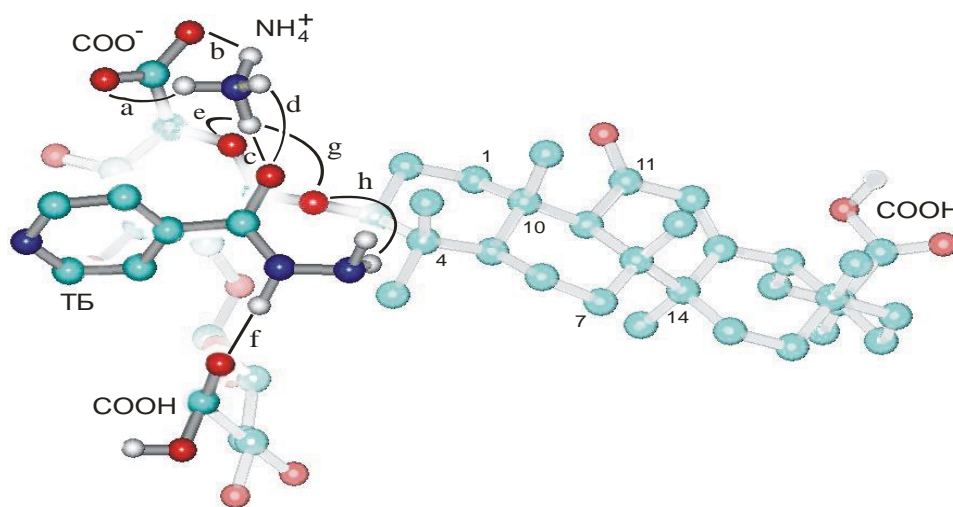


46-Rasm. To'rtta kislorod atomlar yonida ammoniy ionining joylashishi (Å):

a) 2,54; b) 2,28; c) 1,96; d) 2,22.

Avval GKMAT yonida tubazidning holati mumkin bo'lgan elektrostatik ta'sirlashuvlarning maksimal miqdori bo'yicha tanlangan edi. Keyinchalik, molekulyar dinamika usullari yordamida normal xona harorati (300⁰K) gaz fazasi va suvli muhit sharoitiga o'xshatilgan. Yetarli uzun iteratsion evolyutsiyadan keyin

geometriyasi yana optimallashti. Tubazidning karbonil bilan ammoniy ioniga, gidrazin guruhining NH_4^+ -protoni ikkinchi uron qoldig'ining karboniliga ta'sirlashishi eng qulay orientatsiyasi bo'ladi (47-rasm).



47-Rasm. GKMAT, TB molekulalari va ammoniy ionlarning optimal o'zaro orientatsiyasi.

Geometriya optimallashtirgandan keyin (AM1 yarimempirik usulida) GKMAT tubazid bilan energiya bog'lanishi 17,5 kkal/molga teng bo'ldi. Bu energiya molekulani kerakli holatda ushlab turishga yetarlidir. Ammoniy ioning to'rtta protonlarining barchasi bog'langan bo'ladi. GKMAT molekulasida ASK-ga o'xshab, tubazid molekulasi ko'chib yurishi kuzatilmagan edi. Suv muhitida 400⁰K-gacha qizdirilgan imitatsiyasida ammoniy ionining suv muhitiga siqib chiqarilishi kuzatilgan edi, tubazid molekulasida esa molekulyar dinamika bo'yicha shunga o'xshash kompyuter tajribalarida uzilgani yo'q.

Demak, ASK molekulasidan farqli o'laroq, tubazid molekulasida, asosli xarakterga ega bo'lib, GKMAT bilan ion mexanizmi bo'yicha ta'sirlashadi va birinchi uron qoldiq ustida tanlangan holatga ega. Uchta sistemaning bu holati (GKMAT, TB va NH_4^+) 8-tagacha vodorod bog'i don-aktseptor ta'sirlashuv bo'yicha stabillashadi. TB:GKMAT molekulyar kompleksi bu mexanizm bo'yicha 1:1 stexiometrik nisbatga ega. Bu YaMR tadqiqotlari bilan tasdiqlandi. Boshqa stexiometrik nisbatda kompleks olinsa, unda tubazid molekulalarini mitsellyar ushlab olishni ko'rib chiqish kerak.

Kompyuter modellashtirish usullari bilan GK molekulasi konformatsion xususiyatlari va GK polimolekulyar birlashmalar hosil bo'lish imkoniyatlari batafsil kuzatuv natijalari ko'rsatishicha, GK individual molekulasini uchun eng afzal fazoviy shakllardan 13 tasi keltirilgan.

GK monomolekulyar makrotsikllarning hosil bo'lish ehtimoli kam, monomolekulyar makrotsikl hosil bo'ladi deb taxmin qilinganda ham, GK atsetilsalitsilat kislotasi (ilmiy adabiyotda hozirgi vaqtgacha eng ko'p tarqalgan) bilan kompleks hosil qilishning klatrat mexanizmini to'liq tushuntirib bermaydi. "Mezbon" hosil qiladigan bo'shliq o'lchovi uning ichida ASK molekulasini – "mehmonning" joylashishi uchun torlik qiladi. GKMAT-ASK bimolekulyar strukturalar hosil bo'lishi uchun boshqa, gidrofob xarakter tavsiya qilindi. Molekulyar dinamika usullari bilan ASK molekulasini tasodifiy GK lipofil sirtiga "yopishadi" va ustida bemalol ko'chib yurishi mumkin.

GK mitsellyar strukturalarini kompyuter modellashtirishda 70-300 molekuladan iborat sferik mitsellalar bo'lishi mumkinligi ko'rsatilgan. GK konsentratsiyasi oshirilganda bundan ham murakkabroq mitsellyar strukturalar hosil bo'lib, YaMR temperatura eksperimentlarida ular orasidagi o'tish kuzatilgan bo'lishi mumkin. GK va GKMAT solyubillashgan xossalari tushuntirish uchun mitsellyar strukturalar istiqbolli obyektlar bo'lib hisoblanadi.

NAZORAT SAVOLLARI:

1. GK molekulasi makrotsikl hosil qilish shartlari.
2. Gaz fazadagi (GK-aspirin) molekulyar juftligini modellashtirish usullari?
3. Molekulyar modellashtirishning Amber usulini izohlang.
4. Modellashtirishning RM3 yarimempirik usulini tushuntiring.
5. GKMATning tubazid bilan hosil qilgan kompleksini molekulyar modellashtirish qanday tushuntiriladi?

TESTLAR

1. Supramolekulyar kimyo qaysi fanlarni o‘z ichiga olgan?
A) fizikimyo, biokimyo
B) kvant kimyo, fizika
V) kimyo, biokimyo va fizika
S) bioorganik kimyo, kompleks kimyo
2. Supramolekulyar kimyo sohadagi ilmiy izlanishlar o‘tgan asrning qaysi yillarda boshlangan?
A) 60- yillarda
B) 70-yillarda
V) 40- yillarda
S) 50- yillarda
3. “Mezbon-mehmon” supramolekulyar birikmalarning analogiyasi qanday?
A)kalit-qulf
B) abiotik- biotik
V) qulf-kalit
S) biotik-abiotik
4. Supramolekulyar kimyoning obyektlaridan biri Shirinmiya ildizining asosiy komponenti qanday?
A) searin kislota
B) glitsirizin kislota
V) kaprin kislota
S) may kislota
5. Supramolekulyar kimyo manbalariga nimalar kiradi ?
A) fermentlar
B) tibbiyot preparatlar

- V) o‘lik organizmlar
- S) tirik organizmlar
6. “Mehmon” tarkibiga qanday neytral makrotsiklik organik birikmalar kiradi.?
- A) kaliksaren, podand, ferment preparatlar
- B) kraun efir, kaliksaren, podand, porfirin, kriptand, sferand, siklodekstrin, kavitand
- V) kriptand, siklodekstrin, sferand, karbon kislotalar
- S) porfirin, kriptand, aldegit va ketonlar
7. Supramolekulyar xossalarni namoyon qiladigan komponentlarga nimalar kiradi?
- A) tanib olmoq qobiliyati, o‘z-o‘zini yig‘ish, o‘z-o‘zini tashkil qilish
- B) o‘z-o‘zini yig‘ish, o‘z-o‘zini tashkil qilish, tanib olmoq qobiliyati
- V) tanib olmoq qobiliyati, o‘z-o‘zini tashkil qilish, o‘z-o‘zini yig‘ish
- S) o‘z-o‘zini tashkil qilish, tanib olmaslik qobiliyati
8. Hozirgi kunda “supramolekulyar birikmalar” yoki “supramolekulalar” atamaları qanday adabiyotlarda keng tarqalgan.?
- A) bioorganik kimyo, kompleks kimyo
- B) kimyo, biologiya va texnik
- V) biokimyo, organik kimyo
- S) kvant kimyo, analitik kimyo
9. Supramolekulali birikmalar kimyosi fan sifatida qachon shakllandi?
- A) 1930-yillarda
- B) 1950-yillarda
- S) 1990-yillarda
- D) 2000-yillarda
- E) 21-asrda
10. Supramolekulyar kimyo fanining asoschilari kimlar?
- A) Lenn, Pedersen va Kramm
- B) Lomonosov, Kramm va Butlerov
- S) Ovchinnikov, To‘raqulov va Mendeleev

- D) Lui Paster, Lenn va Pedersen
E) Dalimov, Pedersen, Kramm
11. Cupramolekulyar kimyo fanining asoschilari Pedersen, Lenn va Kramm Nobel mukofotini bilan kachon taqdirlandilar?
- A) 1950-yilda
B) 1987-yilda
S) 2000-yilda
D) 2002-yilda
E) 2022-yilda
12. Cupramolekulyar kimyo fanining asoschilari Pedersen, Lenn va Kramm qaysi ilmiy ishlari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar?
- A) Kimyoviy zarrachalarni molekulyar darajada aniqlash sohasidagi
B) Biokimyo sohasidagi
S) Kvant zarrachalarni molekulyar darajada aniqlash sohasidagi
D) Nanozarrachalarni molekulyar darajada aniqlash sohasidagi
E) Dispers zarrachalarni molekulyar darajada aniqlash sohasidagi
13. Supramolekulyar kimyo fani nimani o'rganadi?
- A) Faqat Van-Der Vals ta'sirlashuvni
B) Nokovalent o'zaro ta'sirlashuvlar yordamida hosil bo'lgan strukturalarni o'rganadi
S) Koordinatsion birikmalarni
D) Membrana tuzilishini
E) Organik birikmalar tuzilishini
14. Supramolekulalyar strukturalarni hosil qilishda qanday o'zaro ta'sirlashuvlar mavjud emas?
- A) elektrostatik,
B) vodorod bog'lanish,
S) ion-dipol
D) dipol-dipol
E) kovalent

15. Elektrostatik o'zaro ta'sirlashuvlar energiyasi qiymati qanday?
- A) 4-40 kDj/mol;
 - B) 1-80 kDj/mol;
 - S) 4 kDj/mol dan kam
 - D) 4 kDj/mol ga teng
 - E) 4 kDj/mol dan ortiq
16. Vodorod bog'lanish o'zaro ta'sirlashuvlar energiyasi qancha?
- A) 4-40 kDj/mol;
 - B) 1-80 kDj/mol;
 - S) 4 kDj/mol dan kam
 - D) 4 kDj/mol ga teng
 - E) 4 kDj/mol dan ortiq
17. Ion-dipol va dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvlar energiyasi qancha?
- A) 4-40 kDj/mol;
 - B) 1-80 kDj/mol;
 - S) 4 kDj/mol dan kam
 - D) 4 kDj/mol ga teng
 - E) 4 kDj/mol dan ortiq
18. Supramolekulyar kimyo o'rganadigan obyektlarga nimalar kiradi?
- A) zaryad tashuvchi komplekslar, suyuq kristallar va arenlar
 - B) kiritish komplekslar, mitsellalar, vezikulalar va hujayra
 - S) mono- va poliqatlamlar, kiritish komplekslar, membrana
 - D) mitsellalar, vezikulalar, suyuq kristallar va oqsillar
 - E) zaryad tashuvchi komplekslar, kiritish komplekslar, mitsellalar, vezikulalar va suyuq kristallar
19. Supramolekulyar kimyo qanday bog'langan ta'sirlashuvlarni o'rganadi?
- A) kovalent bog'langan ta'sirlashuvlarni o'rganadi.
 - B) nokovalent bog'langan ta'sirlashuvlarni o'rganadi.
 - S) Metal bog'langan ta'sirlashuvlarni o'rganadi.
 - D) Donor-aktseptor bog'langan ta'sirlashuvlarni o'rganadi.

- E) Elektron bog‘langan ta’sirlashuvlarni o‘rganadi.
20. Kation- π o‘zaro ta’sirlashuvlar energiyasi miqdori qanday?
- A) 1-80 kDj/mol
 - B) 2-80 kDj/mol
 - S) 3-80 kDj/mol
 - D) 4-80 kDj/mol
 - E) 5-80 kDj/mol
21. π - π -Steking o‘zaro ta’sirlashuvlar energiyasi miqdori qanday?
- A) 0-50 kDj/mol
 - B) 1-50 kDj/mol
 - S) 2-50 kDj/mol
 - D) 3-50 kDj/mol
 - E) 4-50 kDj/mol
22. Van-der-Vaals kuchlari energiyasi miqdori qanday?
- A) < 5 kDj/mol; o‘zgaruvchan
 - B) < 5 kDj/mol; o‘zgarmas
 - S) > 5 kDj/mol; o‘zgaruvchan
 - D) > 5 kDj/mol; o‘zgarmas
 - E) 5 kDj/mol; o‘zgaruvchan
23. K^+ bir molekula suvni bog‘lash uchun qancha energiyani sarf qiladi?
- A) 75 kDj/mol
 - B) 74 kDj/mol
 - S) 73 kDj/mol
 - D) 72 kDj/mol
 - E) 71 kDj/mol
24. Aromatik halqalarning biri elektronlarga boyitilgan, ikkinchisida esa elektron tanqisligi bo‘lgan vaqtda ularning orasida qanday ta’sirlashuv tez-tez uchraydi?
- A) kuchsiz elektrostatik
 - B) kuchli elektrostatik

- S) kuchsiz kovalent
 - D) kuchli kovalent
 - E) donor-aktseptorlik
25. π -stekingning nechta asosiy turi mavjud?
- A) bitta
 - B) ikkita
 - S) uchta
 - D) to'rtta
 - E) beshta
26. π -stekingning qanday asosiy turi mavjud?
- A) "tekislik tekislikka" va "yon tomoni tekislikka"
 - B) "tekislik tekislikka" va ko'ndalang
 - S) "Vanna" va "kreslo"
 - D) "Tsis" va "trans"
 - E) "mehmon-mezbon"
27. Almashinish-itarilishlar kuchlari nimani aniqlaydi?
- A) bog' uzunligini
 - B) bog'lanish energiyasini
 - S) molekula shaklini
 - D) reaksiya qobiliyatini
 - E) zaryad miqdorini
28. Almashinish-itarilishlar kuchlari qanday masofada dispersion kuchlarni muvozanatgaga keltiradi?
- A) kichik masofada
 - B) oraliq masofada
 - S) katta masofada
 - D) uzoq masofada
 - E) oddiy masofada
29. Kitaygorodskiy nazariyasi qanday nomlanadi?
- A) tekis joylashish nazariyasi

- B) zich joylashish nazariya
- S) organik birikmalarning tuzilish nazariyasi
- D) peptidlar nazariyasi
- E) ihtimollik nazariyasi

30. Kitaygorodskiy nazariyasiga ko'ra molekulalar dimer, trimer, yuqori oligomer va nihoyatda kristallga o'tishda murakkablashgan sari ularning shakli qanday o'zgaradi?

- A) o'zgarmaydi
- B) soddalashadi
- S) murakkablashadi
- D) qisqaradi
- E) cho'ziladi

31. Gidrofob ta'sirlashuvlar boshqacha qanday nomlanadi?

- A) ekzotermik jarayon
- B) diffuziya
- S) gidrofob effekt
- D) qutbsiz erituvchilar
- E) fotosintez

32. Gidrofob effekt qanday sodir b'yladi?

- A) vodorod bog'lar yoki dipol ta'sirlashuvlar orqali
- B) tuzlanish natijasida
- S) neytral muhitda
- D) suvdan, katta yoki kuchsiz solvatlangan zarrachalarni tortilishi natijasida
- E) membrana transporti

33. Mukammal supramolekulyar sistemalar deb nimalarga aytamiz?

- A) Kimyoviy sistemalar
- B) Biologik sistemalar
- S) Fizikaviy sistemalar
- D) Matematik sistemalar
- E) Moodul sistemasi

33. Biokimyoda supramolekulyar mezbonlarga misol keltiring
- A) ishqorlar, tuzlar, monosaxaridlar
 - B) energiya almashinuv jarayoni
 - S) fermentlar, ionlar, immun sistema antitanachalari va ionoforlarning retseptor qismi
 - D) metabolizm jarayoni
 - E) fotosintez jarayoni
34. Biokimyoda supramolekulyar mehmonlarga misol keltiring
- A) elektronlar, atomlar, molekulalar
 - B) substratlar, ingibitorlar, kofaktor asosidagi tibbiyot preparatlar yoki antigenlar.
 - S) kofermentler, magnit maydoni, suv, lipidlar
 - D) glitsirrizin kislotasi , fosfor, metallar
 - E) modda almashinuv jarayoni, topokimyo, kislorod
35. Biokimyoda supramolekulyar komponentlar qanday supramolekulyar xossalarini namoyon qiladi?
- A) tanib olmoq qobiliyati, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkil qilish, kinetik va termodinamik komplementarlik
 - B) tanimaslik qobiliyati, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkil qilish, kinetik va termodinamik komplementarlik
 - S) tanib olmoq qobiliyati, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkil qilish, kinetik va termodinamik mos kelmasligi
 - D) tanimaslik qobiliyati, o'z-o'zini yig'ish, o'z-o'zini tashkil qilish, kinetik va termodinamik mos kelmasligi
 - E) fotosintez
36. Na^+/K^+ -ATFaza fermenti biologik hujayraning qayerida joylashgan? A)
- fosfolipid membranasida (devorida)
 - B) nuklein kislotalarda
 - S) azotli asoslarda
 - D) pentoza qoldig'ida

- E) oqsilning birlamchi strukturasida
- 37.1 mol ATF-dan energiyasi ajrab chiqadi.
- A) 15 kDj
 - B) 25 kDj
 - S) 35 kDj
 - D) 45 kDj
 - E) 55 kDj
38. Na^+/K^+ -ATFaza fermenti qanday biologik vazifani bajaradi?
- A) biologik sistemani gidroliz qiladi
 - B) transmembrana fermenti bo'lib, ular Na^Q va K^Q ishqoriy metallar kationlarini hujayra membranasi bir tomonidan ikkinchi tomoniga olib o'tadilar
 - S) dam olish jarayonida ishtirok etadi
 - D) qonni suyultiradi
 - E) kimyoviy energiyani mexanik energiyaga aylantiradi
39. ATF molekulasi tarqalishida qanday moddalar hosil bo'ladi?
- A) digidrofosfat anioni va adenzindifosfat ADF
 - B) digidrofosfat kationi va adenozintrifosfat ATF
 - S) digidrofosfat anioni va adenozintrifosfat ATF
 - D) digidrofosfat kationi va adenozindifosfat ADF
 - E) digidrofosfat kationi va adenozinmonofosfat AMF
40. Na^+/K^+ -ATFaza fermenti qancha vaqtda hujayra ichidagi Na^+ -kationini tashqariga olib, K^+ -kationini hujayraga kiritadi.
- A) bir vaqtning o'zida
 - B) ketma-ket
 - S) faqat uxlaganda
 - D) yorug'lik ta'sirida
 - E) 24 soatda
41. Na^+/K^+ -ATFaza fermenti ta'sirida hujayradagi Na^+/K^+ kationlari konsentratsiya miqdori qanday o'zgaradi?

- A) hujayra ichidagi suyuqlikda Na^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, K^+ ning konsentratsiyasi tashqarida yuqori bo'ladi
- B) hujayra ichidagi suyuqlikda K^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, Na^+ ning konsentratsiyasi tashqarida kam bo'ladi
- S) hujayra ichidagi suyuqlikda K^+ konsentratsiyasi kam bo'lsa, Na^+ ning konsentratsiyasi tashqarida yuqori bo'ladi
- D) hujayra ichidagi suyuqlikda Na^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, K^+ ning konsentratsiya tashqarida kam bo'ladi
- E) hujayra ichidagi suyuqlikda K^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, Na^+ ning konsentratsiya tashqarida yuqori bo'ladi
42. Odamning hujayra ichidagi suyuqlik (masalan, eritrotsitlar)da K^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) qanday?
- A) 5
- B) 10
- S) 22
- D) 92
- E) 300
43. Odamning hujayra ichidagi suyuqlik (masalan, eritrotsitlar)da Na^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) qanday?
- A) 10
- *B) 11
- S) 22
- D) 152
- E) 440
44. Odamning hujayra orasidagi suyuqlik (masalan, qon zardobi) da K^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) qanday?
- A) 5
- B) 10
- S) 22
- D) 92

E) 300

45. Odamning hujayra orasidagi suyuqlik (masalan, qon zardobi)da Na^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)qanday?

A) 10

B) 11

S) 22

D) 152

E) 440

46.Nerv (ichida) K^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)qanday?

A) 5

B) 10

S) 22

D) 92

E) 300

47.Nerv (ichida) Na^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)qanday?

A) A) 5

B) 10

S) 22

D) 92

E) 300

48.Nerv (tashqarisida) K^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)qanday?

A) 5

B) 10

S) 22

D) 92

E) 300

49.Nerv (tashqarisida) Na^+ ning konsentratsiya miqdori ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)qanday?

A) 11

B) 152

S) 10

D) 440

E) 22

50. Ionoforlar deb nimaga aytiladi?

A) metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall anionini tanlab bog'laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qiladigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchi

B) metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall kationini tanlab bog'laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qilmaydigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchi

*S) metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall kationini tanlab bog'laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qiladigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchilar

D) metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall anionini tanlab bog'laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qilmaydigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchini

E) metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall kationini tanlab bog'lay almaydigan va membrana lipofil qismidan himoya qiladigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchi.

GLOSSARIY (izohli lug‘at)

Terminlar	Termino‘	Terminology	O‘zbek tilidagi sharhi
Xiral molekula	Хиральное молекула	chiral molecule	Grekl tilida “qo‘l” degan ma‘noni bildiradi. O‘zini oynadagi aksiga mos kelmaydigan molekula
Enantiomer	Энантиомеры	enantiomer	Grekl tilida “ikki”, “ikkita” ma‘nosini bildiradi. Xiral molekula va uning oynadagi aksi
Simmetriyalangan chiziqli kombinatsiya (SChK)	Симметричные линейные комбинации	a linear combination of symmetric	Atom orbitalinining ma‘lum bir simmetriyadagi kombinatsiyasidan quriladigan molekulyar orbital
Molekulyar tebranish	Молекулярная вибрация	molecular vibrations	Molekula geometriyasining muvozanatdagi kichik davriy xatoligi
Elementar katakcha	Элементная ячейка	unit cell	bu kristall fragmenti bo‘lib burish va akslantirish operatsiyalaridan foydalanilmagan holda, boshqa shunday fragmentlar bilan butun kristallni hosil qiladi.
Atom	Атом	Atom	kimyoviy elementning odiy va murakkab moddalar molekulasi tarkibiga kiruvchi eng kichik zarracha. Ikkinchi ta‘rifi musbat zaryadlangan yadro bilan bitta yoki bir necha elektronlardan tarkib topgan elektroneytral zarracha.
Molekula	Молекула	Molekule	muayyan moddaning kimyoviy xossalarni o‘zida saqlab qoladigan eng kichik zarracha.
Kimyoviy element	Химический элемент	Chemical element	atomlarning har qaysi alohida turi. (yadro zaryadlari teng bo‘lgan – atomlar turi).
Kimyoviy bog‘lanish	Химическая связь	chemical link	bog‘lanuvchi zarrachalarning elektron bulutlarini qoplanishi va sistemaning to‘la energiyasini kamayishi bilan boradigan jarayon
Kimyoviy bog‘ning tavsiflari	Характеристика химическая связь	The chemical characteristics of the garden	kimyoviy bog‘lanish energiyasi va geometrik parametrlari
Bog‘ning geometrik parametrlari	Геометрическая параметры связи	Geometric parameters of the garden	kimyoviy bog‘ning uzunligi, molekuladagi bog‘lanish burchagi.

Bog'ning energiyasi	Энергия связи	binding energy	bog'ni alohida atomlardan hosil qilinganida yutilgan energiya miqdori bilan yoki bog'ni uzish uchun sarf qilingan ish miqdori bilan aniqlanadi.
Bog'ning uzunligi	Длина связи	bond length	molekuladagi atomlar yadrolari markazlari orasidagi masofa.
Gipervalentlik	Гипервалентность	hypervalent	birgina atom atrofida bo'lsa ham. sakkiztadan ko'p elektron bo'lishini talab etadigan zarrachalar gipervalent zarrachalar deb ataladi
Effektiv zaryad	Заряд эффективности	effective charge	atomning manfiy zaryadlari va yadroning musbat zaryadlarining algebraik yig'indisi.
Kovalent bog'lanish	Ковалентная связь	covalent bonds	elektron juftlar hisobiga hosil bo'lgan kimyoviy bog'lanish.
Qutbsiz yoki gomeopolyar bog'lanish	неполярная связь или гомеополярная связь	Non-covalent and covalent bond	bir xil atomlar orasida hosil bo'lgan kovalent bog'lanish.
Qutblikovalent bog'lanish	Полярная ковалентная связь	Polar covalent bonds	elektromanfiklari o'zaro farq qiladigan elementlarning atomlari orasida sodir bo'lgan kimyoviy bog'lanish
δ - bog'	δ - связь	δ -bond	kimyoviy bog' bo'lib, unda atom yadrolarini bog'lovchi chiziq bog'lovchi elektron bulutlarini o'q simmetriyasi hisoblanadi.
π - bog'	π - связь	π -bond	bog'lovchi elektron bulutlari faqatgina atom yadrolari orqali o'tuvchi simmetriya tekisligiga ega bo'ladi
Ψ_+ -bog'lovchi orbital	Ψ_+ -Связывающий орбиталь	ψ_Q bonding orbitals	yadrolar orasidagi to'liq funktsiyasi amplitudasining oshishiga sabab bo'luvchi, ishorasi bo'yicha bir xil ikki atom orbitalning interferensiyasidan hosil bo'lgan orbital.
ψ_- -bo'shashtiruvchi orbital	ψ_- -ослабительный орбиталь	ψ_- antibonding orbital	tugun yuzasi hosil bo'lishiga olib keluvchi turli qiymatli amplitudalarga ega bo'lgan atom orbitallar interferensiyasi natijasidan hosil bo'ladi, bu esa tugun yuzalar hosil bo'lishi bilan tasdiqlanadi.
Bog' tartibi	Порядок связи	Communication procedure	Bog'lovchi orbitallardagi elektronlar sonidan bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar sonini ayirmasi ikkiga bo'lingandagi qiymat (BT). Bu qiymat noldan farqli bo'lsa molekula mavjud bo'ladi.
Optik aktivlik	Оптической активност	optical activity	Moddaning kelayotgan nurni aniq bir qiymatda bura olish qobiliyati
Enantiomer molekularlar	Энантиомерное молекулы	enantiomeric molecules	Enantiomer molekularlar bir-biridan tushayotgan nurning burilish yo'nalishi bilan farq qiladi
Ko'zgu - aylanish	Зеркальные	mirror swivel	Molekulani 90° da o'z aksi bilan aylanishi

o'qi	вращение осы	axis	
Simmetriya elementi	Элементы симметрии	symmetry elements	Aylanish o'qi, inversiya markazi, oynaviy-aylanish o'qi va tekislikdagi oyna aksidan iborat.
Chiziqli molekulalar	Линейные молекулы	linear molecules	Noodatiy hodisa bo'lib, molekula o'z o'qi atrofida aylanayotgan payti o'zgarishsiz qoladi. Demak, faqatgina 2 ta kombinatsiya molekulani o'zini orientatsiyasini o'zgarishiga mos keladi
Molekulani normal tebranishi	Нормальная вибрация молекулы	the normal vibrations of the molecule	Atomlarning bir – biriga bog'liq bo'lmagan kollektiv harakati
Polyar molekula	Полярная молекула	polar molecule	Doimiy elektrlangan dipol momentiga ega molekula
Anizotropiya	Анизатропия	anisotropy	qattiq moddaning fizik xossalarini yo'nalishga bog'liq ravishda turli kattaliklar bilan xarakterlanishidan iborat hodisa. Anizotropiya moddaning kristallik holati belgisi.
Aktseptor	Акцептор	Acceptor	Donor-aktseptor bo'yicha bog'lanish sodir bo'layotgan vaqtda donor valent elektron jufti bilan bog'lanadigan erkin orbitalga ega bo'lgan zarracha aktseptor deb ataladi. Kislota va asoslar proton nazariyasi bo'yicha proton aktseptorlari sifatida Brensted asoslari hisoblanadi. Kislota va asoslar elektron nazariyasi bo'yicha Lyuis kislotalari elektron aktseptorlari hisoblanadi. Yumshoq va qattiq kislota va asoslar nazariyasi bo'yicha aktseptorlar aktseptorlar qattiq, o'rtacha va yumshoq kislotalarga bo'liradi. Ko'pgina kompleks birikmalarda kompleks hosil qiluvchi aktsetor, ligandlar donor sifatida ishtirok etadi.
Amfolitlar	Амфолиты	ampholyte	proton nazariyasi bo'yicha bir sharoitda proton beruvchi va bir sharoitda proton qabul qiluvchi moddalar. Masalan, gidrokarbonat ioni: NSO_3^{3-} q SO_3^{2-} q N^{Q} ; NSO_3^{3-} q N^{Q} q N_2SO_3 .
Amfoterlik	Амфотерность	amfoterlik	Ba'zi birikmalarning reaksiyaa bo'yicha juftiga bog'lik ravishda ham asos, ham kislota xossalarini namoyon qilish xossasi. Proton nazariyasi bo'yicha bu birikmalar amfolitlar deyiladi. Kislota va asoslar ion nazariyasi bo'yicha amfoterlik

			faqat asoslar xossasi deb qaraladi: amfoter asoslar nafaqat kislotalar balki, asoslar bilan ham reaksiyaaga kirishadi. Ularga: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_4$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ va bir qator boshqalar kiradi.
Adsorbtsiya	Адсорбция	adsorption	modda zarrachalarining (molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga shimilish jarayoni.
Agregat holat	Агрегатное состояние	Aggregate condition	moddalar odatda gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi, ularni moddalarning agregat holati deyiladi.
Additiv xossalar	Аддитивные свойства	Additive properties	– Biror sistema, modda yoki eritmaning ba'zi hossalari ularning tarkibiy xossalari yig'indisidan iborat bo'lishi.
Angstrom	Ангстрем	angstrom	Å^0 , uzunlik o'lchov birligi $1\text{Å}^0 = 10^{-8}\text{m}$
Vodorod bog'lanish	Водородный связь	Hydrogen bond	valent bog'lanishlarga nisbatan ancha kuchsiz bo'lgan vodorod va kislorod atomlari orasida sodir bo'ladigan bog'lanish.
Gel	Гел	Come	Kolloid eritmada kolloid zarrachalarini o'zlari bilan birga erituvchi molekulalarini ilashtirgan holda hosil bo'lgan iviqqa gel deyiladi.
Gomogen sistema	Гомогенная система	homogeneous system	-bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi.
Geterogen sistema	Гетерогенная система	heterogeneous system	- turli fizik va kimyoviy xossalarga ega turli fazalardan iborat sistema.
Gidratlar	гидраты	Hydrate	– ko'pgina moddalar eriganda ularning molekulalari erituvchi molekulalari bilan birikadi, bu hosil bo'lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo'lsa gidratlar deyiladi. Ba'zi gidratlar etarli darajada barqaror bo'lib ular eritmada tashqarida hosil bo'ladilar, ularni kristallogidratlar deb ataladi., masalan, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gidrodlanish issiqligi	Теплота гидрирования	Heat of hydrogenation	suv molekulalarini erigan modda molekulalari bilan o'zaro bog'lanishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlikka aytiladi kuch birligi 1 dina 0.00102 gramm kuchga teng.

	дина	Dina	qutiblangan molekulalar.
Dina			
	дипол	Dipole	qutiblangan molekulalarning qutiblanish darajlari. U, ya'ni m, dipol uzunligi l , qutib zaryadi e bilan belgilansa $m \cdot q \cdot l \cdot e$ bo'ladi.
Dipol			
	Дипольный момент	Dipole moment	
Dipol momenti			
	Дисперсный рассеивание	Dispersion	–dispers fazaning maydaligi, masalan, chin eritmada eritmaning dispersligi molekula yoki ion o'lchamigacha bo'lishi mumkin.
Disperslik			– Kimyoviy tabiatlari jihatidan bir-birilariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar hosil qilishiga aytiladi.
	Изоморфизм	isomorphism	– jarayonni o'zgaras haroratda qanday qonuniyat bilan borishini ko'rsatuvchi matematik va geometrik ifodasi.
Izomorfizm			
	Изотерма	Isotherm	
Izoterma			
	Изотонический коэффициент	Isotonic coefficient	–Ideal eritmalar tenglamalarni elektrolit eritmaları (real eritmalar) uchun qo'llanganda, masalan, $RV = RT$ tenglamasini $PV = iRT$ ko'rinishidagi kattaligiga aytiladi. Uning qiymati, masalan, nazariy molekulalar og'irligini amaliy topilgan molekulalar og'irligiga bo'lgan nisbati orqali topiladi.
Izotonik koeffitsient			- muayyan shaklga va muayyan suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan qattiq moddalar.
	Кристаллические вещества	Crystalline substances	–tarkibida suv bo'lgan kristalik moddalar, masalan, $CuSO_4 \cdot 5H_2O, Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ suv molekulalari bu moddalarining kristalik tuzilishida ishtirok etadi.
Kristalik moddalar			– suyuqlik bilan uning bug'i o'rtasidagi chegara va farq yo'qolgan harorat.
Kristallogidrat	Кристаллогидраты	Crystallhydrate	
	Критическая температура	Critical temperature	
Kritik harorat			
	Водородный показатель	pH value	eritmada vodorod ionlarining konsentriyasi bo'lib, neytral eritmada 10^{-7} g/l, ishqoriy muhitda undan ko'p va kislotali 10^{-7} dan kam va kislotali muhitda bundan ko'p bo'ladi. Uning qiymati vodorod ionlari konsentratsiyasini logarifimini teskari qiymati rN bilan belgilanadi va neytral muhitda rN q 7 va ishqoriy muhitda rN q 7-14 kislotalida rN q 0 -7 bo'ladi.
Vodorod ko'rsatkich-rN			
	Гидроксогруппа	gidroksogrupp	ON grupp; juftlashmagan elektronga ega, shuning uchun radikal hisoblanadi.
Gidroksogurux			
Brenstedning proton	Протонная теория	proton theory	bu nazariyaga asosan, proton beruvchi

nazariyasi	Вренстенда	Bronsted	(prorton donori) kislota, proton qabul qiluvchi (proton aktseptori) asos hisoblanadi.; bu nazariya suvsiz eritmalaridagi kislota-asoslik o‘zaro ta’sirlashuvlarni tushuntirib beradi.
Oksokislotalar	Оксокислоты	oxsoasid	Kislorod tutgan kislotalar HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 .
Oksotuzlar	Оксосолы	oxsosolt	Asosli tuzlardan suv chiqarib yuborilishidan hosil bo‘ladigan tuzlar.
Oksoniy	Оксоний	hydronium	N_3O^+ kationi. Kislotalar suvli eritmalarida mavjud bo‘ladigan vodorod kationining suv bilan ta’sirlashuvidan hosil bo‘ladigan ion.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. Стив Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М. «Академкнига», 2007. Т. 1-2. – 895 с.
2. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. М.Просвещение. 1987.
3. Химия комплексов «гост-хозяин». Синтез, структуры и применение/ под ред. Ф. Фегтле, Е. Вебера. М. : Мир, 1988. 511 с.
4. Cation Binding by Macrocycles. Ed. by Y. Inoue and G. W. Gokel. New York : Marcel Dekker, 1990. – R. 760.
5. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Ed. Lehn J.-M. Oxford: Pergamon Press, 1996. – V. 9 – P. 282.
6. Len J.-M. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск : Наука, 1998. 333 с.
7. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембраноактивные комплексоны. М.: Наука, 1974. 385 с.
8. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.
9. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1964. – 489 с.
11. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. – 300 с.
12. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. Бином, 2003. – 493 с.
13. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Бином, 2003. – 591 с.
14. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия. Медицина. 1985.
15. А.Ленинджер. Биохимия. М. Мир. Т.1-3. 1985.

16. Д.Мецлер. Биохимия. М.: Мир. 1980.
17. А.Уайт, Ф.Хендлер и др. Основы биохимии. М. Мир. 1981.
18. Л.Страйер. Биохимия. М. Мир. Т.1-3. 1985.
19. Ч.Кантор, П.Шиммей. Биоорганическая химия. М. Мир. Т.1-3. 1985.

5.3. Internet va ziyonet saytlari

1. Осипова О.В., Шустов А.В. Биоорганическая химия: Конспект лекций.
content.mail.ru/arch/13081/1002506.htm
2. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия Том1-3
<http://www.chemport.ru/>
3. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. 1987. <http://bookzz.org>.
4. Е.И.Сорочинская. Биоорганическая химия. 1998. Джву.
<http://bookzz.org/>
5. Тюкавкина Н.А., Ю.И.Бауков., Биоорганическая химия. Учебник. 1991.
Том 2. <http://bookzz.org/>

Avtorlar to'g'risida ma'lumotlar:



Abduraxmanova O'g'iloy Qohhorovna – biologiya fanlari doktori, professor. 1963 yilda Sirdaryo viloyati, Guliston tumanida tug'ilgan. 1984-1989 yillari ToshDU (hozirgi Mirzo Ulug'bek nomli O'zbekiston Milliy Universiteti) Kimyo fakultetida tahsil olgan. 2004 yilda "Fosfororganik birikmalar va ba'zi analitik reagentlarning hosilalari sintezi hamda ularning nodir metallarga nisbatan ekstragentlik xususiyatlari" mavzusida 02.00.02-analitik kimyo va 02.00.03-organik kimyo ixtisosliklari bo'yicha nomzodlik dissertatsiya ishini ximoya qilgan. 2021 yilda "Fiziologik faol bipikmalapning nodip va og'ip metallapni aniqlash hamda ajpatib olishdagi biosopbtsion xossalapi" mavzusida 02.00.10-bioorganik kimyo ixtisosligi bo'yicha doktorlik (DSc) dissertatsiya ishini ximoya qilgan. 2008 yildan (h.v.) Guliston davlat universiteti kimyo kafedrasi mudiri lavozimida faoliyat yuritadi, 1 ta darslik, 3 ta o'quv qo'llanma, 12 ta uslubiy qo'llanma va 140 ga yaqin ilmiy maqolalar muallifi, 3 nafar tayanch doktorantlar (PhD) dissertatsiya ishi va 20 nafar magistrantlarning magistrlik dissertatsiyalariga ilmiy rahbarlik qilgan.



Allaniyazova Mapruza Qdirbaevna – kimyo fanlari nomzodi, dotsent. 1966 yilda Qoraqalpog'iston Respublikasi Kegeyli tumanida tug'ilgan. 1988 yilda Nukus Davlat universitetini tugatgan, kimyogar. 1990-1993 yillari O'zFA Bioorganik kimyo institutining aspiranti, 1995 yilda «Ayrin aminospirtlar va alkaloidlarning hosilalari sintezi va xolinesterazalar bilan o'zaro ta'siri» mavzusida, nomzodlik dissertatsiya ishini 02.00.10-bioorganik kimyo ixtisosligi bo'yicha himoya qilgan. Qoraqalpoq davlat universiteti Kimyo fakulteti dekani, kafedra mudiri lavozimlarida ishlagan. Hozirda shu universitetda professor lavozimida faoliyat yuritadi. 3 ta o'quv qo'llanma, 12 ta uslubiy qo'llanma va 140 ga yaqin ilmiy maqolalar muallifi, 2 nafar tayanch doktorantlar (PhD) dissertatsiya ishi va 20 nafar magistrantlarning magistrlik dissertatsiyalariga ilmiy rahbarlik qilgan.

