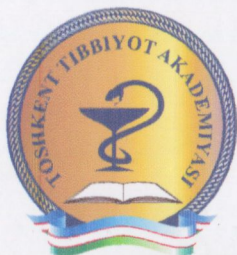


O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI

TOSHKENT TIBBIYOT AKADEMIYASI

Kafedra: TIBBIY VA BIOLOGIK KIMYO



Fan: TIBBIY KIMYO

TIBBIY KIMYODAN LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

(O'quv-uslubiy ko'rsatmalar)



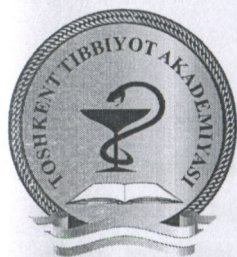
Toshkent – 2019

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI

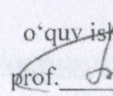

TOSHKENT TIBBIYOT AKADEMIYASI

Kafedra: TIBBIY VA BIOLOGIK KIMYO

«Tasdiqlayman»



Toshkent tibbiyot akademiyasi
o'quv ishlarini boshqarish bo'yicha prorektor

SH.A. prof.  
« _____ » 2

Fan: TIBBIY KIMYO

TIBBIY KIMYODAN LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

(O'quv-uslubiy ko'rsatmalar)

Toshkent – 2019

Tuzuvchilar: Masharipov S.M. - TTA tibbiy va biologik kimyo kafedrasining
professori

Tadjieva X.S. - TTA tibbiy va biologik kimyo kafedrasining dotsenti

Taqrizchilar: Halikov P.H.– TTA gistologiya va tibbiy biologiya kafedrasining
professori

Raxmatillayeva M.M. – Toshkent farmasevtika instituti noorganik,
fizik va kolloid kimyo kafedrasining dotsenti

O'quv qo'llanma TTA tibbiy va biologik kimyo kafedrasida yig'ilishida muhokama
qilindi va tavsiya qilindi

“ 28 ” dekabr 2018 yil Bayonnoma № 10

O'quv qo'llanma TTA tibbiy-biologiya va fundamental fanlar seksiyasi
yig'ilishida muhokama qilindi va tavsiya qilindi

“ 1 ” mart 2019 yil Bayonnoma № 3

O'quv qo'llanma TTA Ilmiy uslubiy kengash yig'ilishida muhokama qilindi
va tavsiya qilindi

“ 13 ” mart 2019 yil Bayonnoma № 7

O'quv qo'llanma TTA Ilmiy kengashida tasdiqlandi

“ 27 ” mart 2019 yil Bayonnoma № 8

Uslubiy ko'rsatmalar Sog'liqni Saqlash Vazirligi qoshidagi muvofiqlashtirish
kengashi tomonidan 02.10.2018 yilda № 564 buyruq bilan tasdiqlangan fan dasturi
asosida tuzilgan va Toshkent tibbiyot akademiyasi 1 bosqich talabalari uchun Tibbiy
kimyodan laboratoriya mashg'ulotlarini bajarish uchun mo'ljallangan.

Laboratoriya mashg'uloti № 1

TITRIMETRIK TAHLIL USULLARI. NEYTRALLASH USULI

Mashg'ulotning maqsadi:

Talabalarni titrimetriya usullari bilan tanishtirish, ularni neytrallanish usuli bilan titrlashga o'rgatish. Talabalarga neytrallanish usulining nazariy asoslarini tushuntirish, indikatorlar tanlashni o'rgatish, titrlash jarayonini qadamma-qadam bajarish ko'nikmalarini hosil qilish, hisoblash formulalarini qo'llashni o'rgatish, olingan bilimlari tibbiy tekshiruvlarda zarurligini va ularning ahamiyatini tushuntirish.

Talaba bajara olishi kerak:

- Sirka kislova konsentratsiyasini alkalimetriya usuli bilan aniqlashni
- Eritmadagi ammiak konsentratsiyasini atsidimetriya usuli bilan aniqlashni

Mashg'ulotning nazariy asoslari

Eritmalar konsentratsiyasini aniqlashning ko'pgina usullari mavjud. Bu usullarni analitik kimyoning miqdoriy tahlil qismi o'rganadi. Tibbiy kimyoda shu usullar ichidan hajmiy tahlilning titrlash usuli keng qo'llanadi. U tekshirilayotgan eritma tarkibidagi moddaning to'liq reaksiyaga kirishishi uchun zarur bo'lgan konsentratsiyasi aniq eritmadan qancha hajm sarflanishini aniqlashga asoslangan. Konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmalar *titrlangan* yoki *ishchi eritmalar* deyiladi. *Titrlash* jarayoni deb konsentratsiyasi aniq eritmani noma'lum konsentratsiyali eritma ustiga tomchilatib quyib turishga aytiladi. Titrlash ekvivalent nuqtagacha davom ettiriladi. *Ekvivalent nuqta* shunday holatki, bunda titrlash vaqtida reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar bir biri bilan ekvivalent miqdorda o'zaro ta'sirlashadi. Shuning uchun reaksiya oxirini bilish yoki ekvivalent nuqtani aniq topish katta ahamiyatga ega. Ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikatorlardan foydalaniladi. *Indikatorlar* shunday moddalarki, ular reaksiya vaqtida ishtirok etib, ekvivalent nuqtaga yetganda ko'z bilan seza oladigan (rangning o'zgarishi, cho'kma hosil bo'lishi va h.k.) biror o'zgarish hosil qilish xususiyatiga ega. Ba'zan indikatorlar vazifasini reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri bajarishi mumkin.

O'tkazilayotgan reaksiya turiga ko'ra hajmiy tahlil usullari quyidagilarga bo'linadi:

- Neytrallash usuli
- Oksidimetriya usuli

- Cho'ktirish usuli
- Komplekcometriya

Ishi eritma turiga ko'ra hajmiy tahlil usullari quyidagilarga bo'linadi:

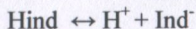
- Alkalimetriya
- Atsidimetriya
- Permanganometriya
- Yodometriya
- Xromatometriya
- Argentometriya
- Kompleksonometriya

Shuningdek, titrlashning fizik-kimyoviy usullari keng qollaniladi, ular qatorida:

- Konduktometriya
- Potensimetriya
- Amperometriya
- Polyarografiya

Neytrallash usulining asoslari

Neytrallanish usuli kislota va asos o'rtasidagi neytrallanish reaksiyasiga asoslangan. Ishchi eritmaning tabiatiga ko'ra (odatda bu kuchli kislota yoki asos bo'ladi) titrlash usullari yana turlarga bo'linadi. Agar ishchi eritma ishk'or bo'lsa neytrallanish usulining bu turi *alkalimetriya*, agar kislota bo'lsa, *atsidimetriya* deyiladi. Alkalimetriya usuli bilan kislotalar yoki kationi bo'yicha gidrolizlanib kislotali muxit xosil qiladigan tuzlar miqdori, atsidimetriya usuli bilan asoslar miqdori yoki anioni bo'yicha gidrolizlanib, ishk'oriy muxit beradigan tuzlar miqdori aniqlanadi. Suvdagi eritmalarda kislota-asosli indikatorlar kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos xossalarini namoyon qilib, ularning dissotsilanmagan molekullari bir xil rangda, dissotsiyalanganda hosil bo'ladigan ionlari boshqa rangda bo'lish xususiyatiga ega. Masalan, fenolftalein, metiloranj va lakmus kuchsiz kislotalar deb qaralsa, ularning dissotsilanishini umumiy holda quyidagicha yozsa bo'ladi:

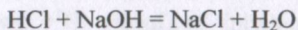


O'zida indikator saqlagan eritma ustiga kislota qo'shilsa $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, vodorod ionlari indikator ionlarini bog'laydi $\text{H}^+ + \text{Ind}^- \rightarrow \text{HInd}$, natijada muvozanat chapga — indikator molekulari hosil bo'lishi tarafiga siljiydi.

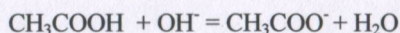
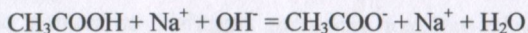
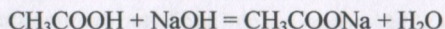
Eritmaga ishqor qo'shilsa $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, hosil bo'lgan OH^- ionlari H^+ ionlari bilan birikib kam dissotsiatsiyalanadigan suv molekularini hosil qiladi $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Natijada muvozanat o'ngga siljiydi, ya'ni eritmada indikator anionlarining Ind^- konsentratsiyasi oshadi: $\text{HInd} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$. Ishqorning ozgina ortiqcha miqdorda qo'shilishi eritma rangini indikator ionining rangiga aylanishiga olib keladi. Demak, indikator rangining o'zgarishi eritmaning pH qiymatiga bog'liq.

Titrlash davomida reaksiya muhitining o'zgarishiga qarab indikator tanlash uchun, albatta reaksiyaga kirishayotgan moddalar orasidagi reaksiya tenglamasini yozib, reaksiya oxirida hosil bo'ladigan tuz tarkibiga e'tibor beriladi. Buning natijasida eritmada hosil bo'lishi mumkin bo'lgan muhit aniqlanadi (neytral, kislotali, asosli). Bu esa o'z navbatida hosil bo'lgan pH muhitda o'z rangini o'zgartira oladigan indikatorlarni tanlashga imkon beradi. Masalan, metiloranj indikator kislota bilan ishqorni titrlayotganda shu muhitning $\text{pH} = 3,1-4,4$ oralig'ida o'zining rangini o'zgartirish orqali reaksiya oxirini yaqqol ko'rsatadi (ya'ni kislotalik muhitda). Bu indikator ikki rangli bo'lib, ishqoriy muhitda sariq rangga o'tadi. Lakmus indikator o'z rangini $\text{pH} = 5,0-8,0$ oralig'ida o'zgariladi. Kislotali muhitda u qizil rangga ega bo'lib, ishqoriy muhitda ko'k ranglidir. Fetiolftealein bir rangli indikator bo'lib, u muhit $\text{pH} = 8,0-10,0$ bo'lganda (asosli muhitda) o'z rangini o'zgartiradi, ya'ni rangsiz holatdan binafsha rangiga kiradi. Metil qizil indikator ikki rangli bo'lib unung rangi $\text{pH} 4,4 - 6,2$ oralig'ida o'zgaradi. U kislotali muhitda qizil, ishqoriy muhitda sariq rangga bo'yaladi.

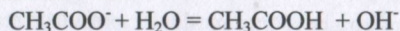
Indikatorlar o'z rangini asta-sekin o'zgartirishi mumkin bo'lgan pH qiymatining ikki oralig'i shu *indikatorning o'tish oralig'i* deyiladi. Indikatorning rangini o'zgartirish oralig'ida bo'lgan va titrlash tugagan nuqtasini ko'rsatuvchi pH qiymati indikatorning titrlash nuqtasi deyiladi (titrlash ko'rsatkichi). Quyida titrlashning har xil holatlarida eritmalarining kislotaligi va asosligining o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash:

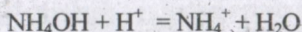
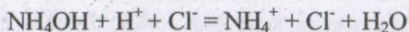
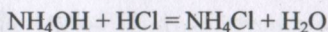
Hosil bo'lgan tuz gidrolizlanmaydi: kislota asosli indikatorlardan barchasi ham ishlatilishi mumkin

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash:

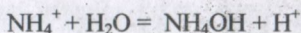
Hosil bo'lgan tuz anion bo'yicha gidrolizlanadi:



kislota asosli indikatorlardan fenolftalein ishlatilishi mumkin

Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash:

Hosil bo'lgan tuz kation bo'yicha gidrolizlanadi:



kislota asosli indikatorlardan metiloranj ishlatilishi mumkin

Titrlash yo'li bilan aniqlanadigan konsentratsiya turlari va ularni xisoblash formulalari

Ekvivalent nuktagacha sarflangan ishchi va aniklanayotgan eritmalarning xajmlari va ishchi eritmaning normal konsentratsiyasiga asoslanib, ekvivalentlik konuniga binoan aniklanayotgan moddaning eritmadagi normal konsentratsiyasi aniqlanadi. Ekvivalentlik qonuniga binoan teng normallik eritmalar teng xajmlar bilan reaksiyaga kirishadi, ya'ni normalliklar nisbati xajmlar nisbatiga teskari proporsionaldir:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Shu yerdan

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1} \text{ mol/l}$$

Xajmlar o'lchash yo'li bilan eritmalarning titri ham aniklanishi mumkin. Buning uchun avvaliga eritmaning normalligi xisoblanib, keyin esa uning asosida titri xisoblanadi:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ z/ml}$$

Titir eritmaning 1 millilitrida erigan moddaning grammdagi miqdorini bildiradi. Agar eritmaning titrlash uchun olingan xajmidagi erigan moddaning gramm miqdorini aniqlash kerak bo'lsa, uni to'g'ridan to'g'ri quyidagi formula orqali xisoblab topish mumkin bo'ladi:

$$q = \frac{N_1 \cdot V_1 \cdot \mathcal{E}_2}{1000} \text{ z}$$

Neytrallash usulining tibbiy-biologik ahamiyati

Titrimetrik tahlilning neytrallash usulidan tibbiy-biologik va klinik laboratoriyalarda, oziq-ovqat maxsulotlarini sifatlarini tekshirishda, suvning tozaligini aniqlashda, turli dorivor moddalarning tarkibini aniklashda keng foydalaniladi. Bu usuldan foydalanib kislotalar, asoslar va gidrolizga uchraydigan tuzlarning miqdorini aniqlash mumkin. Klinik laboratoriyalarda tahlilning bu turidan foydalanib oshkozon shirasi tarkibidagi kislota miqdori, siydikda kislotali yoki ishqoriy muxit beruvchi tuzlar aniqlanadi.

Amaliy qism

1-tajriba: Aikalimetriya usulida eritma tarkibidagi sirka kislota miqdorini aniqlash.

Pipetka yordamida tekshirilayotgan eritmada 10,00 ml o'lchab olinadi va titrlash uchun mo'ljallangan kolbaga solinadi. Unga 1-2 tomchi metiloranj qo'shib, standartlangan natriy gidroksid eritmasi bilan eritma ortiqcha bir tomchi NaOH eritmada sariq rangdan zarg'ldoq rangga kirguncha titrlanadi. Titrlash yana 2 marta takrorlanadi va o'rtacha hajm qiymatidan sirka kislota massasi, molyar ekvivalent konsentratsiyasi va titri quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$N(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_1(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ моль / л}$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{N(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot E_M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \text{ г / мл}$$

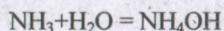
$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot E_M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000}$$

Natigalar jadvalga kiritiladi va hulosalar chiqariladi.

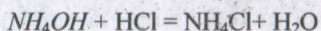
Tajriba №	VCH ₃ COOH ml	Indikator, tomchi	V _{NaOH} ml	mCH ₃ COOH g	NCH ₃ COOH mol/l	TCH ₃ COOH g/ml
1	10	2				
2	10	2				
3	10	2				
O'rtacha	10	2				

2-tajriba. Atsidimetriya usuli bilan suvli eritmadagi ammiak miqdorini atsidimetriya usulida aniqlash.

Ammiakning suvli eritmasi kuchsiz ishqoriy muhitga ega:



Shunga asoslanib, ammiak miqdori kuchli kislotani bilan titrlash yo'li bilan aniqlanadi:



Reaksiya natijasida hosil bo'lgan tuz gidrolizga uchraydi, gidroliz natijasida muhit kislotali (pH < 7) bo'ladi, indikator sifatida o'z rangini pH = 3,1-4,4 oraliq qiymatida o'zgartiradigan metiloranjni olish mumkin.

Tajribani bajarish uchun buretkani xlorid kislotaning ishchi eritmasi bilan to'ldirib, "nol" nuqtaga keltiriladi. Keyin tekshirilayotgan ammiak eritmasidan titrlash kolbasiga pipetka yordamida 10 ml olinadi. Eritmaning ustiga 2-3 tomchi metiloranj indikatoridan qo'shiladi. Hosil bo'lgan sariq rangli eritma xlorid kislotaning ishchi eritmasi bilan zarg'aldoq (qizg'ish sariq) rangga otguncha titrlanadi.

Titrlashni 3 marta takrorlab HCl ishchi eritmasining titrlash uchun ketgan hajmini o'rtacha arifmetik qiymati bo'yicha ammiakning grammdagi miqdori m, molyar ekvivalent konsentratsiyasi C_N va titri T hisoblanadi.

$$N(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NH}_4\text{OH})}, \text{моль / л}$$

$$T(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{N(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot E_M((\text{NH}_3)_2)}{1000} \text{ г / мл}$$

$$m(\text{NH}_3) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot E_M((\text{NH}_3)_2)}{1000}$$

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Tajriba №	VNH ₄ OH	Indikator,	V _{HCl}	mNH ₃	NNH ₄ OH	TNH ₃
	ml	tomchi	ml	g	mol/l	g/ml
1	10	2				
2	10	2				
3	10	2				
O`rtacha	10	2				

Nazorat savollari:

1. Titrimetrik taxlil usulini mohiyati nimadan iborat?
2. Neytrallash usuli deb nimaga aytiladi?
3. Ishchi eritma deb nimaga aytmiladi?
4. Titrlash jarayoni deb nimaga aytiladi?
5. Ekvivalent nuqta deb nimaga aytiladi?
6. Ekvivalentlar qonunini ta'riflang
7. Alkalimetrik usul bilan konsentratsiyasini aniqlash mumkin bo'lgan moddalarga misollar keltiring
8. Atsidimetrik usul bilan konsentratsiyasini aniqlash mumkin bo'lgan moddalarga misollar keltiring
9. Neytrallash usulida qullaniladigan indikatorlarni tanlash qoidalari
10. Indikatorlar misollarini keltiring
11. Indikatorlarning o'tish oralig'i
12. Konsentratsiyalarni xisoblash formulalarini yozing
13. Sirka kislotaning molyar ekvivalent konsentratsiyasi va titrini xisoblash formulalarini yozing
14. Ammiakning suvli eritmasidan uning mikdorini xisoblash formulalarini yozing
15. Titrimetrik usulni tibbiy-biologik ahamiyati

Laboratoriya mashg'uloti № 2

MAVZU: BUFER SISTEMALAR

Mashg'ulotning maqsadi:

Talabalarni kislota-asosli muvozanat sharoitlari bilan tanishtirish. Talabalarga bufer sistema, ularning xususiyatlari, pH ni xisoblash usullari va eritmalarning bufer sig'imi, bufer eritmalarning ta'sir etish mexanizmi to'g'risida tushuncha berish. pH muxitining biologik suyuqliklardagi doimiyligini sabablarini tushuntirish, uni bufer eritmalar yordamida saqlab turish sabablarini o'rgatish, olingan bilimlari tibbiy tekshiruvlarda zarurligini va ularning ahamiyatini tushuntirish. Nazariy bilimlarini laboratoriya ishlar bilan tasdiqlash.

Talaba bajara olishi kerak:

- bufer eritmalarni tayorlashni
- pHmetr yordamida bufer eritmalarning pH ini o'lchashni
- bufer eritmalarning pH ini xisoblashni
- bufer sig'imini aniqlashni

Nazariy qism

Kislota-asosli muvozanat

Organizmning ichki muxitining asosiy xususiyatlaridan biri vodorod ionlarining konsentratsiyasi doimiyligidir. Konsentratsiya doimiyligini saqlanishi bir qator fizik-kimyoviy va fiziologik mexanizmlarga bog'liq. Organizm faoliyatida pH muhiti tashqaridan kelib tushayotgan moddalar, metabolizmida hosil bo'layotgan kislotali, asosli hususiyatga ega bo'lgan turli hil moddalarning oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lishiga bog'liq. Ammo organizmning kislota-asos muvozanatini saqlab turuvchi resurslari sistemaning muhitini doimiy saqlab turadi. Bular asosan bufer sistemalar zimmasiga tushadi. Ularning ta'sir etish mexanizmini bilish, pHni, bufer sig'imini aniqlash usullarini bajarish, muxitdagi kislota va asoslar miqdorini aniqlashni bilish juda katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega.

Bufar sistemalar

Kislota va asoslarning pH ko'rsatkichlari vaqt o'tishi bilan o'zgaradi. pH doimiyligini o'zgarish sababi havoda va shisha idishdagi moddalarning qisman erishi xisoblanadi.

Eritmalarning pH ko'rsatkichini o'zgarishsiz saqlab turish xususiyati bufer ta'siri deb ataladi. Bu xususiyatga ega bo'lgan eritmalar bufer eritmalar deb nomlanadi. Bufer eritmalar bo'lishi mumkin:

1. Kuchsiz kislota, shu kislota bilan kuchli asos hosil qilgan tuz bilan aralashmasi
2. Kuchsiz asosni, shu asos kuchli kislota bilan hosil qilgan tuz bilan aralashmasi

Masalan:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ - atsetatli bufer eritma

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ - bikarbonatli bufer eritma

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ - fosfatli bufer eritma

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ - ammiakli bufer eritma

$\text{PtCOOH} + \text{PtCOONa}$ - oqsilli bufer eritma

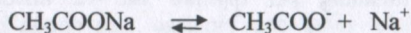
$\text{HHb} + \text{KHb}$ - gemoglobinli bufer eritma

$\text{HHBO}_2 + \text{KHBO}_2$ - oksigemoglobinli bufer eritma

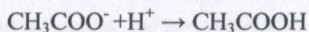
Inson organizmida biologik suyuqliklarning pH doimiyligi yuqorida ko'rsatilgan bufer aralashmalar orqali saqlanib turadi, atsetatli va ammiakli bufer aralashmalar bundan mustasno.

Bufar sistemalarning ta'sir mexanizmi. Bufarning ta'sir etish mexanizmi kuchli elektrolitni o'rniga, kuchsiz elektrolit hosil bo'lishidan iboratdir.

Masalan, atsetatli buffer sistema eritmasida sirka kislota kuchsiz elektrolit sifatida, natriy atsetet kuchli elektrolit sifatida dissotsiatsiyalanadi:

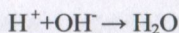


Shu atsetatli buferga xlorid kislota qo'shilganda HCl aralashmadagi tarkibiy qismlarning biri CH_3COO^- ionlari bilan bog'lanib kuchsiz elektrolit CH_3COOH ni hosil qiladi:



Tenglamadan ko‘rinib turganidek, kuchli kislota ekvivalent miqdordagi kuchsiz kislota bilan almashtiriladi (bu holda HCl CH₃COOH bilan almashtiriladi). Ostvaldning suyultirish qonuniga muvofiq, sirka kislota konsentratsiyasining ortishi bilan uning dissotsilanish darajasi pasayadi, buning natijasida esa buferdagi H⁺ ionlarining konsentratsiyasi kam o‘zgaradi.

Bufer eritmaga ishqor qo‘shilganda vodorod ionlarining konsentratsiyasi va pH ham kam o‘zgaradi. Ayni vaqtda ishqor buferning boshqa tarkibiy qismi H⁺ ionlari bilan neytrallanish reaksiyasiga kirishadi va kuchsiz elektrolit suv hosil bo‘ladi:



Buning natijasida qo‘shilgan ishqor reaksiya muhitiga birmuncha kam ta‘sir qiladigan tuzning ekvivalent miqdori bilan almashtiriladi (gidrolizga qarang) ana shu tuzning dissotsiyalanishidan hosil bo‘ladigan CH₃COO⁻ anionlari sirka kislota dissotsilanishiga birmuncha susaytiruvchi ta‘sir ko‘rsatadi. Bu reaksiya jarayonida sirka kislota sarf bo‘lgani uchun, H⁺ ionlarining ancha kamayishini kutish kerak edi. Biroq, aralashmaning faol kislotaliligi (pH_i) deyarli o‘zgarmaydi, chunki reaksiyaga kirishgan kislota ionlari H⁺ va CH₃COO⁻ o‘rniga potentsial kislotalilik hisobiga yangi H⁺ va CH₃COO⁻ ionlari hosil bo‘ladi.

Buf eritmalarning pH ko‘rsatkichini hisoblash

Buf eritmalarning pH ko‘rsatkichi Genderson-Gasselbax tenglamasi yordamida aniqlanadi:

$$a) \text{pH} = \text{pK}_{\text{kislota}} - \lg \frac{C_{\text{kislota}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{kislota}} + \lg \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{kislota}}}$$

$$b) \text{pOH} = \text{pK}_{\text{asos}} - \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \text{pOH} = \text{pK}_{\text{asos}} + \lg \frac{C_{\text{tuz}}}{C_{\text{asos}}}$$

Demak, bufer eritmaning pH qiymati tuz va kislota yoki tuz va asos konsentratsiyalarining nisbatiga bog‘liq bo‘ladi.

Buf er sig‘imi deb 1 litr bufer eritmaning pH qiymatini bir birlikka o‘zgartirish uchun qo‘shiladigan kuchli kislota eki asosning mmoldagi mikdoriga aytiladi:

$$B = \frac{C}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0} \text{ mmol/l}$$

Bu erda V – bufer sig‘imi

C – kuchli kislota yoki asosning mmoldagi miqdori

pH_0 – kislota yoki asosni qo‘shishdan avvalgi eritmaning vodorod ko‘rsatkichi

pH_1 – kislota yoki asosni qo‘shgandan so‘ng eritmaning vodorod ko‘rsatkichi

Bufer eritmalarning bufer sig‘imi komponentlarning konsentratsiyasiga va uning tabiatiga bog‘liq.

Bufer sistemalarning tibbiyotdagi ahamiyati

Bufer sistemalar tirik a‘zolar uchun muhim ahamiyatga ega. A‘zoldagi modda almashinish jarayonida ko‘p miqdorda kislotali va asosli xususiyatga ega bo‘lgan mahsulotlar hosil bo‘ladi. A‘zoldagi moddalar bufer xossaga ega ekanligidan ularda pH ning qiymati bir xilda saqlanadi. Biologik sistemalarda pH qiymatini, masalan qonda 7,4 dan 0,4 birlikka kamayishi yoki ko‘payishi butun organizmning nobud bo‘lishiga olib kelishi mumkin. Bundan shu narsa tushunarli bo‘ladiki, pH ni berilgan tabiiy qiymatlarda o‘zgartirmay turish tirik a‘zolar uchun katta ahamiyatga ega.

Odam a‘zolari uchun asosan gidrokarbonatli, gemoglobinli, fosfatli va oqsil bufer sistemalari muhim ahamiyatga ega.

Gidrokarbonatli bufer asosan hujayra tashqarisidagi buferdir. U karbonat kislota va natriy gidrokarbonat (yoki $KHCO_3$) dan tashkil topgan bo‘lib, qonning kuchli bufer sistemasi hisoblanadi. Qonning umumiy bufer ta‘sirining deyarli 10 foizi gidrokarbonat buferga to‘g‘ri keladi. Qon pH ining normal qiymatida, ya‘ni $pH=7,4$ da, gidrokarbonat bufer sistemasining tarkiblar nisbati $H_2CO_3:NaHCO_3= 1:20$ ni tashkil etadi.

Fosfatli bufer sistema to‘qima va ba‘zi biologik suyuqliklarning (siydik, ovqat hazm qilish shirasi va boshqalar) bufer sistemasi asosini tashkil etadi. Fosfatlarning qondagi konsentratsiyasi karbonatlarga nisbatan kamroq, shuning uchun bu bufer sistemaning samaraligi qonda past, umumiy qon bufer ta‘sirining taxminan 1% ini tashkil etadi. Bu bufer ortofosfat kislotaning birlamchi (NaH_2PO_4) va ikkilamchi (Na_2HPO_4) tuz aralashmasidan iborat. Bu tuzlarning qanday nisbatlarda bo‘lishiga qarab, 5,90 dan 7,80 gacha turli pH dagi bufer aralashmalarni olish mumkin. Fosfatli bufer sistemalar laboratoriya amaliyotida ko‘p ishlatiladi, chunki ularning pH qiymatlari fiziologik jixatdan eng muhim reaksiya muhitining qiymatlariga to‘g‘ri keladi.

Protein (oqsil) bufer sistemasi qon zardobidagi kislota-asos muvozanatini saqlashda yuqorida keltirilgan bufer sistemalarga nisbatan kamroq ahamiyatga ega. Hujayra va to'qimalar oqsil borligi uchun ma'lum miqdordagi kislota va ishqorni neytrallaيدi. Oqsil molekullari tarkibidagi karboksil va aminoguruxlar hisobiga ko'p negizda kislota va asos (amfolit) xususiyatiga ega bo'ladi.

Gemoglobin — oksigemoglobin bufer sistemasi qon bufer sig'iminin 75% ini tashkil etadigan eng kuchli bufer sistemadir. Jumladan u bikarbonat bufer sistemasidan qariyb 9 barobar kuchlidir.

Organizmning H^+ ionlari konsentratsiyasining ma'lum qiymat chegaralarida saqlay olish qobiliyati kamayganda kislota-asos muvozanati buziladi va natijada biosistemalarda atsidoz yoki alkaloz holatlari kuzatiladi.

Kislota-asos muvozanat qiymatlarining fiziologik ko'rsatkich kattaliklaridan chetga chiqishi turli sabablarga ko'ra kelib chiqishi mumkin. Bu sabablarni umumlashtirgan holda uch turga bo'lish mumkin:

- 1) O'pkadan CO_2 ajratib chiqarish jarayonining buzilishi;
- 2) Metabolizm jarayonlarining o'zgarishi natijasida yoki asos xossal moddalarning hosil bo'lishi.
- 3) Kislota yoki asos xossasiga ega bo'lgan moddalarning buyrak orqali tashqi muhitga chiqarib yuborilishining buzilishi.

Ko'p hollarda odam organizmidagi kislota-asos muvozanatining buzilishi bu uch turning birgalikdagi ta'siri natijasida kelib chiqadi.

Amaliy qism

Tajriba 1. Turli pH ega bo'lgan atsetatli bufer eritmalarni tayyorlash

Tajriba uchun 0,1 mol/l konsentratsiyali CH_3COOH va CH_3COONa eritmalaridan foydalaniladi. 5 ta bir xil probirkaga jadvalda ko'rsatilgan hajmlarda sirka kislota va uning tuzi eritmali soliniladi. Har bir probirkaga 3 tomchidan metil zarg'aldoqdan solinadi, aralashiriladi va jadvalda bufer aralashmalar rangini ko'rsatiladi. So'ngra bufer eritmalarning rN ini nazariy qiymatini quyidagi formula bo'yicha hisoblab topiladi:

$$pH = pK_{\text{kislota}} - \lg \frac{V_{\text{kislota}}}{V_{\text{tuz}}}$$

№	Bufar aralashmaning tarkibi, ml		Nazariy	Amaliy	P %
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa			
1	10	10			
2	15	5			
3	12	8			
4	8	12			
5	5	15			

$pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,74$; Kislota va tuz konsentratsiyasi bir xil bo'lgani uchun, tahminiy hisoblashlarda Genderson-Gasselbax tenglamasidagi konsentratsiya o'rniga eritmalar hajmini qo'yish mumkin. Nisbiy xatolikni quyidagi formula bo'yicha hisoblab iadvalga yozing.

$$\text{Xatolik} = \frac{pH_{\text{nazariy}} - pH_{\text{tajribada topilgan}}}{pH_{\text{nazariy}}} \cdot 100\%$$

Tajriba 2. Qon zardobining bufer sig'imini aniqlash

2 ta kolbaga 5,00 ml dan qon zardobi o'lchab solinadi ($pH=7,4$). Kolbalarining biriga 2 tomchi fenolftalein qo'shib 0,1 mol/l NaOH eritmasi bilan och pushti rang ranggacha titrlandi. Ikkinchi kolbaga 2 tomchi metiloranj indikatorini qo'shib 0,1 mol/l HCl eritmasi bilan sariqpushti ranggacha titrlandi. Natijalar jadvalga kiritiladi va qon zardobining bufer sig'imi asos va kislota bo'yicha quyidagi formulalar yordamida hisoblanadi:

$$B_{\text{kisl}} = \frac{C_{\text{Nkisl}} \cdot V_{\text{kisl}} \cdot 200}{pH_1 - pH_0}$$

$$B_{\text{asos}} = \frac{C_{\text{Nasos}} \cdot V_{\text{asos}} \cdot 200}{pH_0 - pH_1}$$

Bu yerda: B_{kislota} — kislota bo'yicha bufer sig'imi; B_{asos} — asos bo'yicha bufer sig'imi; V_{NaOH} va V_{HCl} - kislota va asos ishchi eritmalarining

hajmi; N — ishchi eritmaning molyar ekvivalent konsentratsiyasi; pH_0 va pH_1 — bufer eritmaning boshlang'ich va oxirgi vodorod ko'rsatkichi.

Nazorat savollari:

1. Bufer sistemalarga ta'rif bering.
2. Bufer ta'siri deb nima ga aytiladi?
3. Bufer ta'siri mexanizmi nimadan iborat?
4. Bufer sistemalarning pHini hosoblash formulalari
5. Bufer sig'imiga ta'rif bering
6. Qonning buffer sistemalarini sanab bering
7. Hujayra tashqari va hujayra ichi buffer sistemalarini ta'riflang

Laboratoriya mashg'uloti №3

Kimyoviy termodinamika. Reaksiyalarning issiqlik samaradorligini aniqlash.

Mashg'ulotning maqsadlari:

- Talabalarni kimyoviy termodinamika asoslari bilan tanishtirish, uning qonunlari, reaksiyalar, shu jumladan biokimyoviy reaksiyalarni yo'nalishini aniqlash yo'llari bilan, kimeviy jarayonlarning termodinamik omillarini xisoblash, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini aniqlash bilan tanishtirish;
- Termodinamik jarayonlardagi kattaliklarini xisoblashni, har bir tirik organizmni termodinamik sistema deb ko'ra bilishni o'rgatish. Organizmda kechayotgan jarayonlarning yunalishini o'rganish uchun, ularning energetik o'zgarishlarini bilish kerak. Biokimyoviy jarayonlarning qonun-qonuniyatlarini to'liq o'zlashtirish uchun bo'lg'usi shifokor termodinamika asoslarini va kimyoviy termodinamikani bilishi shart.
- Termodinamikadan bajariladigan ishlar yordamida talabalarni termodinamikaning qonunlariga rioya qilishni, amaliy ishlar bilan nazariy bilimlarni mustaxkamlashni, aniqlik bilan ishlashni va olingan natijalar uchun javobgarlikni xis etishni o'rgatish. Talabalarda erkin fikrlash va mantiqiy xulosalar chiqarishni rivojlantirish.

Talaba bajara olishi kerak:

- Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini nazariy jihatdan xisoblab topish
- Termodinamikaning barcha qonunlarini tirik organizm faoliyati uchun qo'llashni
- Kalorimetr yordamida neytrallanish va erish issiqliklarini aniqlashni

Nazariy kism

Termodinamika – bu energiyaning bir turidan boshqa turiga o'tishini o'rganuvchi fandır.

Kimyoviy termodinamika — makroskopik sistemalarda sodir bo'ladigan turli kimyoviy va fizikaviy jarayonlarning energetikasini o'rganadigan fan.

Biologik sistemalarda sodir bo'ladigan kimyoviy (biokimyoviy) jarayonlar qarama-qarshi tabiatga ega bo'lgan quyidagi ikki turga bo'linishi mumkin:

- o`zida kimyoviy energiya zaxirasini tutgan yuqori molekulyar moddalar hosil bo`lishi va jamlanishi *assimilyasiya* yoki *anabolizm* deb ataladi;

- murakkab moddalarning parchalanishi (destruksiya) hisobiga energiya ajralib chiqishi *dissimilyasiya* yoki *katabolizm* deyiladi.

Kimyoviy termodinamikaning eng asosiy vazifalariga uning biron-bir jarayonni, shu jumladan biokimyoviy jarayonlarni ham amalga oshish imkoniyatlarini oldindan aytib berish, ularning chegara qiymatlarini belgilash va jarayonning oxirgi holatini (shu jumladan muvozanat holatini) tushuntirish kiradi.

Sistema — tashqi muhitdan real yoki mafquraviy sirt chegarasi bilan ajralgan moddalar yig`indisidir. Sistemalar tabiatiga ko`ra quyidagilarga bo`linadi:

1. Ochiq sistema — *bunday sistemalar tashqi muhit bilan modda va energiya almashinuvi holatida bo`ladi*. Odam organizmi ochiq sistemaga tegishli bo`lib, u atrof-muhit bilan energiya (masalan issiqlik va nurlanish energiyasi) va modda (masalan, oziq-ovqat maxsulotlari va chiqindi moddalar) almashinuvini amalga oshiradi.

2. Yopiq sistemalar — *bunday sistemalar tashqi muhit bilan faqat energiya almashinuvida ishtirok etadi*. Bunga shartli ravishda isitgich yoki sovutgich apparatlarini misol qilib keltirish mumkin (isitgich spirali oksidlanishi yoki sovutgichdagi freon atrof-muhitga tarqalishini hisobga olmagan taqdirda).

3. Ajratilgan sistemalar — *bunday sistemalarda tashqi muhit bilan modda va energiya almashinuvi sodir bo`lmaydi*. Shartli misol tariqasida issiq suvli termosni keltirish mumkin. Termosdagi suv uzoq vaqt sovumasdan saqlanishi mumkin. Ammo bu holat cheksiz vaqt qiymatiga ega emas.

Agar yopiq sistemalarda biror-bir jarayon amalga oshsa, bunda modda va energiya almashinuvi sodir bo`lmasa buni adiobatik jarayon deb ataladi.

Sistema holati deganda uning aynan shu vaqt birligi ichida ega bo`lgan fizik-kimyoviy xossalarning yig`indisi bilan belgilanadigan holat tushuniladi.

Agar biror-bir sistemaning makroskopik holati unda (tashqi muhit omillari ta`sir etmagan holda) amalga oshayotgan jarayonlar ta`siri oqibatida o`zgarmasa bunday holatga muvozanatda turgan sistema holati va unga to`g`ri keladigan qiymatlar muvozanat qiymatlari deb ataladi.

Sistema bir jinsli (fazali) bo'lsa, ya'ni uning tarkibiy qismlari o'zaro sirt chegaralari bilan ajralmagan bo'lsa — gomogen, agar sirt yuzalari bilan ajralgan tarkibiy qismlardan iborat bo'lsa — geterogen sistema deyiladi.

Faza deb bir jinsli, bir xil tarkibli va demak bir xil fizik-kimyoviy xususiyatlarga ega bo'lgan holda o'zaro aniq sirt chegarasi bilan ajralgan (izolyasiyalangan) sistemaning tarkibiy qismiga aytiladi.

Demak gomogen sistemalar — bir fazali, geterogen sistemalar — ko'p fazali bo'ladi. Masalan, suvda CuSO_4 to'liq erigan bo'lsa, bir fazali gomogen sistema hosil bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuni energiya va ish tushunchasiga asoslangan bo'lib, ularning o'zaro bog'liqligini ko'rsatadi.

Har qanday sistema ma'lum bir energiya miqdori bilan xarakterlanadi. *Agar biror-bir sistemaga ma'lum miqdorda issiqlik berilsa bu holda sistemaning ichki energiyasining o'tirishiga va tashqi kuchlarga qarshi ish bajarishga sarf bo'ladi.*

$$Q = \Delta U_{\text{ichki}} + A.$$

Bu tenglama issiqlik o'zgarishini ifodalaydi (energiya saqlanish qonunining ifodasi bo'lib) va termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi hisoblanadi.

Yoki termodinamika birinchi qonunining boshqacha ta'rifi. *Energiya o'z-o'zidan yoqolmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi. Agarda biror sabablarga ko'ra energiyaning bir turi sarflansa uning o'rniga ekvivalent miqdorda boshqa turi paydo bo'ladi.*

Bu qonundan quyidagi ikki postulat kelib chiqadi:

1- postulat. Hech qaerdan energiya olmasdan doimiy ravishda ishlovchi mashinani yaratib bo'lmaydi, ya'ni birinchi turdagi abadiy dvigatel bo'lishi mumkin emas.

2-postulat. Energiya o'z-o'zidan yo'q yoki paydo bo'lmaydi, balki bir turdan ikkinchi turga qat'iy ekvivalent miqdorlarda o'zgaradi.

Ikkinchi postulatlga misol tariqasida odam organizmi va atrof-muhit orasidagi modda va demak energiya almashinuvi jarayonidagi umumiy energiya o'zgarishi miqdorlarini keltirish mumkin. Jumladan organizmga tushayotgan ozuqa maxsulotlarining energiya qiymatlari qanday miqdorga teng bo'lsa, ular to'liq o'zlashtirilib bo'lingandan so'ng organizm tashqi muhitga xuddi shuncha energiya (issiqlik) ajratib chiqaradi.

Sistemaning termodinamik holati, uning kimyoviy tarkibi, sistemani tashkil etayotgan moddalar tabiati va uchta asosiy termodinamik kattaliklar: T, P va V qiymatlari bilan belgilanadi. Umuman olganda oxirgi uchta qiymat o'zgaruvchan yoki o'zgarmas (constant) bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra sistemaga berilayotgan issiqlik miqdori tabiati jixatidan o'zaro farqlanadigan jarayonlarga sarflanishi mumkin.

Izotermik jarayonlarda ($T = \text{const}$) issiqlik bir jismdan ikkinchi jismga temperatura qiymati o'zgarmagan holda uzatiladi.

Izoxorik jarayonlarda ($V = \text{const}$) sistemaning kengayish ish qiymati 0 ga teng ($p\Delta V = 0$) bo'ladi.

Izobarik jarayonlarda ($p = \text{const}$) sistemaga berilgan issiqlik miqdori uning ichki energiyasini orttirish va tashqi kuchlarga qarshi ish bajarishga sarf bo'ladi.

Entalpiya $P = \text{const}$ holatda *sistema ega bo'lgan issiqligidir. Entalpiya miqdor jixatdan ichki energiya (U) va potensial energiya (pV) yig'indilariga tengdir.*

$$H = U + pV$$

Entalpiya termodinamik funksiya bo'lib, T, V, p va U kabi sistema xossalaridan birini xarakterlaydi.

Tirik organizmda sodir bo'ladigan jarayonlar asosan $V = \text{const}$ va $P = \text{const}$ sharoitlarda amalga oshadi. Demak biologik jarayonlarning issiqlik effektining umumiy qiymati biosistemalarning entalpiya qiymatlarini o'zgartirish, sistema tomonidan ish bajarish va birlamchi issiqlik energiyasi hosil qilishga sarf bo'ladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishi jarayonida shu energiyaning ma'lum bir qismi atrof-muhitga issiqlik holatida tarqalishi tushunchasi yotadi.

S.Karno issiqlikning ishga aylanish sharoitini o'rganish orqali termodinamikaning ikkinchi qonuniga asos solgan quyidagi xulosaga keldi: *biror-bir manbadan olingan va issiqlik mashinasining ishini ta'minlaydigan issiqlik miqdori to'liqligicha ishga aylana olmaydi; uning ma'lum bir qismi atrof-muhitga (sovutgichga) uzatiladi.*

Yuqorida aytilganlarga ko'ra termodinamikaning ikkinchi qonuni quyidagi sharxlarga ega:

Issiqlik harorati past bo'lgan jismdan harorati yuqori bo'lgan jisimga o'z-o'zidan o'ta olmaydi. Ikkinchi tur abadiy mashinasini (issiqlikni to'liq ishga aylantiradigan $Q_a = A$) yaratish mumkin emas.

Termodinamikaning bu qonuni asosida qaytar va qaytmas jarayonlarning energiya va issiqlik miqdorlari orasidagi bog'liqlikni quyidagicha talqin qilish mumkin:

- qaytar jarayonlarda energiya issiqlikka aylanmaydi va shu sababli sistemadagi jarayon atrof-muxitning cheksiz kichik o'zgarishi natijasida o'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartira oladi.

- qaytmas jarayonlar energiyaning bir qismini issiqlikka aylanib atrof-muhitga tarqalishi bilan davom etadi va shu sababli atrof-muhitdagi cheksiz kichik o'zgarishlar jarayon yo'nalishiga ta'sir etmaydi.

Sistemaning tartibsizlik tomon intilishining mezoni entropiya faktori bilan baholanadi — S, uning o'lchov birligi — J/(mol·K). Entropiya — modda yoki sistema xossaligidan biri bo'lib, temperatura, bosim, U va H singari ularning holati va tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Entropiya deganda, reaksiya borishi natijasida hosil bo'layotgan issiqlik effektining absolyut temperaturaga bo'lgan nisbati tushuniladi: Q/T . Reaksiya borishi natijasidagi S ning o'zgarishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$\text{Qaytar jarayonlar uchun: } \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\text{Qaytmas jarayonlar uchun: } \Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\text{Ikkala jarayonning ifodasi: } \Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

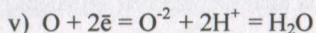
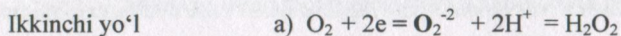
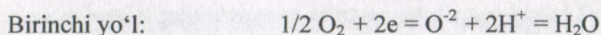
Entropiya holat funksiyasi bo'lganligi sababli, uning o'zgarishi (ΔS) jarayonning amalga oshish yo'liga bog'liq bo'lmay, balki sistemaning dastlabki va so'nggi holatlarining farqi bilan belgilanadi:

$$\Delta S = S_{\text{so'nggi}} - S_{\text{dastlabki}}$$

Standart entropiya deb (S°_{298}) standart bosim ($p^{\circ} \sim 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) va 298,15 K temperatura chegaralarida aniqlangan entropiya qiymatlariga aytiladi.

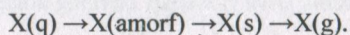
O'z-o'zidan amalga oshadigan (ya'ni $\Delta S > 0$) jarayonlarga misol tariqasida mitoxondriyalarda sodir bo'ladigan hamda proton va elektronlar ishtirokida boradigan

terminal oksidlanishni keltirish mumkin. Bu jarayonning oxirgi maxsuloti asosan suv molekulasi bo'lib, uning hosil bo'lishi quyidagi o'zaro farqlanadigan ikki yo'l orqali amalga oshishi mumkin:

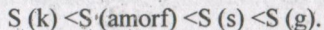


Ammo organizmda sodir bo'ladigan biologik oksidlanish jarayoni asosan birinchi yo'l orqali boradi.

Entropiya qiymatlari moddaning agregat holatiga bog'liq bo'ladi: zarrachalarning o'zaro ta'sirlanishi qanchalik nomutanosib (betartib) bo'lsa entropiya qiymati shunchalik katta bo'ladi. Masalan, qandaydir X modda tashqi muhit ta'sirida o'z agregat holatini quyidagi tartibda o'zgartirsin:



Shu sababli uning entropiya qiymatlari ham chapdan o'ngga qarab ortib boradi:



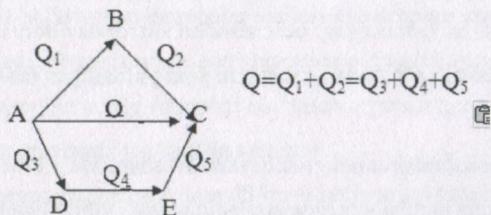
Entalpiya va entropiya omillarining ayirmasi Gibbs energiyasi deyiladi va ΔG bilan belgilanadi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Hisoblab topilgan ΔG qiymati jarayon borish bormasligining omili hisoblanadi. ΔG manfiy qiymatga ega bo'lsa ($\Delta G < 0$) jarayon o'z-o'zidan boradi; ΔG musbat qiymatga ega bo'lsa ($\Delta G > 0$) jarayon o'z-o'zidan bormaydi; $\Delta G = 0$ bo'lganda sistema muvozanat holatida ekanligi, va jarayonni amalga oshirish uchun ΔH ni kamaytirish va ΔS ni oshirish kerakligidan dalolat beradi.

Ko'pgina kimyoviy jarayonlar, shu jumladan tirik organizmlarda sodir bo'ladigan biokimyoviy jarayonlar xam issiqlik effektining o'zgarishi bilan boradi. Issiqlik ajralishi bilan boradigan jarayolar *ekzotermik*, issiqlik yutilishi bilan boradigan jarayonlar *endotermik* jarayonlar deb nomlanadi. Jarayonlar borishida issiqlik effektlarini o'zgarishini hisobga olib yoziladigan kimyoviy tenglamalar *termokimyoviy tenglamalar* deyiladi.

Kimyoviy termokimyoning asosiy qonuni rus olimi G.I.Gess tomonidan 1840 yilda kashf etilgan. Gess qonuni quyidagicha tariflanadi: *Reaksiyaning issiqlik effekti boshlang'ich va oxirgi moddalarning holatlarigagina bog'liq bo'lib, bosib o'tilgan yo'lga bog'liq emasdir.* Yoki boshqacha qilib aytganda, *kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti uning ayrim bosqichlarining issiqlik effektlarining yig'indisiga teng:*



Termokimyoviy hisoblashlarda Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar katta amaliy ahamiyatga ega.

Birinchi xulosa: *Moddalarning parchalanish issiqligi ularning hosil bo'lish issiqligiga absolyut qiymatlari jixatidan teng bo'lib, ishoralari bilan bir-biriga qarama-qarshidir.*

$$Q_{\text{parchalanish}} = -Q_{\text{hosil bo'lish}}$$

Ikkinchi xulosa: *Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyadan keyingi moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yigindisidan, dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliqlarining yig'indisini ayirmasiga teng (stexiometrik koeffitsientlarini hisobga olgan holda):*

$$Q_r = \sum Q_1 - \sum Q_2$$

$\sum Q_1$ – reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisi;

$\sum Q_2$ – reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklarini yig'indisi.

Uchinchi xulosa: *Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti, reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning yonish issiqliklarining yig'indisidan, hosil bolgan*

moddalarning yonish issiqliklarining yig`indisini ayirmasiga teng, (stixiometrik koeffitsientlarini hisobga olgan holda):

$$Q_r = \sum Q_1 - \sum Q_2$$

$\sum Q_1$ - reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning yonish issiqliklarining yig`indisi;

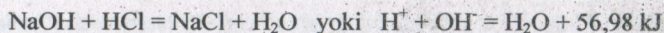
$\sum Q_2$ - reaksiya natijasida hosil bo`lgan moddalarning yonish issiqliklarining yig`indisi.

Moddalarning *hosil bo`lish issiqligi* deb, standart sharoitda oddiy moddalardan 1 mol murakkab modda hosil bo`lishida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Moddalarning *parchalanish issiqligi* deb, standart sharoitda 1 mol murakkab modda oddiy moddalargacha parchalanishida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Moddalarning *erish issiqligi* deb, standart sharoitda bir mol moddaning solvatlanish uchun yetarli miqdordagi erituvchida erishi natijasida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Neitrallanish issiqligi deb, H^+ (H_3O^+) va OH^- ionlaridan standart sharoitda 1 mol suvning hosil bo`lishi natijasida ajralib chiqadigan issiqlik miqdoriga aytiladi.



Biologik sistemalar termodinamikasi

Biologik sistemalarda vaqt o`tishi bilan ish bajarish qobiliyati kamaymaydi — organizm o`z ish bajarish (yashash) qobiliyatini yillar davomida saqlab qoladi.

Atrof-muhit bilan modda va energiya almashimvi holatida bo`lgan, ammo vaqt o`tishi bilan o`lchamlari (parametrlari) o`zgar olmaydigan har qanday sistema statsionar holatdagi sistema deyiladi.

Organizm o`z ichki muhitining nisbiy doymiyligini saqlab qolishga intiladigan statsionar holatidagi ochiq termodinamik sistemadir. Biologiyada buni *gomeostaz holat* deyiladi

Biosistema entropiyasining o`zgarishi ikki sababga ko`ra amalga oshadi.

1. Sistema va tashqi muhit orasidagi ta'sirlashuv hisobiga kelib chiqadigan entropiya o'zgarishlari — dS_e . Masalan, organizmga tashqi muhitdan ozuqa moddalarining kirishi yoki organizmning tashqi muhitga tashlandik moddalarni chiqarishi.
2. Sistema ichida sodir bo'layotgan biokimyoviy jarayonlar hisobiga kelib chiqadigan entropiya o'zgarishlari — dS_i . Masalan, yuqori molekulyarli ozuqa mahsulotlarining degradatsiyasi (parchalanishi) hisobiga entropiya qiymati o'zgaradi.

Organizmda sodir bo'layotgan jarayonlar natijasida entropiya vaqt birligi ichida turli qiymatlarga ega bo'ladi. *Organizmdagi entropiyaning o'zgarish tezligi organizm ichida hosil bo'layotgan entropiya tezligi va tashqi muhitdan organizmga neg entropiyaning tushishi tezliklarining algebraik yig'indisiga tengdir.*

Statsionar holatida turgan organizm uchun $dS/d\tau=0$ bo'lganligi sababli ichki muhit o'zgarishining hisobiga hosil bo'ladigan entropiya o'zgarishlari tashqi muhitdan tushayotgan manfiy entropiya o'zgarishlariga teng bo'ladi:

$$\frac{dS_i}{d\tau} = - \frac{dS_e}{d\tau}$$

Bu tenglama *statsionar xolat tenglamasi* deb ataladi

Biosistemaning biron qismida uning statsionar holatining o'zgarishiga olib keladigan qandaydir jarayon amalga oshsa shu sistemaning boshqa bir nuqtasida bu jarayonga qarshi yo'nalgan bir yoki bir nechta yangi jarayonlar sodir bo'ladi. Statsionar sistemaning bunday xossasi *autostabilizatsiya* (o'z-o'zini stabillashtirish) deb ataladi. *Statsionar holatda bo'lgan ochiq sistemaning Gibbs energiyasining tarqatish miqdori eng kichik qiymatga ega bo'ladi. Demak biosistemalar o'z gomeostaz holatini saqlashi uchun minimal energiya sarfi kerak.*

Odam organizmining energiyaga bo'lgan talabi uning jinsiga, mexnat faoliyati turiga, yoshiga, odam yashaydigan mintaqa tabiatiga, yil fasliga va boshqalarga bog'liq Organizmning energiya bilan ta'minlovchi ozuqa moddalarning asosiy qismi uglevodlar, yog'lar va oqsillardir. Ularning organizm tomonidan o'zlashtirilishi jarayonida turli miqdorda energiya ajralib chiqadi va uning miqdori quyidagi qiymat chegaralarida bo'ladi:

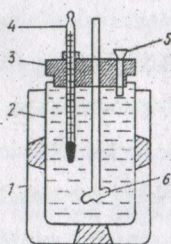
Uglevod va oksillar uchun 16,5—17,2 kJ/g yoki 4,0—4,1 kkal/g; yog‘lar uchun 37,7—39,8 kJ/g yoki 9,0—9,5 kkal/g.

O‘rta hisobda odam organizmining energiya sarfi 55—60% uglevodlar, 20—25% yog‘lar va 15—20% oqsillar hisobiga qoplanadi. Buning uchun odam organizmida 24 soat davomida 320—500 g uglevod, 60—70 g yog‘ va 80—100 g oqsil moddalar dissimilyasiyaga uchraydi.

Ozuqa moddalar yuqori molekulyar tuzilishga ega bo‘lib, ulardagi kimyoviy bog‘lanishlar beqaror bo‘ladi (bog‘ uzilishi katta energiya sarfini talab qilmaydi). Bu moddalar kichik entropiya va katta G hamda entalpiya qiymatlariga ega. Ularning organizm tomonidan o‘zlashtirilishi nisbatan oddiy tuzilishga ega (CO_2 , H_2O , NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ va h.k.) va o‘lchamlari kichik bo‘lgan yangi moddalar hosil bo‘lishi bilan davom etadi. Bu esa o‘z navbatida, entropiya omilining o‘rtishiga olib keladi.

AMALIY KИСМ

1-tajriba. Neytrallanish reaksiyasining issiqlik effektini aniqlash



1-рasm.
Колориметрик
мослама

Ishni bajarish uchun kalorimetrik moslama ishlatiladi. U kalorimetrik stakan (1-rasm) xamda ichki va tashqi idishdan tashkil topgan. Issiqlik yo‘qotilishining oldini olish uchun kalorimetrik idish va tashqi stakan devorlari bir-biriga tegmasligi zarur. Buning uchun ularning orasiga po‘kak pona qo‘yiladi.

Kalorimetrik stakan termometr (4), aralashtirgich (6) va stakanga modda kiritishga mo‘ljallangan voronka (5) uchun

teshikli qopqoq (3) ga ega.

Ishning borishi: Kolorometrning ichki (quruq) stakaniga (byuretka bilan) 25,00 ml molyar konsentratsiyasi 0,4 mol/l li NaOH eritmasi quyiladi. Uning temperaturasi $0,1^{\circ}\text{C}$ gacha aniqlikda o‘lchab olinadi. Shu aniqlik bilan kislota eritmasi temperaturasi o‘lchanadi. So‘ngra byuretkani molyar konsentratsiyasi 0,4 mol/l li HCl eritmasi bilan to‘ldirib, voronka ustiga maxkamlanadi. Aralashtirgichni ishlatib turgan xolda ishqorli kalorimetrik stakanga 25,00 ml kislota eritmasi

quyiladi. Eritmalar qo'shilgandan so'ng termometr ko'rsatgan maksimal (eng yuqori) temperatura belgilanadi. Tajriba natijalari jadvalda ko'rsatiladi.

N _o	V(KOH), мл	V(HCl), мл	t ₁ ^o C	t ₂ ^o C	Δt ^o C	q, кж	ΔH ^o , кж/мол
1							
2							
3							

Olingan natijalarga ko'ra xisoblash olib boriladi:

t_{oxiri}^oC va t_{boshi}^oC, farqiga ko'ra Δ t^oC topiladi:

$$\Delta t^{\circ}C = t_{oxiri}^{\circ}C - t_{boshi}^{\circ}C$$

Kalorimetrdagi ajralib chiqqan issiqlik miqdori quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$q = \Delta t^{\circ}C \cdot \Delta C \quad (1)$$

ΔC - sistemaning issiqlik sig'imi - kalorimetrik idish, kalorimetrik suyuqlik va modda issiqlik sig'implarining yig'indisi.

$$\Delta C = C_1 \cdot m_1 + C_2 \cdot m_2$$

C₁ va m₁ – reaksiya boradigan idishning massasi va solishtirma issiqlik sig'imi.

C₂ va m₂ – kalorimetrdagi suyuqlik uchun yuqoridagi qiymatlar (erigan modda va suvning massalari yig'indisi). Shisha kalorimetrdan foydalanilganda issiqlik o'tkazuvchanlik juda oz bo'lgani uchun shisha kalorimetrik idishning issiqlik sig'imini xisobga olmasa xam bo'ladi, ya'ni C₁ va m₁ eritmalarning solishtirma issiqlik o'tkazuvchanligi va zichligini H₂O ning qiymatlariga teng deb qa'bul qilish mumkin:

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$$

$$C_{H_2O} = 4,184 \text{ kJ/kg} \cdot \text{grad. Bu esa } C_2 \text{ dir.}$$

Unda tenglama (1) quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$q = \Delta t^{\circ}C \cdot C_2 \cdot m_2$$

m₂ – kalorimetrdagi m_{k-ta} va m_{ishkor} yigindisi:

$$m = \rho \cdot V$$

$$m_{k-ta} = 25 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g/ml} = 25 \text{ g} \quad \text{va} \quad m_{ishkor} = 25 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g/ml} = 25 \text{ g}$$

$$m_2 = 25\text{g} + 25\text{g} = 50\text{g} \text{ yoki } 0,05\text{ kg}$$

Shunday qilib,

$$q = \Delta t^{\circ}\text{C} \cdot C_2 \cdot m_2 = \Delta t^{\circ}\text{C} \cdot 4,184 \cdot m_2$$

$$q = \Delta t^{\circ}\text{C} \cdot 0,05 \cdot 4,184 \frac{\text{grad} \cdot \text{kg} \cdot \text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{grad}} = \text{kJ}$$

Issiqlik effekti 1 mol modda uchun xisoblanadi:

$$Q = \frac{q}{n} \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Tajriba uchun KOH va HCl ning 25,00 ml dan 0,4 molyarli eritmaları olingan. Shu eritmalaridagi mollar soni xisoblanadi.

$$n = cV$$

$$n = 0,025 \cdot 0,4 \frac{\text{mol} \cdot \text{l}}{\text{l}} = 0,01\text{mol}$$

Shunday qilib,

$$Q = \frac{q}{0,01} \text{ kJ/mol}$$

Neytrallanish reaksiyasining issiqlik effekti – neytrallanish reaksiyasining standart entalpiyasidir (teskari ishora bilan olingan) ya'ni

$$\Delta H_{298}^0 = -\frac{q}{0,01} \text{ kJ/mol}$$

Nazorat savollari:

1. Termodinamika nimani o'rganadi?
2. Kimyoviy termodinamika nimani o'rganadi?
2. Termodinamikaning birinchi qonuni qanday ta'riflanadi? Entalpiya deb nimaga aytiladi?
3. Termodinamikaning ikkinchi qonuni qanday ta'riflanadi? Entropiya deb nimaga aytiladi?
4. Gess qonunini ta'rifini keltiring.
5. Gess qonunining 3 ta hulosasini keltiring
6. Hosil bo'lish issiqligi deb nimaga aytiladi?
7. Parchalanish issiqligi deb nimaga aytiladi?
8. Neytrallanish issiqligi deb nimaga aytiladi?

9. Erish issiqligi deb nimaga aytiladi?

10. Ushbu $2C(q) + 2H_2O(g) = CH_4(g) + CO_2(g)$ reaksiyadagi ishtirok etayotgan moddalar hosil bo'lish entalpiyalari qiymatlaridan foydalanib, reaksiyaning standart entalpiyasini hisoblang.

Laboratoriya mashg'uloti № 5

Aminokislotalar klassifikatsiyasi, tuzilishi va hossalari

Mashg'ulot maqsadi:

- talabalarni α - aminokislotalar, ularning turlari va nomlanishi bilan tanishtirish

- α - aminokislotalarni tuzilishini, ularning sintezlanish yo'llarini, stereokimyosi va kislotali-asosli xossalarini ko'rib chiqish
- α - aminokislotalarni geterofunksional birikmalar sifatida spetsifik va umumiy reaksiyalarini, karboksil va aminoguruh bo'yicha reaksiyalarini o'rganish

Talaba bilishi kerak:

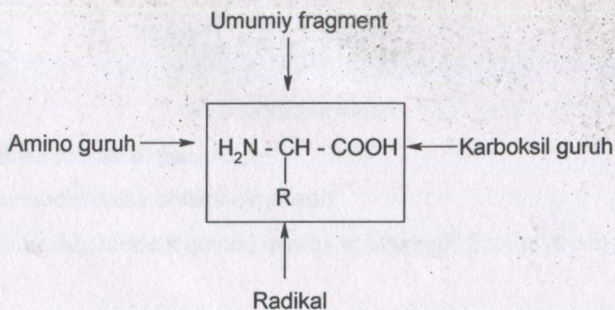
- organik moddalar tuzilish nazariyasini
- organik birikmalarning optik izomeriyasini
- geterofunksional birikmalarning xossalarini
- organik birikmalarning kislotaligi va asosligini
- aminokislotalarning amin guruhi va karboksil guruhi bo'yicha nukleofil o'rin olish reaksiyalarini

Talaba bajara olishi kerak bo'lgan ko'nikmalar:

- Laboratoriyada talaba aminokislotalarning sifat reaksiyalarini bajarishni
- Aminokislotalar aralashmasida tegishli aminokislotalarni ajratishni

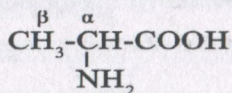
Nazariy qism

α - Aminokislotalar-geterofunksional birikmalardir. Ular albatta bir uglerod atomining o'zida ham karboksil, ham aminogurux saqlaydi.

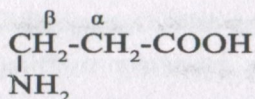


Uglerod radikalining tuzilishiga ko'ra aminokislotalar alifatik, aromatik va geterotsiklikbo'lishi mumkin.

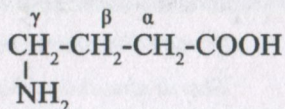
Alifatik aminokislotalar o'z navbatida α , β va γ aminokislotalarga bo'linadi.



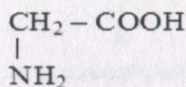
α - alanin (2-aminokapron kislotasi)



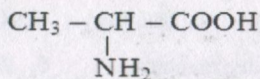
β -alanin (3-aminokapron kislotalasi)



γ -aminomoy kislota (4-aminobutan kislotalasi)

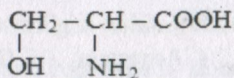


alanin

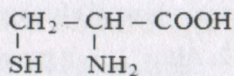


α -aminopropion kislotalasi

Propan kislotalaning 3-ta xosilasi mavjud bo'lib bular - alanin, serin va sistenin.

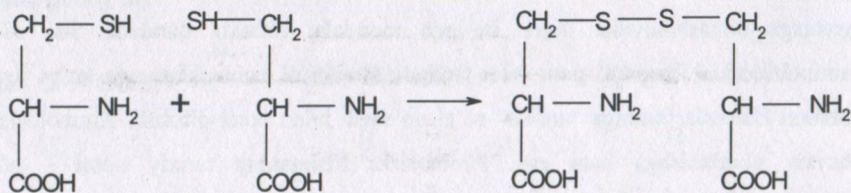


Serin



Sistein

Sistein ma'lum sharoitda vodorodni chiqarib yuborib ikkita molekulasini oltingururt orqali birikishi natijasida yangi aminokislota sistin xosil bo'ladi.



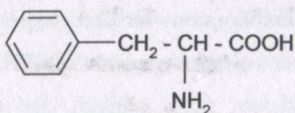
Sistein

Sistein

Sistin

Aromatik aminokislotalar tarkibida benzol halqasi, amino va karboksil guruxlar bo'ladi.

Funksional guruxlar halqada yoki yon zanjirda joylashgan bo'lishi mumkin:



Geterohalqali aminokislotalar tarkibida geterohalqali yadro, amino- va karboksil guruxlari bo'ladi. Aminogurux geterohalqa tarkibida yoki yon zanjirda joylashgan bo'ladi.

Biologik axamiyatiga ko'ra α -aminokislotalar 4 guruxga bo'linadi:

Almashtirib bo'lmaydigan *Qisman almashtirsa bo'ladigan*

Almashtirsa bo'ladigan. *Shartli almashtirsa bo'ladigan.*

Almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar a'zolarida sintezlanmaydi. Ular a'zolarga faqat ovqat bilan tushadi. Ularning soni sakkizta:

1. Valin
3. Izoleysin
5. Metionin
7. Fenilalanin
2. Leysin
4. Lizin
6. Treonin
8. Triptofan

Qisman almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga ikkitasini kiritamiz:

1. Gistidin
2. Arginin

Almashtirsa bo'ladigan aminokislotalar a'zolarida kerakli miqdorda ishlab chiqiladigan aminokislotalar xisoblanadi ularning ham soni sakkizta:

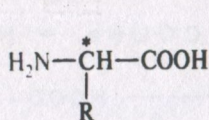
1. Glitsin
2. Alanin
3. Asparagin kislota
4. Asparagin
5. Glutamin kislota
6. Glutamin
7. Serin
8. Prolin

Shartli ravishda almashtirsa bo'ladigan aminokislotalar ham ikkita: 1. Sistein
2. Tirozin.

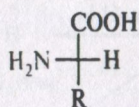
Nomenklaturasi. Aminokislotalarni karbon kislotalar molekulasidagi H-atomini NH_2 -guruxga almashinuvidan hosil bo'lgan moddalar sifatida qaraladi. Shu sababli aminokislotalar emperik nom bilan ataladi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra tegishli karbon kislotalar nomiga "amino"-so'zi qo'shish bilan hosil qilinadi. Aminokislotalar tarixiy nomlanishga ham ega. Aminosirka kislotaning tarixiy nomi – *glitsin*, aminopropionin kislota – *alanin*, aminoizopentan kislota – *valin* deb nomlanadi. Tarixiy (trivial) nomlarni ko'pchilik holda lotincha qisqartirilgan holda (gly, ala kabi) yozib qo'yiladi.

Sistematik nomlashga ko'ra, aminokislota molekulasidagi karboksil guruxining C-atomi birinchi raqamlanib, keyin amonogurux birikkan uglerod atomi raqami, undan keyin tarmoqlangan zanjirdagi C-atom(lar)i raqami va radikallar nomi aytilib, oxirida asosiy zanjirga to'g'ri keluvchi kislota nomi aytiladi. Bu nomlashga kora: glitsin - 2-aminosirka kislota; valin – 2-amino-3-metil-butan kislota deb nomlanadi.

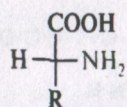
α - Aminokislotalarning stereokimyosi. Oqsillar tarkibidagi α - aminokislotalardan bitta glitsingina stereozomer hosil qilmaydi. Uchtasi izoleysin, treonin va 4g'gidroksiprolin ikkita xirallik markaziga ega bo'lib 4 ta stereozomerga egadir. Qolganlari esa 2 tadan stereozomer hosil qilib, shulardan faqat L- izomerigina oqsil tarkibini tashkil qiladi.



α -aminokislota



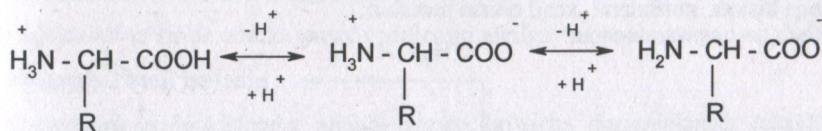
L- α -aminokislota



D- α -aminokislota

Optik izomerlar xosil bo'lishini inobatga olmaslik xirallikka ega bo'lgan fermentlarning tanlab, faqat o'ziga o'xshab xirallikka ega bo'lgan molekular bilangina reaksiyaga kirishishi mumkinligini tushinib etmaslikka olib keladi. Bundan tashqari oqsillarning fazoviy tuzilishida ham faqat L- izomerlargina ishtirok etishi mumkin.

α - Aminokislotalarning izoelektrik nuqtasi. α - Aminokislotalar molekulari qattiq holatda ichki tuz ko'rinishida mavjud bo'lib, suvli eritmada bipolar ion, kationli va anionli shakllarning muvozanat aralashmasi ko'rinishida bo'ladi, bu esa muhitning pH qiymatiga bog'liq.



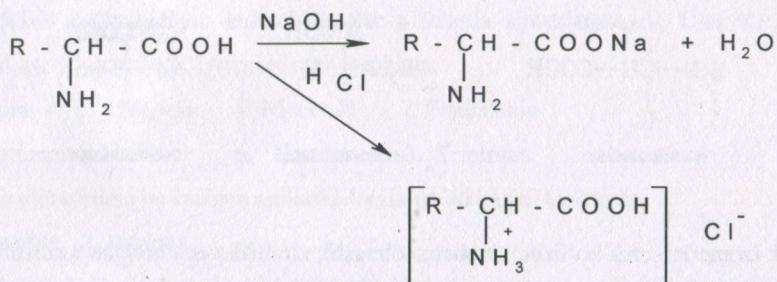
Kation shakli
kuchli kislotali muhit

Bipolar ion
pH=7

Anion shakli
kuchli ishqoriy muhit

Aminokislotalarning bipolar ion shaklining konsentratsiyasi maksimal, kationli va anionli shakllarining konsentratsiyasi minimal va teng bo'lgandagi, ya'ni aminokislotalar bipolar ion holiga o'tadigan eritma pHining qiymatiga *izoelektrik nuqta* (pI) deyiladi. Masalan: $pI_{(\text{gly})} = 5.97$ demak, glitsin molekulari suvli eritmaning muhiti pH=5.97 bo'lganda bipolar ion hosil qiladi.

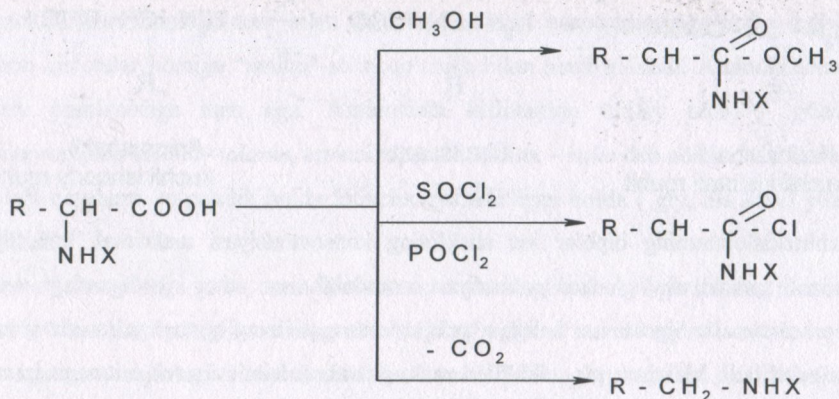
Aminokislotalarining kimyoviy xossalari. Aminokislotalar amino va karboksil guruxlariga ta'luqli reaksiyalarga kirishadi. Aminokislotalar o'z tarkibida asoslik xususiyatiga ega bo'lgan amino-NH₂ va kislotalik xususiyatiga ega bo'lgan karboksil-COOH guruxlarini tutgan bo'lgani uchun amfoterlik xossasini nomoyon qiladi, ya'ni aminokislotalar ishqorlar va kislotalar ta'sirida tuzlar hosil qiladi.



Kislotali muhitda aminokislotalar eritmadagi H⁺ -ionlarning NH₂-guruxga birikishi natijasida kationga aylanadi.

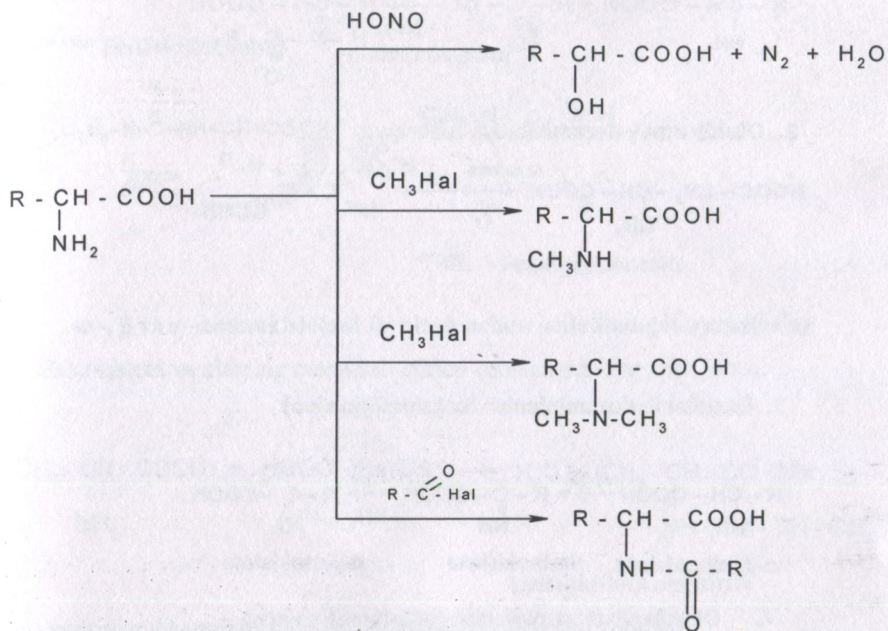
Aminokislotalar amino va karboksil guruxga xos reaksiyaga kirishadi. Shuningdek aminokislotalarning ayrim xossalari radikalagi funksional guruxlarga bog'liq.

Oddiy kislotalarga o'xshab aminokislotalar murakkab efirlar, galoidangidridlar amidlar va boshqa kislota xosilalarni xosil qilishi mumkin:



Aminokislotalarining aminoguruhga hos reaksiyalari

1. Nitrat kislota bilan aminokislotalar dezaminlanish reaksiyasiga kirishadi. Bu reaksiya Van-Slayk usuli deb nomlanib aminokislotalarni miqdoriy tahlil qilishda ishlatiladi.

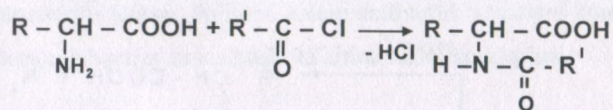


Demak nitrit kislota ta'sirida gidroksikislota hosil bo'ladi.

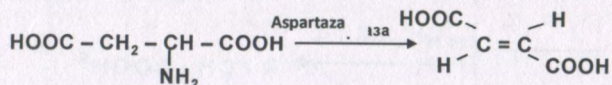
Galoidalkil ta'sirida amino gurux vodorodini alkilga monoalmashgan va dialmashgan birikmalari hosil bo'ladi.

Shuningdek aminokislotalar amino- guruxi bo'yicha dezaminlanish (oksidlanib va oksidlanmasdan), N-atsil- xosilalarni xosil qilish, aldegidlar bilan birikish, finiltioizotsianat bilan birikish reaksiyalariga kirishadi:

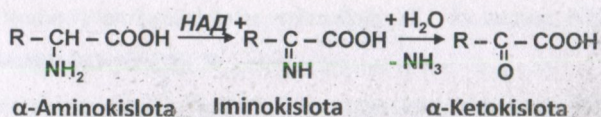
1. N-atsil hosilalarni olish



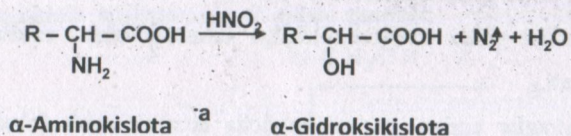
2. Oksidlanmay dezaminlanish reaksiyasi



3. Oksidlanib dezaminlanish reaksiyasi (in vivo)

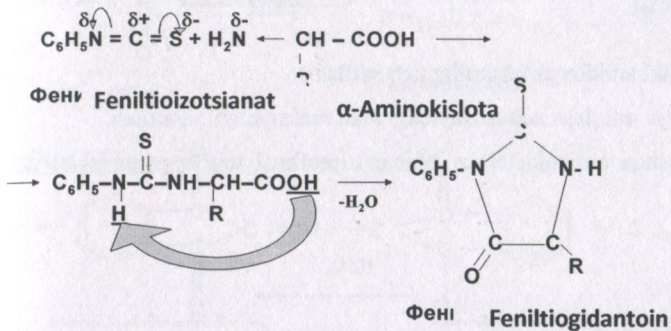


4. Oksidlanib dezaminlanish reaksiyasi (in vitro)



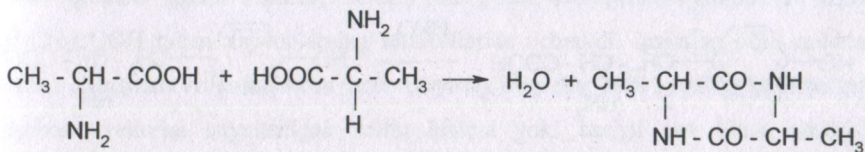
4. Oksidlanib dezaminlanish reaksiyasi (in vitro)

6. Ф 5. FTG hosilalarni ilish



α -, β va γ -aminokislotalarni farqlash uchun ishlatiladigan reaksiyalar

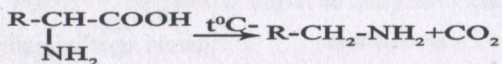
α -aminokislota va ularning murakkab efilari oson anhidridlar hosil qiladi.



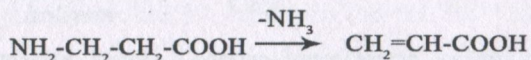
Aminokislota anhidridi

Bu anhidridlar diketopiperazin yoki dioksi-piperazinlar deb yuritiladi.

α -aminokislota qizdirilganda Ba(OH)_2 ishtirokida dekarboksillanish reaksiyasiga kirishadi:

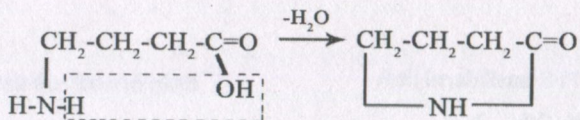


β -aminokislota qizdirilganda oson NH_3 molekulasini o'zidan chiqarib to'yinmagan kislotalar hosil qiladi:



Akrl kislota

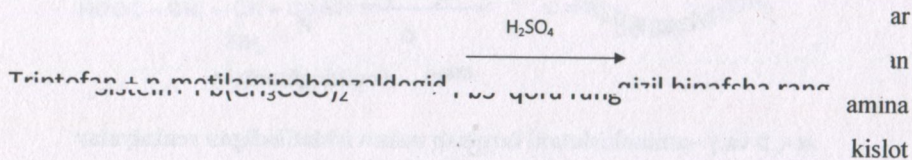
γ -aminokislotalar qizdirilganda suv molekulasini o'zidan chiqarib ichki amidlarni hosil qiladi:



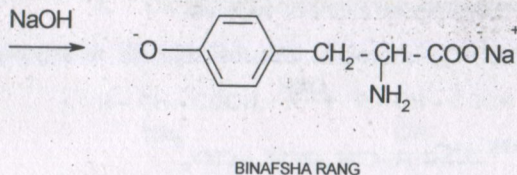
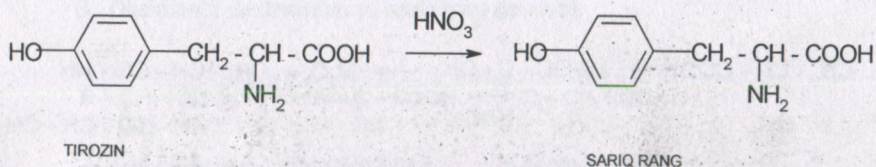
Bu hosil bo'lgan ichki amidlarga laktamlar deb aytiladi.

α - aminokislotalarga aniqlash uchun quyidagi sifat reaksiyalari bajariladi

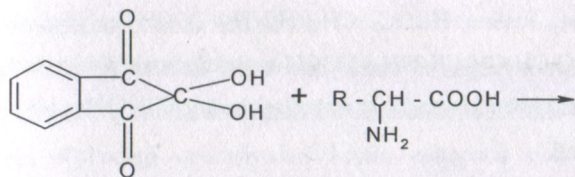
Erlix reaksiyasi boshqa aminokislotalar ichidan triptofanni topish uchun ishlatiladi



larni aniqlash uchun ishlatiladi.

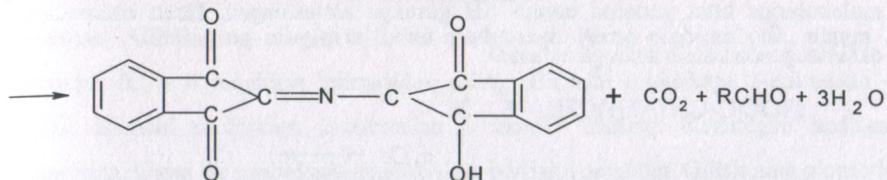


α - Aminokislotalarning ningidrin bilan reaksiyasi. α - Aminokislota ningidrin bilan reaksiyasi natijasida ko'k -binafsha rangga ega bo'lgan modda hosil bo'ladi.



Ningidrin

2-aminokislota

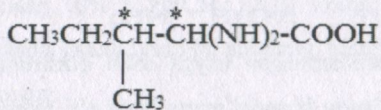


Ko'k binafsha rang

Aminokislotalarning ayrim vakillari:

Glikol (grekcha “glikos”- shirin, “kolla”) yoki glitsin deb ataluvchi aminosirka kislota $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ tuban xayvonlarning muskullarida uchraydi. Ipakning oqsil moddasi gidroliz qilinganda ko'p miqdorda (hom ashyo og'irligining 36% I) glikol hosil bo'ladi. Hayvonot yelimini suyultirilgan sulfat kislota yoki bariyli suv bilan qizdirish, shuningdek, gippur kislotani gidroliz qilish yo'li bilan olinadi.

α -Aminoizokapron kislota (4-amino-2-metilpentan-5-kislota)dir. Oqsil moddalar, masalan: qon gemoglobini, kazein, tuxum albumini gidroliz qilinganda hosil bo'lgan maxsulotlar tarkibida ko'p miqdorda leysin bo'ladi. Tabiiy leysin yaltiroq tangasimon kristallar (grekcha “leynos” – oq yaltiroq degan so'zdir) hosil qiladi. Uning eritmasi qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi.

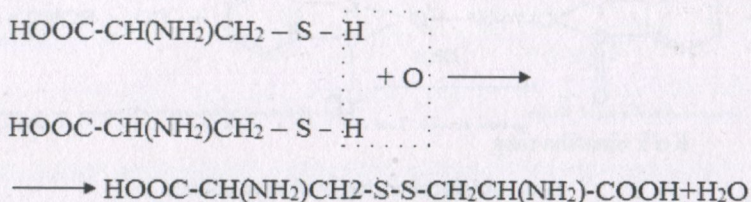


Izoleysin

α -amino- β -metilvalerian kislota (2-amino-3-metilpentan kislota)dir. Izoleysin oz miqdorda oqsil moddalarning gidroliz maxsulotlari tarkibida va leysin bilan birgalikda qand lavlagi patokasida bo'ladi. Izoleysin molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomi bor; tabiiy izoleysin qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi.

Asparagin (aminoqaxrabo) kislota $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ va *glutamin* (α -aminoglutar) kislota $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ molekularida ikkita karboksil va bitta aminogurux bo'ladi; bular kislotalik xossalari ancha kuchliligi bilan bir negizli aminokislotalardan farq qiladi.

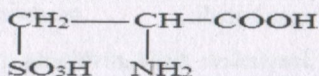
Sistein $\text{HS}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ α -aminopropan kislotaning hosilasi bo'lib, uning molekulasida bitta vodorod atomi- SH guruxga almashgan. Havo kislorodi bilan oksidlanganda sistein sistinga aylanadi:



Oqsil moddalar gidrolizlanganda ular tarkibidagi oltingugurt ko'pchilik qismi L-sistein yoki L-sistin holda ajralib chiqadi. Ba'zi kasalliklarda sistin qovuq va buyrakda tosh hosil qiladi.

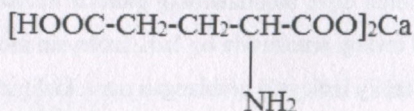
Serin $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ sisteinning kislorodli analogidir. U ipak yelimi-seritsin va boshqa oqsil moddalar gidrolizlanganda hosil bo'ladigan mahsulotlar tarkibiga kiradi.

Taurin $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ bir vaqtning o'zida ham amin, ham sulfokislota; uni sisteindan olish mumkin. Sistein shiddatli ravishda oksidlansa, sulfokislota hosil bo'ladi:



Bu kislota og'zi kavsharlangan nayga solib qizdirilganda CO_2 ajralib chiqadi va tauringa aylanadi. Taurin birinchi marta buqa o'ti gidroliz qilinganda hosil bo'ladigan mahsulotlar tarkibida topilgan (grekcha "tauros" – buqa demakdir).

Glutamin kislotaning kalsiyli tuzi. U asosan psixikada o'zgarish bo'lganda, jarohatlangandan keying epilepsiyada, sil kasalligida, meningitda,



polimeiltni davolashda ishlatiladi.

Aminokapron kislota. Oq, suvda yaxshi eriydigan spirtida qiyin eriydigan kukun. U asosan quyidagi xollarda ishlatiladi. Jarroxlik ishlaridan keyin qon oqishni to'xtatish uchun, o'pkadagi operasiyadan keyin, oshqozon osti va qalqonsimon bezidagi operasiyadan keyin, o'tkir pankreatitda ichkariga va venaga yuborilib davolanadi.

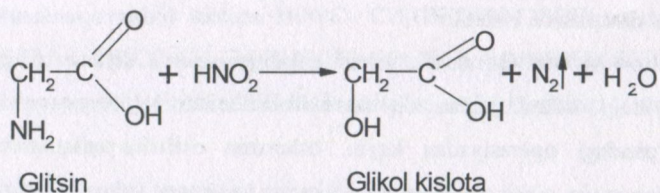
АМАЛИЙ КИСМ

1-tajriba: Glitsinning ningidrin bilan reaksiyasi. Ikkita probirka olib, ularga 2 tomchidan 0,1% li ningidrin eritmasidan soling. Birinchi probirkaga 1-eritmadan 4 tomchi, ikkinchi probirkaga 2-eritmadan 4 tomchi kushing. Kuzatilgan hodisani tushuntiring. Qaysi bir probirkada aminokislota borligini aniqlang. Glitsinning ningidrin bilan reaksiya tenglamasini yozing. Ningidrin reaksiyasi bilan boshqa α -aminokislotalarni ham aniqlash mumkinmi?

2-tajriba: Tirozin bilan ksantoprotein reaksiyasi. Ikkita probirkaga 3 tomchidan konsentrlangan HNO_3 eritmasidan soling, birinchi probirkaga 3-eritmadan, 5-tomchi, ikkinchisiga esa 4-eritmadan 5 tomchi qo'shing. Aralashmani ehtiyotlik bilan qizdiring. Sariq rang hosil bo'lgan probirkaga qizgish-qo'ng'ir rang hosil bo'lguncha ammiak eritmasidan qo'shing. Qaysi bir probirkada tirozin borligini aniqlang. Tirozinning kons. HNO_3 bilan reaksiyasi tenglamasini yozing. Ksantoprotein reaksiyasi bilan qanday aminokislotalar aniqlanadi?

3-tajriba: Sistein uchun rangli reaksiya. Ikkita probirkaga 10 % li NaOH eritmasidan 2-tomchidan qo'shing, so'ngra birinchi probirkaga 1-aminokislota eritmasidan, ikkinchisiga esa 2-aminokislota eritmasidan qo'shing. Eritmalarni qaynaguncha qizdiring va ularga 2 tomchidan 10% li $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ soling. Kuzatilgan hodisani tushuntiring. Qaysi bir probirkada sistein borligini aniqlang. Sisteinning $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bilan reaksiya tenglamasini yozing.

4-tajriba: Glitsinning nitrit kislota bilan reaksiyasi. Probirkaga 5 tomchi 1% li glitsin eritmasi va 5 tomchi natriy nitrit va 2 tomchi konsentrlangan sirka kislota eritmasidan solinadi. Eritma ohista chayqatiladi va bunda gaz ajralishi kuzatiladi. Bu reaksiya aminokislotalardagi aminoguruhni miqdoriy aniqlash uchun ishlatiladi.



Tajribalar to'g'risidagi xulosalaringizni daftaringizga yozing.

Nazorat savollari:

1. α - Aminokislotalarning turlanishi
2. α - Aminokislotalarning kislotali-asosli xossalari
3. α - Aminokislotalarning stereizomeriyasi nimadan iborat?
4. α - Aminokislotalarning amino- guruxi bo'yicha reaksiyalari
5. α - Aminokislotalarning karboksil guruxi bo'yicha reaksiyalari
6. Izoelektrik nuqta deb nimaga aytiladi?
7. Almashtirib bo'lmaydigan α - aminokislotalarni sanab bering

Laboratoriya mashg'uloti №7

FERMENTLAR TUZILISHI, XUSUSIYATLARI VA VAZIFALARI

Mashg'ulotning maqsadlari:

- Talabalarga fermentlarning tuzilishini, ularning klassifikatsiya va nomenklaturasini o'rgatish;
- Fermentlarning biologik katalizator sifatida o'ziga xos xususiyatlarini o'rgatish;
- Talabalarga fermentlarning organizmdagi funksiyasini va turli patologik xolatlarda o'zgarishini tushuntirish;

- Klinik enzimologiya asoslarini tushintirish.

Talaba bilishi kerak:

- Kimyoviy reaksiya tezligini katalizator mavjudligiga bog'liqligini;
- Katalizatorlar ta'sirini turli hil omillarga bog'liqligini;
- Fermentlarning kimyoviy tabiati, kofaktorlar, ularning ahamiyatini;
- Fermentlarning umumiy amaliyot shifokori uchun ahamiyatini;
- Fermentlarning umumiy xususiyatlari, spesifikligi va uning ahamiyatini;
- Fermentativ reaksiyalar tezligining harorat va pHga bog'liqligini;
- Fermentlar klassifikatsiyasi va nomenklaturasini;
- Fermentlar faolligining o'lchov birliklarini;

Talaba bajara olishi kerak:

- Amilaza faolligiga harorat ta'sirini aniqlashni;
- Fermentlar faolligiga muhitning tasirini aniqlashni.

Nazariy qism

Barcha organizmlar xayotining asosida kimyoviy jarayonlar kechishi yotadi. Tirik organizmlardagi kechadigan kimyoviy jarayonlar biokatalizatorlar ta'sirida boradi. Ular fermentlar yoki enzimlar deb nomlanadi. Fermentlar fiziologik ahamiyatli yo'llar bilan substratlar bilan bog'lanadi va shu yo'l bilan organizmda kechadigan metabolik jarayonlarni boshqarib turadi. Ilmiy adabiyotlarda «fermentlar» va «enzimlar» iboralari ishlatiladi, ammo bu fan yoo'nalishi “enzimologiya” de nomlanishiga qaramasdan “ferment” so'zi ko'proq ishlatiladi. “Ferment” so'zi lotincha *fermentum* so'zidan olingan bo'lib achitqi ma'nosini bildiradi, «enzim» so'zi esa grekchaen— *ichki vazyme*— *xamirturish* so'zlaridan iborat. Bu terminologiya spirtli bijg'ish fermentativ jarayonlarini o'rganish tarixidan kelib chiqqan.

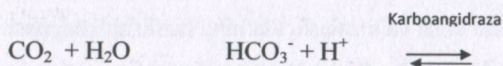
Enzimologiyani fan sifatida shakllanishi XIX asrning boshlariga to'g'ri keladi va hozirgacha xam u izchillik bilan rivojlanib kelatibdi. Bu fanning asosiy masalalari organizmda kechadigan kimyoviy reaksiyalarning tezlashishida turli xil fermentlarning axamiyaniti aniqlash, fermentlarni ajratib olish va tozalash, ularning tuzilishini aniqlash, ta'sir mexanizmini va kinetik xususiyatlarini o'rganish, *in vivo* xolatda fermentlarning o'ziga xos boshqarish xususiyatlarini o'rganishni o'z ichiga oladi.

Amaliy tibbiyotda fermentlarni o'rganish muxim ahamiyatga ega. Kimyoviy moddalar ta'sirida fermentlarning faoliyatini o'zgartirib, xujayrada kechadigan metabolik jarayonlarga ta'sir etuvchi dori vositalar ishlab chiqish mumkin. Bu farmakologlar uchun juda muximdir, chunki ko'pchilik dori vositalar fermentlar ingibitorlari xisoblanadi. Enzimologiyaning yana bir tibbiyot uchun ahamiyatli yo'nalishlaridan biri – bu suyuqliklarda fermentlar faolligini o'rganib tashhis qo'yishdir. Shu bilan birga ajratib olingan va tozalangan fermentlar terapevtik dori vositalar sifatida keng qo'llaniladi.

Fermentlarning biologik katalizatorlar sifatida umumiy xarakteristikasi

Kimyoviy tabiati bo'yicha fermentlar – bu oqsillardir. Ularning ahamiyati juda noyob bo'lib kimyoviy reaksiyalar kechishini jadallashtiradi, ammo ular fermentativ reaksiyalarda sarflanmaydilar. Birinchi bo'lib 1926 yilda siydikchilni ammiak va CO₂ gacha parchalovchi ureaza fermenti ajratilgan va kristall xolda olingan. Xozirga kelib kristall xolatda mingdan ortiq fermentlar ajratib olinigan va ularning aminokislota tarkibi va metabolik jarayonlarda ahamiyati to'liq o'rganib chiqilgan.

Katalizator reaksiya usulini o'zgartirish yo'li bilan reaksiya tezligini oshiradi, lekin reaksiya oxirida o'zi o'zgarmay qoladi. Hujayrada katalizatsiyalanmagan reaksiya bo'lishi mumkin, lekin reaksiya tezligi yashash uchun yetarlicha katta bo'lmaydi. Masalan, bizning oziq-ovqat ratsionimizda oqsillar gidrolizi yetarli tez bormaydi va u organizmni aminokislotalarga bo'lgan ehtiyojni qondirmaydi. Bizning hujayralarda kimyoviy reaksiya yumshoq sharoitda pH= 7.4, tana temperaturasi 37⁰C, nixoyatda tez sodir bo'lishi kerak. Fermentlar katalizator sifatida kimyoviy reaksiyani faollik energiyasini kamaytiradi. Fermentlar ishtirokida biokimyoviy reaksiya tezligini, nokatalitik reaksiya tezligiga nisbatan oshiradi, bunda reagent molekulasini mahsulotga aylanishida kamroq energiya kerak bo'ladi. Masalan, qondagi karboangidraza fermenti CO₂ va suvni bikarbonat ion va H⁺ ga o'tishini katalizlaydi.



Bir daqiqa ichida bir molekula uglerod saqlovchi angidraza fermenti ta'xminan millionga yaqin karbonat angidrid molekularini katalizlaydi.

Barcha kimyoviy reaksiyalarni kechishi termodinamikaning 2 ta qonuniga - energiya saqlanish qonuni va entropiya qonuniga asoslanadi. Bu qonunlarga asosan, kimyoviy sistemalarning erkin energiyasi va uning atrofidagi energiya doimiydir. Shu bilan birga kimyoviy tizim entropiyani kattalashtirishga xarakat qiladi.

Kimyoviy reaksiyalarning energetikasini tushunish uchun nafaqat reaksiyaga kirishuvchi moddalarning energetik balansini, balki kimyoviy jarayonda energiyaning o'zgarishini va bu jarayon dinamikasida fermentlaning rolini xam bilish zarur. Masalan, karbonat kislota kuchsizdir, uning parchalanishi oddiy sharoitda ham kechishi mumkin, chunki karbonat kislota molekularining energiyasi faollanish energiyasidan E_a yuqori.

Faollanish energiyasi – bu modda molekularining reaksiyaga kirishish uchun zarur bo'lgan qo'shimcha kinetik energiyasi. Bu energetik to'siqqa yetgandan so'ng molekulada kimyoviy bog'larni taqsimlanishi va yangi birikma xosil bo'lishi uchun molekulada o'zgarishlar kuzatiladi. Energetik to'siqni bosib o'tish uchun molekulada qanchalik ko'p energiya bo'lsa, shunchalik kimyoviy jarayon tez kechadi. Kimyoviy reaksiya tezligini qizdirish yo'li bilan oshirish mumkin. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalarning energiyasi ortadi.

Ammo tirik organizmlar uchun yuqori temperatura o'limga olib kelishi mumkin. Shuning uchun xujayralarda reaksiya tezligini oshirish uchun fermentlardan foydalaniladi. Fermentlar xujayradagi optimal muxitda reaksiyaga kirishuvchilarning faollanish energiyasini pasaytirish yo'li bilan reaksiyalarning yuqori tezligini ta'minlaydi. Shunday qilib, fermentlar energetik bar'yerni pasaytiradi, natijada reaksiyon molekularining miqdori ortadi, bu esa reaksiyani tezlashishiga olib keladi. Biologik katalizatorlar substratlar va mahsulotlarning erkin energiyasini o'zgartirmaydi va shuning uchun reaksiya muvozanati o'zgarmaydi.

Fermentlar kimyoviy reaksiyalarning katalizatori funksiyasini bajargani uchun umumiy kataliz qonuniyatlariga bo'ysinadi va ularga xos bo'lgan barcha umumiy xususiyatlarni namoyon qiladi. Ammo shu bilan birga fermentlar o'ziga xos tuzilishga ega bo'lganligi sababli anorganik katalizatorlardan farqlanadi.

Fermentlarning anorganik katalizatorlarga o'xshashligi quidagilar bilan bog'liq:

- fermentlar energetik jixatidan loiq bo'lgan reaksiyalarnigina katalizlaydi;
- kimyoviy tizimning energiyasi doimiy saqlanadi;
- kataliz vaqtida reaksiyaning yo'nalishi o'zgarmaydi;
- fermentlar reaksiya jarayonida o'zgarmaydi.

Fermentlarning anorganik katalizatorlardan farqi quidagilardir:

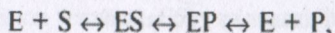
- anorganik katalizatorlarga nisbatan fermentativ reaksiya tezligi yuqori;
- fermentlar yuqori spesifiklikga ega;
- fermentativ reaksiya xujayrada optimal muxitda kechadi (temperatura 37 °C, domiy atmosfera bosimi va muhit pHifiziologik ko'rsatkichlarida);
- fermentativ reaksiya tezligi boshqariladi.

Fermentlar oqsil molekullari bo'lgani sababli, ular oqsillarga xos bo'lgan barcha xususiyatlarni namoyon qiladi. Shu bilan birga ular katalizatorlarga xos tuzilishi va xususiyatiga ega. Ularning xususiyatlaridan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

SPESIFIKLIK

Fermentlarning biologik funksiyalari ularning tarkibidagi faol markaz qurilishi bilan bog'liq. Fermentning faol markazi bilan bog'lanuvchi ligand – substrat deb nomlanadi. Fermentning faol markazida substrat bilan bog'lanishni ta'minlovchi aminokislota qoldiqlari va guruxlari, xamda substratning kimyoviy o'zgarishini ta'minlovchi aminokislota qoldiqlari va funksional guruxlari mavjud. Ular substratning bog'lovchi qismi va katalitik markazi deb nomlanadi. Ularni fazoviy aniq bir-biridan ajratish qiyin, ular bir-birlarini qoplab turishadi.

Substrat bilan bog'lanish qismida substrat ferment bilan nokovalent bog'lanadi va ferment-substrat kompleksini xosil qiladi. Katalitik qismida substrat kimyoviy o'zgarishga uchraydi, mahsulot xosil bo'ladi va u fermentning faol markazidan ajralib chiqadi. Kimyoviy kataliz jarayonini quidagi tenglamalar orqali ifodalash mumkin:



Bunda E — ferment (enzim), S — substrat, R — mahsulot. Bu belgilashlar umumiy bo'lib *enzyme, substrat, product* ingliz so'zlaridan olingan.

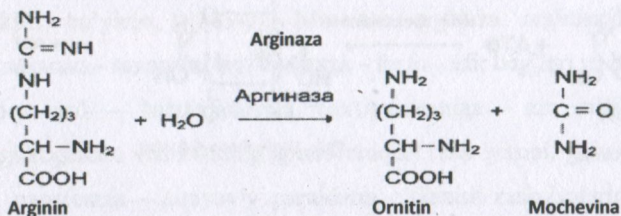
Spesifiklik — fermentning muhim xossasi bo'lib, molekullarning biologik ahamiyatini aniqlaydi. Fermentlarning aktiv markazida aniqlanishiga ko'ra, substrat va katalitik spesifikliklar farqlanadi.

Substrat spesifiklik

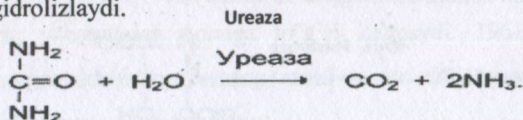
Bu fermentning bog'lash markaziga xos spesifiklik bo'lib, ma'lum bir yoki bir necha substratlar bilan bog'lanishini bildiradi. Uning quyidagi turlari mavjud:

- absolyut substrat spesifiklik;
- guruhli substrat spesifiklik;
- stereospesifiklik.

Absolyut substrat spesifiklik. Fermentlarning aktiv markazi faqat bitta substratgagina komplementar bo'la oladi. Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, bunday fermentlar organizmda juda kam, bunday fermentlarga argininni ornitin va mochevinaga qadar parchalovchi arginaza fermentini misol qila olamiz.



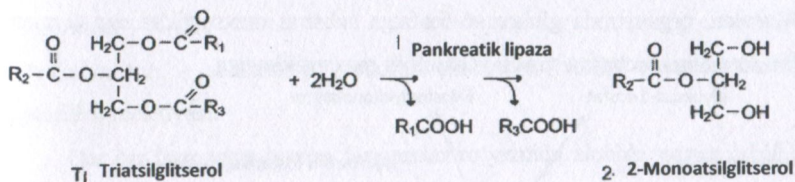
Yoki organizmimizdagi yana bir ferment — ureaza, mochevinani ammiak va karbonat anhidridga qadar gidrolizlaydi.



Guruhli substrat spesifiklik

. Ko'pgina fermentlar o'xshash tuzilishga ega

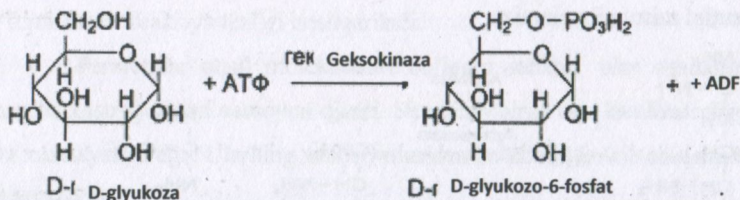
substratlar guruhi bo'yicha ma'lum yo'nalisdagi reaksiyalarda katalizatorlik qilishadi. Bunga pankreatik lipazani misol keltirishimiz mumkin. Ushbu ferment triglitseridlarning bir necha xilini o'n ikki barmoqli ichakda glitserin va yog' kislotalariga qadar gidrolizlanishida ishtirok etadi. Barcha triglitseridlarda mahsulot sifatida bitta monoglitserid va ikkita yog' kislotasi hosil bo'ladi. Pankreatik lipaza triglitseridlardagi murakkab efir bog'larini uzishga maxsuslashgan hisoblanadi.



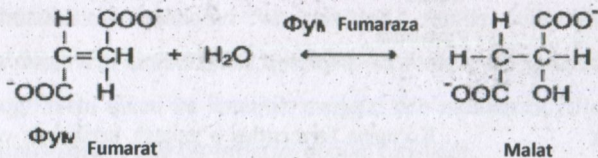
Ko'pgina proteolitik fermentlar ham guruhli maxsuslikka ega bo'lib, ular peptid bog'larni gidrolitik parchalashga asoslangan holda ko'pgina turdagi oqsillarni aminokislotalarga qadar gidrolizlanishida ishtirok etadi.

Stereospesifiklik

Agar substratning bir necha fazoviy izomerlari bo'lsa, ferment faqat ulardan bittasi bilangina bog'lanib maxsuslik namoyon qila oladi. Bunday fermentlarga quyidagilar misol bo'la oladi. Geksokinaza – faqat D-glukozagagina ta'sir qiladi.



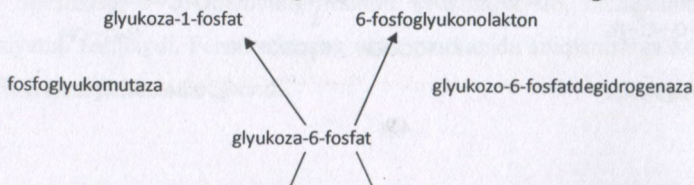
Yoki sitrat siklida qatnashuvchi fumaraza fermenti fumaratni gidratlaydi, lekin uning sis-izomeri bo'lgan malein kislotaga ta'sir qilmaydi:



Bunga faqat epimerazalarni (rasemaza) kiritolmaymiz. Ular optik izomerlarning bir-biriga o'tishini ta'minlaydi

Katalitik spesifiklik

Ferment substrat o'zgarishi bo'lgan faqat bitta yo'nalishdagi reaksiyanigina katalizlaydi. Bu xossa fermentning aktiv markazidagi katalitik markaz faoliyati bilan bog'liq. Masalan, organizmda glukoza-6-fosfatga substrat maxsuslikka ega fermentlar ko'p, lekin ularning barchasi o'ziga xos katalitik maxsuslikka ega.



Fermentlarning nomenklaturasi

Fermentlar nomlanganda substratlarning oxiriga – aza suffiksi qoʻshiladi (Dyuklo taklifi boʻyicha, 1883-y). Masalan: arginaza arginning gidrolizini katalizlaydi, saxaraza - saxarozaning, fosfataza – fosfo – efir bogʻlari va boshqalar.

Boshqa usul — katalizlanuvchi reaksiya nomiga – aza suffiksi qoʻshiladi. Masalan: degidrogenaza vodorodning ajralib chiqish reaksiyasini, gidrolaza – gidroliz reaksiyasini, transferaza – kimyoviy guruhlarni oʻtkazish reaksiyalarini katalizlaydi. YUqorida keltirilganlarga qaramasdan baʼzi fermentlar oʻzlarining trivial nomlarini saqlab qolganlar: tripsin, pepsin, katalaza, ularning nomi katalizlanuvchi reaksiya turiga, shuningdek, substratning nomiga toʻgʻri kelmaydi. 1961-yilda V xalqaro biokimyogʻlar kongressida fermentlarning tasnifi va nomenklaturasi qabul qilingan va uning asosiga quyidagi tamoyillar qoʻyilgan:

fermentning nomi oʻz ichiga olishi kerak:

- substrat nomini;
- koferment nomini;
- katalizlanuvchi reaksiya turini.

Masalan, ushbu nomenklatura boʻyicha LDG quyidagicha nomlanadi: L – laktat
– NAD – oksidoreduktaza. Bu nomda birdaniga 3 xususiyat oʻz aksini topgan:

- substrat – laktat (sut kislota);
- koferment – NAD;
- reaksiya turi – substrat va vodorod akseptori (NAD) oʻrtasida oksidlanish va qaytarilish reaksiyasi.

Har bir fermentga barcha fermentlar roʻyxatida alohida nomer (shifr) berilgan.

Masalan: laktatdehidrogenaza 1.1.1.27 shifriga ega. Birinchi raqam sinfnin nomerini, ikkinchi - sinfchaning, uchinchi – kenja sinfnin, to'rtinchi – ko'rsatilgan guruhda egallagan o'rnini ko'rsatadi.

Fermentlar tasnifi

Oxirgi vaqtda fermentlarni tavsiflashni sistematik usuli va belgilanishi tasdiqlandi. Ferment nomi va sinfi kataliz qiladigan har bir turdagi reaksiyani ko'rsatadi. Fermentlarni oltita asosiy sinfi quyidagi jadvalda keltirilgan.

Fermentlar sinfi

Sinf	Kataliz qilinuvchi reaksiyalar	Misollar
Oksidoreduktazalar	Oksidlash – qaytarilish reaksiyalari	Oksidasalar moddani oksidlaydi. Reduktasalar moddani qaytaradi. Degidrogenasalar qo'sh bog' hosil qilish uchun ikkita vodorod anomini tortib oladi.
Transferazalar	Ikki tarkibli guruhlar orasida huruhlarni berish	Transferasalar amino guruhni uzatadi. Kinasalar fosfat huruhni uzatadi.
Gidrolazalar	Gidroliz reaksiyalari	Proteasalar oqsillardagi peptid guruhni gidrolizlaydi. Lipasalar lipidlardagi murakkab efir bog'larni gidrolizlaydi. Karbogidrasalar karbonsuvlardagi glikozid bog'larni gidrolizlaydi. Fosfotasalar fosfoefir bog'larni gidrolizlaydi. Nukleasalar nuklein kislotalarni gidrolizlaydi.
liazalar	Gidrolizsiz qo'sh	Karboksilasalar CO ₂ modda

	bog`ga huruhlarni biriktirish uoki olish	tarkibiga kiritadi NH ₃ ni yo`qotadi.	Diaminasalar
Izomerazalar	Izomerni shakl- lantirish uchun molekuladagi atomlarni qayta joylash	Izomerazalar izomerga yoki izomerga o`zgartiradi. Epimerazalar D ni L stereozomerlarga yoki L ni D ga o`zgartiradi.	sis izomerni trans yoki transni sis o`zgartiradi.
Ligasalar	ATFDan foydalangan holda molekulalar orasida bog` hosil qilish	Sintetasalar birlashtiradi.	ikkita molekulani

1. *Oksidoreduktazalar (degidrogenazalar)*. Ushbu sinf fermentlar 14 guruhga bo`linadi. Ular hujayradagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini katalizlaydi va vodorod atomi, elektronlarni substratdan oxirgi akseptorga o`tkazuvchi ko`p bosqichli reaksiyalarni amalga oshiradi.

2. *Transferazalar*. Guruh va molekulyar qoldiqlarni bir birikmadan ikkinchisiga o`tkazish reaksiyalarini tezlashtiradi. Fosfotransferaza, aminotransferaza, metiltransferaza, formiltransferaza va boshqalar tafovut etiladi (200ta ferment).

3. *Gidrolazalar*. Fermentlar suv biriktirish yo`li bilan organik moddalarning parchalanish reaksiyalarini tezlashtiradilar. Ularning 9 guruhi mavjud, 169tadan ortiq fermentlar kiradi. Ularga misol bo`la oladi: esterazalar, glikozidazalar, peptidazalar, amilazalar va boshqalar.

4. *Liazalar*. C-C, C-N, C-Ova boshqa bog`larni uzish orqali organik moddalarning nogidrolitik parchalanish reaksiyasini katalizlaydi. Bu sinf o`z ichiga 9 guruhni oladi. Ularga quyidagilar kiradi:

uglerod-uglerod liazalar (C-C)

uglerod-kislorod liazalar (C-O)

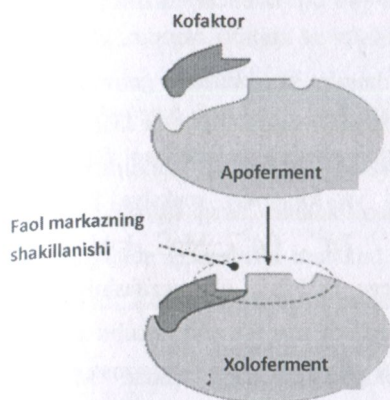
uglerod-azot liazalar (C-N)

5. *Izomerazalar*. Ichki molekulyar o'zgarish jarayonlarini tezlashtiradilar (vodorod, fosfat va atsil guruhlarini tashish, qo'sh bog'larni o'rnini o'zgartirish va boshqalar). Masalan: triozafosfatizomeraza, fosfoglitsferomutaza va boshqalar. Bu sinf 9 guruhga bo'linadi.

6. *Ligazalar (sintetazalar)*. Biosintetik jarayonni amalga oshirish uchun donor, energiya sarfi bilan kechadigan organik moddalar sintezi reaksiyalarini tezlashtiradi (masalan, energiya donori bo'lib ATF hisoblanadi). Sinf o'z ichiga 7 guruh fermentlarni oladi. Ligazalar CC, C-N, C-O bog'larning hosil bo'lishini katalizlaydi (masalan, oqsil sintezida qatnashuvchi fermentlar).

Fermentlarning tuzilishi

Oqsil molekulasi bo'lganligi uchun, fermentlar birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishga ega bo'ladi. Shuning uchun fermentlar oqsillar kabi, tuzilishi bo'yicha, oddiy va murakkab turlarga bo'linadi. Oddiy, yoki monomerli (bir hil tarkibiy qisimli) fermentlar faqat oqsilli qismdangina iborat bo'ladi (pepsin, tripsin, amilaza). Uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishga ega bo'lgan fermentlar murakkab tuzilishli, ya'ni bir nechta protomerlar (subbirlıklar) dan tuzilgan. Ularning tarkibida *apoferment* deb ataluvchi oqsilli qismi bilan birgalikda oqsilsiz *kofaktor* qismi ham bo'ladi (Rasm 26. 1). Kofaktor va apofermentdan o'z navbatida holoferment shakllanadi. Holofermentda faol markaz mavjud bo'lib, u 12-16 aminokislotalar kombinatsiyasidan iborat. Aynan shu qismi bilan ferment substrat molekulasi bilan bog'lanadi. Faol markazda o'z navbatida substrat bilan kimyoviy reaksiyaga kirishuvchi *katalitik* va substratga nisbatan mahsus, bog'lanishga moyillik ko'rsatadigan va ferment bilan kompleks shakllanishida ishtirok etadigan *kontakt* (bog'lovchi) markazi bo'ladi.



Rasm 26.1 Xoferment shakllanishi

Kofaktorlar, ham anorganik (metall ionlari, temir-oltingugurt klasterlari va b.), ham organik molekula (masalan, flavin yoki gem) bo'lishi mumkin. Organik tabiatli kofaktorlar *koferment* deyiladi va ularning ko'pchiligi vitaminlarning hosilalaridir. Organik kofaktorlar ferment bilan mustahkam kovalent bog' bilan bog'langan bo'lsa, ular *prostetik guruh* deyiladi.

Ikki komponentli fermentlarning o'ziga hosililigi shundan iboratki, kofaktor va apoferment mustaqil, bir biridan ajralgan holda katalitik faollikka ega bo'lmaydi, faqat birgalikda - kompleks xofermentni hosil qilib, fermentlik ishini bajara oladi.

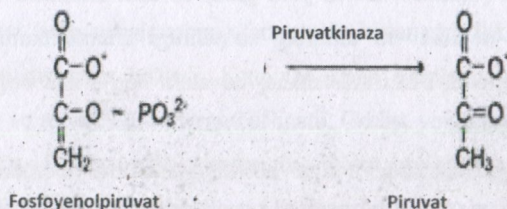
Oddiy fermentlarda katalitik va kontaktlik funksiyani dikarbon aminokislotalarning COOH, lizinning NH₂, arginning guanidin guruhi, triptofanning indol, gistidinning imidazol halqasi, tirozinning fenil radikali, serin va treoninning OH guruhi, sisteinning SH guruhi, polipeptid zanjirining C-ohiridan COOH, N-ohiridan NH- kabi faol funksional guruhlar bajaradi. Murakkab fermentlarda asosiy funksiyani kofaktorlar bajaradi.

Kofaktorlar. Fermentlarning 25% dan ortig'ining katalitik faolligi to'liq namoyon bo'lishi metall ionlari bilan bog'liq. Metall ionlari 3 hil funksiyani bajaradi:

- A) substrat molekularini turg'unlashtiradi;
- B) fermentning faol markazini turg'unlashtiradi;

C) fermentning oqsil molekulasini uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi, ya'ni konformatsiyalarini turg'unlashtiradi.

Ba'zi hollarda metall ionlari *faol markazni turg'unlashtirish* funksiyasini bajaradi. Bu yerda ularning kofaktor sifatida bajaradigan funksiyasi namoyon bo'lib, fermentga substrat birikishini va kimyoviy reaksiya borishini osonlashtiradi. Shu kabi vazifani Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} kabi ionlar bajaradi. Metall yo'qligida fermentlar faollikka ega bo'lmay, o'z vazifasini bajara olmaydi. Bunday fermentlar "metallofermentlar" deyiladi, ular ferment va substrat bilan birgalikda metalloferment-substrat *E-Me-S* kompleksini hosil qiladi. Masalan metallofermentlar qatoriga quyidagi reaksiyani katalizlaydigan ferment piruvatkinaza kiradi:



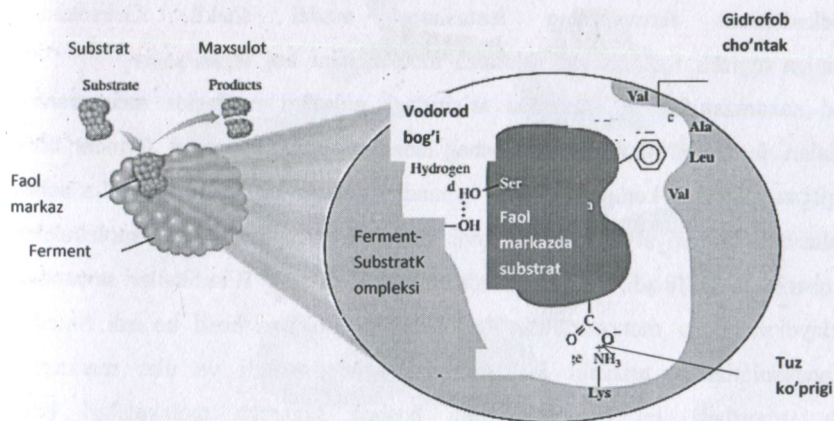
Ba'zi bir fermentlarning o'z faolligini harorat, pH yoki boshqa ta'sirlar ostida yo'qotishi, oqsillar fazoviy konformatsiyalarining turg'un bo'lmaganligidan dalolat beradi. Kofaktorlar esa termosta'sirga turg'un moddalar. Bu holatlarda metall ionlari faol markazdagi oqsillarning stabilizatori sifatida ish bajaradi. Ular oqsilga optimal konformatsiyani egallashga, ferment va substrat o'rtasidagi ta'sirlashuvni osonlashtirishga yordam beradi. Bu degani metall ionlari ferment molekulasining ikkilamchi, uchlamchi, to'rtlamchi tuzilishi saqlanishini ta'minlaydi.

Kofermentlar. Ko'pchilik fermentlarning katalitik faolligini namoyon bo'lishi kofermentlarsiz amalga oshmaydi. Koferment – ferment faol markazining substrat bilan bevosita ta'sirlashuvchi qismidir. Organik kofaktor molekulasiferment molekulasining oqsil qismi bilan kovalent yoki nokovalent bog'lar bilan bog'lanadi. Yuqorida aytilgandek, kovalent bog' bilan bog'langan organik molekulalar prostetik guruh deyiladi (masalan, FAD, FMN, biotin, lipoy kislota). Koferment fermentga nokovalent

bog' bilan faqat kimyoviy reaksiya vaqtidagina bog'lanadiva bunday koferment ikkinchi substrat sifatida ko'rilishi mumkin. Masalan - NAD^+ , $NADP^+$. Apoferment substratning spetsifikligini ta'minlab, uning kimyoviy o'zgarishlari uchun javob bersa, koferment esa turli apofermentlar bilan ta'sirlashib, substratning turli hil kimyoviy o'zgarishlarida qatnashadi. Masalan piridoksalfofat qaysi bir apoferment bilan ta'sirlashishiga qarab, aminokislotalarning yoki transaminlash, yoki dekarboksillanish reaksiyasida qatnashishi mumkin. Kofermentlarning kimyoviy tabiati va funksiyalari hilma xil. Kofermentlar qatoriga quyidagi moddalar kiritiladi:

- Vitaminlar (B_1 , B_2 , B_3 , B_5 , B_6 , B_9 , B_{12} , C, H va b.) hosilalari;
- Sitoxromlar tarkibidagi gemlar, katalazalar, peroksidazalar, guanilsiklazalar, NO-sintazalar – ular fermentlarning prostetik guruhlaridir;
- nukleotidlar – fosfat guruxlarining donor va akseptorlari;
- ubixinon, yoki koferment Q, elektron va protonlar tashishda ishtirok etuvchilar;
- fosfoadenozilfosfosulfat, sulfat guruhini tashishda ishtirok etadi;
- S-adenozilmetionin (SAM) – metil guruxining donori;

Glutation – oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etadi.

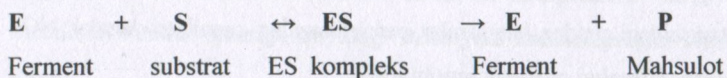


- Faol markazda aminokislotalarni o'ziga hos R radikali substrat shunday funksional radikallari bilan vodorod bog'larni, tuz ko'priklarni va gidrofob ta'sirlashishlarni xosil qiladi. Ma'lum bir fermentning faol markazida faqat bir

necha cho`ntak shakllari bo`ladi, bu esa fermentni substrat turi haqidagi juda aniq axborotlarga qobiliyatli qiladi va u substratni bog`laydi.

Fermentativ jarayonlarning sxemasi

Faol markazda ferment va substratni birikishi ferment kompleksini (ES) asosini yaratadi, u ancha kichik faollanish energiyali alternativ yo`lini tashkil etadi. Faol markazda aminokslotalarni R radikali reaksiyani kataliz qiladi. Unda mahsulot fermentdan chiqib boshqa substrat molekulasini bilan bog`lanadi. Biz ferment (E) ni substrat (S) bilan mahsulot (P) ni hosil bo`lish kataliz reaksiyasini yozishimiz mumkin:



Geksokinaza fermentining lentasimon model shakli. Geksokinaza fermentiniga tegishli faol markazi glukoza molekulasini bog`laydi.

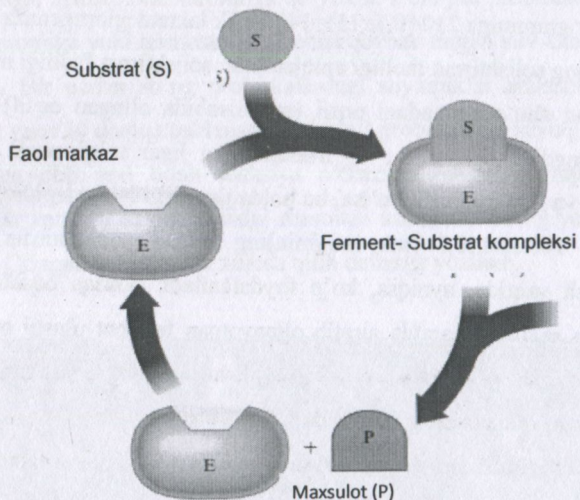
Disaxarid saxarozani ferment saxaraza ta`siridagi gidrolizi natijasida saxarozaning molekulari fermentni faol markaziga bog`lanadi. Bunda saxarozani ferment bilan hosil qilgan glikozid kompleksi (ES) shunday xolatda bo`ladiki, gidroliz uchun yaxshi sharoitli imkoniyat bo`ladi va suvli sharoitda saxarozani katta molekulari kichik qismlarga bo`linadi. Faol markazda aminokislotalarni R radikallari saxarozani gidrolizlaydi va undan monosaxaridlar – glukoza va fruktoza hosil bo`ladi. Shuning uchun mahsulotlarning tuzilishi faol markazni qiziqitmaydi va ular markazdan chiqarib yuboriladi, bu esa saxarazani boshqa saxarozaga molekulari bilan ta`sirlashishiga imkon beradi.



Fermentlarning ta`sir etish modeli

Saxaraza	Saxaraza	Saxaraza-saxaraza kompleks	Saxaraza	FruktozaS	Glyukoza
----------	----------	----------------------------	----------	-----------	----------

Ferment ta'sirini boshlangich nazariyasi "qulf – kalit" modeli bo'lgan va bu model, qattiq egilmas shaklga ega bo'lib, faol holat deb hisoblangan. Shunga ko'ra blokirovkali modelda faol joy shakli qulfga o'xshash bo'lib, uning substrati kalitga o'xshash bo'lib, bu kalit mahsus qulfga tushadi. Shunga qaramasdan bu model statistik ush uchlamchi ferment shaklini egiluvchanligini hisobga olmaydi va bizning hozirgi tushinamizga ko'ra faol joy qulay shakllarga moslashishi mumkin. Lentasimon model geksokinaza ferment shaklini o'zgarishini va faol markazda glukoza molekulasini bog'lanishini ko'rsatadi. Ferment ta'siridagi dinamik model induzialangan FIT model deb nomlangan faol saytni egiluvchanligi uni asos shaklga moslashishiga yordam beradi. Bu vaqtda faol joyni geometriyasiga yaxshi mos kelishi uchun asos shakli o'zgarishi mumkin. Yangi kiritilgan modelda "ferment va substrat" birga ishlab, geometrik joylashishi bo'lib, u faollanish energiyasini kamaytiradi.



Fermentlar faolligini o'lchash birliklari

Fermentativ reaksiya tezligining ferment konsentratsiyasiga bog'liqligi tabiatan chiziqli bo'ladi. Ferment miqdorini ko'pchilik hollarda absolyut miqdorlar (masalan, grammlar hisobida) bilan o'lchash mumkin bo'lmaganidan reaksiya tezligining ferment miqdoriga chiziqli tarzda bog'liqligiga asoslangan shartli birliklardan foydalanishga to'g'ri keladi.

Ferment birligi (XB) deb 1mk mol moddaning bir daqiqa ichida kimyoviy o'zgarishga uchrashini katalizlaydigan ferment miqdoriga aytiladi. To'qimalardagi ferment birliklarining soni mana bunday formulaga muvofiq aniqlanadi:

$$\frac{\text{o'zgarishga uchragan substrat miqdori, mk mol}}{\text{to'qima namunasi, g} \times \text{inkubatsiya vaqti, daqiqa}} = \text{XB}$$

to'qima namunasi, g^x inkubatsiya vaqti, daqiqa

Misol: laktatdegidrogenazani aniqlash uchun 100 mg jigar to'qimasi olingan edi. Tortib olingan shu namuna substrat eritmasiga 15 daqiqa davomida inkubatsiyalandi va 210 mk mol mahsulot hosil bo'lganligi topildi. Demak, jigar to'qimasining har bir grammiga $210/(0,1 \times 15) = 140$ birlik laktatdegidrogenaza mavjud.

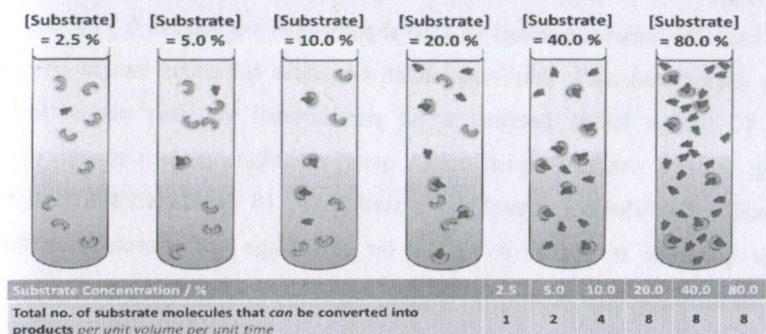
Ko'pincha fermentning solishtirma faolligi aniqlaniladi: solishtirma faolligi namunadagi ferment birliklarining shu namunadagi oqsil (mg hisobida olingan oqsil) massasiga bo'lingan soniga tengdir.

Masalan: 1g jigar to'qimasida 140 birlik laktatdegidrogenaza va 200 mg oqsil bo'lsa, bu holda jigardagi laktatdegidrogenazaning solishtirma faolligi $140/200 = 0,7$ (mk mol/min)mg bo'ladi. Solishtirma faollikdan fermentlarni tozalash vaqtida, ayniqsa, ko'p foydalaniladi: boshqa oqsillar chiqarib tashlangandan keyin sayin preparatda ajratib olinayotgan ferment ulushi ortib boradi. Demak, solishtirma faollik ham kuchayib boradi. Solishtirma faollikning ortib borishiga qarab tozalash ayrim bosqichlarining samaradorligiga baho beriladi.

Tozalangan, individual ferment bo'lsa, uning molyar faolligini o'lchash mumkin: molyar faolligi namunadagi ferment birliklarining mikromollar hisobida ifodalangan ferment miqdoriga bo'lingan soniga tengdir. Masalan: tarkibida 0,002 mk mol ferment bo'lgan fumaraza eritmasida 240 birlik ferment (mk mol/daq hisobida) topilgan bo'lsa, fumarazaning molyar faolligi bo'ladi:

$$\frac{240 \text{ mk mol/daq}}{0,002 \text{ mk mol}^{-1}} = 12 \cdot 10^4 \text{ daqiqa}^{-1}$$

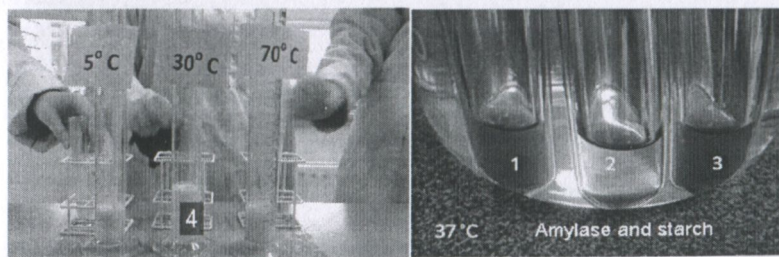
Katal – 1 mol substratni 1 soniyada katalizlovchi ferment miqdoriga aytiladi.



Amaliy qism:

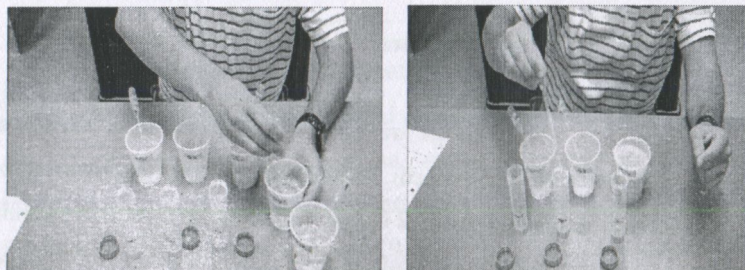
1-ish. Ferment faolligiga haroratning ta'siri

Birinchi juft probirka olinib, ularga kraxmalning 1% eritmasidan 0,5 ml va suyultirilgan so'lak amilazasidan 0,5 ml solinadi. Birinchi juft probirkaning bittasi muz xammomiga, 2chisi xona xaroratiga qo'yiladi. 2 chi juft probirkaning bittasi 40 darajali suv xammomiga yoki termostatga, 2 chisi qaynab turgan suv xammomiga 10 daqiqaga qo'yiladi. Bir ozdan so'ng probirkalardagi suyuqliklar aralashtiriladi va yuqoridagi sharoitda yana 10 daqiqa ushlanadi. 3 chi juft probirkadagi suyuqlikdan 3 tomchi shisha oynachsiga olib yod bilan reaksiya o'tkaziladi. Agar suyuqlik ko'k rang bersa, probirkalar yana 10 daqiqa avvalgi sharoitda ushlanadi. So'ng yana yod bilan reaksiya o'tkazdi. Olingan natijalardan xulosa qilib daftarga yoziladi.



2-ish. Ferment faolligiga muxitning (pH) ta'siri

Probirkaga 1 ml so'lakka 9 ml dist.suv qo'shib amilaza eritmasi tayyorlanadi. Probirkaga 1 ml 1% kraxmal eritmasi va 1:10 suyultirilgan amilazadan 0,5 ml olib 38-40 S da 10 daqiqa ushlanadi. Vaqti-vaqti bilan eritmadan bir necha tomchi olib yod tomiziladi. 10 daqiqa ichida kraxmal to'liq parchalanadi va sariq rangga kiradi. Amilazaning optimal muxitini topish uchun qator probirkalarga turli muxitli fosfat buferi solinadi. Probirkadagi suyuqliklar aralashtirilib, 10 daqiqaga 38-40°S li suv xammomiga qo'yiladi. Bir ozdan so'ng xar bir probirkaga yod eritmasi tomiziladi. Amilaza ta'sir qiladigan optimal muxitni aniqlab, tegishli xulosa chiqariladi



Nazorat savollari

1. Fermentlarning vazifalarini sanab bering
2. Fermentlarni anorganik katalizatorlar bilan o'hshashlik va ulardan farqliliklarini aytib bering
3. Fermentlar nomlanishi qoidalarini tushintiring
4. Fermentlarning tasniflanishini tushintiring
5. Fermentlarning tuzilishini tushintiring
6. Qanday kofaktorlarni bilasiz? Ularni vazifasi nimadan iborat?
7. Qanday kofermentlarni bilasiz? Ularni vazifasi nimadan iborat?
8. Fermentlarning faol markazini katalitik markazidan farqini ko'rsating
9. Fermentlar faolligi qaysi omillarga bog'liqligini tushintirib bering
10. Fermentlar spessifikligini tushintiring
11. Fermentlar ta'sirining 2 ta gepotezasi – Fisher va Koshland gepotezalarini tushintiring
12. Fermentlar faolligining o'lchov birliklarini nomlab bering

