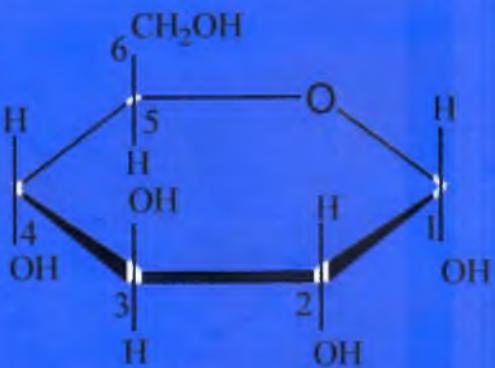


Sh. Abdullayev
X. Gapporov
M. Lutpillayeva



UGLEVODLAR KIMYOSIGA KIRISH

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI

Kimyo kafedrasи

Sh.Abdullayev
X.Gapporov
M.Lutpillayeva

“UGLEVODLAR KIMYOSIGA KIRISH”

O'quv qo'llanma

**“Navro'z” nashriyoti
Toshkent
2018**

UO'K: 434.24.12
KBK:62.10(O'zb)

A-42

Sh.Abdullayev, X.Gapporov, M.Lutpillayeva. Uglevodlar kimyosiga kirish. O'quv qo'llanma. "Navro'z" nashriyoti Toshkent, . 2018,140 b

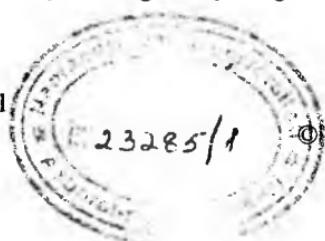
Taqrizchilar: F. Xoshimov, HamMTI, k.f.n.,dotsent
T.Saypiyev, NamDU, T.f.n., dotsent v.b.

Mazkur o'quv qo'llanma "Uglevodlar kimyosi" fanidan "5A140501-Kimyo" ta'lim yo'naliishi uchun mo'ljallangan bo'lib, Tabiiy fanlar fakulteti, Kimyo kafedrasining professor-o'qituvchilari tomonidan ishlab chiqilgan. "Uglevodlar kimyosi" fani o'quv qo'llanmasini yaratishda yetakchi xorijiy OTMLari o'quv dasturlarining asosiy adabiyotlar ro'yxatiga kiritilgan M.S.Silberberg. Principles of general chemistry. McGraw-Hill Companies, Inc, USA, 2013. M.B.Smith, March's. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 7 Edition. USA 2013. John McMurry.Organic Chemistry Ninth Edition.Printed in the United States of America Print Year: 2015.J.Clayden, N. Greeves, and S.Warren. Organik Chemistry, 2nd Edition. Oxford, 2012.G.A.Christian. Analytical chemistry.University of Waschington.USA, 2009.P.C.Hiemens, T.P.Lodge.Polymer chemistry. CRC Press, USA, 2008.Christopher S. Brazel. Fundamental principles of polymeric materials.New Jersey Published simultaneously in Canada, 2012.Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. Molecular biology of cell.6th edition. Garland science. USA. 2012.A.Lehninger. Principles of biochemistry.4-th Edition, 2005.B.Alberts, A.Johnson.Molecular Biology of the Cell. Sixth Ed. Published by Garland Sciences. 2008.Albert L.Lehninger. Principles of Biochemistry, Fourth Ed. Worth Publisher, Inc. 2004.Kishan Gopal Ramawat, Jean-Michel Merillon. Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. Nell C.Bruce. Alkaloids. Cambridge, UK. 2000.adabiyotlardan foyalanildi.

Tanlov fani bo'yicha tayorlangan o'quv qo'llanmaning kirish qismida ko'rgazma sifatida mavzu oxirida to'ldiruvchi savollar, testlar va adabiyotlar keltirilgan. Mana shu tartibda Namangan universitetida "Uglevodlar kimyosi" o'quv uslubiy majmua chop etilgan bo'lib, unda yettita talab qilingan ma'lumotlar keltirilgan.

O'quv qo'llanma Namangan davlat universiteti Kengashining 2018-yil 13-iyun 12-sod yig'lishida ko'rib chiqilgan va foydalanishga tavsiya etilgan.

ISBN 978-9943-381-97-1



Kirish. "Uglevodlar kimyosi" kursinining asosiy yo'nalish, vazifalari. Monosaxaridlar

Tayanch iboralar: monosaxaridlar, klassifikatsiya, nomenklatura, tarqalishi, fizik xususiyatlari, ajratib olish, tozalash, identifikasiyalash, tuzilishi, struktur formulalari (Fisher), konfigurasiyalari, siklik, atsiklik, oksid halqalari

Uglevodlar tabiatda keng tarqalgan organik moddalardir, ular barcha organizmlarning hujayralarda, shu jumladan bakteriyalarda, o'simliklarda va hayvonlarda uchraydi. Ular orasida molekulyar massasi 200 ga yaqin moddalar, hamda molekulyar massasi bir necha millionga teng gigant polimerlar bo'ladi. Uglevodlar o'simlikning boshlang'ich bosqichlarida, ya'ni fotosintez jarayonida karbonat angidridni organik moddalarga aylanganida paydo bo'ladi. Hayvonlarda bu jarayon bo'Imagani uchun ular uglevodlarni asosan o'simliklardan oladilar.

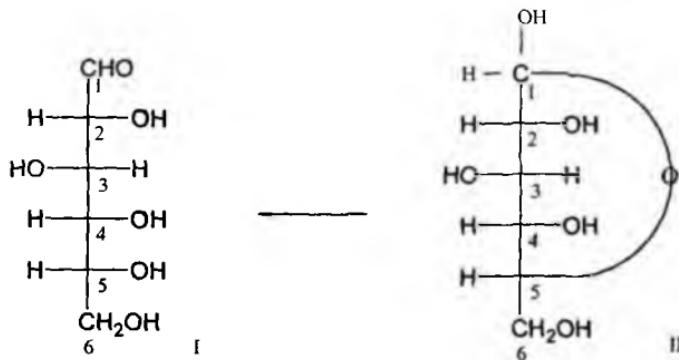
Aminokislotalar va oqsillar hayvon organizmida asos hisoblansa, o'simlik tirik hujayralarda bu uglevodlardir. Ular poligidroksilkarbonil birikmalardir, ko'proq trivial nomga ega bo'lib -oza qo'shimchasi bilan tugaydi.

Uglevoldarning hujayradagi funksiyasi rang barangdir. Ular hujayrada energiya manbai va akkamulyatori (kraxmal, glikogen), o'simlik va hayvonlarning skelet funktsiyalari, masalan dengiz qisqichbaqasi, krevetkalar, bakteriyalarning hujayra devori asosidir, ayrim antibiotiklar tarkibida uchraydi. Ko'pincha hayvon oqsillari determinant uglevod tabiatli bo'lib glikoproteinlar hisoblanadi. Esdan chiqarmaslik kerakki nuklein kislotalarning asosiy komponenti bu D-riboza va D-dezoksiribozadir..

Qadim zamondan kishilar uglevod bilan tanish bo'lib undan foydalanganlar. Bular paxta, yog'och, zig'ir, shakar qamish shakari, asal, kraxmaldir, ular sivilizatsiya taraqiyotida muhim rol o'ynagan. Toza holda birinchi monosaxaridlar glyukoza, fruktoza XVIII asr oxiri XIX asr boshlarida ajratilgan, lekin tuzilishlarini aniqlash organik moddalarning tuzilish nazariyasini kashf etilgandan keyin bo'lgan. Glyukoza, fruktoza, mannozalarning va boshqa uglevodlarning element tarkibi aniqlangan umumiyligi formulasiga $C_n(H_2O)_m$ ya'ni u uglerod va suvdan iborat, shundan uglevodlarni nomi kelib chiqqan.

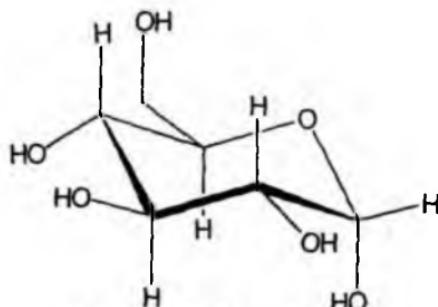
R.Fittig va A.Bayer 1868-1870 yillarda birinchi bo'lib glyukozani to'g'ri formulasini taklif etdilar.

Piranoza halqasi karbonil guruhini C5, furanoza esa C4 atomi bilan ta'siri natijasida hosil bo'ladi.

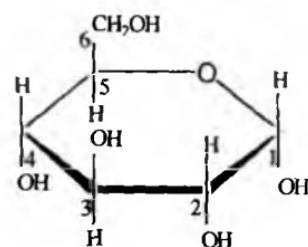


D-glyukozanining Fisher formulasi (halqa-zanjir tautomerlari)

Monosaxaridlarni halqali shakllari Xeuors tomonidan taklif etilgan perspektiv formulalar orqali namoyon etiladilar.

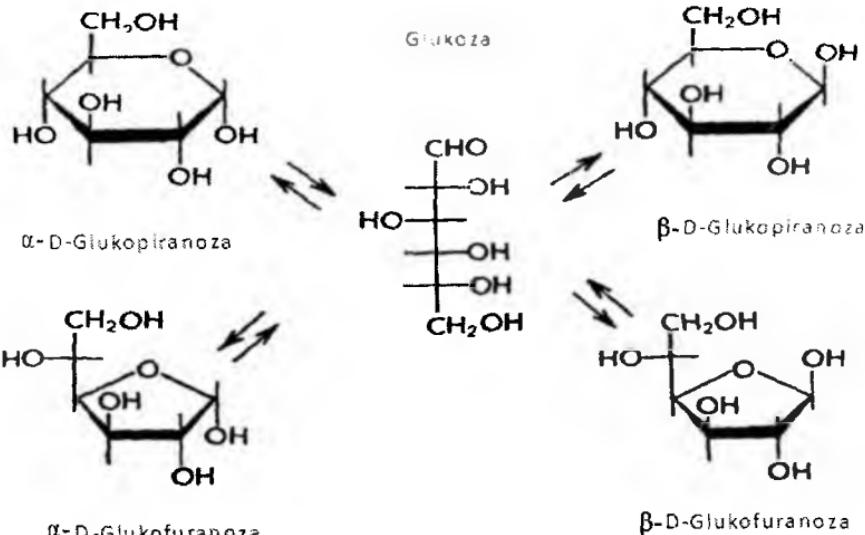


Zamonaviy formulasi

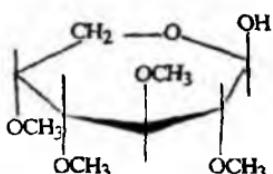


Xeuors formulasi

Xeuors taklifi bo'yicha hamma halqalar bir tekislikda yozish natijasida gidroksil guruhlar o'mini tasavvur qilish osonlashadi. Siklik strukturada karbonil guruh yo'qolib C 1 da yarimasetal yoki uglevodlarda glikozid gidroksil paydo bo'ladi, shu C atomi yangi assimmetrik markazga aylanadi, molekula tekislikda yotgani uchun yangi juft siklik izomerlar (diastereomerlar) paydo bo'ladi, ularga α- va β-anomerlar deyiladi.

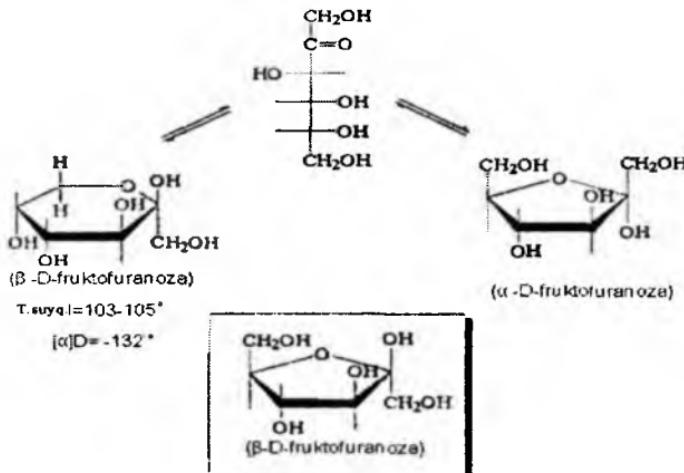


IQ-, YaMR-, Mass- spektroskopiya, RST hamda bajarilgan kimyoviy o'zgarishlar hisobida uglevodlar eritmalarida dinamik muvozanat bo'lib unda uchta forma orasida muvozanat kuzatiladi, kristall holatda faqat siklik formalar (α - yoki β -) bo'ladi, bu uglevod tabiatini va kristallanish sharoitiga bog'liq. Bunday dinamik muvozanat holatiga halqa-zanjir tautomeriysi deyiladi. Masalan glyukoza suv yoki spirtda kristallanganda unda toza α - D-glyukopiranoya kristallarini hosil qiladi, piridinda kristallanganda esa faqat β -D-glyukopiranoya kristallga tushadi. Suvli eritmada glyukozaning α - va β -formalar nisbati 36:64 bo'ladi, demak ko'proq β -glyukoza strukturasi uchraydi. Atsiklik struktura 1% kamroq eritmada mavjud chunki u orqali α - va β -formalar bir-biriga o'tib turadi. Yuqoridagi muvozanat α - glyukozani toza suvda eritganda 24 soatdan keyin sodir bo'ladi. Shu atsiklik struktura aldegidlarga xos reaksiyalar beradi, eritmada oz miqdorda glyukozaning furanoza formasi ham mavjud. Asosan piranoza shakli ko'proq tarqalgan, lekin riboza, altroza, iodoza, talozalar 30% atrofida furanoza shaklda uchrashi ham aniqlangan. Ayrim holat tetrametilglyukoza misolida yetti a'zoli halqa hosil bo'lgan va unga septanoza deb nom berilgan



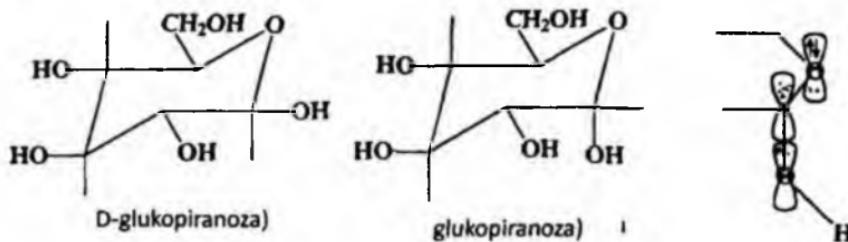
Ozgina boshqacharoq holatni tipik ketozali strukturaga ega fruktoza monosaxaridda ko'ramiz. Fruktoza ikki siklik formuladan (piranoza va furanoza) ikka lasini ham hosil qiladi. Suvli eritmada u tautomer aralashmalaridan iborat bo'lib, bunda 15% gacha β -furanoza formasi mavjud, ko'pgina atsiklik forma,

lekin asosan piranozit, tautomerdir. Kristall holatda β -D-fruktofuraniza ma'lum. Tabiiy poliasetal gidroksilli hosilalari ko'proq furanoza strukturalidir.

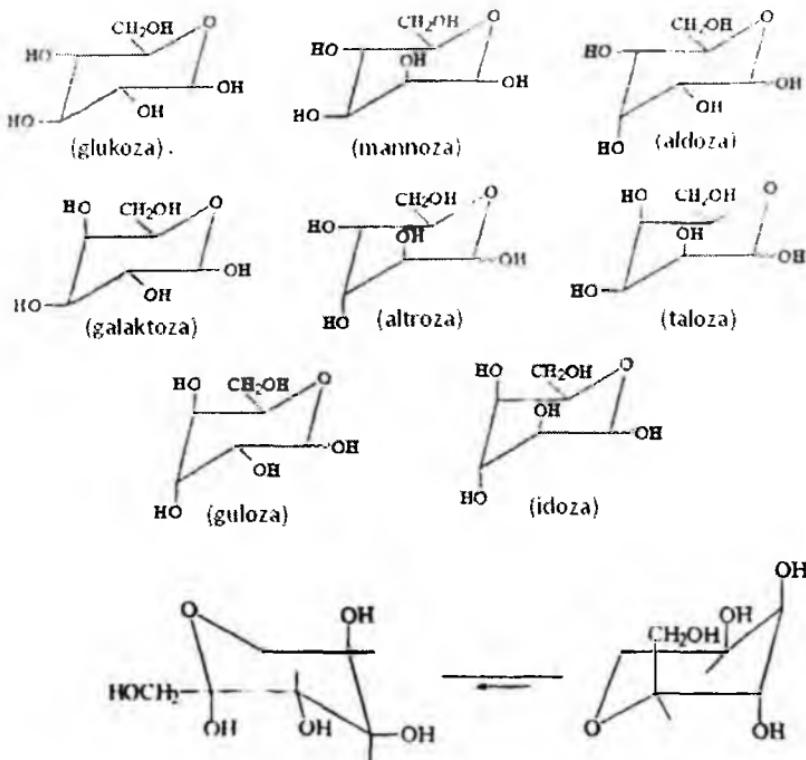


Aldopentozalardan riboza ko'p tarqalgan monosaxarid (hosila holatda) bo'lib beshta uglerod atomi tutadi. Suvli eritmada u to'rtta siklik tautomerlar shaklida uchraydi, ko'proq piranoza formasi hamda furanoza formasini ko'ramiz. Ribozaning normal kristal formasi - β -D-ribopyraniza, hosilalari uchun esa β -D-ribofuraniza strukturasi aksariyat qaytariladi.

Fisher va Xeurs proeksiyon formulalarida glyukozaning haqiqiy fazoviy tuzilishiga e'tibor berganimizda uning termodinamik, hamda undagi o'rinxbosarlarning aksariyat ekvaterial joylashmai kreslo formasiga mosdir, shu sababli tabiatda asosan β -formadagi glyukoza tarqalgan, bunda bu shakl barqarorligi ham asos bo'lgan.



α -glyukoza formasida glikozid hidroksili aksial holatda, bu shaklning barqarorligiga sabab bu konfiguratsiyada endosiklik kislороднинг juftlashmagan elektron va C₁-OH ga bog' erkin orbitali bilan o'zaro ta'sirlilanishidandir. Bunday ta'sirlashish anomer effekt deyiladi va kimyoga uglevodlar kimyosidan tarqalgan.



Kreslo shaklida aldopiranozalarda glyukopiranozadan boshqa aldogeksozalarga o'tganda hidroksil funktsiyalar ekvatorialdan aksialga o'tib turadi, bunda $-\text{CH}_2\text{OH}$ mustaqil va faqat ekvatorial bo'ladi.

Faqat D-idoza $-\text{CH}_2\text{OH}$ gruppasi aksial holatda bo'ladi va termodynamik barqaror konformasiyada, qolgan OH- funktsiyalar ekvatorial joylashgandir. Fruktotza ham piranoz forma hosil qiladi, ikki xil kreslolik konformaziyalardan ko'proq og'ir gruppera ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ekvatorial va aksial hidroksi funktsiyalar teng muvozanatda bo'lganda ekvatorial holatni egallagani bo'ladi

E.Fisher stereokimyoiy tushunchalar Vant-Goff bo'yicha ko'pgina monosaxaridlar konfiguratsiyasini (glyukoza, fruktoza, mannoza, arabinoza) misolida tushuntirdi. Lekin bunda izomerlar soni negadir ikki marta haqiqatdan oz edi. Buni tushuntirishda A.Kolli aldegid va bitta hidroksil guruh hisobida oksid halqasini kiritgan, lekin unda halqa uch a'zoli ekan, haqiqiy halqa holati 20 yillarda U.Xeuors tomonidan metillash metodi orqali isbotlangan.

Shu vaqtida polisaxaridlar tuzilishi ustida ishlar boshlangan uning borishida U.Xeuors ishlari asos bo'lgan. O'simlik, bakteriya, hayvon to'qimalarida uchraydigan polisaxaridlar ko'pchilikning etiborini olgan. Bakterial polisaxaridlar antigen determinant bakteriyalar asosida hosil bo'lувчилар va ular serotoninini

aniqlovchilar hozirgi kungacha katta qiziqishga sabab bo'lmoqda chunki patogen bakteriyalarga qarshi vaktsina olinadi.

Keyinchalik, olimlar qiziqishlari uglevodtutuvchi aralash biopolimerlarni o'rganishga bag'ishlandi- glikoproteinlar, glikolipidlar, proteoglyukanlar va x.z.o, ular hujayra va hayvon organizm suyuqliklar asosi hisoblangan, hayot jarayonida muhim rol o'yaganlar. Ko'p vaqt uglevodlar hujayrada energetik rezerv deb hisoblangan. Lekin 1969 yilda hayvon hujayralarda o'smaning paydo bo'lishi hujayra membranalari glikoproteinlari va glikolipidlar tuzilishiga ta'sir qilishi aniqlangan. Demak, uglevodlar tahlili orqali o'sma hosil bo'lishi va tarqalishini aniqlay olish mumkin ekan, ya'ni hujayraaro aloqalarda qatnashishi ma'lum bo'ldi. Bu gipoteza ta'sirida glikonuratlar uglevod zanjirlarini tekshirish ishlari A.Kobati, S.Kornfeld, S.I. Xakomorilar tomonidan muvaffaqiyatl o'tkazildi. Bu tekshirishlarda kimyoviy, biokimyoviy va fizik-kimyoviy tahlil metodlari ishtirok etdi. Tekshirilgan glikoproteinlar orasida qon guruh moddalari, immunoglobulinlar, complement sistema komponentlari, hayvon hujayra membrana glikoproteinlaridir

Shakarlar kimyoviy xossalari tushunishda ularning siklik formalari va molekulalariniung konformatsiyasi haqidagi izlanishlar ahamiyatga ega bo'ldi. Bu ishlar XX asrning 50 yillarda R. Lemye tomonidan muvaffaqiyat bilan bajarildi. Bunda asosan uglevodlarni eritmalarini YaMR asbobi bilan o'lchash ahamiyatli bo'ldi. Shakarlarning kristallarini rentgenostruktur tahlil qilib ham konformatsiya haqida ma'lumotga ega bo'ldi, bu uslub uglevod tutgan biopolimerlarni fazoviy strukturasini aniqlashda qo'l keldi. 50 yillarda L.Leluar ishlari orqali uridindifosfatglyukoza aniqlangan, keyin esa poliprenil shakar hosilalari ham topilgan, bu esa uglevod zanjirining uglevod tutgan biopolimerlarda biosintezi jarayonini aniqlashga sabab bo'lgan.

Sintetik uglevodlar kimyosida E.Fisher tomonidan XIX asr oxirida monosaxaridlarning to'la sintezi o'tkazilgan (glyukoza, mannoza va fruktoza) bu usul hozir qo'llanilmaydi, chunki ularni tabiiy xomashyodan olish osondir. Shu yillari E.Fisher tomonidan spirtlarning oddiy glikozidlarini olish taklif etilgan 1901 yilda V.Kyonigs va E.Knorr tomonidan glikozil galogenidlarni glikozollovchi agent sifatida qo'llaganda sintezlar yengillashgan.

Kyonigs-Knorre klassik usuli va uning modifisirlangan varianti 60 yillarda asosiy murakkab spirtlarni glikozidlash usuli hisoblangan edi. Uglevodlarni boshqa sintez usullari (ortoefir, oksazolin va boshqa) keyingi davrlarda qo'llanila boshlandi. Bu usullar murakkab bo'lsada, yo'nalish oldinga siljidi va ko'pgina murakkab geteroooligosaxaridlarni kimyoviy sintezi o'tkazildi (har xil monosaxarid qoldiglari hisobidan) polisaxaridlari va neoglikoproteinlar sintez qilindi.. Uglevodlar bioorganik kimyosi uglevodlar va uglevodtutgan biopolimerlar sintezi, strukturasini aniqlash, hamda ularning biosintezi sohasida katta muvaffaqiyatlarga crishdi.

Uglevodlarni uch katta sinfga bo'lish mumkin-monosaxaridlari, oligosaxaridlari va polisaxaridlari. Ayrim holatda uglevod tutgan biopolimerlar turdi.

Monosaxaridlari bu poligidroksi karbonil birikmalar bo'lib umumiyl formulasi $C_n(H_2O)_m$: hidroksil va karbonil guruhdan tashqari tiol, karboksil va

aminoguruuhlar tutishi mumkin. Monosaxaridlarga oksidlangan, qaytarilgan, karbonil guruhi bo'lmagan mahsulotlari ham tegishli hisoblanadi.

Polisaxaridlar polikondensatsiyalangan monosaxaridlar, tipik polimerlarni va ular minglab monosaxarid qoldiqlaridan hosil bo'lган, molekulyar massasi olingen namunalarda farq qilishi mumkin.

Oligosaxaridlar monosaxarid va polisaxaridlar orasidagi moddalardir tarkibida ikkitadan o'ntagacha monosaxarid qoldiqlari tutishi mumkin.

Klassifikasiyalash uglerod soniga qarab va quyi vakillari (C_{1-4} , triozalar va tetrozalar), oddiy vakillari (C_{5-6} , pentozalar va geksozalar) va yuqori monosaxaridlarda uglerod soni 7 dan 10 gacha boradi. Normal zanjir tuzilishida bitta uglerod karbonil shaklida, qolganlarida gidroksil guruhi bo'ladi. Karbonil guruhi zanjirda joylashishiga qarab aldegid yoki keto shaklida bo'lib aldozalar va ketozalar deb nomlanadi. Demak quyidagi nomlanishlarni uchratishimiz mumkin: aldopentozalar, ketopentozalar, aldogeckozalar, ketogeckozalar va h.z.o.

Monosaxaridlar tarkibidagi uglerod atomlari soniga qarab trizoza, tetroza, pentoza, geksoza va geptozalarga bo'linadi. Tirik organizmlarda triozalardan glitserin aldegidi va dioksiaseton uchraydi.

Triozalar- uglevodlar parchalanishining mahsulotlari, fosforlangan holda ular fruktozobifosfatning parchalanishida hosil bo'ladi.

Organizm to'qimalarida fosfotriozalar izomeraza fermenti tasirida bir-biriga o'tadi.

Tetrozalar- tarkibida 4 ta uglerod atomi bo'lgan monosaxaridlar ichida muhim axamiyatga ega bo'lgani D-eritrozo-4-fosfat hisoblanadi. U fotosintez jarayonida uglevodlar parchalanishida hosil bo'ladi.

Hayvonot va o'simlik to'qimalari murakkab moddalari tarkibiga pentozalar kiradi. Yetilgan mevalar shirasida kam miqdorda uchraydi.

Asosan uchta aldopentoza ko'p tarqalgan: L-arabinoza, L-ksiloza va D-riboza, chiziqsimon va halqali formalarda.

D- arabinoza o'simliklarning shilimshiplari gemitselyuloza va pektin moddalari tarkibida uchraydi. Achitqilar arabinozani bijg'ita olmaydi. D- ksiloza o'simliklarning gemitselyulozasi tarkibiga kiradi. U qandolat sanoatida ko'p ishlataladi.

D-riboza ribonuklein (RNK) kislotasi tarkibiga kiradi, NAD, NADR komponenti hisoblanadi va bu modalar organizm xayotida muhim rol o'ynaydi. Monosaxaridlardan tabiatda eng ko'p tarqalgani geksozalardir. Katta miqdorda erkin holatda va murakkab uglevodlar tarkibida D-glyukoza, D- manoza, D- galaktoza va D-fruktozalar uchraydi.

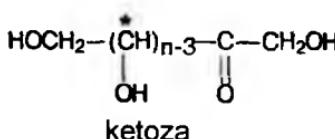
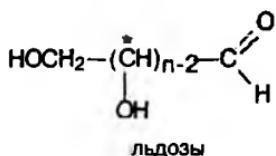
Glyukoza eng ko'p tarqalgan monosaxaridlardan hisoblanadi. U mevalarda ko'p uchraydi. Polisaxaridlar - kraxmal, glikogen, sellyuloza glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Glyukoza maltoza, saxaroza, laktosa va raffinoza tarkibiga kiradi. Glyukoza fosforlangan holatda uglevodlar parchalanishining oraliq muddasi sifatida uchraydi.

D-mannoza turli xil o'simlik polisaxaridlari- shilimshiplar, gemisellyulozalar tarkibida uchraydi. Achitqi hujayralari mannozani bijg'itadi.

D-galaktoza sut shakari-laktosa va raffinoza hamda polisaxaridlar-agar, shilimshiq, gemisellyulozalar tarkibiga kiradi.

D-fruktoza mevalar, saxaroza va inulin tarkibida uchraydi.

Aldozalarda assimetrik markaz n-2 da ketozalar n-3 da bo'ladi va aldogeksozalar 2^4 (16) konfiguratsion izomerlarga ketozalarda 2^3 (8) konformatsion izomerlarga ega bo'ladi. Bundan tashqari aldogeksozalarda 8 diastereomerlar bo'lib har biri juft optik antipodga ega. Diastereomerlar bir birida fazoda gidroksil guruhi



joylashishi bilan farq qiladi. Shu sababli fizik xossalari farqlanadi, qisman kimyoviy xossalariiga ham ta'sir qiladi. Shu sababli har bir diastereomerlarga o'zining trivial nomi berilgan.

- Asosiy va qo'shimcha adabiyotlar:
1. M.S.Silberberg. Principles of general chemistry. McGraw-Hill Companies, Inc, USA, 2013.
 2. M.B.Smith, March's. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 7 Edition. USA 2013.
 3. John McMurry. Organic Chemistry Ninth Edition. Printed in the United States of America Print Year: 2015.
 4. J.Clayden, N. Greeves, and S.Warren. Organik Chemistry, 2nd Edition. Oxford, 2012.
 5. G.A.Christian. Analytical chemistry. University of Waschington. USA, 2009.
 6. P.C.Hiemens, T.P.Lodge. Polymer chemistry. CRC Press, USA, 2008.
 7. Christopher S. Brazel. Fundamental principles of polymeric materials. New Jersey Published simultaneously in Canada, 2012.
 8. Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. Molecular biology of cell. 6th edition. Garland science. USA. 2012.
 9. A.Lehninger. Principles of biochemistry. 4-th Edition, 2005.
 10. B.Alberts, A.Johnson. Molecular Biology of the Cell. Sixth Ed. Published by Garland Sciences. 2008.
 11. Albert L.Lehninger. Principles of Biochemistry, Fourth Ed. Worth Publisher, Inc. 2004.
 12. Kishan Gopal Ramawat, Jean-Michel Mérillon. Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013.
 13. Nell C.Bruce. Alkaloids. Cambridge, UK. 2000.

14. Н.К.Кочетков. А.Ф.Бочков. Б.А Дмитриев. А.Ч.Усов. О.С.Чижов, В.Н.Шибаев. Химия углеводов. Изд.» Химия», М., 1967
- 15.Б.Н.Степаненко. Химия и биохимия углеводов (моносахариды). М., 1977
- 16.Б.Н.Степаненко. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М., 1977
- 17.Н.К.Кочетков, И.В.Торгов, М.М.Ботвинник. Химия природных соединений (углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки). Изд.АН СССР. М., 1961.
- 18.А.Ф.Бочков, В.А.Афанасьев, Г.Е.Заиков. Углеводы. Изд.Наука. М.. 1980

Qo'shimcha
adabiyotlar:

1. Shohidoyatov H.M., Xo'janiyozov H.O', Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo. T.: Fan va texnologiyalar, 2014.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, В 4-х т. 2004-2005.
3. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Ҳ.Й., Ахмедов О'.Ч., Юлдашева М.Р. Органик кимё усуллари. Т.: Университет, 2012-2013 йй. 1-қисм. -288 б. 2-қисм.
4. В.В.Племенков. Введение в химию природных соединений. Казань.2001.
5. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. М., 1987.

Normativ-
huquqiy
hujjatlar:

- J.General chemistry
J.Analitical chemistry
J.Organic chemistry

Internet
resurslari:

1. Овчинников Ю.А. "Биоорганическая химия" Просвещение, 1987,
[Нир: Aylyuxbet.org1.ru/?cM=42](http://Aylyuxbet.org1.ru/?cM=42)
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. «Биоорганическая химия»
<http://lib.Mehmat.Ru/books/8672/>.

www.matlub.uz

www.ziyo.net.uz

<http://www.xumuk.ru/>. Сайт о химии для химиков.

MAVZU BO'YICHA TEST SAVOLLARI

1. O'simlik qismlari quruq moddaning necha foizini uglevodlar tashkil qiladi?
A) 40-50% B) 50-60% *C) 70-80% D) 90%
2. Tetrozalar vakilini aniqlang.
*A) eritroza B) riboza C) glyukoza D) sedogeptuloza
3. Eng sodda monosaxarid vakilini aniqlang.
A) eritroza *B) digidroksiatseton C) riboza D) fruktoza
4. Ketoza larning tabiatda ko'p uchraydigan vakilini belgilang.
*A) fruktoza B) glitserataldegid C) riboza D) dezoksiribozza
5. Hamma D-aldogeksozalar D-glyukozadan nechanchi uglerod atomlaridagi gidroksil holati bilan farqlanadi?
A) C1-1 C2, C3, C-4 B) C2-2 C-3, C4-C6-6 C) C1-1 C-2, C-4, C-5
*D) C2-2 C-3, C-4, C-5
6. Glyukozaning halqali tuzilish formulasini qaysi olimlar taklif etgan?
A) E.Fisher, A.Kolli *B) A.Kolli, B.Tollens C) B.Tollens, E.Fisher
D) A.Orexov, E.Fisher
7. D-glyukopiranozaning α -anomerining suyuqlanish haroratini ko'rsating.
*A) 1460 C B) 1480 C C) 1500 C D) 1520 C
8. Glyukoza molekulasidagi atomlarning konfiguratsiyasini to'liq ko'rsatib beradigan formula qaysi olim tomonidan taklif etilgan?
A) A.Kolli B) B.Tollens *C Xeuors D) E.Fisher
9. α va β anomerlar bir-biridan qanday farqlanadi?
*A) glyukozid gidroksilining fazoda joylashishiga qarab
B) asimmetrik uglerod atomlari soniga qarab
C) gidroksil guruuhlar soniga qarab
D) to'g'ri javob yo'q?
10. Aldogeksozalarning barcha fazoviy izomerlari soni nechta?
A) 8 B) 10 C) 14 *D) 16
11. Sog'lom inson qonida glyukoza miqdori qanchaga teng?
*A) 0,08-0,12% B) 1-2% C) 0,4-0,5% D) 0,008-0,014%
12. Monosaxaridlarning spirtda eruvchanligi qanday?
A) yaxshi eriydi *B) yomon eriydi C) erimaydi D) deyarli erimaydi
13. Quyidagilardan geptozalar vakilini belgilang.
A) eritroza *B) sedogeptuloza C) riboza D) ribuloza
14. Aldozalar neytral muhitda oksidlanganda qanday moddalar hosil bo'ladi?
*A) glikon kislotalar B) glikar kislotalar C) glikuron kislotalar D) glikozidlar
15. D-glyukoza bromli suv bilan oksidlanganda qanday modda hosil bo'ladi?
A) D-mannon kislota B) D-glyukar kislota *C) D-glyukon kislota
D) D-glikuron kislota
16. Monosaxaridlardan qaytarilganda qanday moddalarga aylanadi?
A) bir atomli spirtlar *B) ko'p atomli spirtlar C) glikuron kislotalar
D) disaxaridlardan
17. Glyukoza qaytarilganda qanday modda hosil bo'ladi?
A) ksilit B) mannit C) pentit *D) sorbit

18. Qaysi moddalar qandli diabet bilan kasallangan bermorlarga saxaroza o'rniga tavsija etiladi?
*A) ksilit, sorbit B) sorbit, mannit C) mannit, ksilit D) ksilit, furfurol
19. Aldozalarning eng muhim vakilini belgilang.
A) fruktoza *B) glyukoza C) maltoza D) laktosa
20. Glyukozaga nitrat kislota ta'sir ettirilganda qanday modda hosil bo'ladi?
A) glyukonat kislota *B) qand kislotalar C) mannurot kislota
D) uronat kislota
21. Glyukoza suyultirilgan ishqorlar eritmasida qaynatilganda qanday modda hosil bo'ladi?
*A) Sut kislota B) chumoli kislota C) ksiloza D) riboza
22. Pentozalar suyultirilgan kislota ta'sirida qanday moddaga aylanadi?
A) Sorbit B) ozazon C) mannit *D) furfurol
23. Monosaxaridlarning halqali shakllariga spirtlar, fenollar ta'sir ettirilsa qanday moddalar hosil bo'ladi?
*A) glikozidlar B) ko'p atomli spirtlar C) salitsil kislota D) bir atomli spirtlar
24. Glyukoza sirkə angidrid ta'sirida qanday moddaga aylanadi?
A) diatsetilglyukoza B) triatsetilglyukoza C) tetraatsetilglyukoza
*D) pentaatsetilglyukoza
25. S-glikozidlar namoyondasini ko'rsating.
A) aglikon *B) sinigrin C) glikon kislota D) nukleozidlar
26. Glyukozidlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida qanday moddalarga aylanadi?
A) ko'p atomli spirtlar *B) spirt va monosaxarid C) spirt va polisaxarid
D) oksikislotalar
27. Atsetillash nima yordamida amalga oshiriladi?
A) sirkə kislota angidridi B) ishqorlar C) kaliy permanganat D) yodat kislota

Monosaxaridlari.

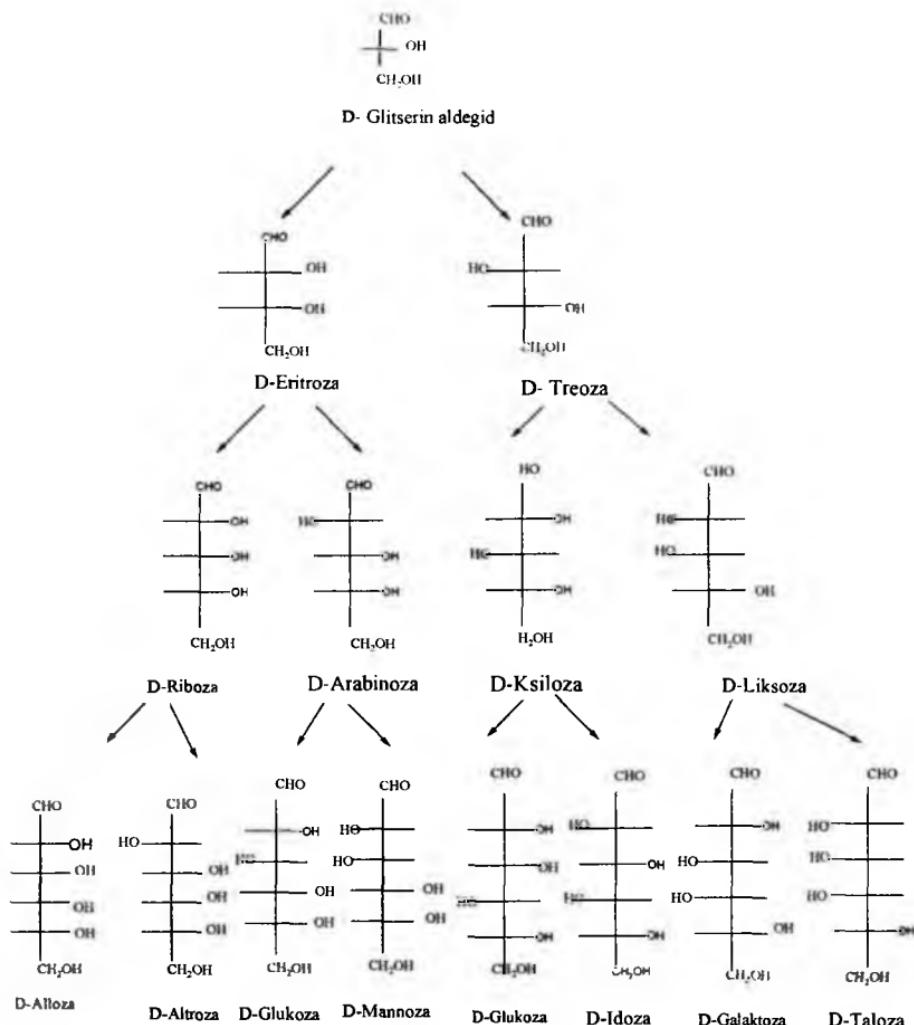
Tayanch iboralar: Fisher, Xeuores formulalari, o'zaro bog'liqligi, tautemeriya, anomer markaz, sterioximiya, konfiguratsiyani aniqlash

Monosaxaridlari poligidroksialdegidlar va poligidroksiketonlar bo'lib, ularni aldozalar va ketozalar deb nomlanadi. Zanjirdagi uglerod soniga qarab monosaxaridlari trioza, tetroza, pentoza, geksoza va yuqori shakarlar bo'lishi mumkin. Muhimi ularda assimetrik uglerod atomi bo'lib, zanjir ham oshadi. Oddiy aldegidospirt tarkibida bitta assimetrik uglerod atomi tutgani bu triozadir- u glitserin aldegiday stereoizomer ekanligini Fisher proyektsion formulasi orqali ko'ramiz.

Fisher proyektsion formasi tuzilishi quyidagini talab qiladi: hajmli modda modeli (misolda glitserin aldegid) chizma tekisligi ustida joylashgan va uglerod-uglerod bog'lari hisobidagi burchak tekislikka qaragan va uni proyektsirlaganda uglerod atomlari vertical joylanishi mumkindir. Bunda kichik tartib nomerli C atomi (aldozalarda aldegid atomi uglerodi) yuqorida bo'lishi kerak, ikkita o'rinosarlar assimetrik uglerod atomida (vodorod atomi va gidroksil guruhi)

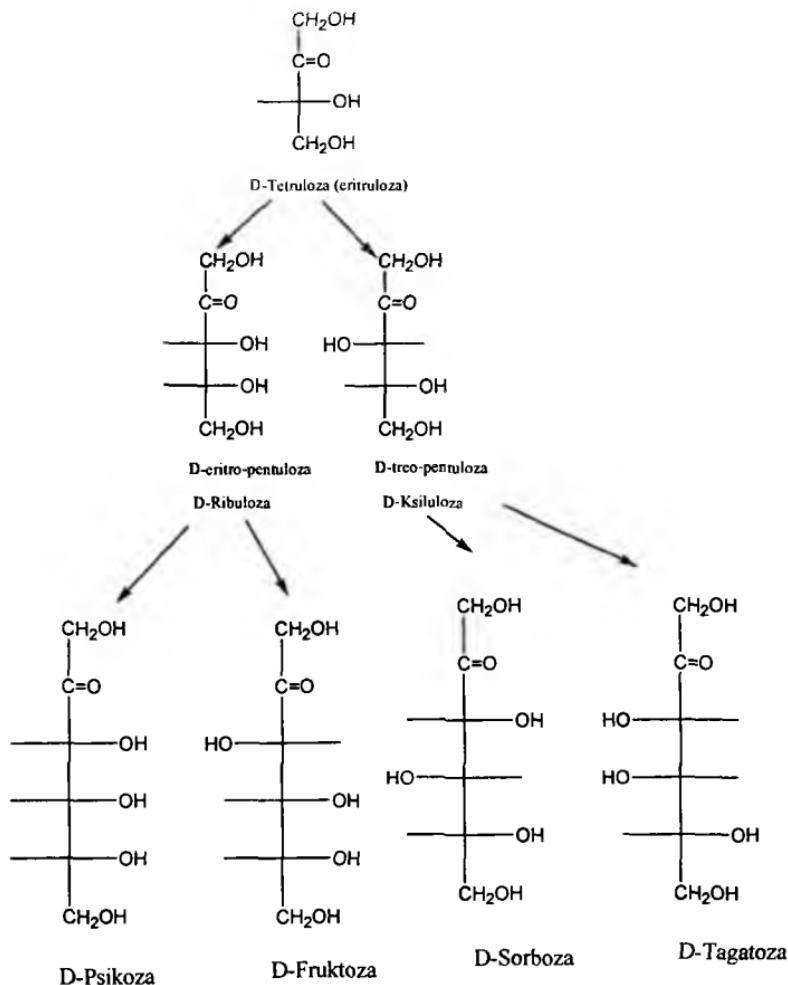
o'ng va chap tomonda bo'ladi. Agar OH gruppasi o'ngda bo'lsa bunday izomer D-qatorga tegishlidir, chap tomonda joylashsa L-qatorga tegishlidir. Assimetrik uglerod atomlari soni oshganda, har biri ayrim qaraladi va unda hidroksil guruhi joylashishiga qarab D- va L-konfiguratsiyali bo'ladi. Monosaxarid D-qatorga tegishli bo'lishi mumkin agar aldegiddan hosil bo'lgan C atomidan oxirida bo'lgan assimetrik atom D-konfiguratsiyaga ega bo'lsa.

Pastda D-qator aldozalar keltirilgan ularning asosi D-glitserin aldegididir:



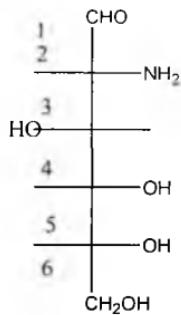
D-qatordagi monosaxariddan L qatordagi monosaxaridga o'tayotganda hamma assimetrik uglerod atomlarini qarama qarshi konfiguratsiyaga o'zgartirish kerak.

Xuddi shunday eritruzoa misolida ham tuzishimiz mumkin (ketoza).

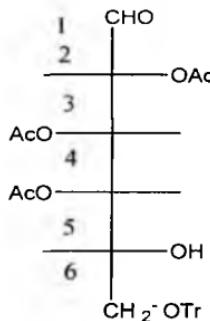


D- va L-stereoizomerlarni ularning optik burilish belgisi bilan moslash kerak emas chunki D-glyukoza $[\alpha]_D = +112,20$, D-fruktoza esa $[\alpha]_D = -63,60$ dir. Tirik organizmlar L-qatorni tanimaydilar va o'zlashtirmaydilar.

Molekulada assimetrik uglerod atomi mavjudligi monosaxaridlarni optik faol birikmasiga aylantiradi, bunda burilish burchagi miqdor monosaxaridlarning xarakteristik belgisi hisoblanadi. Monosaxaridlar nomenklaturasi tarmoqlanmagan uglerod atomlari zanjiriga asoslangan. Uglerod atomlari shunday raqamlanadiki karbonil uglerodi eng kichik son bo'lsin. O'rinosarlar (atomlar, funktsional guruhlar) uglerod atomi soni bilan belgilanadi, qaysisi bilan birlashganiga qarab. Agar molekulada birnechta funktsional guruh bo'lsa alifbo tartibda aytildi. OH-guruhi bo'lmasligi "dezoksi" prefiksi orqali bildiriladi.



2- Amino-2-dezoksi-D-glukoza



2,3,4 -O- atsetil-6-O-tritil- D-glukoza

Ko'pchilik holatlarda monosaxarid birliklarini ifodalashda qisqartirilgan harfiy belgilari qo'llanadi:

Ara-Arabinosa

Gal -Galaktoza

GalNAc - N-Atsetilgalaktozamin

Glc -Glyukoza

GlcNAc - N-Atsetilglyukozamin

Fru - Fruktoza

ManNAc - N-Atsetilmannozaamin

Xyl - Ksiloza

MurNAc - N-Atsetilmuram kislota

Man - Mannoza

NeuNAc -N-Atsetilneymamin kislota

Rha- Ramnoza

GlcA - Glyukuron kislota

Rib -Riboza

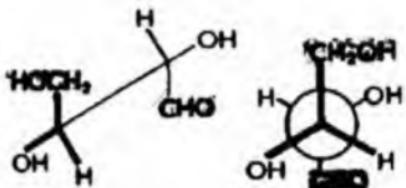
Fuc -Fuloza

Ru-rutinoza

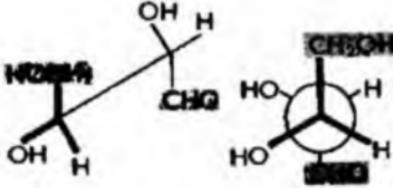
UGLEVODLARNING FAZOVİY TUZİLISHI

Xeyors siklik formulasi monosaxarid molekula strukturasini aniq tasvirlay olmaydi. Birlamchi bog'lar atrofida gruppalarining erkin aylanish hisobida ular har xil konformatsiyalarni egallashi mumkin

Konformasiyalar atsiklik va siklik monosaxaridlarni ko'rgazmali ravishda perspektiv, yoki proeksion formulada (Nyumen formulalari) orqali yozildi. Quyi strukturalar barqaror D-eritroza va D-trezoza konformasiyalardir. Bu konformasiyalarning barqarorligi transoid aytildi, hajmli o'rinosarlar (CH_2OH va CHO) bir biridan uzoqda bo'lgani bilan belgilanadi. Uzun zanjirli uglerod atomlar zanjirdagi eng foydali konformasiya bu zig zag xarakterga ega bo'lishiadir

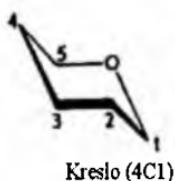
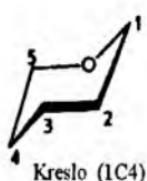


D-Eritroza

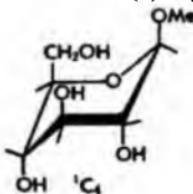
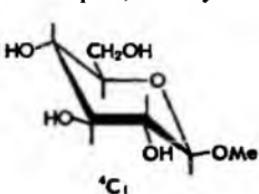


D-Trezoza

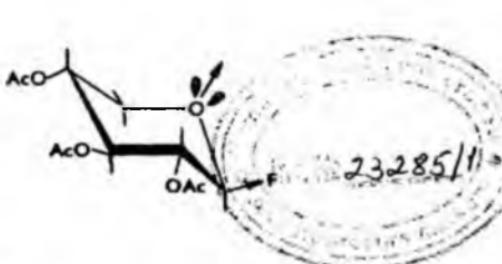
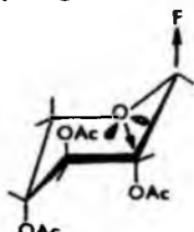
Piranozalar konformatsiyasi. Ularning hosilalari ham siklogeksan konformatsiyalariga o'xshash, lekin halqada kislorod atomi bo'lishi ularning sonini ko'payishiga olib keladi. Ko'pchilik holatlarda "kreslo" tipidagi konformatsiya paydo bo'ladi (4C , yoki 1C_4), vanna tipidagi konformatsiya amalda uchramaydi



Qaysisi foydali ekanligi olingan monosaxaridga tegishli gruppalarining kattaligi va joylashishiga bog'liq. α - α o'q chizig'iga parallel bo'lgan o'rribosarli bog'larga aksial (a) deyiladi. Agar o'rribosar bog'I halqa bilan α - α o'q chizig'I tetraedrik burchak hosil qilsa, bunday o'rribosar ekvatorial (e) deyiladi

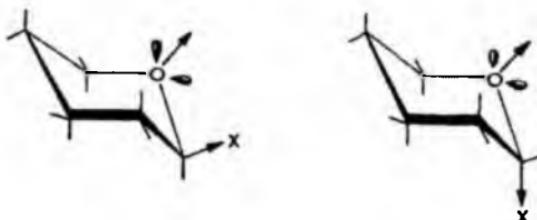


Qaysi konformatsiyada hajmli aksial gruppalar ozroq bo'lisa (masalan CH_2OH -, NHAc -, OH -guruh) ular barqaror bo'ladi, shu sababli ikkita konformatsiyadan metil- β -glyukopiranozid uchun aniqli 4C , konformatsiya foydaliroq bo'ladi, unda hamma gidroksillar, hamda hajmli metilol guruhlar ekvatorial joylashgan

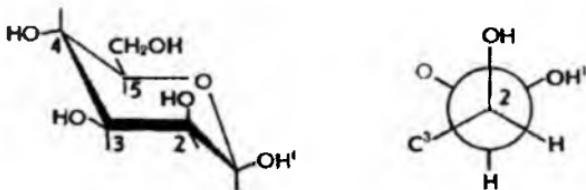


4C_1 konformatsiya ko'pgina D-qator aldogeksozalarga xarakterlidir, lekin D-idoza misolda 1C_4 konformatsiya yaxshiroq bo'lgan

Piranozalar konformatsiyasining barqarorlashda animer effekt ta'siri katta-dipol-dipol ta'siri elektromansiy o'rinnbosar C-1 juft elektronlar bo'linmagan kislород atomi halqada, buning natijasida C-1 dagi o'rinnbosar aksial holatni galoid hosilalarda bu effekt juda katta. masalan 2,3,4-tri-O-asetill- β -D-ksilopiranozilfitorid eritmada konformatsiyasi 1C_4 uchta aksial asetil gruppalidir



Effektning boshqa ta'siri D-qator almashinmagan aldozal suvli eritmada C-1 holatda gidroksil guruhning asosan α -konfiguratsiyada bo'ladi



Yana bitta faktor, konformatsiya barqarorligiga V-effekt ta'sir qiladi C-2 holatda aksial joylashgan gidroksil guruhi hisobida va ekvatorial joylashgan C-1 dagi o'rinnbosarda ikki guruh kislород atomlarida, hamda halqa kislороди yaqinlashgani hisobida ularni kuchli itarilishiga olib keladi.

S.Endjel va P.Lemye tomonidan "beqarorlik faktorlar" ta'siri qaralgan, hamda piranozalarning boshqa atomlarining monosaxaridlar konformatsion barqarorligiga ta'siri ham qaragan, shular asosida u yoki bu konformatsiyaning foydaliligi bahosi sistemasi taklif etilgan, va shu orqali monosaxarid asosiy konformatsiyasini tanlash ishlab chiqilgan. Hisoblangan konformatsiyalar ko'p holatda eksperimental ma'lumotlar bilan mos kelgan, endi farqli holatlar ham bo'lgan. Masalan hajmli o'rinnbosar aksial joylashganda vodorod yoki ion bog'lanish, dipol-dipol ta'sirlar hisobida hosil bo'lishi ko'proq foydali bo'lishi mumkin

Shakarlarning eritmadiagi konformatsion tuzilishini aniqlashning fizik-kimyoviy usuli bu proton magnit rezonansdir. Protonlar kimyoviy siljish miqdori va spin-spin ta'sir konstantasi miqdoriga qarab ularning aksial yoki ekvatorial holati aniqlanadi. Shakarlarning kristallarini konformatsiyasini aniqlash rentgenostruktur analiz qo'llaniladi.

Monosaharidlardan glikozidlar olinishi mumkin, masalan amigdalini, ko'k va qizil gul va mevalar bo'yoqli moddalari, flavon qatoridagi sariq bo'yoqlar,

glukozidlar masalan angishvonaguldan va boshqalar. Ayrim glikozidlardan monosaharidlar katta miqdorda olinadi. Monosaharidlar tannin tipidagi oshlovchi moddalardan ham olinadi, bu moddalarda qand spirt gidroksillari aromatik oksikarbon kislotalar bilan eterifisirlangan (gall va digall kislotalari).

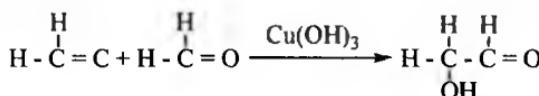
Fizik xossalari: Monosaxaridlar neytral moddalardir, suvda oson eriydi, spirtda qiyin eriydi, efirda umuman erimaydi, ko'pincha shirin ta'mli, lekin umuman ta'msiz moddalardan achchiqqacha ta'mlarni ko'rish mumkin. Monosaharidlar qizdirilganda qorayadi va oxiri ko'mirlashadi.

Oazonlar sariq rangli suvda yomon eriydigan va yaxshi kristallananadigan moddalardir, ular hisobiga qandlar ajratiladi va aniqlanadi.

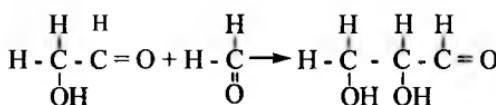
Monosaxaridlar olinishi.

1. Ikki molekula chumoli aldegidi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ishtirokida aldol kondensatlanganda glikol aldegid hosil bo'ladi.

a)

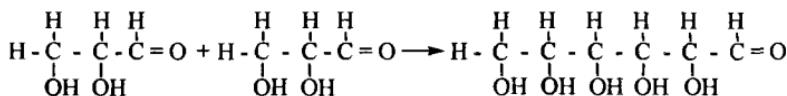


b)

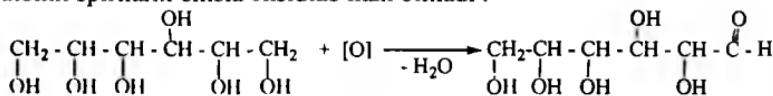


Glikol aldegid bir mol chumoli aldegidni biriktirib olib, gliserin aldegidni hosil qiladi.

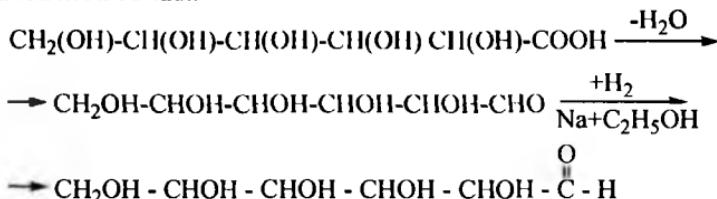
v) Xuddi shu tarzda 4, 5 va 6 molekula aldegidni birikishi yoki ikki molekula gliserin aldegidning kondensatlanishidan geksozalar hosil bo'ladi.



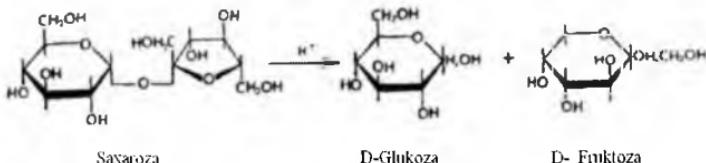
2. Ko'p atomli spirlarni ohista oksidlab ham olinadi .



3. Oksikislota laktongu aylantirilib va Na amalgamasi ta'sirida qaytarilganda, aldogeksoza hosil bo'ladi.



4. Saxarozanidler gidrolizlaganda D-glyukoza va D-fruktoza hosil bo'ladi.



1. Anomer markaz deb nimaga aytildi?
2. α va β anomerlar bir-biridan qanday farqlanadi?
3. Halqa-okso tautomeriya deb nimaga aytildi?
4. Siklik monosaxaridlarning izomerlari soni qanday aniqlanadi?
5. Vant-Goff formulasiga binoan 4 ta asimmetrik uglerod atomiga ega aldogeksozalar izomerlarining soni nechtaga teng?

MAVZU BO'YICHA TEST SAVOLLARI

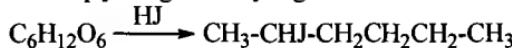
1. Tetrozalar vakilini aniqlang.
- *A) eritroza B) riboza C) glyukoza D) sedogeptuloza
2. Eng sodda monosaxarid vakilini aniqlang.
- A) eritroza *B) digidroksiatseton C) riboza D) fruktoza
3. Ketoza larning tabiatda ko'p uchraydigan vakilini belgilang.
- *A) fruktoza B) glitserataldegid C) riboza D) dezoksiriboza
4. Hamma D-aldogeksozalar D-glyukozadan nechanchi uglerod atomlaridagi gidroksil holati bilan farqlanadi?
- A) C1-1 C2, C3, C-4 B) C2-2 C-3, C4-C6-6 C) C1-1 C-2, C-4, C-5
*D) C2-2 C-3, C-4, C-5
5. Glyukozaning halqali tuzilish formulasini qaysi olimlar taklif etgan?
- A) E.Fisher, A.Kolli *B) A.Kolli, B.Tollens C) B.Tollens, E.Fisher
D) A.Orexov, E.Fisher
6. D-glyukopiranozaning α -anomerining suyuqlanish haroratini ko'rsating.
- *A) 1460 C B) 1480 C C) 1500 C D) 1520 C
7. Glyukoza molekulasidagi atomlarning konfiguratsiyasini to'liq ko'rsatib beradigan formula qaysi olim tomonidan taklif etilgan?
- A) A.Kolli B) B.Tollens *C Xeuors D) E.Fisher
8. α va β anomerlar bir-biridan qanday farqlanadi?
- *A) glyukozid hidroksilining fazoda joylashishiga qarab
B) assimmetrik uglerod atomlari soniga qarab
C) hidroksil guruhlari soniga qarab
D) to'g'ri javob yo'q?
9. Aldogeksozalarning barcha fazoviy izomerlari soni nechta?
- A) 8 B) 10 C) 14 * D) 16
10. Sog'lom inson qonida glyukoza miqdori qanchaga teng?
- *A) 0,08-0,12% B) 1-2% C) 0,4-0,5% D) 0,008-0,014%
11. Monosaxaridlarning spirtda eruvchanligi qanday?
- A) yaxshi eriydi *B) yomon eriydi C erimaydi D) deyarli erimaydi
12. Quyidagilardan geptozalar vakilini belgilang.

- A) citroza *B) sedogeptuloza C) riboza D) ribuloza
13. Aldozalar neytral muhitda oksidlanganda qanday moddalar hosil bo'ladi?
- *A) glikon kislotalar B) glikar kislotalar C) glikuron kislotalar D) glikozidlar
14. D-glyukoza bromli suv bilan oksidlanganda qanday modda hosil bo'ladi?
- A) D-mannon kislota B) D-glyukar kislota *C) D-glyukon kislota
D) D-glikuron kislota
15. Monosaxaridlar qaytarilganda qanday moddalarga aylanadi?
- A) bir atomli spirtlar *B) ko'p atomli spirtlar C) glikuron kislotalar
D) disaxaridlar
16. Glyukoza qaytarilganda qanday modda hosil bo'ladi?
- A) ksilit B) mannit C) pentit *D) sorbit
17. Aldozalarning eng muhim vakilini belgilang.
- A) fruktoza *B) glyukoza C) maltoza D) laktosa
18. Glyukozaga nitrat kislota ta'sir ettirilganda qanday modda hosil bo'ladi?
- A) glyukanat kislota *B) qand kislotalar C) mannurot kislota
D) uronat kislota
19. Glyukoza suyultirilgan ishqorlar eritmasida qaynatilganda qanday modda hosil bo'ladi?
- *A) Sut kislota B) chumoli kislota C) ksiloza D) riboza
20. Pentozalar suyultirilgan kislota ta'sirida qanday moddaga aylanadi?
- A) Sorbit B) ozazon C) mannit *D) furfurol
21. Monosaxaridlarning halqali shakllariga spirtlar, fenollar ta'sir ettirilsa qanday moddalar hosil bo'ladi?
- *A) glikozidlar B) ko'p atomli spirtlar C) saltsil kislota D) bir atomli spirtlar
22. Glyukoza sırka angidrid ta'sirida qanday moddaga aylanadi?
- A) diatsetilglyukoza B) triatsetilglyukoza C) tetraatsetilglyukoza
*D) pentaatsetilglyukoza
23. Glyukozidlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida qanday moddalarga aylanadi?
- A) ko'p atomli spirtlar *B) spirt va monosaxarid C) spirt va polisaxarid
D) oksikislotalar
24. Atsetillash nima yordamida amalga oshiriladi?
- A) sırka kislota angidridi B) ishqorlar C) kaliy permanganat D) yodat kislota

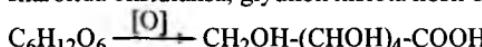
MONOSAXARIDLARNING KIMYOVIY REAKSIYALARI.

Monosaxaridlarning tarkibidagi funksional guruuhlar tabiatidan kelib chiqqan holda turli xil kimyoviy xossalarni namoyon qiladi. Quyida ularning ayrim kimyoviy xossalari haqida ma'lumotlar keltirilgan:

1. Glyukoza HJ yordamida qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi.



2. Glyukoza oddiy sharoitda oksidlansa, glyukon kislota hosil bo'ladi.



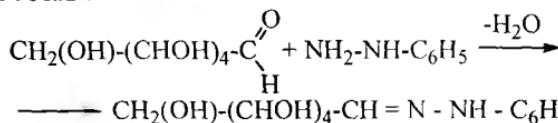
3. Glyukozani assillab pentaasetilli hosila olinadi.



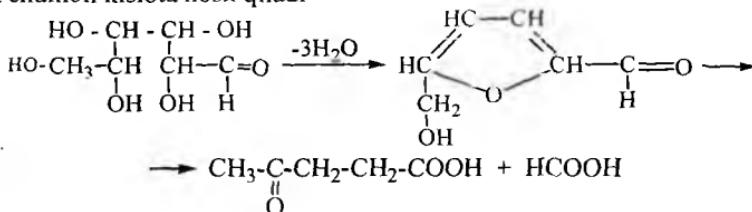
4. Monosaxaridlar qaytarilganda ko'p atomli spirtlar hosil bo'ladi.



5. Monosaxaridlar fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishib, kristall moddalar – ozazonlar hosil bo'ladi.

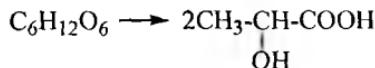


6. Geksozalardan hosil bo'lgan beqaror furfurol xosilasining parchalanishi natijasida chumoli kislota hosil qiladi

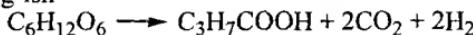


7. Glyukozaning bijg'ishi

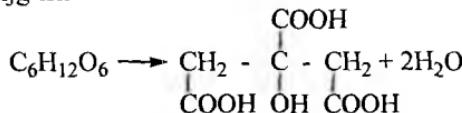
a) Sut kislotali bijg'ish



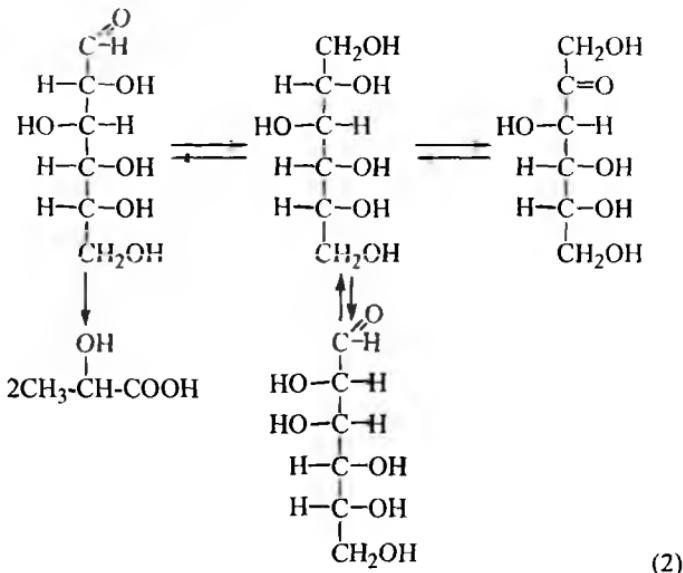
b) Moy kislotali bijg'ish



c) Limon kislotali bijg'ish



8. Suyultirilgan ishqorlar ta'sirida glyukoza qisman o'z epimerlari, ya'ni D-mannoza va D-fruktozaga o'tadi. Konts. ishqor eritmasi ta'sirida monosaxaridlarga parchalanadi. Suyultirilgan ishqor eritmasida qaynatilganda asosan sut kislota hosil bo'ladi.



Qandlar gidroksil guruuhlari eterifikatsiyalanishi mumkin, metillanishi yoki aldegid va ketonlar bilan bog'lanish sodir bo'ladi. Masalan glyukoza sirka angidridi bilan oz miqdorda ZnCl₂ ishtirokida pentasetilglyukozaga aylanadi, metillanganda (metiliodiol va Ag₂O yoki dimetil sulfat bilan ishqor ishtirokida) tetrametil-metil glyukozid, aseton va ozgina suvsiz kislota yoki (rux xlорид) ta'sirida 1,2,5,6-diiropipilidonglyukoza misol bo'ladi

Asetil gidroksil birinchi uglerod atomidagi ayniqsa reaksiyon faoldir, u oz miqdorda vodorod xlорид ishtirokida metil spirit ta'sirida metillanadi, hosil bo'lgan metilglyukozid, bittasi α -glyukoza, ikkinchisi β -glyukoza hosilalaridir.

Glyukozidlар olishda avval pentatsetil glyukoza olinib, unga vodorod xlорид yoki vodorod bromid muz sirka kislotasida ta'sir qilib tetraasetil-1-xlor (yoki brom) glyukoza olinadi. Bu galoid hosilaga kumush karbonat ishtirokida spirtlar, natriy fenolyatlар ta'sir etganda glyukozidlар hosil bo'ladi, undagi asetil guruhi ishqorli gidrolizlanadi, bu usul bilan ko'pchilik tabiiy moddalar olingan.

Qandlarga konsentrلangan ishqorlar ta'sir etganda ular qorayib parchalanib ketadi, suyultirilgan ishqorlar hamda asoslar, piridin, xinolin bilan qizdirganda glyukozadan mannoza va fruktoza hosil bo'lib o'rtasida muvozanatlι holat paydo bo'ladi.

Yuqorida ko'rsatilgan monosaxaridlarning xohlaganini ishqor muhitida saqlaganda shu holat qaytariladi. Glyukoza va mannoza bir biridan ikkinchi ugleroddagi o'rnbosarlar fazoviy tuzilishi o'rn bilan farq qiladi ularni epimerlar deyiladi, bir-biriga aylanish jarayoniga α -inversiya deyiladi. Bu holatda ketozalar hosil bo'lishini ishqor ta'sirida uglevodorodlar yenollanishi sababi ko'rsatiladi.

Qandlarning epimer shaklga o'tishining boshqa yo'li bu aldozalar monokarbon kislotagacha oksidlanadi, keyin xinolin yoki piridin bilan 140° gacha qizdiriladi, yoki ammiak bilan avtoklavda qizdiriladi, shu vaqtida qisman α -

inversiyalanish sodir bo'ladi. Hosil bo'lgan aldon kislota laktoni qaytarganda qandga tegishli epimer sintez bo'ladi

Aldon kislotsasi amidiga natriy gipobromid ta'sir qilib quiyi aldoza va natriy sionat hosil qilingan

Ko'pincha aldozalarni ketozaga aylantirish ozazonlar orqali bo'ladi, buning uchun ozazonga rux kukuni va sirka kislotsasi ta'sir etilib ozamin olinadi, unga nitrit kislota ta'sir etib ketoza olinadi. Boshqa holatda ozazonga tutunlayotgan xlorid kislota ta'sir qilib ketaldegid ozon olinadi, u rux va sirka kislota ta'sirida ketozaga aylantiriladi

Ketozadan aldoza olish uchun avval ketoza tegishli ko'p atomli spirtga qaytariladi, keyin aldon kislotsagacha qaytariladi va shu kislota laktoni aldozagacha qaytariladi.

Pentozalarda uchta assimetrik uglerod bo'lib unda to'rt juft antipodlar mavjud:D,L-arabinozalar; D,L-ksilozalar; D,L-ribozalar; D,L-likozalar

Geksozalarda to'rta assimetrik uglerod atomlari bo'lib 16 ta sterioizomerlari mavjud bo'lishi mumkin:D,L-glyukozalar; D,L-gulozalar; D,L-mannozalar; D,L-idozalar; D,L-Galaktozalar; D,L-talozalar; D,L-allozalar; D,L-altrozalar

Aldogeksozalar va unga tegishli spirtlar, kislotalar

1-Jadval

| Aldogeksozalar | Tsuyuq Ozazonlar °C | Spirtlar | Tsuyuq °C | Dikarbon kislotalar | Tsuyuq °C |
|----------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-----------------------------|
| D-glyukoza | 205 | Sorbit | 110-111 | Glyukon | 125-126 (1,4-lakton 132) |
| L-gulozza | 156 | Sorbit | | glyukon | |
| D-mannoza | 205 | mannit | 166 | Manno qand | Dilakton 180-190 |
| L-idoza | 156 | | 73,5 | Ido qand | siron |
| D-Galaktoza | 188 | Dulzit | 188,5 | Shilimshiq | 213ga yaqin |
| D-Taloza | 188 | Talit | 86 | Talo Shilimshiq | 158ga yaqin |
| D-Aloroza | 183-185 | Talit | | Talo Shilimshiq | |
| D-Aloza | 183-185 | Allit | 151 | Allo Shilimshiq | 198-200 |

Tabiiy qandlar sintezi.

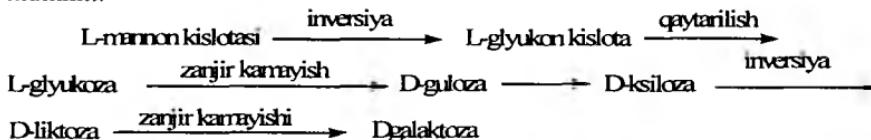
1. Aldegidlarga ishqor ta'sir qilib



Qisman ketozalar ham hosil bo'ladi

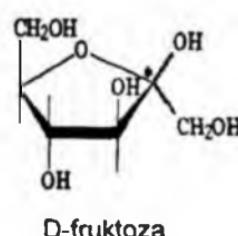
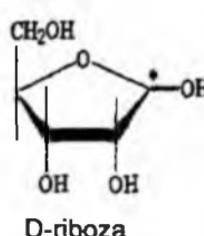
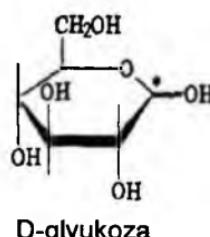
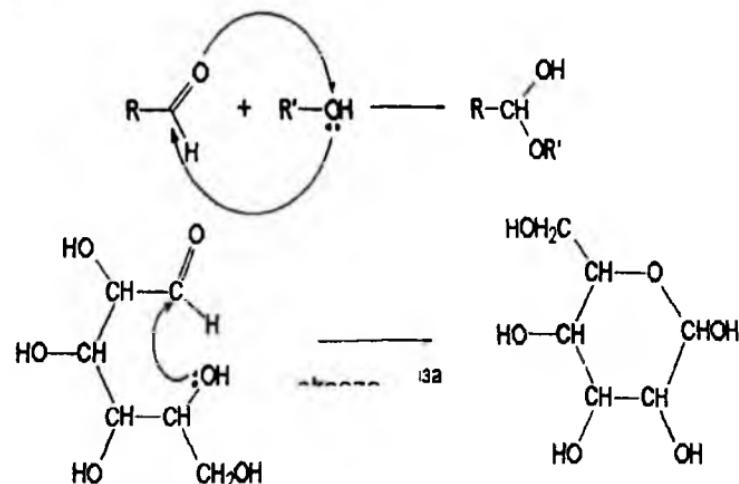


2. Tabiiy D-ksiloza va D-galaktoza L-mannon kislotasi quyidagi usulda olinishi mumkin:



Karbonil guruh nukleofil birikish reaksiyalariga kiradi hamda spirt guruhni hisobida ham boradi, aldogeksozalarda gidroksilga nukleofil hujumi C₄, C₅, C₆ bo'yicha, aldopentozalarda esa C₄ va C₅ bo'yicha sodir bo'ladi.

Barqaror 5, 6 a'zoli halqalar hosil bo'lishi hisobida ham gidroksil guruhlari reaksiyalarga erkin kirishadi. 4,7 halqali geterosiklar beqarorroqdir.



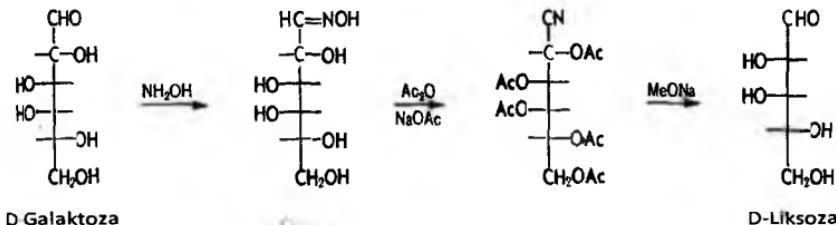
Quyi holatda shakarlarni o'zgartirish yo'llari beriladi. ular shu sinf birikmalarni tuzilishini aniqlashda qo'llanilishi mumkin.

Karbonil guruh reaksiyalari. Monosaxaridlar tautomer aralashmasi eritmada siklik shaklga siljigan bo'lsa ham (yarimatsetal va yarimketal). ma'lum miqdori eritmada atsiklik formada bo'ladi va shu sababli aldegid va ketonlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Monosaxaridlarning gidroksilamin bilan reaksiyasida siklik va atsiklik oksimlar aralashmasi sintezlanadi.

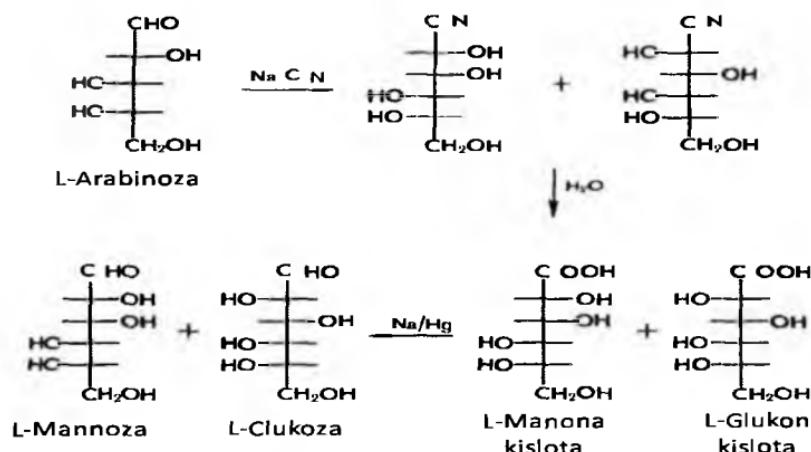
Monosaxaridlar hamma gidroksil tutgan birikmalarga xos reaksiyalarga kirishadi; ular oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi, atsetallar va ketallar, hamda almashinish reaksiyalariiga va eliminirlashga kiradi. Gidroksil guruhi bilan birlgilidka karbonil funksiysi ham bo'lgani uchun bu reaksiyalar yengil oddiy spirtlarga nisbatan sodir bo'ladi. Shakarlar organik hamda anorganik kislotalar bilan murakkab efirlar hosil qiladi (atsetatlar, benzoatlar, triforatsetatlar, karbonatlar. Murakkab efir guruhi oson kiritiladi va oson ajratiladi, shu sababli ularni himoyalovchi sifatida uglevodlar sintezida qo'llaniladi.

Asetillash keng qo'llashga sababchidir. Uni ko'pincha piridindagi sirka angidridi ishtirokida o'tkaziladi (sovutilgan holda) yoki natriy atsetat ishtirokida (qizdirib). Sirka angidrid mo'l olinganda to'la atsetatlar hosil bo'ladi. Agar hisoblangan miqdorda atsetillash agenti olinganda, piridinda o'tkazilganda reaksiyada ayrim gidroksillar bo'yicha tanlab atsillash mumkin. Birinchi navbatda birlamchi spirt gruppasi (C-6 geksozalarda), keyin C-2, C-3 gidroksil guruhlari va eng qiyin C-4 da o'tadi. Lekin tanlab asetillanganda (ayniqsa asetillirlanganda) asil grupirovkasining ko'chib o'tishi mavjudligini hisobga olish kerak. Atsilguruhanil yo'qotish bu saxaridlarni absolyut metanolda metal alkogolyat yoki trietilamin bo'lganda o'tkaziladi. Oxirgi yillarda sintezlarda xloratsetil hosililar qo'llaniladi, ular shakarlarga angidrid yoki xlorangidrid sirka kislotani simmetrik kollidin ishtirokida o'tkaziladi. Xloratsetil himoyalovchi gruppirovkaning asosiy yutug'i-bu ularni selektiv miqdoriy tiromochevina ta'sirida ushbu sharoitida chetlashtirishdir.

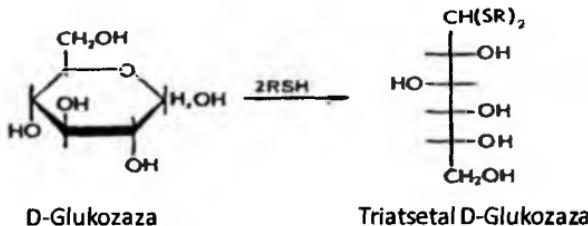
Ularga sirka angidridi ta'sir qilganda birdan atsetillash va degidrotatsiya sodir bo'ladi va aldon kislotasi nitrili hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitriliga natriymetilat ta'sir etganda dezatsetillash borib nitril kislotasi ajraladi, shunday qilib aldoza uglerod zanjiri bitta atomga qisqaradi



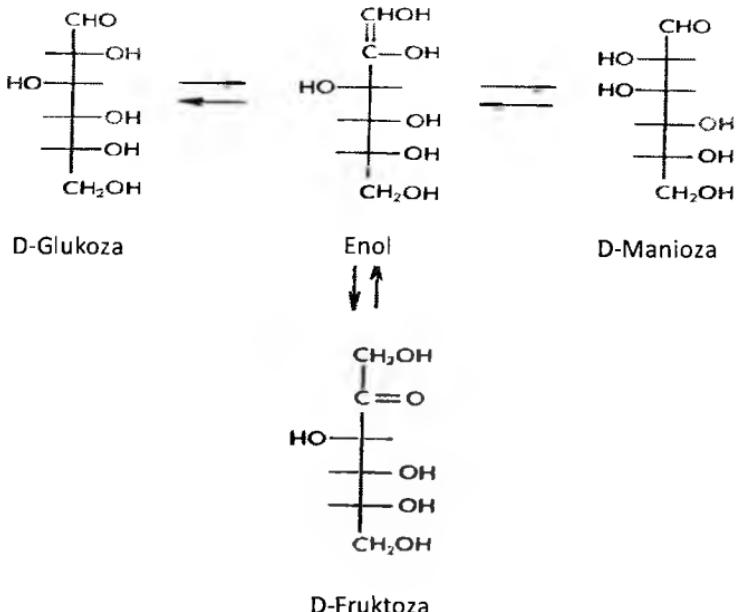
Zanjir uzayishi siangidrin usulida olib boriladi. Aldozalar natriy sianid bilan ta'sirlanganda aldon kislota ikkita izomer nitril aralashmasi hosil bo'ladi va ular oson gidrolizlanib aldon kislotalar hosil qiladi (G.Killiani) oxirgilarini amalgama natriy bilan qaytarilganda aldozalarni hosil qiladi (E.Fisher).



Kislotali muhitda monosaxaridlarga tiollar ta'sir etganda tioatsetallar paydo bo'ladi, ular atsiklil strukturalarga ega.

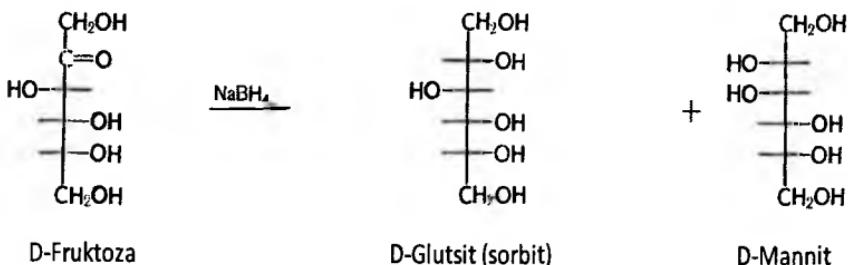


Tioatsetallar ishqorli, neytral va kuchsiz kislotali muhitlarga chidamli. Ularga bromning sirka kislotalagi eritmasi ta'sir etilganda olingan monosaxarid regeneratsiyalanadi, bu usul sintetik uglevodlar kimyosida qo'llaniladi. Karbonil, hamda hidroksil guruhlar hisobidagi reaksiyalar orasida, kislota va asoslar ta'sirida aldozalarni yenollanishi ahamiyatlidir, bunda quyidagi epimer (stereoisomer C-2 holatda konfiguratsiyasi boshqacha) va tegishli ketoza hosil bo'ladi (bu Lobri de Bryuin-Alberda van Ekenshteyn reaksiyasidir).

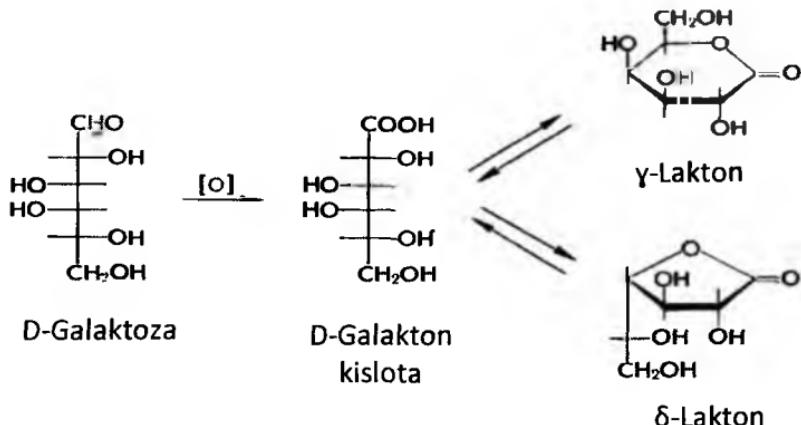


bu reaksiya oson sodir bo'ladi, shu sababli erkin uglevod bilan ishlaganda etibor berish kerak.

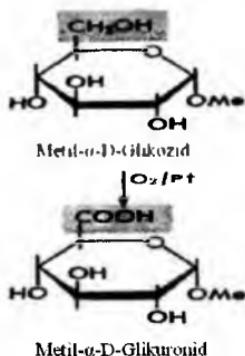
Monosaxaridlardagi karbonil guruhni qaytarganda poliollar (alditlar) hosil bo'ladi. Aldozalar faqat bitta, ketozalar ikkita sterioizomer aralashmasi hosil qiladi, masalan D-fruktozadan D-glyutsit va D-mannitlar hosil bo'ladi



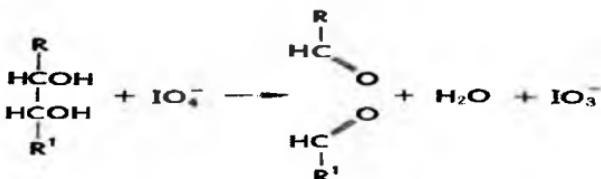
Qaytarish reaksiyasi natriy borgidrid bilan suv yoki spirtda, kamroq natriy amalgamasi bilan o'tkaziladi. Yumshoq oksidlovchilar, masalan, brom bilan monosaxaridlardan aldol kislotalargacha oksidlanadi ular ko'pincha γ va δ laktonlar shaklida ajratiladi.



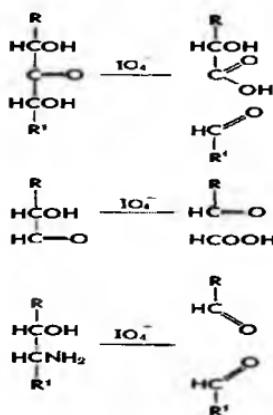
Gidroksil guruhlarini oksidlash uchun yarimatsetal guruhi himoyalanishi shart, ko'pincha boshqa oksidlaniishi shart bo'limgan gidroksil guruhlar ham himoyalanadi. Monosaxaridlardagi spirit guruhlarinil tanlab oksidlash platina katalizatorlari qo'llanilganda sodir bo'ladi va uron kislotalari olinadi.



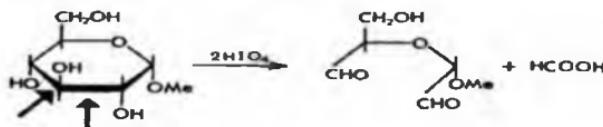
Ikkilamchi spirit guruhlarini oksidlash ko'pincha tanlab himoyalangan hosilalarda o'tkaziladi; oksidlovchi sifatida xrom (VI) oksid piridindida, dimetilsulfoksid sirka angidridda yoki tetaoksid ruteniy qo'llaniladi. Shakarlar tuzilishini aniqlashda α -glikol gruppalarini tanlab oksidlash orqali amalga oshiriladi oksidlovchi iod kislotosi va peryodatlardir. α -glikollardan tashqari peryodat bilan α -gidroksikarbonil birikmalar, α -aminospirtlar, α -ketoaldegidlar va α -diketonlar reaksiyaga kiradi



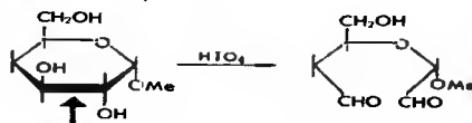
Har bir α -glikol gruppasini oksidlashda 1 mol HJO_4 qo'llaniladi, bunda birlamchi spirt guruhidan formaldegid hosil bo'ladi, o'rta zanjirdan 1,2,3-triol gruppovidan-chumoli kislotasi..reaktsiya borayotganda avval besh a'zoli xalqa hosil bo'ladi, u esa iokkislotasining hidratlangan formasi diol guruhiga birikishidan sodir bo'ladi.



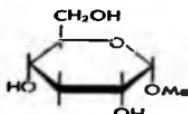
Reaksiya miqdoriy o'tishi sababli, u mono-, oligo- va polisaxaridlarni aniqlashda qo'llaniladi. Uglevod tuzilishiga qarab oksidlanish har xil o'tadi. Masalan, metil- α -D-glyukopiranozid oksidlanganda chumoli kislotasi ajraladi va 2 mol HJO_4 talab qiladi; 4-dezoksihosilalarni α -D-metilglyukozidda oksidlanganda 1 mol HJO_4 kislotasi sarf bo'ladi, uning 3-dezoksihosilasi esa oksidlanmaydi



Metil- α -D-Glukopiranozid



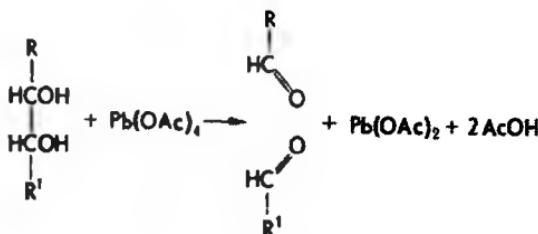
Metil-4-dezaksi- α -D-Glukopiranozid



Meti-3dezoksi- α -D-Glukopiranozid

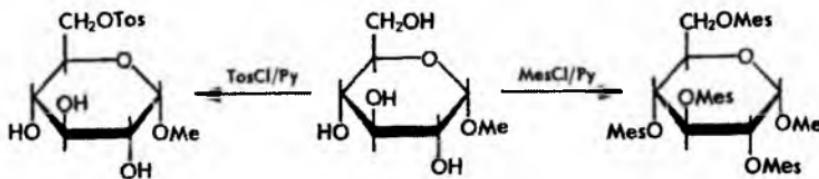
HJO₄ kislota sarfi va reaktsiyada hosil bo'lgan mahsulotlarga qarab olingan shakar tuzilishi haqida xulosa qilish mumkin.

Xuddi shunday xossalarni α -glikol guruhlarga nisbatan qo'rg'oshin tetratsetat namoyon qiladi:



Agar oksidlanish peryodat bilan suvli muhitda o'tkazilsa, qo'rg'oshin tetratsetat bilan oksidlanish sirka kislotosi ishtirokida boradi (benzolda, xloroformda ham) bu esa reaktsiyaga suvda erimaydigan moddalarni kiritishga yordam beradi.

Uglevodlar kimyosida keng miqdorda sulfokislota efirlari qo'llaniladi, masalan toluolsulfokislota (tozilatlar) va metansulfokislotalar (mezilatlar). Agar mezillansa u hamma gidroksil gruppalar bo'yicha boradi, tozillash esa oddiy sharoitda (ya'ni piridinda, sovutganda) faqat C-6 gidroksil bo'yicha boradi

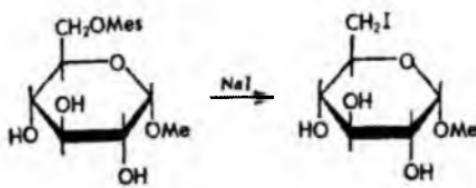


Metil-6-O-tosil- α -D-Glukopiranozid

Metil- α -D-Glukopiranozid

Metil-2,3,4,6-tetra-O-mezil- α -D-Glukopiranozid

Olingan monosaxaridlarni ularning sulfonatlaridan qaytarishda Reney nikeli ustida gidrirlash alyumogidrid litiy ta'sir qilish orqali o'tkaziladi, lekin ko'pincha murakkab efirlar keyingi o'zgarishlarda qo'llaniladi. Masalan, toziloksi- va meziloksiguruhlar oson nukleofil almashinishga uchraydi, va shu orqali shakarlarning har xil xosilalari olinadi, masalan galogen hosilalari



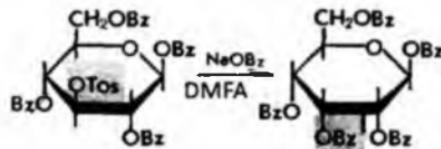
Metil-6-O-mezil- α -D-Glukopiranozid

Metil-6-yod- α -D-Glukopiranozid

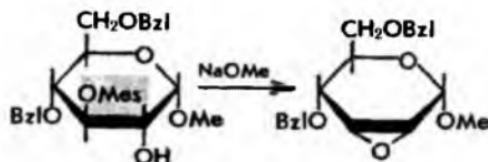
Ikkilamchi gidroksilda almashinish qiyin boradi, hamda konfiguratsiyasi o'zgarishi sodir bo'ladi.



Agar xujum qiluvchi sifatida benzoiloksiguruh qo'llanilsa unda bir monosaxariddan ikkinchisiga o'tish mumkin.

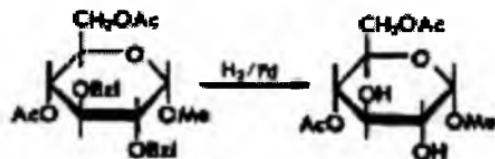


Ichki molekulyar reaksiyalar orqali sulfonatlardan angidrosaxaridlarga o'tish mumkin:



Metillovchi agent sifatida yodli metil yoki dimetilsulfat asos ishtirokida o'tkaziladi. Oxirgi yillarda keng darajada R. Kun usuli qo'llaniladi (yodli metil bilan dimetilformamidda kumush yoki bariy oksidlar ishtirokida metillash) va S.I.Xakomori (dimetilsulfoksidda metillash dimetilsulfenilnatriy ishtirokida). Oxirgi usul miqdoriy alkillaşhga olib keladi, bu esa oligo- va polisaxaridlarni metillashda katta ahamiyatga ega.

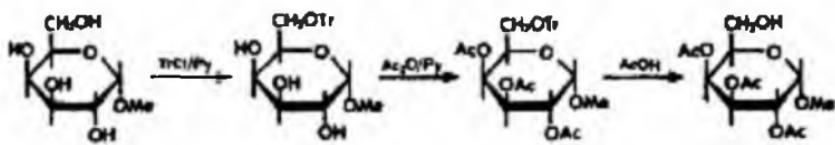
Monosaxaridlarni oddiy efirlaridan eng ko'p o'rganilganlari metil, benzil va trifenilmetil (tritil) efirlaridir. Uglevodlarni metil efirlari oligo- va polisaxaridlarni tuzilishini aniqlashda keng qo'llaniladilar.



Demetillash qiyin sodir bo'ladi; reaksiya bor trixlorning dixlormetandagi muhitida boradi. Osonroq demetillash poluasetal gidrosil hisobida boradi.

Shakarlarning benzil efirlari sintezlarda oraliq mahsulotdir: benzil guruh kislotali, ishqorli muhitlarda barqaror, katalitik hidrogenlaganda platina yoki palladiy ustida oson ajraladi.

Benzillash monosaxaridga benzilbromidning dimetilformamid eritmasida kumush va bariy oksid, ishqor yoki natriy gidrid ta'sirida o'tkazish mumkin.



$\text{Tr} = \text{Ph}_2\text{C}$

Tritil efirlari uglevodlar kimyosida keng ishlataladi bunda birlamchi gidrosil gurujni himoyalashda, trifenilmetyl gruppirovkaning hajmli bo'lishi sababli ikkilamchi gidroksillar bilan faqat maxsus tanlangan sharoitda o'tkaziladi. Tritil efirlari monosaxaridlarni trifenilxlorometanning piridin eritmasida ta'sir qilib olinadi. Tritil gruppirovkani yo'qotish kislotalar ta'sirida yoki palladiy ustida gidrirlab o'tkaziladi. Misol tariqasida galaktoza hosilasini olishni C-6 da erkin gidrosil guruhi qolganda keltirish mumkin.

O'ziga xos himoyalashda ikkita gidrosil guruhi alkiden monosaxarid hosilalarga aldegid yoki ketonlarni kislotali katalizatorlar ishtirokida ta'sir qilib o'tkaziladi. Ko'proq aseton yoki benzaldegid qo'llaniladi, asetaldegid va tsiklogeksanlar oz miqdorda.

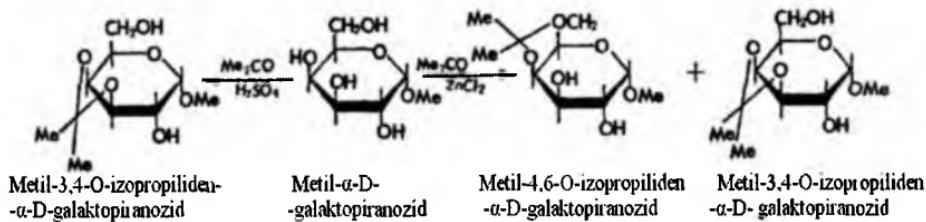


1,2,5,6-Di-O-izopropiliden-
- α -D-glukofuranozid

Metil-4,6-O-izopropiliden-
- α -D-altropiranozid

Erkin monosaxaridlarning aseton bilan kondensatsiyasi sulfat kislota yoki rux xlorid ta'sirida izopropiliden yoki aseton hosilalar olinadi. Bu birikmalar besh a'zoli dioksolan halqa, ayrim vaqtida olti a'zoli 1,3-dioksan halqa tutadi.

Izopropiliden hosilalar yaxshi ma'lum siklik holda (piranozali va furanozali), hamda atsiklik shakldagi monosaxaridlarda, sharoitga qarab har xil izomerlar olish mumkin. Masalan asetillanganda metil- α -D-galaktozidni sulfat kislota muhitida faqat 3,4-O-izopropileden hosila olinadi, rux xlorid ishtirokida esa undan tashqari 4,6-O-izopropileden hosilasi olinadi



Metil-3,4-O-izopropiliden-
- α -D-galaktopyranozid

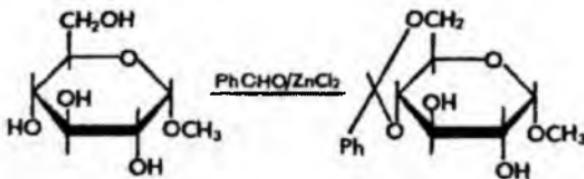
Metil- α -D-
-galaktopyranozid

Metil-4,6-O-izopropiliden-
- α -D-galaktopyranozid

Metil-3,4-O-izopropiliden-
- α -D-galaktopyranozid

Izopropileden va boshqa alkkiliden qo'riqlovchi gruppairovkalar oson yumshoq kislotali gidroliz sharoitida chetlashtiriladi, masalan suyultirilgan sirkal kislotasida. Izopropileden halqlarining gidroliziga nisbatan har xil barqarorligi tufayli (bu molekulaning stereoximik o'ziga xosligiga bog'liq) shu gruppairovkalarini tanlab uzish mumkin.

Monosaxaridlarni benzaldegid bilan kondensasiyasi rux xloridi ishtirokida benzilliden hosilalariga ikkita diastereomer shaklida olib keladi. Ko'pincha olti a'zoli 1,3-dioksan halqa hosil bo'ladi (glikopiranozidlar asosan 4,6-O-benziliden hosilalari)

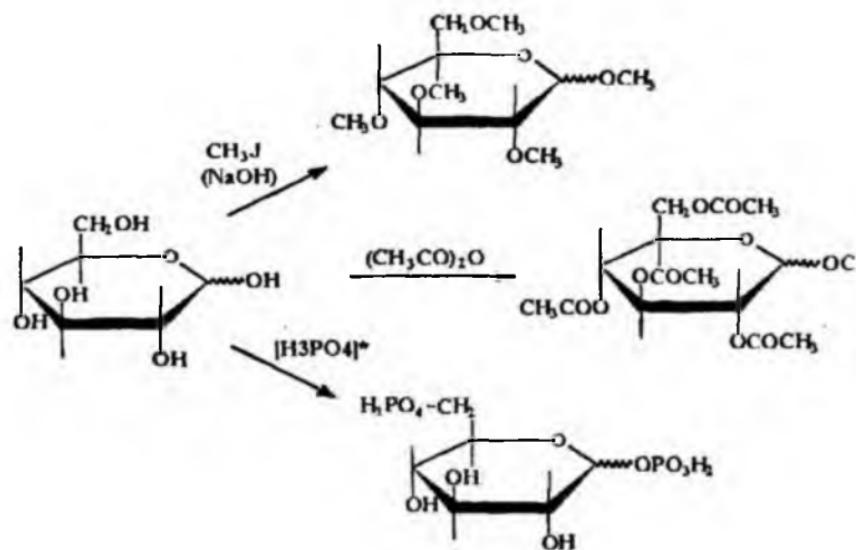


Metil- α -D-glukopiranozid

Metil-4,6-O-benziliden- α -D-glukopiranozid

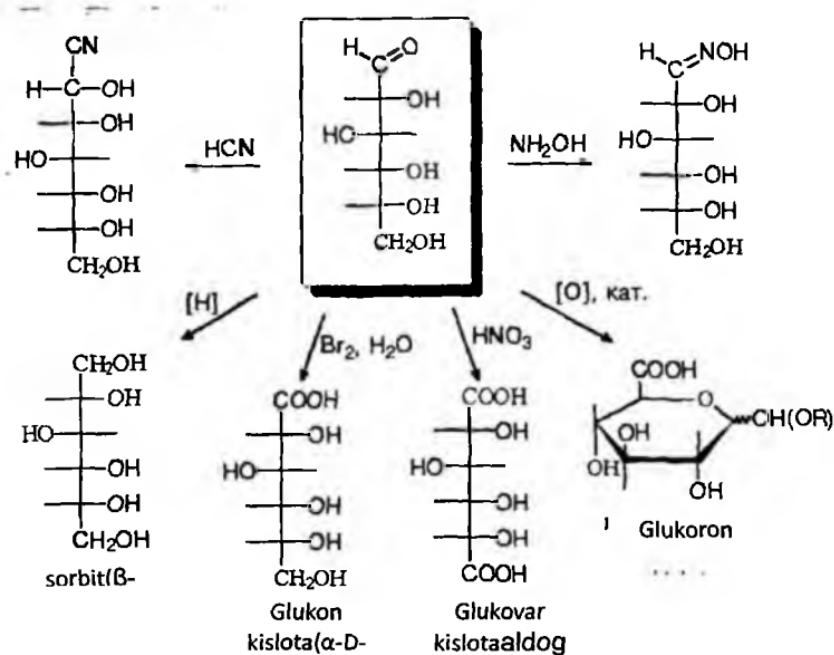
Benziliden himoyalash izopropiliden misolida kislotali muhitda, hamda katalitik gidrirlab ajratish mumkin.

Tipik spirt xossalari bu eterifikatsiya hisobida har xil karbon kislota murakkab efirlari, mineral kislotalar murakkab efirlari va oddiy alkil efirlari hosil qilishidir.

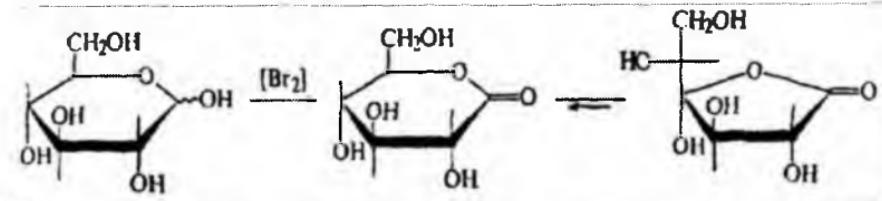


Reagentlar kuchiga qarab monoefir, diefir, triefir va h.z.o lar hosil bo'ladi. Bundan tashqari to'la etirifizirlanmagan monoshakarlar region- izomerlar to'plami bilan bo'lishi mumkin.

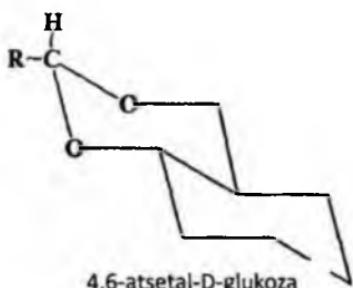
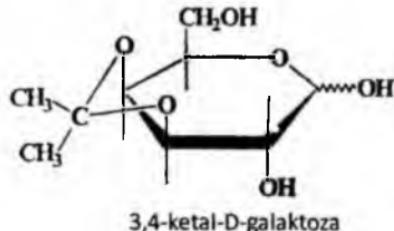
Karbonil guruhi reaksiyalari bo'lishiga sabab eritmalarda atsiklik tautomer bo'lishidir va bu reaksiyalar har xil nukleofil birikish, oksidlanish-qaytarilish, azo metin kondensaziyalardir



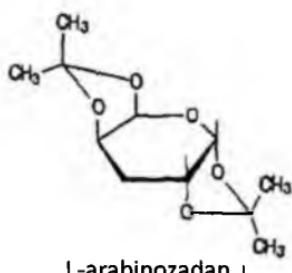
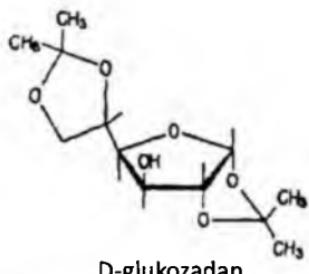
Oksidlanish reaksiyalari uch yo'naliishda borishi mumkin (ko'p bosqichli va destruktiv oksidlanishini hisoblamaganda). Yumshoq oksidlash aldegid guruhini glikon kislotalariga keltiradi, ozgina kuchliroq oksidlanganda spirt guruhi karboksilga aylanadi (glikar kislotalari). Oxirdagi spirt guruhi (birlamchi) karboksilga aylanishi mumkin (aldegidni qoldirib) faqat avval poliasetal gidroksilni eterifikasiyalab himoyalash kerak. Ayrim oksidlovchilar (Cl_2, Br_2) ta'sirida aldoza siklik formasida poliasetal gidroksil oksidlanib σ -laktonlar hosil bo'ladi, u tezda barqarorroq γ -laktonga qayta gruppalanadi.



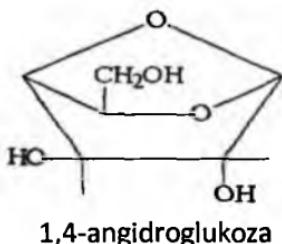
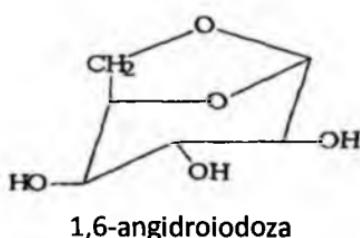
Uglevodlар molekulasida spirtli gidroksillar bo'lganligi uchun bordaniga bir nechta reaksiyaga kirishishi mumkin (ko'pincha ikkitasi). Monosaxaridlarga asetaldegid, benzaldegid, aseton ta'sir etgach siklik asetallar (ketallar) hosil bo'ladi, ularning tuzilishi gidroksil guruhlar joylashiga bog'liq, ko'pincha bunday reaksiyalarga sis-joylashgan gidroksil-funksiyalar kirishadi.



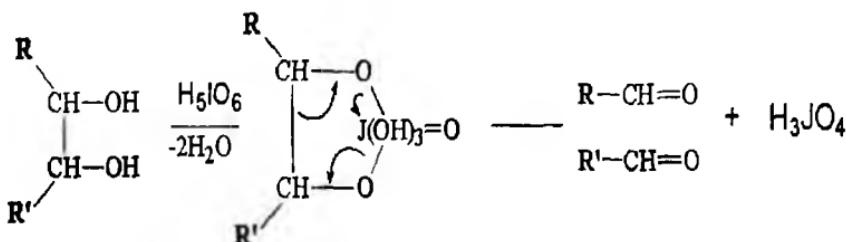
Monosaxaridlar eritmada aralash tautomerlar bo'lishi sababli ayrim tipik bo'limgan karbonil birikmalar bilan siklik moddalarga ham aylanishlari mumkin.



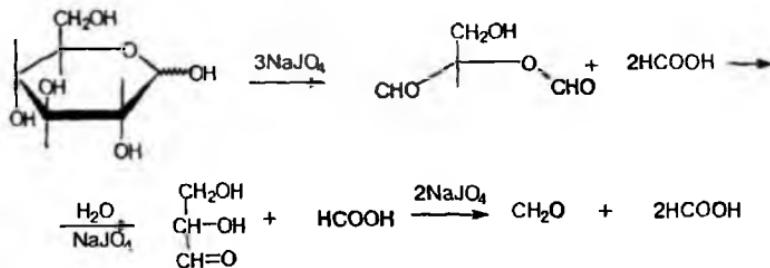
Bir biriga ikkita gidroksil guruh fazoda yaqinlashi davomida masalan kislotali muhitda qizdirganda ichki molekulyar oddiy efirlar hosil qiladi. Ular bisiklik strukturali bo'lib angidroshakarlar deyiladi. Bunday reaksiyalarni yodozada ko'rish mumkin bunda bitta piranoza konformatsion formasi C1 va C6 ni yaqinlashtiradi qolganlari esa energetik maqbul ekvatorial holatda bo'ladi. Suniy olingan C1 va C4 holatdan angidroshakarlar ko'pincha olti o'zoli qayiq piranoza formasida fiksirlandi.



Monosaxaridlarning o'ziga xos reaksiyasi deb sis-konfigurasiyasidagi juft vizinal gidroksiguruhi oksidlashdir. Oksidlash H_5IO_6 yoki qo'rq'oshin tetraasetat bilan o'tkaziladi bunda oraliq diefir hosil bo'lib C-C bog'i siklik fragmentda uzliladi. Bu reaksiya monosaxaridlar tuzilishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.

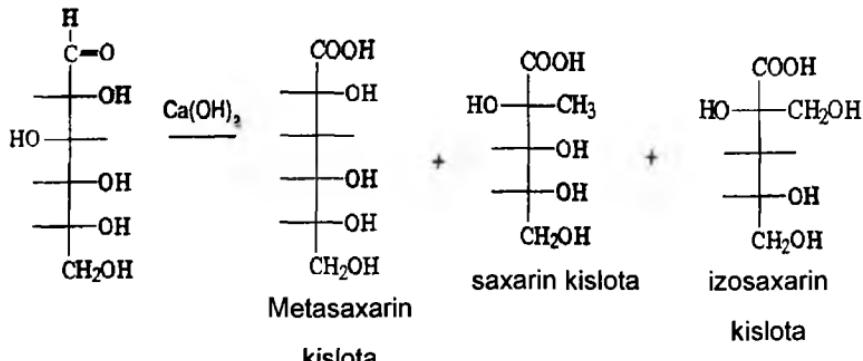


Monosaxaridlar gidrosil guruhi ko'pligi sababli oksidlash ham bosqichma bosqich borishi mumkin masalan D-glyukoza misolida yaqqol ko'rindi.

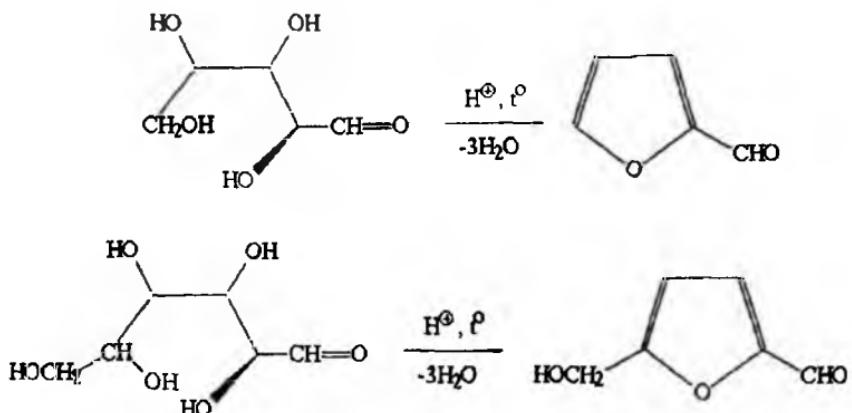


Asos va kislotalar ta'sirida aldozalar ham, ketozalar ham izomerizasiya va degradasiya reaksiya sharoitiga qarab uchraydi. Yumshoq ishqorli sharoitda epimerizasiya bo'ladi, yani karbonil gruppaga nisbatan 2-holatdagi uglerod atomi konformatsiyasi o'zgaradi, hamda aldoza \leftrightarrow ketoza izomerizasiysi ham o'tadi. Agar D-glyukoza 0,01M NaOH eritmasida bir necha kun qoldirilsa 28%-D-fruktoza, 3%-D-mannoza va olingan D-glyukoza aralashmasi aniqlangan. ikkala izomerizasion jarayon umumiyloraliq bosqich orqali o'tadi bu D-glyukoza yenol shaklidir (mumkin D-fruktozaniki chunki jarayon qaytar) ya'ni aralashma asos katalizirlagan ketoenol tautomeriyasi natijasidir. Bu jarayonga atsiklik forma kiradi.

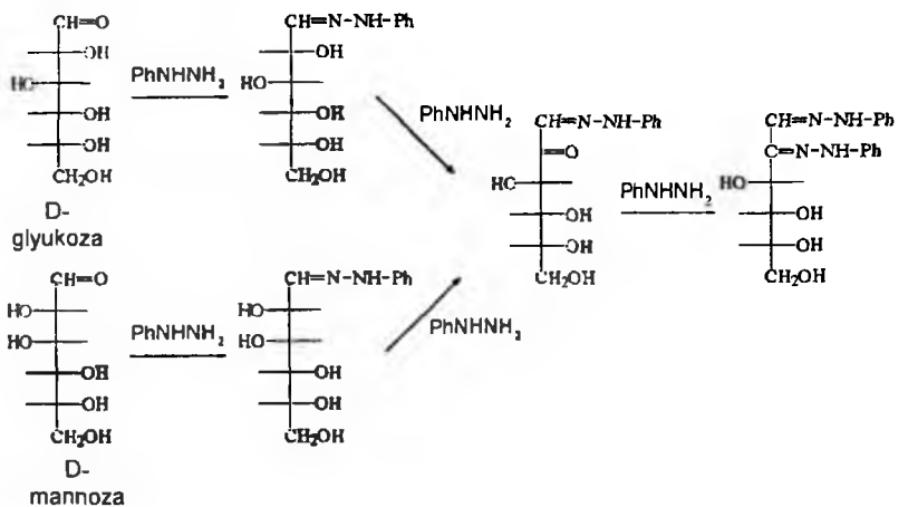
Qattiq ishqorli sharoitda saxarin kislota gacha chuqur qayta taqsimlanish boradi. O'sha D-glyukoza 0,15M Ca(OH)₂ eritmasi bilan ishlanganda bir necha gidroksi kislotalar aralashmasiga parchalanadi. Bu reaksiyalar ko'p bosqichli, va kichik stereospesifiklikga ega.



Kislotali muhitda monosaxarid ko'proq barqarordir, lekin mineral kislotalar critmasida qizdirganda degidratasiya sodir bo'ladi va furan hosilalari olinadi. Masalan aldopentozalardan suv ajralib furfurol hosil bo'ladi, aldogeksozalardan esa 5-gidroksi metil furfurol.



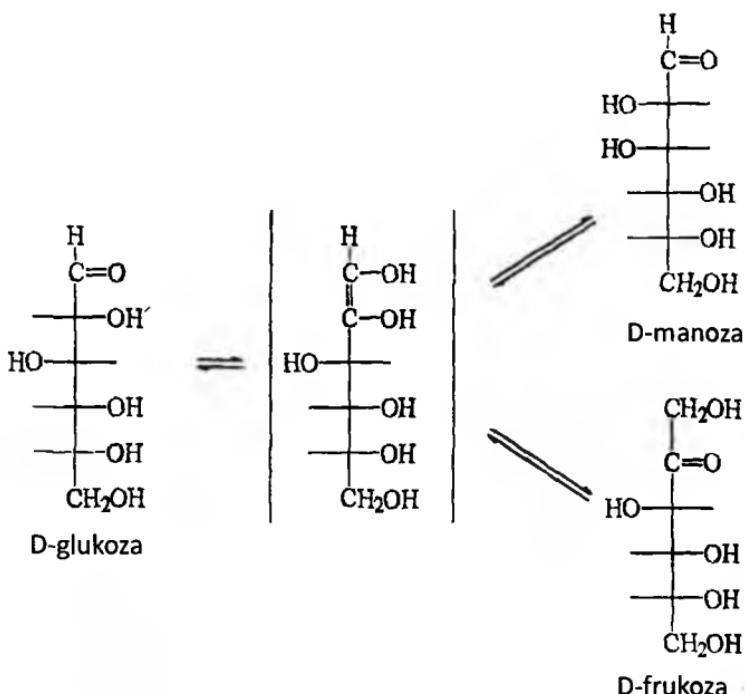
Monosaxaridlarning xarakterli xossasi bu karbonil va hidroksil gruppalaridan fenilgidrazin ta'sir etgandaaldoza va ketoza ozazon hosil bo'lishidir. Birinchi bosqichida fenilgidrazon hosil bo'ladi, reaksiya davom etadi qo'shni OH gruppasi karbonilgacha oksidlanadi u esa uchinchi molekula fenilgidrazin bilan reaksiyaga kiradi. Hosil bo'lgan bis-fenilgidrazon (yoki ozazon) yaxshi kristallanadi va monosaxaridlarni identifikasiyasida qo'llaniladi. D-glyukozava D-mannoza bir xil ozazon hosil qiladi.



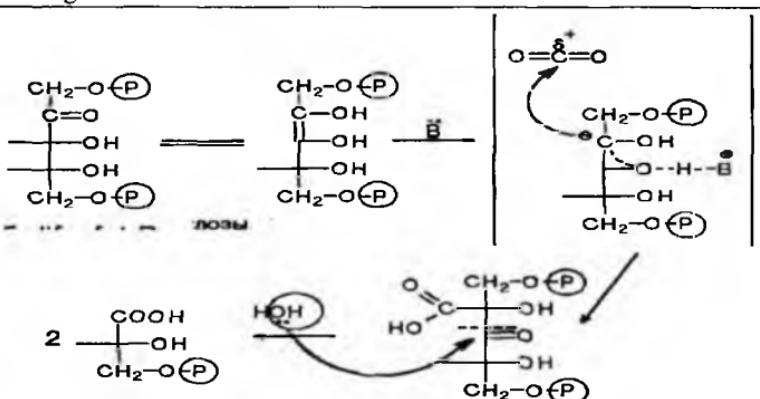
Achish, bijg'ish bioximik reaksiya bo'lishiga qaramay kimyoviy texnologiyada va laboratoriya ishlarini bajarishda keng foydalilaniladi. Ko'pgina uglevodlar fermentlar ta'sirida hujayra ichida pirouzum kislotasi va ATP hosil qiladi. Olingan mikroorganizmlar tabiatiga qarab undagi fermentlar ma'lum xillari hisobida pirouzum kislotasi shu komplekt enzimlar ta'sirida hosil bo'ladigan oxirgi moddaga aylanadi. Achetish mahsulotlariga qarab spirtli, sutkislotali, propion kislotali, moy kislotali achish bijg'ishga bo'linadi. Ayrim vaqtida achish jarayoniga parallel yoki birin ketin reaksiyalar ta'sirida murakablashi mumkin bu muhit va ferment miqdori sharoitga bog'liq, masalan moykislotali achishda ayrim bakteriyalarda asosiy hisoblanadi aseton-butil bijg'ish sodir bo'lishi mumkin; spirtli bijg'ish ichida sirkaslotali, vinokislotali va gliserinli achishlar boradi, ayrim achishlar davomida katta miqdorda limon, fumar va qahrabo kislotalari to'planishi mumkin.

Uglevodlarning biosintetik reaksiyalari

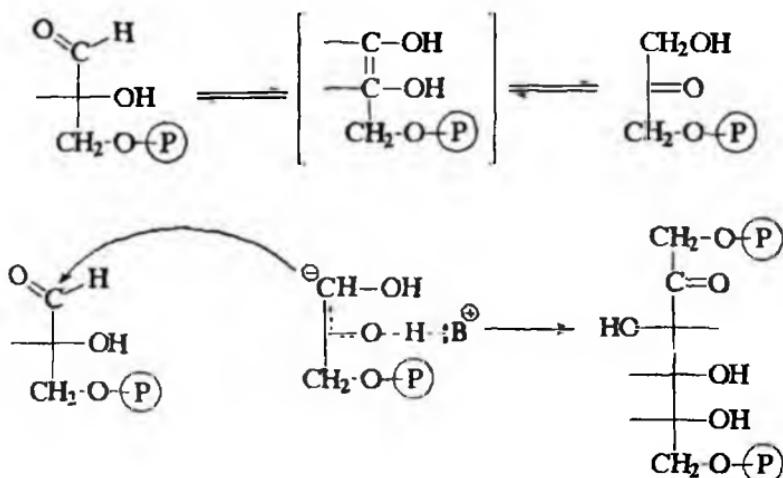
Monosaxaridlarning muhim xossasi bu yenollanishidir bunda monosaxaridlardan bir-biriga o'tib turadi.



Ko'pgina biosintez reaksiyalari sodir bo'ladi. Bular orasida birinchi navbatda karbonat angidridning difosfat ribulozo tomonidan yutilishidir, bu Kelvin siklining bitta bosqichidir. 1,5-difosfat D-ribuloza (tautomer yenol shaklda) asoslar ishtirokida C-nukleofil bo'ladi, unga oson elektrofil uglerod (IV)-oksid birikadi. Hosil bo'lgan oraliq tarmoqlangan C6-saxarid gidrolitik parchalanadi ikki fragmentga glicerin kislotaga va shu yo'l bilan karbonat angidrid molekulasi "yutib" olingan bo'ladi.

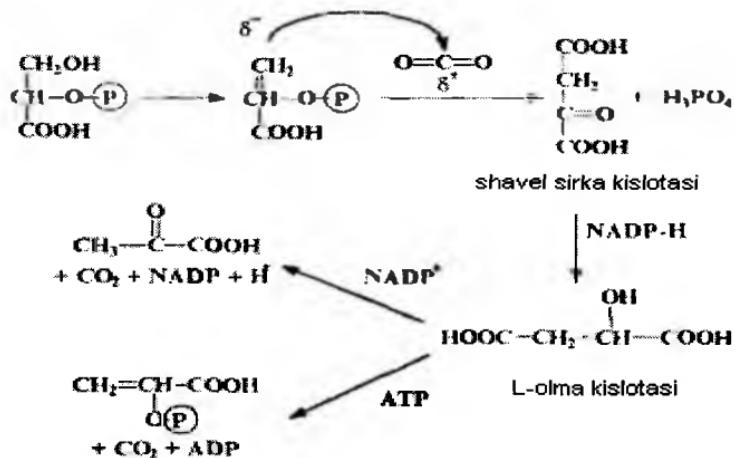


Keyingi bosqichda 3-fosfat gliserin kislota in vivo (NAYAP-K) bilan qaytariladi gliserin aldegid fosfatiga, oxirgi yana yenol formasini orqali izomerlanadi tegishli fosfat digidroksiasetonga ko'rsatilishicha gliserin aldegid fosfatidan hamda digidroksiasetondan kondensasiya reaksiyasi orqali (aldol tipida) difosfat fruktoza molekulasi hosil bo'ladi, bunda digidroksiaseton komponenti nukleofil sifatida yenolyat anion formasida bo'ladi.



1,6-difosfat-D-fruktoza

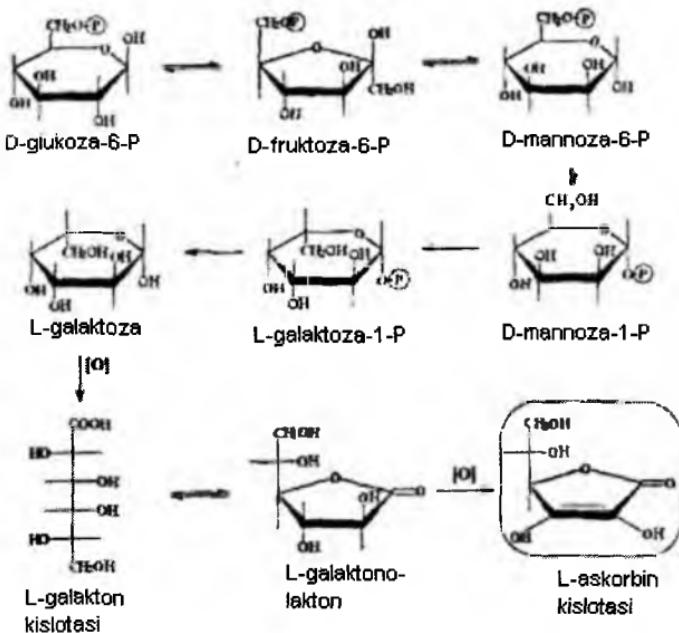
Xuddi shunga o'xshash reaksiyalar bilan monoshakarlar (geksozalar va pentozalar) olinadi, hamda riboza reginirlanadi u esa uglerod (IV)-dioksidni birlamchi ushlashga kerak. Bu usul fotogenetik uglerod (IV)-dioksidni fiksasiyalashdan tashqari boshqa usullar ham bor, masalan oksalat kislotali (ketohrabob) bunda fosfat yenol-pirouzum kislotaga birikadi (o'sha gliserin kislota fosfatidan hosil bo'lgan), u nukleofil markazga ega, uglekislota uglerod atomi hisobida bu elektrofil xarakterga ega. O'z navbatida oksalat sirka kislota olma kislotasiga oson qaytariladi, oxirgi esa pirouzum kislotaga va uning yenol formasidagi fosfatga manba hisoblanadi.



Aytish kerakki katalitik parchalanish natijasida hosil bo'lgan dioksid uglerod tashqariga chiqmaydi u keyin fotosintetik o'zgarishlarga o'tadi, masalan fruktoza hosil bo'lishiga.

Piruvatlar esa (pirouzum kislotosi fosfati va uning yenoli) biosintez boshlang'ich bosqichiga qaytadi.

Aldogeksozalarning kimyoviy o'zgarishlarining muhim reaksiyasi askorbin kislotasining vitamin C hosil bo'lishidir. D-glyukozadan va D-galaktozadan (mumkin D-mannozadan ham) tabiatda, sanoatda esa D-glyukozadan olinadi. Aytish kerakki tabiiy askorbin kislota L-konfiguratsiyaga ega. Aniqlangangi uning hosil bo'lishida majburiy bosqich C1, C2 yoki C3 oksidlash, epimerlanish yoki unga o'xshash jarayon C5 da, C1 va C4 orasida laktонirlash bo'lishi kerak. Bu jarayonlar hayvon va o'simliklarda farqlanadi, hozirgi kunda quyidagi sxema isbotlangan.



Qandlar aniqlanishi va identifikasiyasi.

Qandlarni aniqlashda ularni fenilgidrazon yoki fenilozazon shaklida ajratiladi. Mannoza fenilgidrazoni suvda qiyin eriydi, shundan foydalanib suvda yaxshi eriydigan glyukozagidrazoni va boshqa qandlardan ajratiladi.

Qandlarning miqdori aniqlash polyarometrik yoki achitqilar bilan ta'sir qilib (CO_2 -ajratilgan miqdoriga qarab) yoki feling suyuqligi bilan aniqlanadi. Bu eritmada qaytariluvchi shakarlar ma'lum miqdor Cu_2O cho'kmaga tushiradi va og'irlilik usulda o'lchanadi yoki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ eritiladi va FeSO_4 ni KMnO_4 bilan titrlab hosil qilib aniqlanadi. Ko'k feling suyuqligi shaker eritmalari bilan to'g'ridan-to'g'ri titrlab aniqlanadi, bunda titrlash qizdirilib o'tkaziladi. Eritmadagi shaker miqdori bilan ajralgan Cu_2O orasida aniq proporsionallik yo'q. Miqdoriy aniqlash uchun maxsus jadval kerak bo'ladi.

Aldozalarni yodning ishqorli eritmalari oksidlaydi, ketogeksozalarga ta'sir qilmaydi, shu sababli ketozalar bo'lganda ham aldozalarni yod bilan titrlab aniqlanadi.

Pentozalar. Bu uglevodlar tabiatda qandli bo'limgan polisaharidlar pentozanlar shaklida tarqalgan. Pentozanlar yog'ochlarda, o'simlikning yog'chilangan qismalarida (somon), ko'pchilik kamedlarda, urug'lar po'stlog'ida, lishayniklarda gribilarda, dengiz o'tlarida uchraydi. Ularni gidroliz natijasida pentozalar olinadi. Ko'pgina glikozidlarning qand qismi to'la yoki qisman pentozadan iborat. Bu qand hayvonot dunyosida ham uchraydi. Inson siydigida D,L-arabinoza aniqlangan ("pentozuriya"), boshqa vaqtida L-ksiloketozani. D-

ksiloza oshqozon osti bezini gidroliz mahsulotlaridan ajratilgan, L-ksiloza oz miqdorda drojje nuklein kislotalaridan ajratilgan.

L-Arabinosa. Olvali yelimida va gummiarabikda uchraydi uni olvali yelimini kislotali gidroliz orqali olinadi. T.suyuq.160°C. Yangi taylorlangan eritmada mutoratsiya sodir bo'ladi; burish burchagi kamayadi, aniq ko'rsatgichga yetgancha $[\alpha]_D +105^{\circ}$.L-arabinozani identifikasiyalashda n-bromfenilgidrazon va difenilgidrazon qo'llaniladi.

D-Arabinosa. Aloe glikozidlarni barbaloin va izobarbaloin parchalashda topilgan hamda sil bazillalar tarkibidagi polisaxaridlarda uchraydi.

D-Ksiloza (yog'och qandi). Ksilan gidrolizida hosil bo'lgan, u esa yog'och va somonda ko'p uchraydi. T.suyuq.145°. shirin ta'mli. Mutoratsiyada burish burchagi kamayadi, oxirgi ko'rsatkich $[\alpha]_D +19^{\circ}$

D-Riboza. Nuklein kislotasida mavjud, masalan inozin kislotasida, guanil kislotasida, nuklein kislotalarda, achchitqida va h.z.o. Kroton dukaklari glikozidida, krotonoziodda.

L-Riboza. Suniy L-arabinozadan olingan. T.suyuq. 95° $[\alpha]_D +23,7^{\circ}$ 2-Dezoksi-D-riboza timonuklein kislota tarkibiga kiradi.

L-Ramnoza. Bu metilpentoza, quydagi formulaga egadir.

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO}$ ko'pgina tabiiy glikozidlarda masalan ksantoramnin , kverzitrin, strofantin , solanin, gesperidin, naringin, har xil antosianlarda uchraydi .Ramnoza gidrati $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ t.suyuq 93°C, suvsiz ramnoza 122-124°C: $[\alpha]_D +8,4^{\circ}\text{C}$ (ohirgi ko'rsatgich).Spirtli eritmalarda qutiblangan nurni qand chapga buradi. Oddiy usullarda olish uchun ksantoramnin yoki kverzitrin gidrolizlanadi

L-Fukoza $\text{CH}_3\text{-CHOH- CHOH- CHOH- CHOH- CHO}$ boshqa qandlar bilan metilpentozalarda uchraydi, dengiz o'simliklari va tragakantda ular aniqlangan, ularni kislotali parchalab olinadi. Bundan tashqari u xech bakteriya polisaharidlarida va ome suvida aniqlangan. $[\alpha]_D -76^{\circ}\text{C}$ (oxirgi ko'rsatgich).

D-Fukoza yoki rodezoza. Convolvulaceae oilasi glikozid o'simliklaridan topilgan. T. suyuq. 144°C . Rodezoza kristallari α -formadadir, $[\alpha]_D +27,0^{\circ}\text{C} \rightarrow +76,3^{\circ}$.3-metil-D-fukoza digitaloza bo'lib digitalis glikozidi hisoblanadi.

Apioza $(\text{HOCH}_2)_2\text{C(OH)-CHOH-CHO}$ bu tarmoqlangan uglevod zanjirli qand glyukoza qatori apioin-petrushka glikozidini parchalaganda glyukoza bilan qatordu olingan. Apioza tuzilishi uni oksidlaganda apion kislotasi olinadi, uni qaytarilganda HJ bilan izovalerian kislotasi hosil bo'ladi xlorid kislota bilan haydaliganda turfurol hosil bo'ligan.

Gekozalar. Ular tubiatda keng tarqalgan, ular katta miqdorda polisaxaridlardan hundu ko'pchilik glikozidlarda uchraydi.

D-Glyukoza, uzum qandi, dekstroza. Erkin holda u shakar qamishi qandi bilan o'simliklarda uchraydi; ko'proq shirin mevalar u bilan boydir. Uzum qandi oz miqdorda qon tarkibida uchraydi, umurtqa miya suyaklarida, inson va hayvon limfitalrida aniqlangan. Ayrim kasallardan masalan, qandli diabetda glyukoza katta miqdorda siydkda uchraydi. D-glyukoza di - va polisaxaridlar: maltoza, sellobioza, kraxmal, selluloza, shukar qamishi va sut qandlarida boshqa monosaxaridlardan birgalikda uchraydi va ularning ko'pchiligidan gidrolizlab olinadi.

Glyukozani sifat aniqlashda ko'pincha u qand kislotasiga oksidlanadi, uni qiyin eriydigan kaly tuzi shaklida ajratrib aniqlanadi.

D-Mannoza. ayrim vaqtida Amorphophallus Konjak, apelsin po'stlig'ida erkin holda uchraydi, ko'proq "mannozidlar", ya'ni mannoza tutgan glikozidlar shaklida uchraydi. Qand xossalari ko'rsatmaydigan mannanlar gidrolitik parchalaganda mannoza hosil qiladi. Bu polisaxaridlar tosh yong'oq urug'i po'stlog'ida (Phytelphas macrocarpa), rojka yog'ochi, achitqi yelimida dengiz suv o'tlarida uchraydi

D-Galaktoza- Galaktanlar nomli murakkab polisaxaridlarda uchraydi, ular zaxira uglevodlar sifatida urug'lar ozuqa to'qimalarda va kamedlarda uchraydi. D-Galaktoza sut qandida, rafinoza trisaxaridda, staxioza tetrasaxarid va ko'pgina glikozidlar (masalan, ksantoramnin, digitonin) molekulalarida qatnashadi. Miya zerebrozidida (masalan, kerazinda) galaktoza hosilasi mavjuddir. D-Galaktoza bir molekula suv bilan kristallanadi, suvsiz holatda 164° suyqlanadi; $[\alpha]_D+81^{\circ}$ (oxirgi ko'rsatgich). Achiydi. Boshqa monosaxaridlar ishtirokida oksidlanganda sliz kislotasi hosil bo'lishi orqali aniqlangan. Galaktozaning metilfenilgidrazoni qiyin eruvchidir.

D-Fruktoza. Meva qandi, erkin holda o'simliklarda aniqlangan, ko'proq shirin mevalarda, hamda asalda. U shakar qamishi qandida va inulin asosida bo'ladi, uni gidrolizlaganda asosan D-fruktoza hosil bo'ladi.

D-Fruktoza shirin ta'mli va achchitqilar ta'sirida achiydi. T.suyuq 100° atrofida. Suvli eritmarda chagpa buradi $[\alpha]_D-93^{\circ}$, shu sababli uni levulaza deyiladi. Frukozani sifat jihatdan aniqlasda uni boshqa birikmalar bo'lganda qiyin eriydigan kalsiy gidroksid tuzi shaklida olinadi ($C_6H_{12}O_6.Ca(OH)_2+H_2O$). Aldoza va ketozalar aralashmasi (masalan glyukoza, fruktoza) miqdor jihatdan aniqlash mumkin, suyuqlikni ikki qismga bo'linadi, bitta qismini feling suyuqligi bilan, ikkinchisini $NaIO_4$ bilan oksidlanadi. Feling suyuqlik aldoza va geksozalarni oksidlaydi, $NaIO_4$ esa faqat aldozalarni. Shu o'lchov farqiga qarab ketoza miqdori aniqlanadi.

L-Sorboza ryabina sharbatida D-sorbitni sorboza bakteriyalari bilan oksidlab olinadi. Shirin ta'mli, T.suyuq.1650, $[\alpha]_D-42,9^{\circ}$. Achitqilar ta'sirida bijg'imaydi.

Geptozalar. Ular sun'iy geksozalardan zanjir uzayishi hisobida olingan. Masalan glyukoza asosida ikkita epimer glyukogeoptoza, α - va β -sintez birinchisi oksidlanganda optik faolsiz, ikkinchisi esa optik faol pentaoksiplimelin kislotalarga aylangan.

Tabiatda Persea gratissima mevalaridan mannoketogeoptoza ajratilgan, T.suyq. 182° , $[\alpha]_D+29,3^{\circ}$ Achitqilar ta'sir qilmaydi.

Sedogeoptoza yoki sedogeoptoza Sedum spectabile (jirnik) o'simligidan topilgan. U siropsimon bo'lib, achitqi ta'sir qilmaydi, fenilozazon hosil qiladi. T.suyq. 197° va D-altrogeptoza hisoblanadi.

Oktoza, ionoza va lekozalar geksozalardan (glyukoza va mannozalardan) uglerod zanjirini uzaytirish reaksiyalarini qo'llab olingan. Qiziq holat shuki mannozoa achiydi, glyukononoza esa yo'q.

Glyukuron, galakturon va mannuron kislotalar. Tabiatda aldegidkarbon kislotalar-uron kislotalari keng tarqalgan. Eng ko'p uchraydigani D-glyukuron

kislotasidir, u hayvonlar organizmlarida fenol yoki spirtlar bilan birikkan holda uchraydi. Masalan odam siydigida ma'lum miqdor fenolglyukuron va indoksilglyukuron kislotalari mavjuddir; mango barglarini yegan mollarda glyukuron kislotasi va eyksantin kondensaziysi mahsuloti-eyksantin kislotasi ham ajratilgan. Glyukuron kislotalari organizmda ayrim moddalar ziddi zaharlardir, ular glyuyukuron kislotasi bilan birikadi va shu holatda organizmdan chiqib ketadi. Masalan trixloretil spirit uroxloral kislotasi shaklida, mentol esa glyukuron kislotasi bilan "juftlashgan" modda shaklida ajralib chiqadi.

Glyukuron kislotani qand kislotasi dilaktonini qaytarish orqali olinadi, lekin ko'proq siydkidagi "qo'sh" glyukuron kislotalardan (eyksantin kislotasi, mentolglyukuron va h.z.o) olinadi. Erkin glyukuron kislotasi siropsimon suyuqlik, uning laktoni kristall modda. Xlorid kislotasi bilan qizdirilganda furfrol, karbonat angidrid va suvgi parchalanadi yani pentozalarga xos reaksiya beradi. Ajralgan karbonat angidrid miqdoriga qarab uron kislotasi miqdori aniqlanadi.

D-Galakturon kislotasi pektin asosi hisoblanadi. α -formasi $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ oq ignasimon kristallardir; $T_{suyuq.}$ 156-159°, $[\alpha]_D +98,0^\circ$ (suv). β -izomer kristallari ignasimon; $T_{suyuq.}$ 160°, $[\alpha]_D +27,0^\circ$

Suvli eritmalarda mutoratsiya tugaganda burish burchagi +50,8°

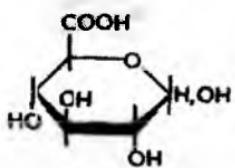
D-Mannuron kislotasi asosan D-man qand kislotasi laktonidan olinadi natriy amalgamasi bilan qaytarib. β -formasi $T_{suyuq.}$ 165-167°, $[\alpha]_D -47,0^\circ \rightarrow -23,9^\circ$. α -forma 110°da qotadi, 120° qoramir ranga ega bo'ladi $[\alpha]_D^{25} +16,0^\circ \rightarrow -6,05^\circ$. D-mannuron kislotasi laktoni 142°da suyuqlanadi.

Dezoksishakarlar monosaxaridlardan iborat bir yoki bir necha gidroksil guruhlari vodorod atomlari bilan almashingandir. Monosaxaridlarning bu hosilalari, aminosaxaridlarga o'xshab, tabiatda keng tarqalgan va glikozidlar, oligo- va polisaxaridlар komponentidir. Dezoksishakarlar muhim vakili 2-dezoksi-D-riboza hisoblanadi u dezoksiribonuklein kislotasi tarkibidagi furanoz shaklidir. keng tarqalganlar orasida har xil 6-dezoksigeksozadir, ular hayvon va o'simliklar glikozidlarda va polisaxaridlarda, glikolipidlar va antibiotiklar tarkibida uchraydi. Bu moddalarda xinovoza (6-dezoksiglyukoza), ramnoza (6-dezoksimannoza), fukoza (6-dezoksigalaktoza) kiradi. Ayrim yurak glikozidlari 2,6-dezoksigeksozani va ularning 3-O-metil esfirini saqlaydi. Dezoksishakarlar ximiyoviy xossalari bilan oddiy uglevodlarga xosdir. Ayrim farqli reaksiyalar 2-dezoksishakarlarda bo'ladi, masalan ular osonlik bilan O-glikozidlar hosil qiladi.

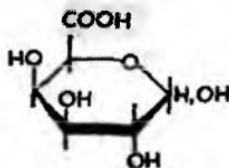
Alditlar (poliollar) uglevodlarni qaytarilganda karbonil guruhini tabiatda topilgan. Ribit teyx kislotasi tarkibiga kiradi, sorbit ryabina mevasida topilgan, manniyot suv o'tlarida. Ksilit shirin poliollardan biri muhim ahamiyatga ega, oziq-ovqat sanoatida qo'llaniladi qand diabetida shakar o'rnnini oladi.

Uron kislotalari-shakarlarda gidroksil gruppa karboksilga almashtirilgan. Nomlanganda tegishli monosaxarid oxirida uron kislotasi qo'shiladi.

Uron kislotalari tabiiy manbalarda uchraydi, asosan bog'langan holda. D-glyukuron o'simlik glikozidlarida bor (glyukuronidlar), masalan triterpen saponinlar, hamda o'simlik va bakterial polisaxaridlар tarkibida hamda mukopolisaxaridlarda, gialuron kislotasi, kondroitinsulfat shaklida.

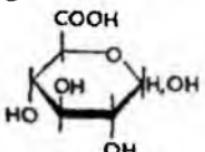


D-Glukuron kislota

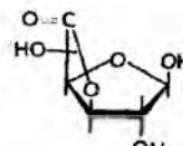


D-Galakturon kislota

β -Galakturon kislota o'simlik poliuronidlarda (pektin moddalari), D-mannuron va D-guluron kislotalar algin kislotasida bo'ladi (qo'ng'ir suv o'tlari polisaxaridi). Uronkislotalarining xarakterli xossasi bu laktonlar hosil qilishidir

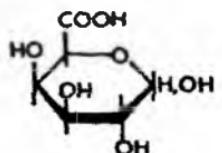


D-Glukuron kislota

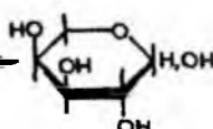


γ -Lakton

Dekarboksillash asosan uron kislotalarining quyidagi nikel, magniy, qo'rg'oshin tuzlari qizdirishdan tegishli pentozanlarga aylanadi

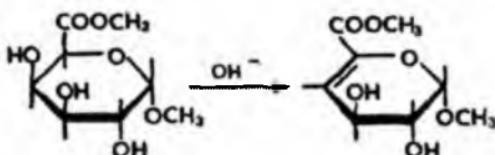


D-Galakturon kislota

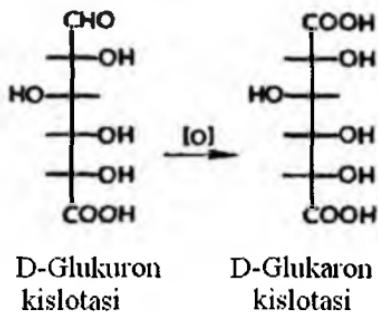


L-Arabinosa

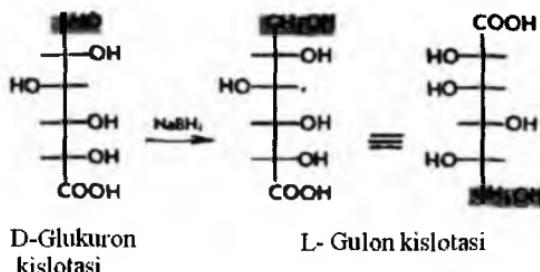
Uron kislotasi va uning hosilalarining muhim reaksiyasi C-4 dagi o'rinosarlarining asos ishtirokida ajralishidir, β -eliminirlash tipida boradi



Glyukuronidlar bu sharoitda barqarordir.uron kislotalarni oksidlash oson boradi va shakar kislotalariga, ikkita karboksil guruh tutuvchilarga aylanadi. Masalan D-glyukurondan D-glyukar kislota olinadi.

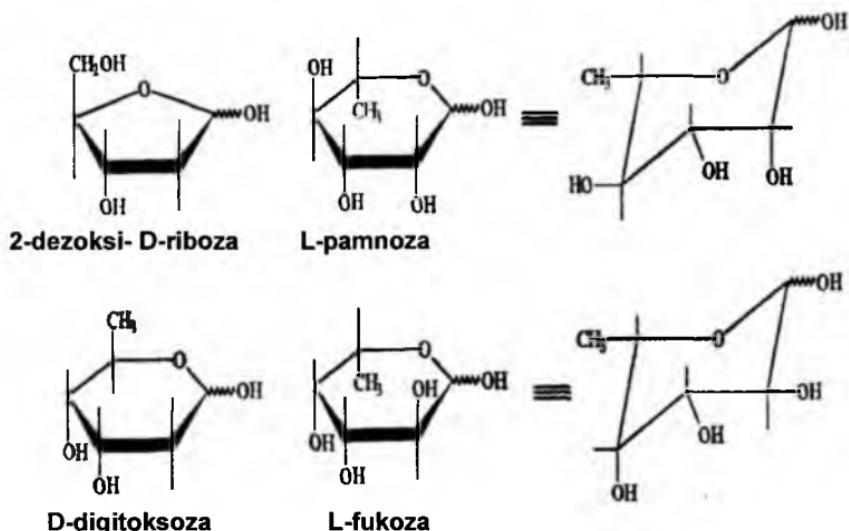


Uron kislotasini borgidrid natriy bilan qaytarganda birlamchi spirtga aylanadi va aldon kislota hosil bo'ladi



Yuqori shakarlar-monosaxaridlar tarkibida olti uglerod atomi zanjirda bo'lishi kerak. Erkin holda faqat yuqori ketozalar uchraydi (va ularga mos poliollar), yuqori aldozalar esa faqat grammanfiy bakteriyalar lipopolisaxarid tarkibida uchraydi. Ularning xossalari oddiy monosaxaridlardan farqlanadi; ular oson angidrohosilalarga aylanadi.

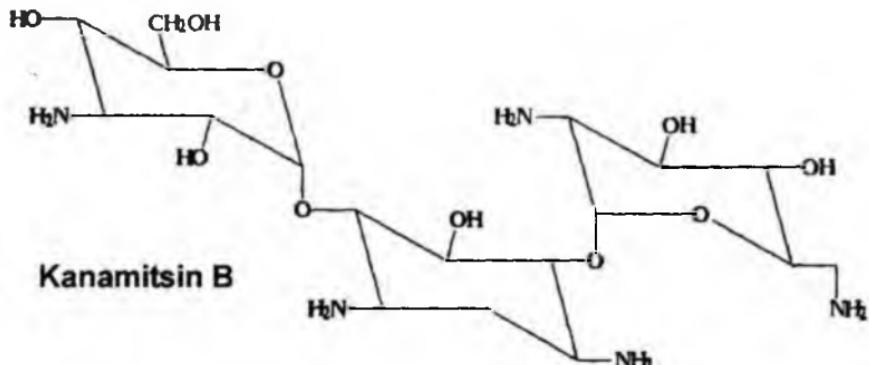
Tabiatda 2-dezoksiriboza hosilalari keng tarqalgan. O'simliklarda terminal dezoksi guruhlar uchraydi, L-ramnoza (6-dezoksi-L-ramnoza), L-fukoza (6-dezoksi -L-galaktoza), D-digitoksoza. Mono- va didezokshakarlar antibiotiklar tarkibida uchraydi.



Aminoshakarlar erkin holda oz uchraydi, ko'pincha ular ko'pchilik polisaxaridlar monomer zanjiri tarkibiga kiradi. Erkin holda uchramasa ularni ayrim qarashga harakat qilaylik. masalan glyukoza va galaktozaning 2-aminoxosilalari, bunda aminogruppa erkin yoki asil, sulfo guruh bilan modifisirlangan holda.

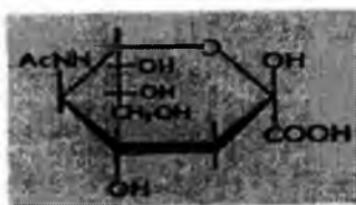


Amino saxarlarning manbai sifatida pleshiviy qo'ziqorini Streptomyces oilasi misol bo'lishi mumkin. Ulardan har xil aminoshakarli antibiotiklar ko'payadi. Masalan kanamisinB, uning molekulasiga 2,6-diamino-2,6-dezoksi-D-glyukoza va 3-amino-3-dezoksi-D-glyukoza aminosaxaridlar kiradi.



Muhim aminokislolar bu neyramin kislotasi va uning hosilalari sial kislotalaridir.

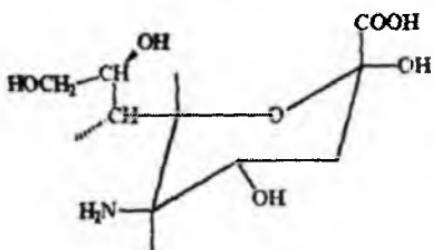
N-asetilneyramin kislota va uning hosilalari (sial kislotalar) ganglozidlar, sut oligosaxaridlari, ko'pgina hayvon glikoproteinlari va h.z.o. komponenti hisoblanadi.



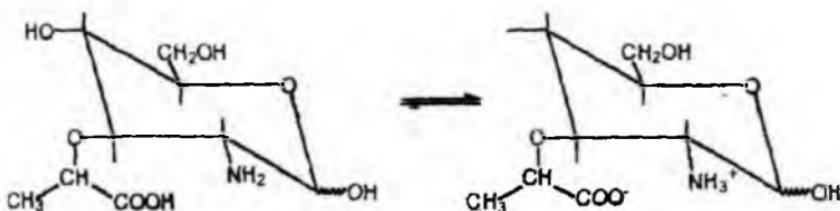
**N-Asetilneyramin
kislota**

Sial kislotalari muhim ahamiyatga ega, ular aralash biopolimerlar oligosaxarid zanjirlarini terminirlaydi. Glikolipid va glikoproteinlardagi oligosaxarid zanjiri qaytarilmaydigan oxirida joylashib sial kislotalar biopolymer determinantini yashiradi va unga manfiy zaryad beradi. Sial kislotalarning hayvon glikoproteinlar oligosaxarid zanjiri oxirida bo'lishi oxirgilarning qon oqimida sirkulyasiga halaqt keltiradi, jigar hujayralari tomonidan ushlanishiga yo'l qo'ymaydi. Hayvon hujayralari biopolimerlar tarkibiga kirib sial kislotalar hujayra yuqori qismini xossalalarini ko'pincha belgilaydi. Hujayra ustki qismida sial kislotalar tarkibi o'zgarishi quyidagi holatlarga keltiradi, hujayra differensirovkasiga va o'sma hosil bo'lishiga. Sial kislota po'stlog'ida bo'lishi o'sma hujayra xossalarni nomoyon qiladi.

Sial kislotalari-uning azot va kislorod hosilalari asillanganlari erkin holda orqa miya suyuqligida uchraydi. Katta uglerod zanjiri atsiklik formada neyramin kislotada bo'lishiga qaramay uning siklik tautomeri geksozalarga o'xshab piranoza shakliga ega.



D-glykuzoa amino hosilalari sut kislotaning uchunchi gidroksili bo'yicha eterifisirlanganlariga muram kislotosi deyiladi, u N-asetil hosila shaklida bakteriya devorlari polisaxaridlari tarkibiga kiradi. Bu molekulada amin va karboksil funksiyalar bo'lishi muram kislotosini zvitter - ionformasiga ega bo'lishiga olib keladi.

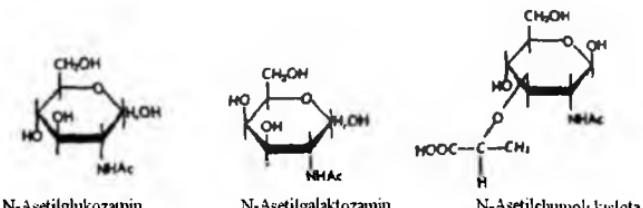


Karboksil gruppasi hisobida muram kislotosi aminokislotalar va peptidlар kimyoviy bog' hosil qiladi, peptidoglikanlar hosil qiladi.

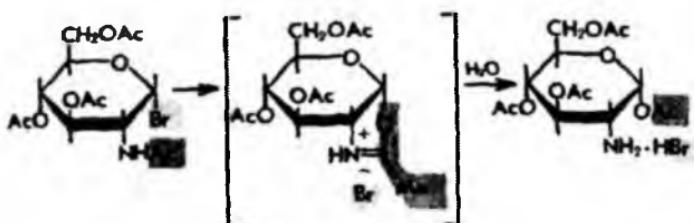
Aminoshakarlar tabiatda keng tarqalgan monosaxaridlarda bitta yoki bir necha hidroksil guruhi aminogruppaga almashigan. Ularning ayrimlari aralash biopolimerlar komponenti hisoblanadi, boshqalari antibiotiklar strukturasiga birligi sifatida uchraydi. Eng ko'p tarqalgan hosilasi 2-amino-2-dezoksishakarlardir: N-asetilglyukozamin, N-asetilgalaktozamin va N-asetilmuram kislota.

N-asetilglyukozamin gomopolimer xitin shaklida xasharot va qisqichbaqalar skeletini tashkil qiladi: bakteriyalarda N-asetil muram kislotosi bilan bir qatorda hujayra devor komponenti hisoblanadi. Hayvonot olamida N-asetil glyukozamin biriktiruvchi to'qima mukopolisaxaridlar tarkibida uchraydi (gialuron kislotosi, kondroitin sulfat, heparin), qondagi grupper moddalar va boshqa glikoproteinlar.

N-asetil glyukozamin qoldig'i ko'pincha qaytariluvchi N-glikozid uglevod zanjiri hayvon glikoproteinlarda uchraydi, unda uglevod-oqsil bog' hosil qiladi. Xuddi shunday vazifani faqat-O-glikozid zanjirlarda N-asetilgalaktozamin bajaradi, u glikoprotein va glikolipidlар тarkibiga kiradi. N-asetilgalaktozamin qon gruppа moddalarining determinant shakarlari hisoblanadi qon guruhi moddalarning va ularning spesifikligini aniqlaydi.



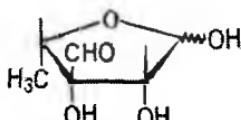
Aminoshakarlarda erkin amino guruh xossalari xuddi aminlarnikiday ular aminogruppa hisobida oson assillanadilar va alkillanadilar, aromatik aldegidlar bilan shiff asoslari hosil qiladilar. Aminogruppalarni asillaganda gidroksil guruhlarga tegmaslik ham mumkin. Aminoshakarlar monosaxaridlар ko'pchilik xossalarini nomoyon qiladi, aldegid va gidroksil gruppalar bo'yicha hosil qiladi. Lekin ayrim ximiyaviy xossalari aminguruh ta'sirida o'zgachadir.



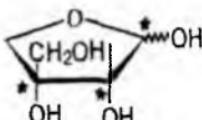
Masalan 2-amino 2-dezoksdishakar Fisher reaksiyasi sharoitida glikozid hosil qilmaydi. N-asil aminoshakarlar glikozilgalogenidlari beqaror; masalan 2-azetamido-3,4,6-tri-O-asetil-2-dezksi- α -D-glyukopiranozil bromid tegishli gidrobromidga oson izomerlanadi.

TARMOQLANGAN MONOSAXARIDLAR

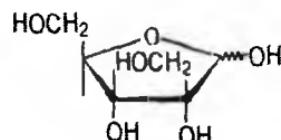
Ular oz, lekin ayrim antibiotiklarda bog'langan holda uchraydi. Masalan streptomisinda uchrovchi streptoza; petrushkada topilgan apioza, leshin virginskayada aniqlangan gamameloza u gall kislota efiri shaklida aniqlangan.



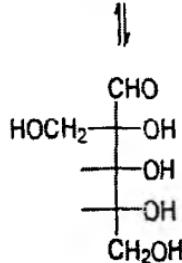
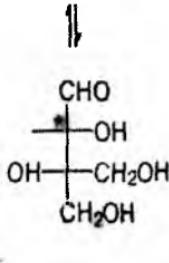
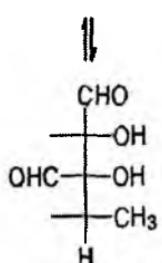
L-streptoza



D-apinoza



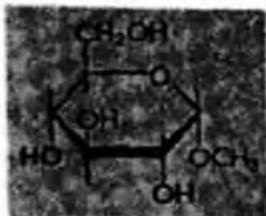
D-gamameloza



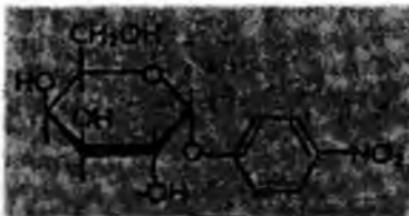
Apioza molekulasida zanjirli formasida bitta asimmetrik markazga ega bo'lib u ikkita yangi asimmetrik markaz hosil qiladi siklik formaga o'tayotganda, demak D-apiozada to'rta siklik stereo isomer mavjud.

Glikozidlар.

Glikozidlар bu katta guruh moddalardir, glikozid bog'i-ko'pgina muhim uglevod tutgan birikmalarning muhim bog' tipidir. Eng ko'p tarqalgani O-glikozid bog'I, unda monosaxarid qoldiqlari bir biri bilan (oligo- va polisaxaridlarda) bog'langan yoki uglevod bo'limgan komponentlar bilan (glikozidlarda va uglevod tutgan biopolimerlarda) uchraydi. Tabiatda yana N-, C- va S-glikozid bog'lar uchraydi. Eng muhimi va keng tarqalgani bu N-glikozidlardan nukleozidlardir, C- va S-glikozidlар oz uchraydi



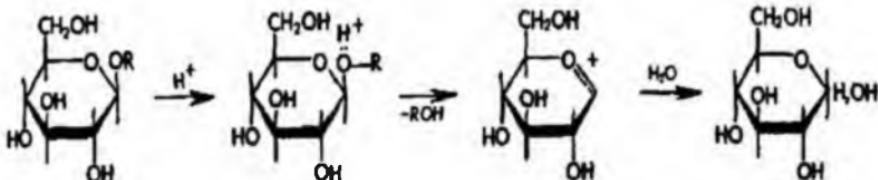
Metil- α -D-glukopiranozid



p-Nitrofenil- α -D-galaktopyranozid

Qabul qilingan nomenklatura bo'yicha glikozidlар nomlanishida avval anomer markaz (aglikon) o'rnbosari ko'rsatiladi, keyin uning konfigurasiyasi, va oxiri uglevod qoldiqi nomi aytildi

O-glikozidlarning kimyoviy xossalari, boshqa glikozidlар kabi monosaxarid qoldig'I strukturasi aniqlash hamda aglikonni tabiatiga bog'liqdir. Umumiy xossasi bu kislotali gidroliz oson borishi va birinchi monosaxarid hosil bo'lishidir.



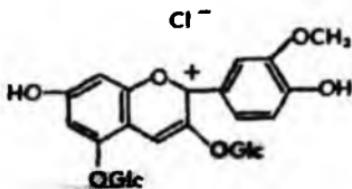
Ko'pgina glikozidlar (elektromanfiy o'rinxbosarlarni β -holatda glikozid bog'ga nisbatan tutganlardan tashqari) ishqorli muhitga chidamlidir.

Glikozid tuzilishini aniqlash uchun uglevod qoldig'I tabiatni va aglikonni hamda glikozid bog'I konfiguratsiyasini bilish kerak. Eng muhim bu masalan yechadigan usul bu fizik-kimyoviy tahlil metodlaridir: YAMR va mass-spektrometriyadir. YAMR spektrlarning glikozidlar uchun oddiyligi faqatgina asosiy struktur glikozid qoldig'I va aglikon belgilarini aniqlasmasdan glikozid bog'I konformasiyasini aniqlashga yordam beradi. Mass-spektrometriya yordamida glikozidlar hosilalari strukturalarini yana ham aniqlashtirishga keltiradi.

Hozirgacha klassik analiz metodlari ahamiyatini yo'qotmagan, bular kislotali gidroliz, peryodat oksidlash, polyarimetriya. Agar glikozid qoldiqi oddiy strukturali monosaxarid bo'lsa, unda bu usullar bilan birga har xil xromotografiya usullari (avvalambor gazsuyuqlik xromatografiya) uni identifisirlashga yordam beradi. Agar shakar boshqacharoq tabiatli bo'lsa masalan antibiotiklarda uchraydiganlarida struktur analizning hamma arsenalidan foydalanish kerak bo'ladi.

Glikozid bog'ning konfigurasiyani aniqlashning klassik usuli bu eritmaning burish burchagi aniqlashga asoslangan Klayn qoidasiga binoan glikozidning molekulyar burilish algebraik aglikon va glikozid qoldig'I molekulyar burilish summasi hisoblanadi. Molekulyar glikozil qoldiq burilishi, burchak burilish nisbiy tegishli metilglikozid orqali aniqlanadi, yani glikozidning optik aktiv bo'limgan aglikoni bo'yicha. Shunday qilib aglikon molekulyar burilishini bilib va glikozil qoldiqni bilib α -yoki β -konfigurasiyasini C-1 da, glikozidning molekulyar burilishiga qarab uning α -yoki β -qatorga tegishligini aniqlanadi.

Glikozidlar o'simliklarda keng uchraydi; shu jihatdan gullar pigmenti, aromatik birikmalar, ko'pgina tabiiy bo'yoqlar, yurak faoliyatini stimulyatori. Gullar pigmentlari D-glyukozidlardir, aglikonlari esa flavonlar, flavanonlar, flavonollar yoki izoflavonlar bo'ladi. Masalan qo'ng'ir qizil peon pigmenti "peonin" bunga misoldir.



Peonin

Katta ahamiyatga ega yurak glikozidlari-birikmalar yurak faoliyatini rag'batlantiradi va meditsinada ahamiyatga ega. Ular qator o'simliklarda uchraydi, eng muhimi bu Strophanthus va Digitalis. Tipik yurak gliukozidlarda dezoksishakar uchraydi, ko'proq u aglikonga birlashgan. Ko'pgina yurak glikozidlari strukturasi o'xshashdir-ular murakkab tuzilishda steroid tabiatli laktondan iborat.

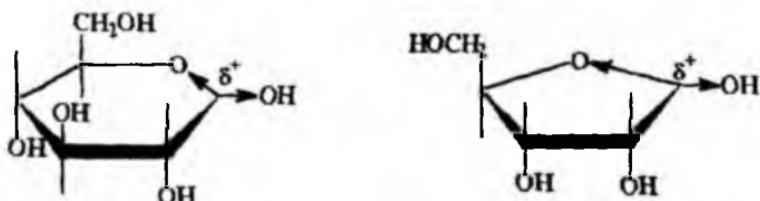
Boshqa guruh tabiiy glikozidlar ma'lum; saponinlar, alkaloidlardan salonin va tomatin, sionogen glikozidlar (masalan, amigdalin, bodomga achiq tam beruvchi) va h.z.o.

Aglikon sifatida fenollar, yenollar, siangrinlar, izotiosianatlar, kumarinlar, steroidlar kiradi. Uglevod qismi ko'pincha D-glyukoza, kamroq D- va L-galaktoza, D-mannoza, D-fruktoza, L-ramnozalar ozroq uchraydi. Glikozidlardan zahira uglevodlardir, o'simlik metabolizmini regulirlaydi, metabolizm mahsulotlarini yo'qotadi.

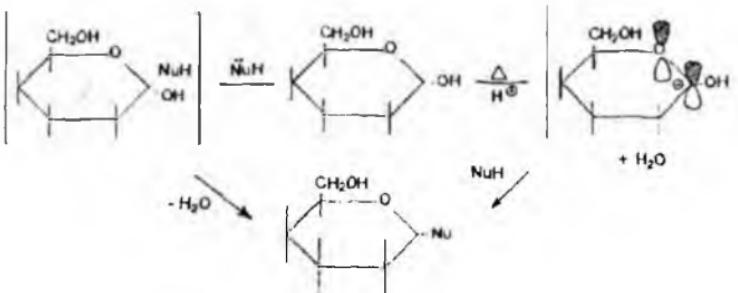
Bakteriyalarda keng tarqalgan glikozidlardir. Ko'p o'rganilgani streptomisindir, birinchi marta Z.A.Vaksman tomonidan Streptomyces griseusdan ajratilgan. Har xil turli aktinomezetlardan keng ta'sirli antibiotiklar-streptotritsinlar olingan, tarkibida aminoshakar 2-amino-2-dezoksi-D-gulopiranoza kigan.

Glikozidlardan hayvon dunyosida ham uchraydi. Eng ko'p tarqalgani glikolipidlar-ganglioziplar va serebrozitlar. Glikozid shaklida (glyukuronidlar) organizmdan siydkiga toksik moddalarni chiqartiradilar.

Monosaxariddagi poliasetal gidroksilning boshqa funksional guruh bilan almashinishidan hosil bo'lgan glikozidlardir. C₁ dagi kislорod atomi piranozalarda va furanozalarda ham shu atomda musbat zaryad paydo bo'lishiga olib keladi

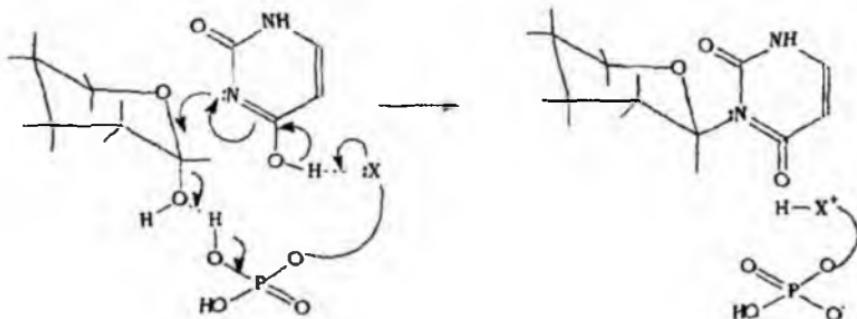


Shu sababli molekula ikki xil reaksiyaga kirishadi; birinchidan C-OH bog' hisobida dissosiasiya osonlashadi tegishli karbokation hosil bo'ladi (kislortali kataliz, termoliz), kation markazda endosiklik kislорod atomi juftlashmagan elektronlar-darajada markaz bilan ta'sirlashib uni barqarorlashtiradi, ikkinchidan ugleroddagi katta musbat zaryad uni nukleofil reagentlari tomonidan hujum qilinishiga olib keltiradi. Yani yarimasetalpiranoza va furanoza gidroksili oson SN₁ hamda SN₂ mexanizmlar bo'yicha nukleofil almashinadi.



Nukleofil almashinish reaksiyaları umumiy qonuniyatları bo'yicha monomolekulyar (SN_1) mexanizmli reaksiya sodir bo'lganda ikki xil diastereomer aralashmasi hosil bo'ladi (ya'ni α - va β -formalari), chunki oraliq holatdagi karbokation tekislikda yotadi; agar jarayon bimolekulyar yo'l bilan borsa (SN_2)-fazoviy strukturasi olingan monosaxarid konfiguratsiyasiga bog'liq bo'ladi; α -formasidan β -glikozid, β -formasidan α - glikozid hosil bo'ladi, chunki nukleofil xujumiC-O-bog' orqasiga bo'ladi va reaksiyon markaz konfiguratsiyasini teskari bo'lishiga keltiradi. Ma'lumki monosaxarid eritmasida faqat tautomer α - va β -formada bo'ladi (atsiklik strukturani hisobga olmaganda), unda reaksiya mexanizmiga bog'liq bo'limganda izomerlar aralashmasi glikozidlar olamiz. Lekin ularningmiqdori reaksiya sharoiti va reagent tabiatiga qarab o'zgaruvchandir. Bu hol reaksiya kolbada o'tqazganda mavjud.

Tirik hujayrada jarayon fermentlar yordamida boradi, ular faqat bitta diastereomerni olib faqat bitta mexanizm orqali reaksiyaga kiritadi va bitta isomer formaga sababchi bo'ladi. Bunday reaksiyani modellash mumkin bunda reagent va ferment (koferment) bitta molekuladan iborat bo'ladi, oxiridagi fosforkislota qoldig'i, gidroksil guruhni ajralishini katalizlaydi, ikkinchi oxirida nukleofil qoldiq (masalan azotli asos) uglerod atomiga elektrofil hujum qiladi. Katalitik (kisolatali) va nukleofil fragmentlarni α -glyukopiraniza elektrofil markaziga sinxon ta'siri tegishli β -glikozidga keltiradi



Ko'pgina monosaxaridlarda α - isomer ko'proq reaksiyon qobiliyatga ega birinchidan reaksiyon markazga sterik yaqinligi sababli. Ko'pgina tabiiy glikozidlar β -izomer bo'lishi kerak, ularning hosil bo'lishi fermentativ katalizlanadi, haqiqatdan ham shu tipdagilari tabiatda ko'p.

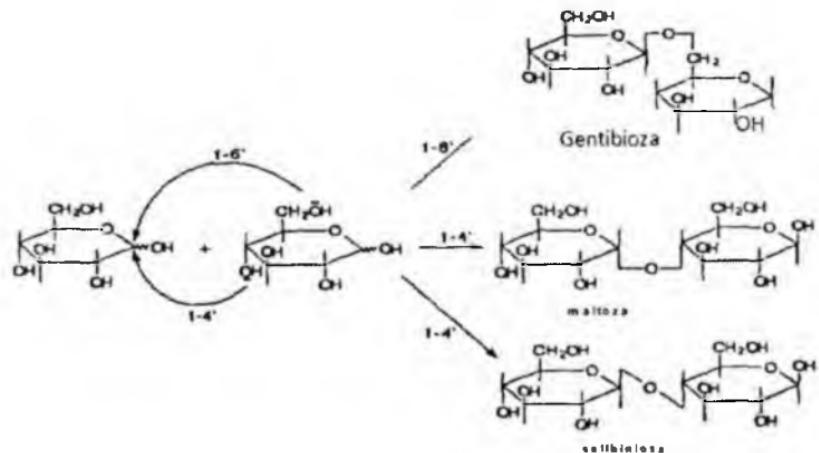
Hamma glikozidlarda tautomer o'tishlar eritmada ma'lum emas, yani atsiklik shakl emas, chunki bunda harakatchan poliasetal gidroksill vodorod atomi kerak uning hisobida karbonil gruppaga aylaniladi. Ikkinchi glikozidlardan xususiyati ularning kuchsiz kislotali muhitda gidrolizi, yani hosil bo'lish reaksiyasining aksi ketadi.

GLIKOZIDLAR KLASSIFIKASIYASI.

Glikozidlardan klassifikasiyasi poliasetal gidroksilini almashigan nukleofil hisobiga bo'ladi. Bu nukleofil aglikon deb nomlanadi. Agar aglikonlar spirt yoki fenollar bo'lsa, hosil bo'lgan glikozidlardan O-glikozidlardan; oltinugurt tutgan nukleofillar (merkaptanlar, masalan) S-glikozidlardan hosil qiladi, agar reaksiya davomida karboanionga aylansa nukleofil unda C-glikozidlardan, hamda tabiatda monosaxarid poliasetalini gidroksili har xil azotli asoslar bilan hosil bo'lganlarga N-glikozidlardan deyiladi.

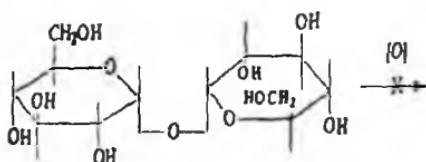
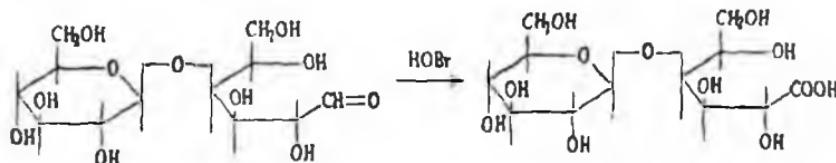
O-glikozidlardan tabiatda ko'p uchraydi va ularda aglikonlar oddiy va juda ham murakkab tuzilishli bo'ladi (katta biopolymer sistemalar). O-glikozidlardan hosil bo'lishi monosaxaridlarning siklik formalarida oson boradi, shu sababli ular disaxaridlarga, oligosaxaridlarga va polisaxaridlarga aylanadi. Ular bir xil monosaxarid zanjirlaridan (gomogen), hamda har xil monosaxarid zanjirlaridan bo'lishi mumkin (geterogen).

Disaxaridlardan. Bu guruh moddalarda monosaxarid zanjirlari va qanday gidroksil guruhi hisobidan hosil bo'lgani ahamiyatli, monosaxarid glikozid bog'i konfiguratsiyasiga etibor beriladi (α - yoki β). Ko'pincha 1-4' bog', ozroq 1-6' glikozid bog' va juda oz 1-3' glikozid bog'lar topilgan



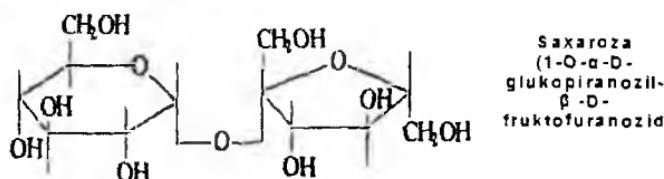
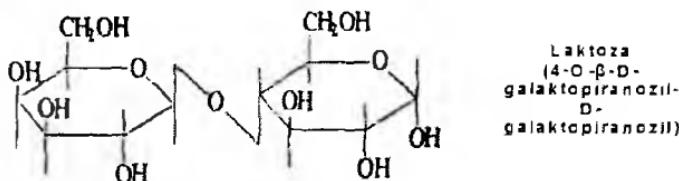
Hosil bo'lgan disaxaridlarga qaytariluvchi deyiladi, chunki monosaxarid-aglikon erkin poliasetal gidroksilga ega, u esa tautomerlanadi aglikon halqasi ochiladi va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga aldegid guruhi hisobidan kirishadi.

Agar disaxarid 1-1'bog' orqali hosil bo'lsa ikkala poliasetalgidroksil hisobida bo'lsa u qaytarilmaydigan guruhlarga ajratiladi, chunki aldegid puruhgacha tautomerriya yo'q va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga oson kirishmaydi



Tregalloza(1-O- α -D-glukopiranozil-D-glukopiranozid)

Geterodet disaxaridlarga misol bu laktoza (sut shakari) va saxaroza (shaker qamishi shakari). Laktoza galaktoza va glyukoza-aglikon hisobida β -1-4'bog' orqali hosil bo'lgan, saxaroza glyukoza va fruktozadan iborat 1 α -1' β bog'li, demak laktoza qaytariluvchi disaxarid, saxaroza-qaytarilmaydigan disaxariddir.



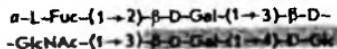
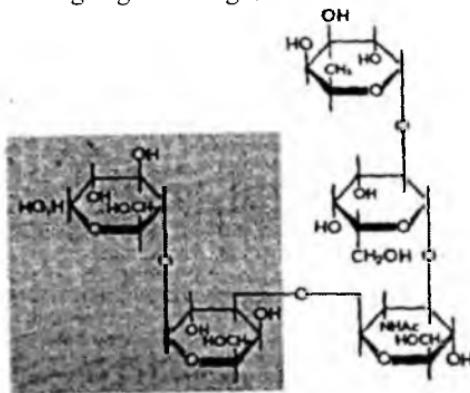
Maltoza, laktoza va tsellobioza kabilar muhim biologik axamiyatga ega.

Maltoza. Parchalanganda ikki molekula α -D-glyukopiranoza hosil bo'ladi.

Maltoza tabiatda erkin holda bo'lmaydi, u kraxmal va glikogen strukturasidagi asosiy element bo'lib, ularning gidrolitik parchalanishi natijasida oshqozon-ichak yo'lida hosil bo'ladi. Unib chiqayotgan donlarda xam kraxmal gidrolizi tufayli maltoza paydo bo'ladi.

Maltoza molekulasi α -1,4 glikozid bog' bilan brikkan. Glikozid bog' xosil qilishda ishtirok etgan anomer uglerod atomi α -konfiguratsiyaga ega, erkin glyukozid gidroksil tutgan anomer uglerod atomi esa yoki α -(α -maltoza), yoxud β -(β -maltoza) konfiguratsiyaga ega bo'lishi mumkin. Maltoza feling suyuqligini qaytaradi, «kumush ko'zgu» reaksiyasini beradi, fenilgidrazin bilan fenilgidrazo n xosil qiladi. Bu maltozaning halqa okso-tautomeriyaga uchrashi bilan tushuntiriladi. Maltozani kimyoviy nom bilan atashda glyukozid bog' xosil qilishda glyukozid gidroksili bilan ishtirok etgan birinchi glyukoza molekulasi ikkinchi glyukoza molekulasining C-H dagi o'rinosari deb qaraladi hamda uning nomi oxiridagi «ozo» qoshimchasi «ozil» qoshimchasiga almashtiriladi. Ikkinchi glyukoza molekulasi nomidagi «ozo» qoshimchasi esa saqlanib qoladi. Nihoyat shuni ham eslatib o'tamizki, disaxaridning to'liq holida har ikkala anomer uglerod atomining konfiguratsiyasi ko'satilishi kerak.

Laktoza, sut shakari. Sut tarkibida uchraydigan disaxarid. Bir molekula α -D-glyukoza va bir molekula β -D-galaktozadan tarkib topgan. Feling suyuqligini qaytaradi, chaqaloqda ichak florasini shakllanishida ahamiyatga ega, ovqat hazm bo'lishini bajaradi. Oziq ovqat hazm bo'lish traktidagi mikroorganizm Lactobacillusbufedas rivojlanishiga, sut asosiy shakari-laktozani parchalaydi va sut hamda sirka kislotasiga aylantiradi, ular pathogen bakteriyalar ko'payshini to'xtatadi, ayniqsa tif tayoqchalarini. Ona suti oligosaxaridlar strukturasini 50 yillarda R.Kun va hamkasbleri bilan ochdilar. Ularning tarkibiga D-glyukoza, D-galaktoza, L-fukoza va N-asetilglyukozamin kiradi, xarakterli fragmenti esa laktoza qoldig'idir. Sutning eng katta oligosaxaridi-lakto-N-fukopentazadir



Lakto-N-fukopentaoza

1 litr ona sutida 70 gr laktoza va 3gr amintutuvchi oligosaxaridlar aniqlangan. Mol sutida aminoshakar tutgan oligosaxaridlar 100 marta ozdir.

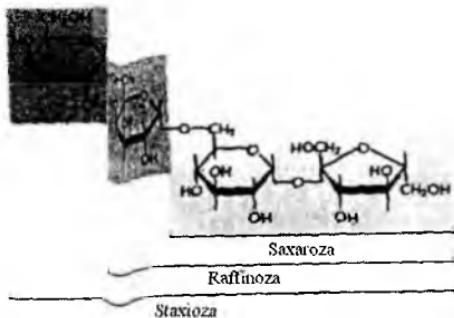
Selobioza. Biologik axamiyatga ega. U muhim polisaxarid – kletchatkaning parchalanishidan hosil bo'ladi va gidrolizlanganda ikki molekula glyukoza beradi. Selobioza o'zaro β -1,4 glyukozid bog' orqali birikkan ikki molekula D-glyukopironoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Maltozadan farqli ravishda

glyukozid bog'i xosil bolishi ishtirok etgan anomer uglerod atomi β -konfiguratsiyaga ega.

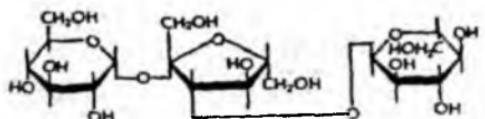
Maltoza va sellobioza orasidagi konfiguratsion farq ular orasidagi konformatsion farqqa ham shakhi bo'ladi. Maltozodagi α -glyukozid bog'-aksial joylashgan holda, sellobioza β -glyukozid bog'i ekvatorial joylashgan.

Saxaroza. shakar qand lavlagi. Saxaroza α -D-Glc-(1 \rightarrow 2)- β -D-fruktoza hamma o'simliklari uchraydi (urug'ida, bargida, mevasida, tomirida va h.z.o.) saxarozaning shakar lavlagisidagi miqdori 17-19%. Shakar olishda qand lavlagisi maydalaniladi, qaynq suv bilan ishlanadi va olingan sok ko'p marta ohakli sut, CO_2 va oltingugur gazlar bilan ishlanadi. Tozalangan sok bug'latiladi. Natijada quyuq sirop hosil tarkibida 60-65% quruq mioddalar bo'ladi. Sirop yana oltingugurt gizi bilan ishlanadi, vacuum apparatda usel hosil bo'lguncha quyultiriladi-bu saxarozaga va patoka kristallari aralashmasidir, shundan so'ng saxarozani sentrifuglab ajratiladi. Patoka qayta ishlanib qo'shimcha saxaroza olinadi. Saxaroza qamishidan (tarkibida 13-15% saxaroza bor) avval sok olishdan boshlaq keyin ishqor bilan tozalanadi va bug'latiladi. Kristallanadigan tozalanmagan shakar sentrifugirlab ajratiladi. Oq qandga aylantirishda shakar eritmashak va karbonat angidrid bilan tozalanadi va saxaroza kristallanguncha quyultiriladi. Sotuvdagagi oq shakar-xoka tarkibida 99,75% shakar bo'ladi.

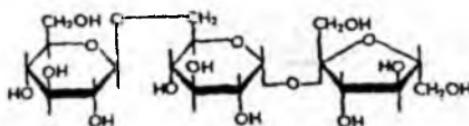
Saxarozaga o'xshab o'simliklari rafinoza va staxioza keng tarqalgan



Bu guruha melezitoza-dan ayniqsa lipa va topol ajratgan shirin moddalar tarkibida va genzibioza Genbaan tip o'simliklar tomirida uchraydi



Melesitoza
 $\alpha\text{-D-Glc-(1}\rightarrow 3\text{)}\text{-}\beta\text{-D-fruf-(2}\rightarrow 1\text{)}\text{-}\alpha\text{-D-Glc}$



Gensianoza
 $\beta\text{-D-Glc-(1}\rightarrow 6\text{)}\text{-}\alpha\text{-D-Glc-(1}\rightarrow 2\text{)}\text{-}\beta\text{-D-Fruk}$

Bir molekula β -D-fruktozo va bir molekula β -D-glyukopiranozadan tuzilgan Feling suyukligini qaytarmaydi.

Saxaroza gidrolizlanganda hosil bo'ladigan glyukoza va fruktoza aralashmasi invert shakar, dab ataladi. Ari asali asosan invert shakardan tashkil topgan.

TEST SAVOLLARI VARIANTLARI

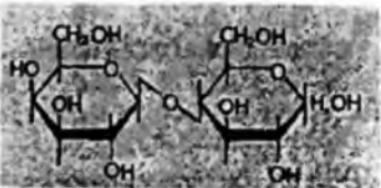
1. O'simlik qismlari quruq moddaning necha foizini ug'levodlar tashkil qiladi?
 A) 40-50% B) 50-60% *C) 70-80% D) 90%
2. α va β anomerlar bir-biridan qanday farqlanadi?
 *A) glyukozid hidroksilining fazoda joylashishiga qarab
 B) assimetrik uglerod atomlari soniga qarab
 C) hidroksil guruuhlar soniga qarab
 D) to'g'ri javob yo'q?
3. Quyidagilarning qaysi biri qamish shakari hisoblanadi?
 *A) saxaroza B) maltoza C) rafinoza D) tsellobioza
4. Umurtqasizlarning muhim struktura polisaxaridini ko'rsating.
 A) Pektin *B) Xitin C) Dekstrin D) Araban
5. Quyidagilardan trisaxardlar vakilini belgilang.
 A) Lakoza B) Maltoza C) Fruktoza *D) Rafinoza
6. Glyukozidlar suytirilgan kislotalar ta'sirida qanday moddalarga aylanadi?
 A) ko'p atomli spirtlar *B) spirt va monosaxarid C) spirt va polisaxarid
 D) oksikislotalar
7. Geparinning molekulyar massasi nechaga teng?
 A) 15000 ~ 20000 B) 1000 – 2000 C) 100000 D) 10000 – 12000
8. Kondroitin-4 sulfatda disaxarid qismlari qanday bog'lar orqali bog'langan?
 A) Glikozid B) peptid C) sulfat D) dipol
9. Geparin nimadan birinchi marta ajratib olingan?
 A) O'pka B) Jigar C) Traxeya D) Taloq
10. Monosaxarid va polisaxaridlar orasidagi oraliq sinf qaysi?

- A) oligosaxarid B) polisaxarid C) monosaxarid D) dekstrin
11. Disaxaridlar keltirilgan qatorni tanlang
A) maltoza B) tsellabioza C) lakoza D) barchasi to'g'ri
12. Polimer makromolekulasi qachon shishasimon holatda «g'ovak» struktura hosil qiladi?
A) egiluvchanligi kamaysa B) mexanik ta'sir qilinsa C) deformatsiyalansa
D) temperatura ortsa
13. Makromolekula zanjiri butunlay to'g'rilanishga yoki kuch ta'sirida biri ikkinchisiga nisbatan siljishga ulgura olmay qolish hodisasi nima deyiladi?
A) tiksotropiya B) gisterezis C) deformatsiya D) relaksatsiya
14. Glyukozid va glikozidning farqini aytинг.
A) ikkalasi bir modda B) glyukozid qoldiq glikozid bu bog'
C) glyukozid glyukozaning bir ko'rinishi, glikozid murakkab uglevod
D) barchasi to'g'ri
15. Glikogen organizmda sut kislota hosil qilish jarayoni nima deyiladi?
A) Glyukogenoliz B) Fermentatsiya C) Sut kislotali achish
D) Glikogenoliz
16. Glikozid bog'i konfiguratsiyasini aniqlashga imkon beradigan usulni aniqlang
A) peryodat oksidlash B) kumush ko'zgu reaktsiyasi
C) YaMR spektroskopiyasi D) vodorod bilan qaytarish
17. α - glikozidaza fermenti qanday bog'ga selektiv ta'sir qiladi?
A) α - glikozid B) β - glikozid C) π - bog'D) σ - bog'
18. Kraxmalga solod tarkibidagi diastaza fermenti ta'sir ettirilsa qaysi disaxarid hosil bo'ladi.
A) maltoza B) saxaroza C) tsellobioza D) dekstrin
19. Tsellobioza qanday sintez qilinadi?
A) kraxmalni gidrolizlab B) tsellyulozani gidrolizlab
C) ikki molekula glyukozadan D) glyukoza va fruktozadan

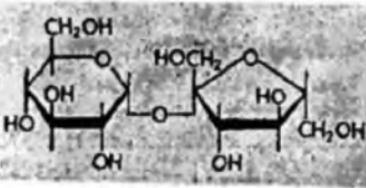
OLIGOSAXARIDLAR

Oligosaxaridlар mono- va polisaxaridlар oralig'ida joylashgan. Ko'pincha ularga biopolimerlar 10 monosaxarid qoldiqlari tutgan, oxirgi vaqtда oligosaxaridlarga uglevodlardan determinantlar glikoproteinlar, 15-20 monosaxarid zanjiridan iboratlari kiradi.

Tarmoqlangan oligosaxaridlarda monosaxarid zanjirlari bo'lib bitta glisil qoldiq tutadi masalan α -D-mannozil-(1 \rightarrow 6)[α -D-mannozil-(1 \rightarrow 3)]-D-mannoza-fragmenti

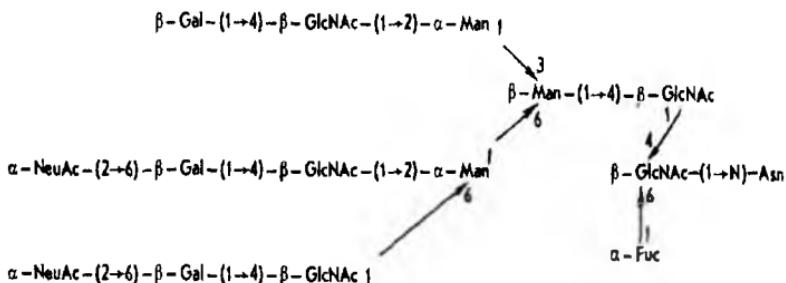


$\beta\text{-D-Gal-(1}\rightarrow 4\text{)-Glc}$
Laktoza



$\alpha\text{-D-Glc-(1}\rightarrow 2\text{)-}\beta\text{-D-Fru}$
Saxarosa

Oligosaxaridlarning qisqa strukturasini yozishda glikozil qoldiqlарини yozishni birin ketin boshlanishida qaytarilmaydigan oxiridan harflardan monosaxarid qoldiqlari belgilash asoslangan. Agar murakkab tarmoqlangan oligosaxarid bo'lsa boshqa aniq yozish shakli masalan quyidagi yoziladi:



Oligosaxaridlар kislotalar bilan gidrolizlanadilar. O-glikozidlar reaksiyasi glikozil-kation hosil bo'lishi orqali boradi. Qaytariluvchi oligosaxaridlар karbonilli birikmalarga xos reaksiyalar beradilar, aldon kislotsigacha oksidlanadilar, poliollargacha qaytariladilar, ozazonlarni hosil qiladilar. Monosaxaridlarga o'xshab suvli eritmalarda qaytariluvchi oligosaxaridlarda mutoratatsiya aniqlanadi.

Oligosaxaridlarni aralashmasini ajratishda xromotografik usul qo'llaniladi. Kislotali oligosaxaridlар neytral vakillaridan ionalmashinish xromotografiyasidan yoki elektroforez bilan qog'ozda ajratiladi. Neytral oligosaxaridlarni ajratish qog'oz xromotografiyasи va yupqa qatlamlı silikageldagi xromotografiya yordamida o'tkaziladi.

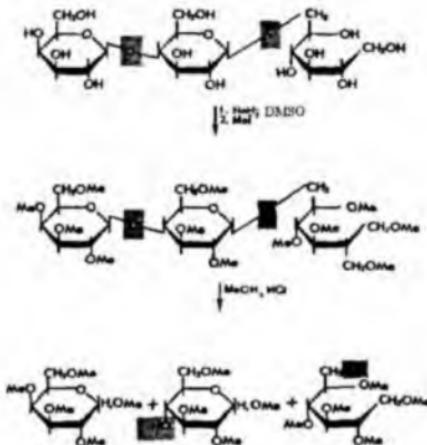
Oqsil va nuklein kislotalari kimyosida birlamchi strukturasini aniqlash bu aminokislotalar birin-ketinligi yoki nuklein asoslarning chiziqli biopolimerdagи tartibi bo'lsa, ungleved biopolimerda bunday masala murakablashadi. Oligosaxarid tuzilishini aniqlashda monosaxarid tarkibini aniqlash, monosaxarid qoldiqlарини va tarmoqlanish oligosaxarid zanjirini, monosaxaridlarning bir-biriga birikkan joyini, monosaxarid zanjir halqlari qiymatini, glikozid bog'I konfiguratsiyasini aniqlash kerak.

Monosaxarid tarkibini aniqlash uchun kislotali gidroliz o'tkaziladi yoki ko'pincha saxarid metanolizlanadi. Kislotali gidrolizat mahsulotlari qog'oz elektroforezi yoki xromotografiya orqali aniqlanadi. Ko'pincha sotuvda bo'lgan ungleved analizatoridan foydalilanadi, ajratish ionalmashinish smolalarida taqsimlash xromatografiyasи metodi bilan suv-spirtli aralashmalar yoki shakarlar

borat kompleksi yordamida o'tkaziladi. Glikozid bog'larining gidroliz tezligi, neytral amino- va dezokshishakarlardan qoldiqlaridan hosil bo'lganda uziladi (N-asetilneyramin, N-glikolilneyramin) kislotalar, qiyin parchalanadigan bog'lar bu aminokislotalar va uron kislotalar asosida hosil bo'lganlardir. Uranozidlar gidrolizi piranozidlarga qaraganda tezroqdir. Oligosaxaridlar gidrolizi natijasida bog'larning to'la parchalanmasligi yoki kislotali destruksiya hosil bo'lgan monosaxaridlarga o'tadi va bu tahlil natijalarini buzadi. Yaxshi natijalar metanolizda bo'ladi agar vodorod xlorid ishtirot etsa ($1,7\text{N HCl}$, 80°C , 18 soat)-bunda metilglikozidlar hosil bo'ladi, ular kislotali destruksiyaga chidamli. Sifat va miqdor tarkib, metanoliz mahsulotlarida gaz suyuqlik xromatografiyası usulida trimetil silil yoki triflorasetil hosilalar shaklida aniqlanadi.

Monosaxarid qoldiqlarining bir biri bilan tutashgan o'rnini aniqlash ko'pincha to'la oligosaxaridni metillash bilan, keyin gidrolizlash va hosil bo'lgan mahsulotlarni tahlillash orqali erishiladi. Metillash asosan S.I.Xakomari uslubida o'tkaziladi, bunda gidroksili gruppasi bilan modifikatsiyaga asetamid gruppalar N-asetilgeksozaminlarga o'tadi. Reaksiyaning to'la o'tgani IQ-spektroskopiya orqali gidroksil guruhlar yutilish polosasi yuqolganiga qaratadi.

Oligosaxaridlar keyin kislotali gidrolizlanadi yoki yaxshisi metanolizlanadi, erkin gidroksil guruh tutgan metillangan monosaxaridlar hosil bo'lib ular glikozid bog'I hosil bo'lishiha qatnashgandir. Analiz natijalariga qarab oligosaxarid asosini aniqlash mumkin, agar monosaxaridi metanolizdan keyin hosil bo'lganlarda metillangan hosilalar aniqlansa, bu zanjir tarmoqlanganligidan darak beradi. Shu bilan birga birdaniga oxirdagi monosaxarid qoldiqlari ham aniqlanadi. Qoldiq, qaytarilmaydigan oligosaxarid zanjiri oxirida lokalizlanganda erkin gidroksil guruhlar tutmaydi, monosaxarid esa qaytariladigan oxirda bo'lgani metillangan poliol shaklida identifitsirlanadi qaytarilgan oligosaxarid metillangan gidroliz mahsulotlarida. Demak, trisaxaridlar analizda metillash bilan molekuladagi monosaxarid zanjirlar ketma ketligini darrov namoyon qiladi.



Hosil bo'lgan mahsulotlar gaz suyuqlik xromatografiyası orqali o'tkazilgan standartlar bilan, qisman metillangan metilglikozidlar bilan aniqlanadi. Katta miqdorda tahlilda xromato-mass-spektrometrik usul alditasetatlarda qo'llanilgan,

ular mahsulot gidrolizdagini borgidrid bilan qaytarilgach va asetillab foydalilanilgan.Bundan tashqari, mass-spektrometrik usul metillangan metilglikozidlarni aniqlash (O.S.Chijov va boshqalar) gidrolizdan keyingi mahsulotlar to'la deyterometillangan keyin o'tkazilgan. Mass-spektlarni tahlili deyterometil guruh turgan joyni aniq ko'rsatadi, ular olingen qisman metillangan metilglikoziddagi lokallangan erkin gidroksil guruhlarga javob beradilar. Geterooligosaxarid molekulasiidagi zanjirlar birin ketinligi asosan ekzoglikozidazlar yordamida aniqlangan (ferment), u qaytarilmaydigan molekula oxiridan bittadan monosaxarid qoldig'ini uzgan. 16 jadvalda spesifikligi va ferment manba berilgan, ular oligosaxaridlar strukturasini analizida qo'llanilgan, va bu asosan hayvon glikoproteinlar misolida tushuntirilgan.

Shakarlar struktur analizida qo'llaniluvchi glikozidlар

2-Jadval

| Glikozidlар | Manba | spesifikligi |
|-------------------------------------|---|--|
| Neyraminidaza | Clostridium perfringens Vibrio cholerae | α -NeuNAc-(2→6)-D-GalNAc α -NeuNAc-[(2→5(6))-D-Gal] |
| β -galaktozidaza | Glostridi perfringens Kanavaliya dukak uni | β -D-Gal[1→4(30]-D-GlcNAc |
| β -mannozidaza | Tovuq tuxumi Ulitka | aniqlanmagan |
| α -mannozidaza | Kanavaliya dukak uni Aspergillus niger | α -D-Man-[1→2(6,3)]-D-Man |
| α -fukozidaza | Clostridium perfringens Aspergilus perfringens Bodom emulsini | α -L-Fuc(1→2)-D-Gal α -L-Fuc-[1→3(4)]-D-Gal |
| β -N-asetilglyukozaminidaza | Clostridium perfringens Kanavaliya dukak uni | keng |
| α -galaktozidaza | Aspergillus niger | keng |
| α -N-asetilgalaktozaminidaza | Aspergillus niger | keng |

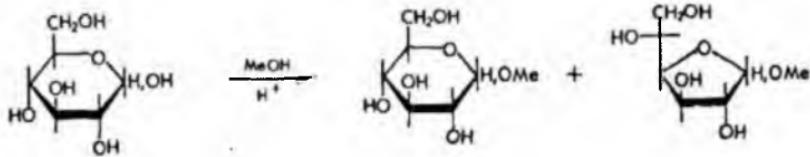
GLIKOZIDLAR SINTEZI

Glikozid bog'I hosil bo'ladigan reaksiyalarga glikozidlash deyiladi. Glikozidlashga spirtlar, tiollar, aminlar kirishadi, O-, S- yoki N-glikozid bog'lar hosil bo'ladi. Eng katta muammo bu steriyo'nalgan O-glikozid bog' hosil qilish, ya'ni gidroksil tutgan moddalarni glikozidlash, bu bog' tabiatda keng tarqalgan.

Bunday sintezlarning murakabligi shakarlarning polifunksionalligi va unda hamma OH-, SH- va NH-guruuhlar himoyalash kerak, hamda α - va β -anomerlar hosil bo'la olishi, ko'p hollarda (asosan oligosaxaridlarda) qiyin ajratish bordir.

Oddiy spirt glikozidlari Fisher reaksiyasi hisobida tegishli spirtlardan, monosaxaridlarga tegishli spirt bilan ishlab kislotali katalizator ishtirotkida olinadi. Reaksiya natijasida furanozid va piranozid aralashmasi olinadi. Ular nisbati reaksiya sharoitiga bog'liq.

Yanada murakkab tuzilishli moddalar olish uchun aniq yo'naltirilgan glikozid bog'I hosil qilish qo'llaniladi, bunda xoxlagan aglikon glikozillanadi, hamda kerakli bog' konformasiyasiga ega bo'ladi.

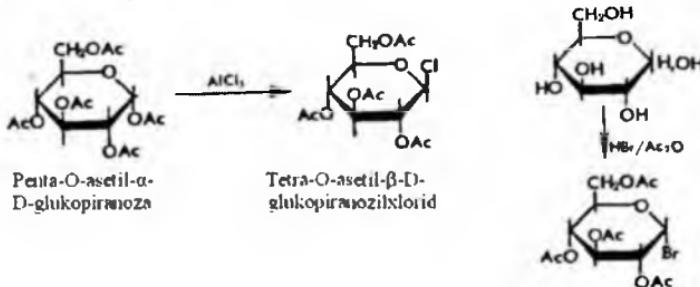


Ko'pincha oligosaxaridlар sintezi unda uchraydigan monosaxaridlар hisobidan glikozid bog' hosil qilish orqali o'tkaziladi. Ayrim hollarda kamyob oligosaxarid ko'p uchraydigan gidroksil guruh konfigurasiyasini ma'lum atomlarda o'zgartirib, yoki gidroksilni boshqa funksional guruhga almashtirib olinadi.

Oligosaxaridlар sinteza asosiy glikozillovchi agent bu glikozilgalogenidlardir. Glikozil galogenidlар tabiatda uchramaydi. Erkin holatda ular barqaror emas, shu sababli ko'pincha asetat shaklida (asilgalogenoz) holida olinadi.

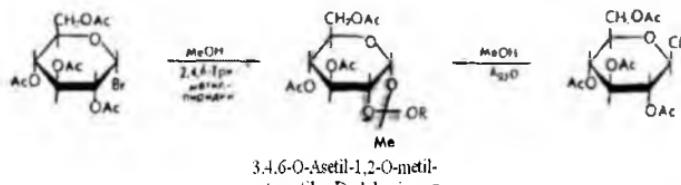
Asilgalogenozalar monosaxaridga galogen vodorodning sirkal kislota, sirkal angidrid yoki asetilxlorid ta'sirida olinadi. Bu sharoitda eng barqaror anomer paydo bo'ladi, masalan 2,3,4,6-tetra-O-asetil-L-D-glyuykopiranozilbromid. Bu holatda barqarorlik anomer effekt orqali aniqlanadi: geksozalar D-qator uchun maqbuli α -anomerlardir.

Barqaror bo'limgan 1,2-trans asillalogenoz murakkab monosaxarid efiri (masalan, to'la asetat yoki benzoat) sintezi uchun alyuminiy xlorid yoki titan to'rt xlorid polyar bo'limgan eritmada (benzol, CCl_4) o'tkaziladi.

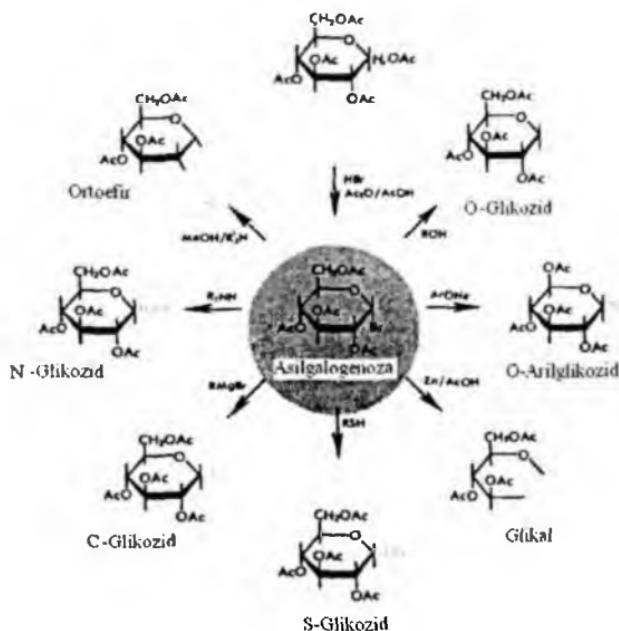


Asilgalogenoz reaksiyasi galogen atomini nukleofil almashtirishga asoslangan, har xil shakar hosilalariga o'tish mumkin: alkil va arilglikozidlarga, N- va C-glikozidlarga, glikallarga va h.z.o. reaksiyalar sterioyo'nalgan o'tadi, asosan 1,2-trans glikozidlар hosil qiladi, oz miqdorda sis-izomer ham hosil bo'ladi.

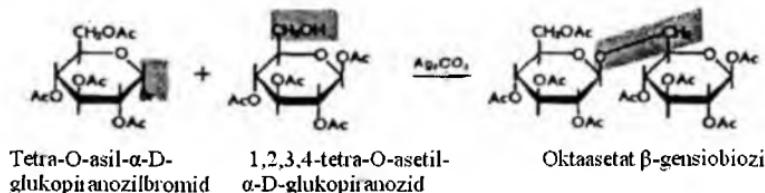
Ma'lum sharoitda kondensaziya sharoitida 1,2-trans asilgalogenoz va spirtlar (proton akseptorlari ishtirokida-kumush oksid, uchlamchi aminlar) yoki 1,2-sis (nitrometanda 2,4,6-trimetilpiridində) shakar ortoefirlariga keltiradi. Shakar ortoefirləri 1,2-trans glikozidlər və oligosaxaridlər sintezida oraliq moddalardır. ular asoslar ta'siriga barqaror, lekin kislotalı agentlər ta'siriga labildir.



Eski və hozirgacha qo'llanıladıqan glikozillash usulu bu Kyonigs-Knorre usulidir, unda glikozillash agenti asillangan α -D-glikozilgalogeniddir.

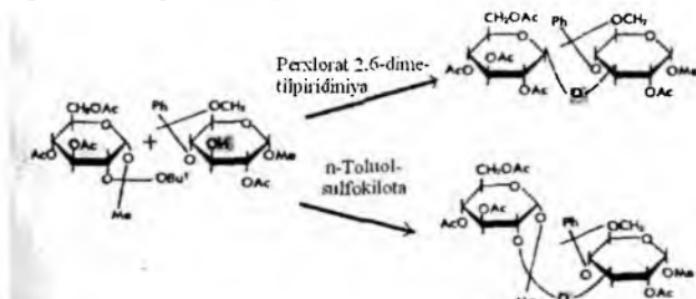


Gidroksiltutgan komponentlar bilan reaksiya kumush oksid yoki karbonat ishtirokida boradi və 1,2-trans-glikozid bog' hosil qiladi.

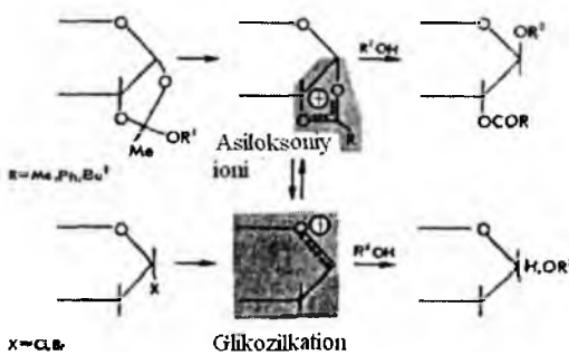


Usulning yetishmovchiligi reaksiya davomida suv hosil bo'lishi, asilgalogenozani parchalaydi va reaksiyon aralashmaning geterogenligi. Yaxshi ma'lumotlar katalizator sifatida simob sianid eritmasi protonlar akseptoridir. Xelferix modifikasiyasini hozirgi vaqtida keng qo'llaniladi. Past reaksiyon qobiliyatli ikkilamchi shakardagi hidroksil guruhlarida ham 80% ga yetadi, lekin Kyoniga-Knorre usuliga qaraganda Xelferix modifikasiyasini past stereospesifiklikga ega. Reaksiya katalizatori bu kumush perxlorat yoki triflormetan sulfonat (triflat).

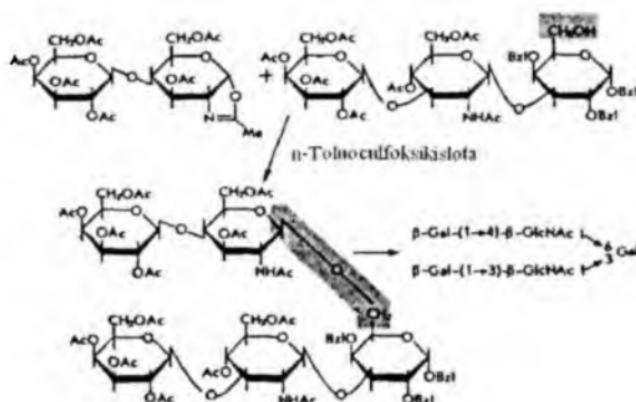
N.K.Kochetkov tomonidan glikozillovchi agent sifatida sintezda 1,2-trans-glikozidlarda 1,2-ortoefir shakarlari hamda katalizator sifatida perxlorat 2,6-dimetilpiridiniy taklif etilgan. Katalizatorni almashtirganda (masalan p-toluol sulfokislotaga) va erituvchini reaksiya boshqa yo'naliishga qayta eterifikasiyanishga boradi. Orto efir usuli orqali shakarlarda kamreaksion qobiliyatli hidroksillar glikozillangan



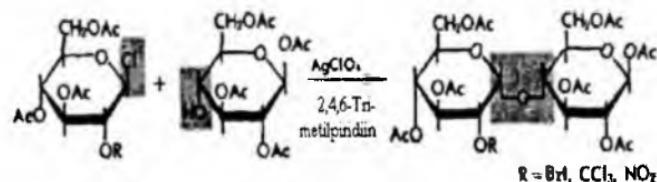
Glikozilgalogenidlar va ortoefir shakarlarda glikozillash agenti oraliq holatda glikozil kation yoki asil oksoniy ion hisoblanadi



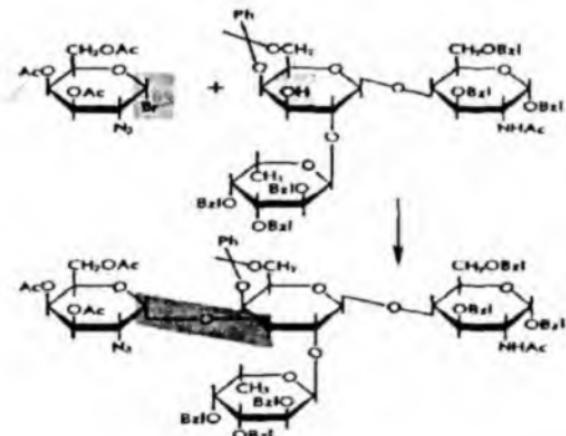
Glikozilgalogenid asillangan 2-amino-2-dezoksi shakarlari beqaror bo'lib tegishli 1,3-oksazolin hosilalariga aylanadi. Oxirgilar kislotali katalizatorlar ishtirokida qidroksil tutgan moddalar bilan reaksiyaga kirishib 1,2-trans-glikozid bog'i hosil qiladi. Bu usul A.Ya.Xorlin tomonidan 60 yillarda ko'pgina shakarlarda sinalgan. Masalan bu usulni qon tarkibidagi gruppa qonidagi tetrasaxarid sintezi orqali namoyish qilish mumkin.



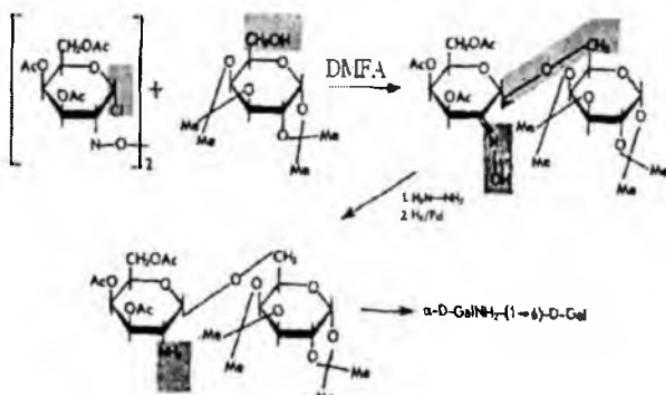
Bunday reaksiyalar 1,2-trans glikozidlarga keltiradi, bunda C-2dagi asil guruh qatnashadi (asil guruh kislorod atomi anomer markaz uglerod atomiga ta'sir qiladi) shu sababli reaksiyada oksazolin ioni hosil bo'ladi: oxirgi sterik qiyinchiliklar hisobida qarama qarshi asiloksi halqa tomonidan hujumga uchraydi. Katta qiyinchiliklar 1,2-trisglikozidlар biosintezi chaqiradi va ularni shakar hosilalar qo'llab olish mumkin C-2 da turgan o'rinnbosar "qatnashish effekti" ega bo'lmasligi kerak. Glikozillovchi agent ko'pincha barqaror bo'lмаган β -glikozilgalogenid qo'llaniladi, kuchsiz polyar eritmalarda aktiv katalizator ishtirokida (kumush tuzlari) C-1 da konformatsiya o'zgarishi bilan boradi



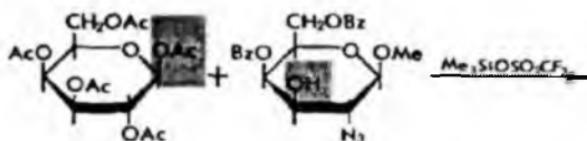
1,2-sis glikozid 2-amino-2dezoksi shakarlar yana ham ko'p qiyinchiliklarni keltiradi bu glikozilgalogenidning, asil gruppaga nisbatan C-2 o'rinnbosarda murakkab tuzilishi hisobida. Bunday o'rinnbosar sifatida asil gruppasi bo'lishi mumkin, glikozillangandan so'ng aminoguruhga oson qaytariladi: azid usul bilan ko'pgina oligosaxaridlar olingan, ularda aminoshakarlar qoldig'I qisman determinant tetrasaxarid A guruh qonda bo'lgan.



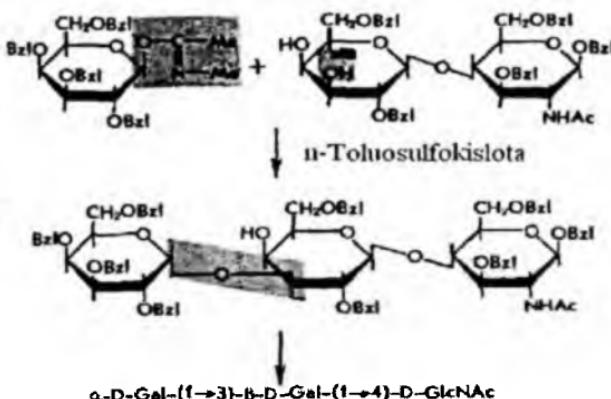
Usulning kamchiligi 2-azidglikozilgalogenidlar ozligidir. Shu sababli R.Lemye glikozillash agenti sifatida 2-nitrozoasilgalogenidlar taklif etilgan, nitrozilxlorid ta'sirida yengil topiladigan glikallarni



Yuqorida keltirilgan usullar oraliq bosqich glikozilgalogenidlar hosil bo'lishini talab qiladi, bu ayrim vaqtida (ayniqsa oligasaxaridlarda) qiyinchiliklarga keltiradi.

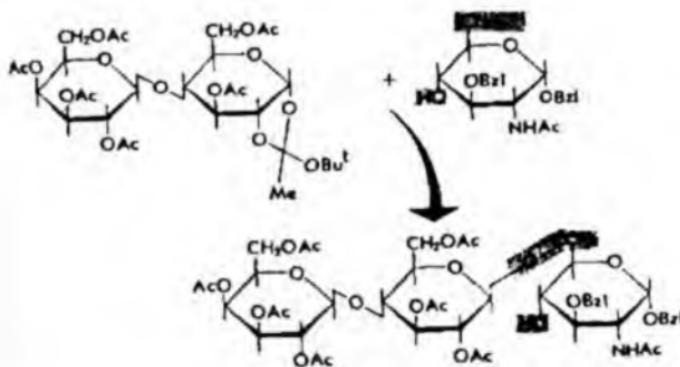


G. Paulsen tomonidan pentatsetsat galaktozadan va qisman himoyalangan saxariddan katalizator trimetililtriflat istirokida disaxarid olingan:



P.Sinai glikozilgalogenidlari o'rniiga oligosaxaridlar sintezida 1,2-sis bog'li imidat shakarlar taklif etgan va shu orqali B guruh qon oligosaxaridlar sintez qilingan.Bu usul faqat glyukoza, galaktoza va fukozalar qoldiqlarini kiritishda ahamiyatlidir.

Q'shumcha qiyinchiliklar oligosaxaridlar sintezida himoyalangan aglikon (spirit) komponentda yagona bo'sh gidroksi gruppada-glikozilanadiganda, hamda ikkilamchi gidroksil guruhlarining shakarlarda past reaksiyon holati. Geksapiranozada reaksiyon qobiliyatli baland markazlar bu C-2,C-3 va C-4. Shu sababli (1→4) oligosaxaridlar sintezi og'ir bo'ladi. C-4 guruh qidroksilni aktivlashning har xil usullari taklif etilgan, shular ichida maxsus o'rinnbosarlar qolgan gidroksil gruppalarga tanlash, aglikon komponenti sifatida atsiklik shakar hosilalarini topish, C-4 da aktiv gruppani kiritish masalan 2,3-difenil-2-tsiklopropilidenni. Ayrim holatlarda har xil reaksiyon faoliyit shakar gidroksil gruppalarda, oxirgi mahsulotni sintezni soddallashtiradi. Masalan, har xil reaksiyon xossasi hisobida OH-6 selektiv glikozillangan, OH-4 ni himoyalanadi oligosaxarid sintezida



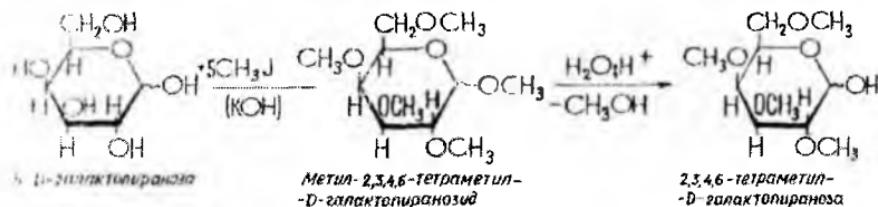
Har bir holatda guruhni himoyalash masalasi individual tanlanadi. Ko'pincha tritol qo'llaniladi (birlamchi gidrosilni himoyasi), alkiliden, asetil va benzil guruhlar. Asetil himoyalash ishlarida ularning migrasiyasi hisobida o'tishi kerak. Ko'pgina hollarda glikozillash stereoselektiv o'tmaydi, ya'ni amalda asosan α - va β -anomerlar hosil bo'ladi. Shunday reaksiyaning bir xil emasligi ayniqsa ikkilamchi gidroksil gruppalarni shakarlarda va miqdori 70% oshmasligi oligosaxaridlarni olishni perspektivligini ozayitiradi.

Glyukoza glikozidlari glikozidlari, galaktoza glikozidlari esa galaktozidlari deb ataladi va hokazo. Glikozidlар hayvonot, ayniqsa o'simlik dunyosida keng tarqalgan bo'lib, fiziologik faol moddalardir.

Hamma atsetallar kabi glikozidlari ham suyultirilgan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Natijada dastlabki spirit va monosaxarid hosil bo'ladi Uglevodlar kimyosida fermentativ gidrolizdan ham keng foydalaniladi. Fermentativ gidrolizning afzalligi uning tanlab parchalashidadir. Masalan, xamirturushda bo'ladigan α -glyukozidaza α -glyukozid bog'ni parchalasa, bodomdan olinadigan β -glyukozidaza faqat β -glyukozid bog'ni parchalaydi. Shuning uchun ham fermentativ gidrolizdan glikozid uglerod atomining konfiguratsiyasini aniqlash uchun foydalaniladi.

Dorivor o'simliklardan olinadigan va tibbiyotda qo'llanadigan ko'pgina dorivor moddalar glikozidlari tipida tuzilgan.

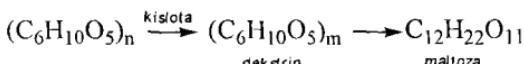
Oddiy va murakkab efirlarning hosil bo'lishi. a) Monosaxaridlarning spirit guruhlari alkilgalogenidlari (metilyodid, etilyodid va boshqalar) yoki alkilsulfatlar (dimetilsulfat), bilan o'zaro reaksiyaga kirishganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Bunda dastlab glikozid gidroksili ham reaksiyaga kirishib, glikozid hosil qiladi. Biroq kislotali muhitda glikoziddagi glikozid bog'i oson parchalanib pirovardida monosaxaridning tetrametil hosilasi olinadi.:



- Saxaroza hosil bo'lishida α -D-glyukoza va β -D-fruktoza o'zlarining glikozid gidroksillari bilan qatnashadi.
- Maltoza kraxmalga solod tarkibidagi diastaza fermenti ta'sirida hosil bo'ladi :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + (n-1) H_2O \xrightarrow{\text{dekstrin}} n/2 C_{12}H_{22}O_{11}$$

3. Kraxmal tez qizdirilganda tarkibidagi gigroskopik suv xisobiga ($D=20\%$) gidrolitik parchalanib ancha mayda, molekulyar og'irligi kichik bo'lgan bo'lakchalar hosil qiladi. Hosil bo'lgan modda polisaharidlar va dekstrinlar deyiladi. ($n > m$)



TEST SAVOLLARI VARIANTLARI

- Quyidagilardan trisaxaridlar vakilini belgilang.
 - Bakteriyalar ishtirokida hosil bo'ladigan polisaxaridni ko'rsating?
 - Polisaxaridlar tuzilishini aniqlashda qaysi usuldan foydalaniladi?
 - Glyukozidlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida qanday moddalarga aylanadi?
 - Monosaxarid va polisaxaridlar orasidagi oraliq sinf qaysi?
 - Disaxaridlar keltirilgan qatorni tanlang
 - Kraxmal mineral kislotalar ishtirokida gidroliz qilinganda nima hosil bo'ladi?
 - Paxta tolasi tarkibi nimadan iborat?
 - Polimer makromolekulasi qachon shishasimon holatda «g'ovak» struktura hosil qiladi?
 - Makromolekula zanjiri butunlay to'g'rilanishga yoki kuch ta'sirida bira ikkinchisiga nisbatan siljishga ulgura olmay qolish hodisasi nima deyiladi?
 - Metillashni polisaxaritlar uchun ahamiyati qanday?
 - Polisaxaridlarni peryodat oksidlash mahsuloti nima?
- A) Laktoza B) Maltoza C) Fruktoza *D) Rafinoza
A) kletchatka B) glikogenlar C) xitinlar D) dekstranlar
A) peryodat oksidlash B) kumush ko'zgu reaksiyasi
C) permanganat oksidlash D) vodorod bilan qaytarish
A) ko'p atomli spirtlar *B) spirt va monosaxarid C) spirt va polisaxarid
D) oksikislotalar
A) oligosaxarid B) polisaxarid C) monosaxarid D) dekstrin
A) maltoza B) tsellabioza C) lakoza D) barchasi to'g'ri
A) arabinol B) glyukoza C) fruktoza D) tsellyuloza
A) pektin B) glyukoza C) kraxmal D) tsellyuloza
A) egiluvchanligi kamaysa B) mexanik ta'sir qilinsa C) deformatsiyalansa
D) temperatura ortsa
A) tiksotropiya B) gisteresis C) deformatsiya D) relaksatsiya
A) esirlash olish uchun B) Polisaxaridlar tuzilishini aniqlash uchun
C) glyukozidlar olish uchun D) barchasi to'g'ri
A) Polisaxaridlarni peryodat oksidlash mahsuloti nima?
A) Polisaxaridlarning kislotalari B) gallakturonad kislota
C) polialdegidlar D) Polisaxaridlarning yodli tuzlari

13. Glyukozid va glikozidning farqini aytинг.
 A) ikkalasi bir modda B) glyukozid qoldiq glikozid bu bog'
 C) glyukozid glyukozaning bir ko'rinishi, glikozid murakkab uglevod
 D) barchasi to'g'ri
14. Chiziqli polisaxaridlarda glikozid bog' nechanchi uglerod atomlari bilan bog'langan.
 A) 1, 2 B) 1, 3 C) 1, 4 D) 1, 6
15. Tarmoqlangan polisaxaridlarda glikozid bog' nechanchi uglerod atomlari bilan bog'langan?
 A) 1, 2; 1, 3 B) 1, 4; 1, 6 C) 1, 4; 1, 4 D) 1, 2; 1, 6
16. Tsellyuloza makromolekulasi qanday monomerlardan iborat?
 A) β -D glyukopiranoza B) α -D glyukopiranoza C) β -D fruktopiranoza
 D) α -D fruktopiranoza
17. Glikozid bog'i konfiguratsiyasini aniqlashga imkon beradigan usulni aniqlang
 A) peryodat oksidlash B) kumush ko'zgu reaktsiyasi
 C) YaMR spektroskopiya D) vodorod bilan qaytarish
18. α - glikozidaza fermenti qanday bog'ga selektiv ta'sir qiladi?
 A) α - glikozid B) β - glikozid C) π - bog' D) σ - bog'
19. Atsetillash nima yordamida amalgalash oshiriladi?
 A) sirkal kislota angidridi B) ishqorlar C) kaliy permanganat
 D) yodat kislota
20. Kraxmalga solod tarkibidagi diastaza fermenti ta'sir ettirilsa qaysi disaxarid hosil bo'ladi.
 A) maltoza B) saxaroza C) tsellobioza D) dekstrin
21. Tsellobioza qanday sintez qilinadi?
 A) kraxmalni gidrolizlab B) tsellyulozani gidrolizlab
 C) ikki molekula glyukozadan D) glyukoza va fruktozadan

POLISAXARIDLAR

Tayanch iboralar: Klassifikatsiy, nomenklatura, tarqalishi, ajratib olish, tozalash. Molekulyar massasi va polimerlanish darajalari.

Disaxaridlар va polisaxaridlarning kimyoiy xossasi.

- Pentozalar gidrolizga uchraganda har xil pentozanlar olinadi

$$(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \longrightarrow nC_5H_{10}O_5$$
- Sellyuloza mineral kislotalar bilan qo'shib qizdirilganda gidrolizga uchrab, D-glyukozani hosil qiladi.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$
- Sellyuloza nitrat kislota bilan reaksiyaga kirishib, murakkab esir hosil qiladi :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$
- Sellyulozaning ishqor bilan ishlanishi natijasida hosil bo'lgan sellyuloza alkogolyatiga CS_2 ta'sir ettirilganda sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2(ONa)]_n + nH_2O$$

5. Polisaxaridlarda metillash usulini qo'llash eng asosiy muammosi reaktsiyani to'lqiliga erishishdadir. Shuning uchun polisaxaridlarni ko'p marotaba metillash agentlari bilan ta'sirlash lozim. Eng yaxshi natijani Xakomari metillash beradi. Metillangan polisaxaridlarni eng ko'p qo'llaniladigan varianti metanolizdan tashqari bu qisman gidroliz 90 % li chumoli kislotasi, keyinchalik sulfat kislotasi yordamida yumshoq muhitdagisi topildi.

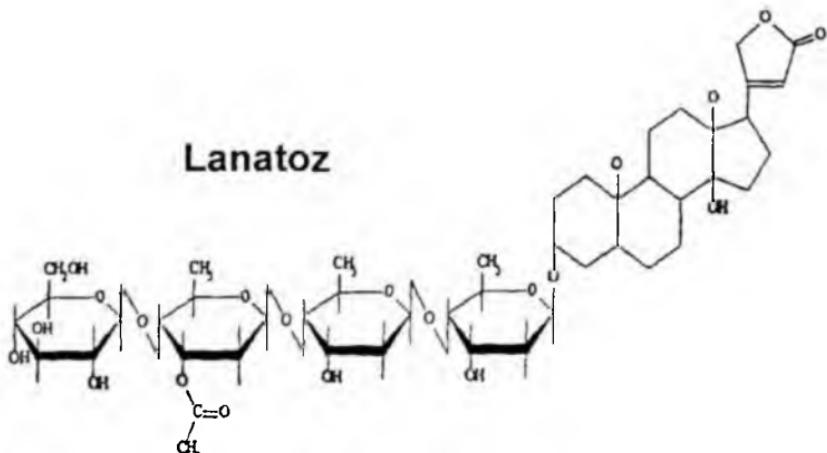
Bir xil monosaxarid qoldiqlari bo'lsa ularga gomopolisaxaridlar (glikanlar) deyiladi, har xil monosaxaridlar hisobida bo'lsa ularga geteropolisaxaridlar deyiladi. Ularda ham disaxaridlarga xos 1-4', 1-6', 1-3', 1-2' tiplardagi bog'lar α-va β-konfiguratsiyali glikozid markaz, bu holat 1-1'-glikozid glikozid bog'dan tashqari uchraydi.

| Modda nomi | Bioz fragmenti | Tafsifi |
|-------------|------------------------|--|
| kraxmal | | Gomopolisaxarid, ikki isomer aralashmasi-amiloza va amilopektin. Amiloza-(R=H) tarmoqlanmagan zanjirli α -1-4', tarkibida 100 dan 6000 qoldiqdan iborat. Amilopektin-tarmoqlangan isomer (R= α -1-glikozil, ya'ni qo'shimcha α -6'-bog'li, o'simlikda zaxira polisaxarid sifatida saqlanadi. Qoldiqlari 10000 gacha |
| glikogen | Amilopektinga o'xshash | Hayvon kraxmali, amilopektinga qaraganda ko'proq tarmoqlangan. Hayvon organizmining zaxira polisaxaridi, jigarda asosan to'planadi |
| sellyulоза | | Bog' β -1-4', polimerizasiya darajasi 10000 qoldiqdir. O'simlik organizmlarining asosiy qurilish materiali. |
| dekstranlar | | Tarmoqlangan bakterial asosli polisaxaridlari. Asosiy bog' tipi α -1-6', α -1-4' va α -1-3' bog'lari bo'yicha tarmoqlangan. Medisinada qon plazmasini o'rnda qo'llaniladi. Mikrobiologik texnologiya sintezlanadi |

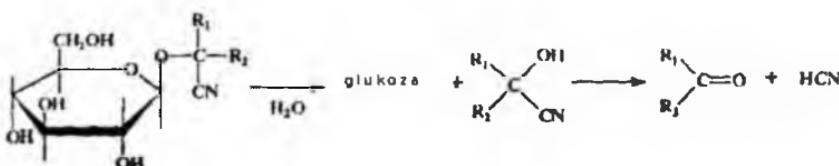
| | | |
|--|--|---|
| Kamedlar, slizlar, shilimsh iq.pektin moddalar ri | Har xil tuzilishli geteropolisaxaridlar, uron kislotasi qoldiqlarini tutadi | Bog' tiplari ham turlicha. O'simlik har xil qismalarida har xil darajada tarqalgan |
| xitin | | Chiziqli gomopolisaxrid, tuzilishi bo'yicha sellyulozaning 2-acetamidli analigi qisqichbaqasimonlar va xasharotlarda tayanch va mekanik funksiyalarni bajaradi |
| muramin | | Geteropolisaxrid-N- asetilmuram kislota hosilasi. Bakteriyalar hujayra qobiqi, ularni polipeptidlardan ishtirokida hosil qiladi |
| | | Sustav suyuqlik, biriktiruvchi to'qima |
| Glikoza minoglik anlar | | Xryash va o'smaasimon to'qimalar |
| | | L-iduron kislota qoldig'ini saqlaydi. Qonning qotishini oldini oladi, qon tomirlari devorlarini oqsillar bilan birikib hosil qiladi |

O-glikozid steroidlar ma'lum; 11 o'simlik oilalarida topilgan va ularga yurak glikozidlari deyiladi. Yurak glikozidlari monosaxarid yoki oligosaxaridlardan tuzilgan o'simlik steroidlari bilan β -glikozid bog'li orgali bog'langan (kardenolidlar va bufadiyenolidlar) ularning spirt guruhi hisobida. Oz miqdorlarda ular yurak mushaklari ishini tezlashtiradi, katta miqdorda yurak zaharidir. Bunday glikozidlarga misol lanatozid A u angishvonagullarning biridan ajratilgan.

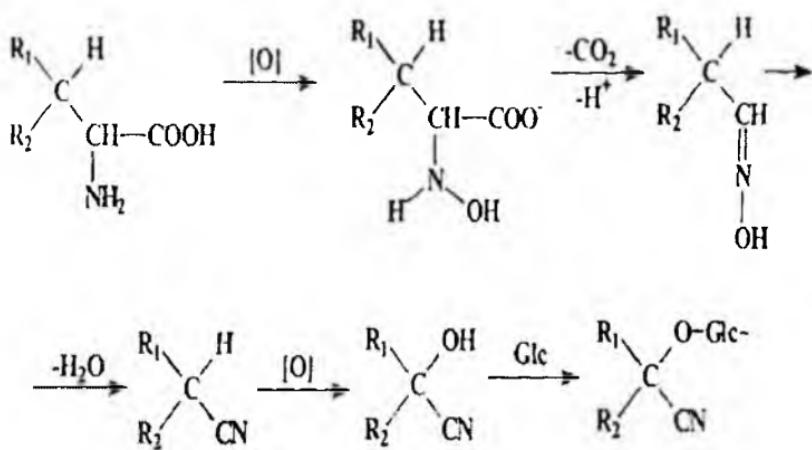
Lanatoz



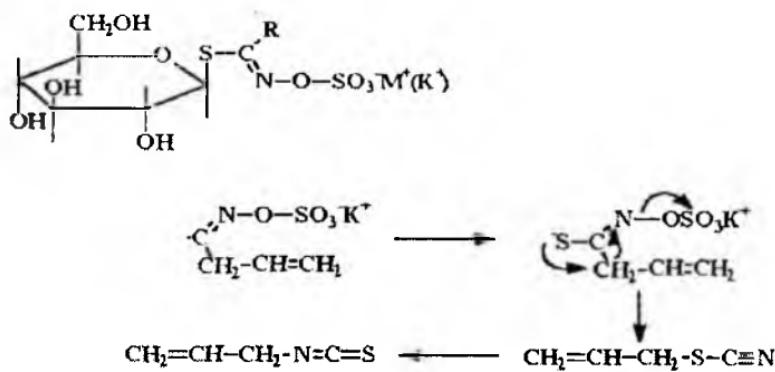
Ikkinchı qiziq o'simlik O-glikozidlari bu sianogen glikozidlар ularning aglikon komponenti α -siangidrinlardan iborat. Ular o'ziga xosligi sian kislotasini ajratishidir, agar ayrim o'simliklar urug'laridan "achchiq bodom" hidi ajralaboshlaganda unda sianogenglikozidlар borligi va ularning parchalanishi boshlanganligidan xabar beradi.



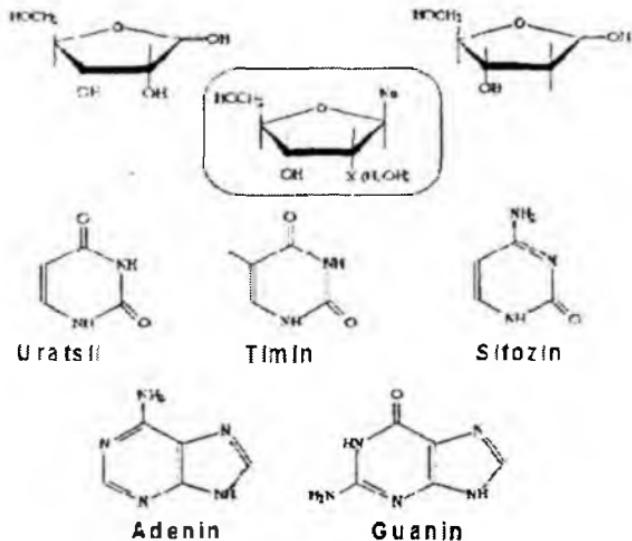
Siangidrin sianogen glikozidlар tegishli aminokislotalardan hosil bo'ladi (nitril guruhi tegishli aminoguruuhdan, karboksilguruhi esa CO_2 shaklida ajraladi); shaker qoldig'I sifatida ko'pincha D-glyukoza bo'ladi, glikozid bog' esa β -konfiguratsiyaga ega.



S-GLIKOZIDLAR. Ular uncha ko'p emas, ko'proq o'rganilgani glyukozinolitlar (gorchichniy(xartol) moy glikozidi). Bu dorivor birikmalar fermentlar ta'sirida odam izotiosianatga va tiosianatga parchalanadi bu esa o'simlik qo'llanilganda shu glikozidlardan zaharlanishga keltiradi.

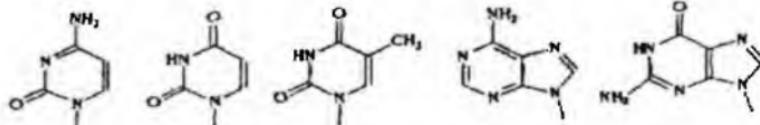


Ular ko'pincha krestosvetniylarda bo'ladi, maksimal ko'pligi pishmagan urug'laridadir. N-glikozidlardan nukleinkislotalari, ko'pgina kofermentlar, makroerglar tabiiy moddalar tarkibida uchraydi. Bironta ham tirik hujayra N-glikozidsiz bo'lmaydi. Lekin ular tarkibi ma'lum azotli aglikonlar va monosaxaridlardan iborat. N-glikozidlardan asosan nuklein kislotalarni tekshirganda DNK va RNK tuzilishi va tetrikinidan ajratilgan, ayrim gruppada moddalari nukleozidlardan deb nom olgan. Nukleozidlardan ikki monosaxaridlardan D-riboza va D-2-dezoksiribozadan furanoz formalaridan hosil bo'lgan va qator azotli geterosikllardan (aglikon sifatida) glikozidfragmenti ko'proq β -konfiguratsiyali.

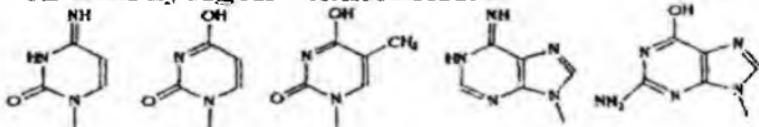


Nukleozidlarning azotli aglikonlari ikki guruh geterosikllar: pirimidin hosilalari (urasil, timin, selenositotidin) va purin hosilalari (adenin, guanin) dan hosil bo'lgan. Pirimidin va purinlar $-NH_2$ va OH-gruppalar bilan funksionalizirlangan, lekin oxirgigida funksional tautomer o'zgaradi hidroksi formadan tegishli karbonil funksiyaga (laktim-laktam tautomeryada)- bu muvozanat neytral muhitda piridon forma tomoniga, tuzlarida esa hidroksipiridin struktura tomoniga siljigan.

"normal" tautomerlar



"oz uchraydigon" tautomerlar

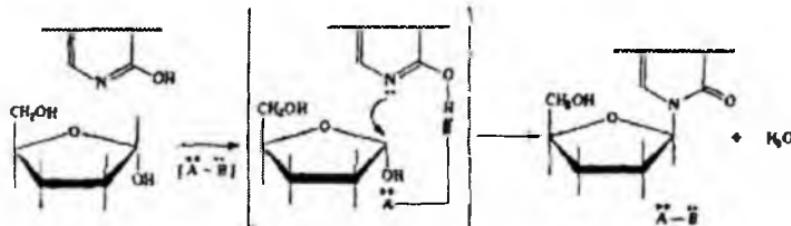


Aminopiridin fragmentlari bu nuklein asoslarda tautomer (amin-yenamin) o'zgarishlarga kiraoladi muvozanat ko'proq amin shaklga siljigan.

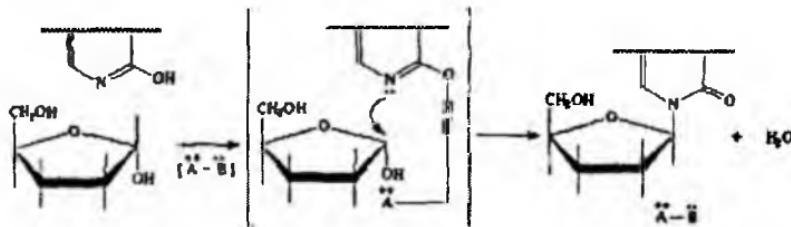
Shunday qilib nukleozidlarni "normal" ya'ni getero halqa karbonil va aminfunksiya tutgan va 'nodir' unda geterohalqada hidroksil va imin funksiya bo'ladi.

N-glikozid qatori hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin birinchidan aminoshakarlar suvli eritmada α -formada bo'ladi, hamma nukleozidlarni bunda β -konfiguratsiyaga ega; va ikkinchidan N-glikozid hosil bo'lishi nukleofil

almashinishdir, ikkita tautomer formalar hamma nuklein asoslarda nukleofil xossalari laktim formasi namoyon qiladi. Shularni hisobga olib reaksiya SN₂ mexanizmda borishi mumkinligi, bunda elektrofil markaz C1 piridin valent holatdagi azot atomi bilan xujum qilinadi. Reaksiya hujayrada yumshoq sharoitda borishini e'tiborga olib bu reaksiya ikkilangan katalizda borishi mumkin deb faraz qilish mumkin-kislotali yarimasetyl gidroksil bo'yicha va asosli fenolgidroksili bo'yicha. Bu reaksiya bitta molekula ferment hisobida borishi mumkin unda ham kislotali ham asosli funksional guruh bo'lganda.

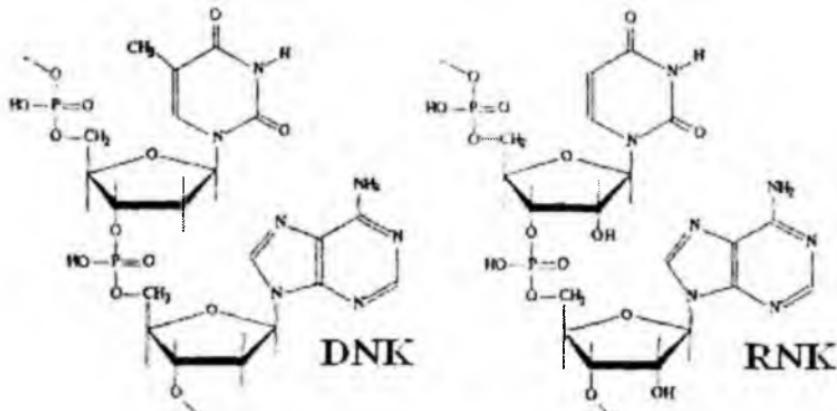


Xuddi shunday N-glikozidlar hosil bo'lishi mumkin aminokislotalar va boshqa biogen aminlar hisobida. Aminokislotalar neytral sharoitlarda ko'proq svitter-ion formasida bo'ladi, unda katalizatorlar-ferment ikkilamchi tabiatli (A-B), kislotali funksiyani bog'laydi, nukleofil reagenti faollishtiradi-kislotali funksiyalari esa sinxron elektrofil markazni aktivlaydi.

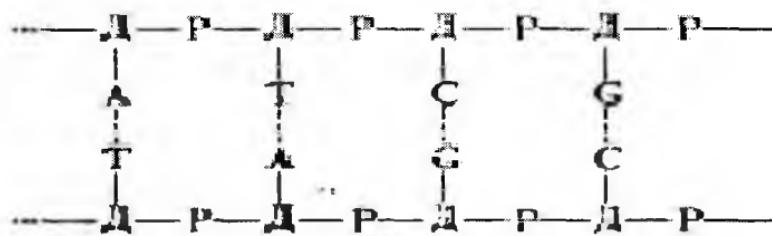


N-glikozidlar. Nukleozid deb nomlanadigan fragment yoki DNK va RNKnning nuklein kislotalarining monomer zanjirlari hisoblanadi, ular o'zaro fosfat guruhlari bilan bog'langan. Dezoksi ribonuklein va ribonuklein kislotalar, hamda oqsillar va polisaxaridlar bu biopolimerlar guruhi hisoblanadi.

DNK va RNK bir xil sxemada tuzilgan; polimer zanjiri va polieifirofosphor kislotosi aminosaxarid yon tomonlarida N-glikozid fragmentlar bo'ladi. Ular bir biridan monosaxarid tabiatini bilan farq qiladi (DNKda bu D-2-dezoksiriboza, RNKda D-riboza) va asoslar majmuasi (nukleofillar) N-glikozid fragmentini hosil qiladi; DNKda bu timin, sitozin, adenin, guanin, RNKda urasil, sitozin, adenin, guanin.

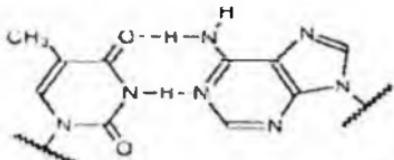


Bunday DNK va RNKlarning struktur farqi DNKmolekulasining ko'proq hidrofobligiga sabab bo'ladi, va suvli muhitda agregatsiyaga sababchi bo'ladi, hamda ikkilangan spiral bilan bilinadi. D NKtuzilishi vodorod bog'jari orqali nuklein asoslarida ikki polimer zanjirlarda bo'ladi: timin...adenin, sitozin...guanin. Bu juft asoslar o'zining tuzilishi bo'yicha "ipli norvon qismalarini", spiral orqali burilgan holda xuddiki "vintli norvon"ga o'xshaydi

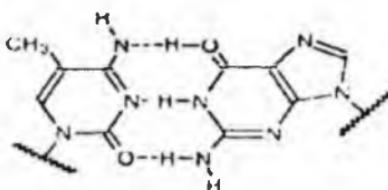


D-dezoksiriboza, P-fosfat, A-adenin T-timin, C-sitozin, G-guanin

Bu poyqadamlarni hosil qiluvchi "vint norvon" vodorod bog'lari darajali (kratniy) bo'ladi. Bu ikkitalik adenin-timin jufti va uchlamchi bog' sitozin-guanin juftidadir.



Timin-Adenin

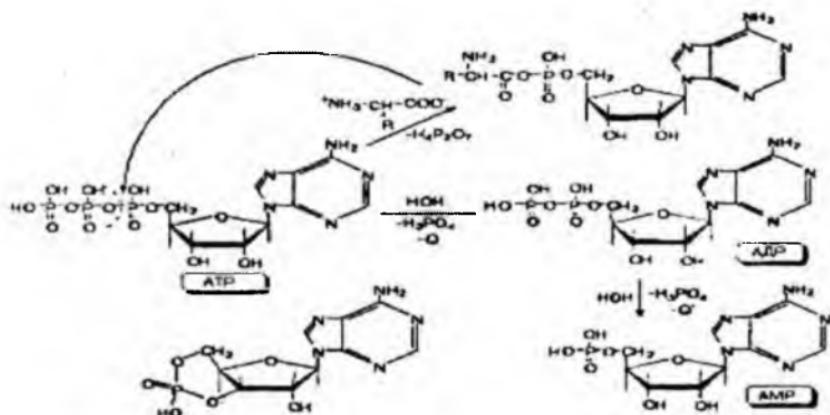


Sitozin-Guanin

Bunday ko'priklar birlamchi vodorod bog'laridan kuchli, lekin xoxlagan kovalent bog'dan kuchsizdir.

HAR XIL N-GLIKOZIDLAR.

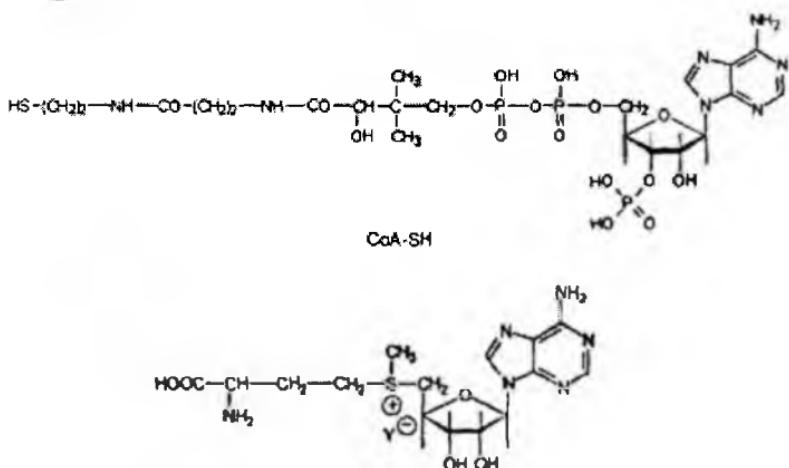
Harxil N-glikozidlар strukturasi jihatidan yuqoridagi nukleozidlarga o'xshash lekin DNK va RNK funksiyasidan boshqa xossalari namoyon qiladigan moddalar tirik dunyoda mavjud. Birinchidan bu adenozin-trifosfat (ATF)-tirik hujayra asosiy makro energiyasi-yoki boshqacha molekula in vivo energiya akkumulyatorligini bajaruvchi..bu labil modda, muhim hususiyati unda ribozanining birlamchi spirit guruhi uch marta fosforillangan shu sababli trifosfor guruhini tutadi, fosfor atomi yuqori darajada elektrofillikga ega. ATF molekulasingin fosforillangan qism strukturasi bo'yicha va xossalari bo'yicha fosfor angidridi P_2O_5 ga o'xshaydi, uning asosiy xossasi yuqori ekzotermik gidroliz reaksiyasi. ATFning nukleofil reagentlari bilan reaksiyasi oson sodir bo'ladi va energiya ajratadi (ekzotermik), bu energiya uni sintez qilingani sarflangan-yani energiya oldindan bu molekulaga yig'ilgan bo'lган.



Adenozintrifosfat ko'pgina metabolik reaksiyalarda qatnashadi va in vivo reaksiyaning kalitli intermediat bo'ladi, oldindan yig'ilgan energiyani bir yerdan ikkinchisiga tashiydi. ATPni gidrolizlaganda birinchi bosqichda oxirgi fosfat guruh uziladi va 30 kdj/mol energiya ajraladi. Hosil bo'lgan adenozindifosfat (ADF) yana adenozin monofosfatga gidrolizlanishi mumkin (AMF) yana ma'lum miqdor energiya sarflaydi. Bundan tashqari fosfat guruhlari almashinishi mumkin (oson, hamda ekzotermik), boshqa nukleofillar bilan-masalan, aminokislotalar bilan asilfosfatlar hosil qilib, ular kimyoviy tabiat bo'yicha angidridlар hisoblanadi va o'z navbatida oson boshqa bioximik reaksiyalarga kirishgani energiya yana ajratadilar. Tabiatda keng tarqalgan AMFsiklik izomeri ayrim gormonlar faoliyatida oraliq o'ttachi funksiyasini bajaradi, nerv mediatorlarida ham.

N-glikozidlар orasida koferment glikozid strukturalarni alohida aytish kerak – HAD+ (va HAD-H-uning qaytarilgan formasini), eng ko'p tarqalgan oksidlovchi-qaytaruvchi fermenti; u spirit-karbonil o'tishlarda va boshqalarda qatnashadi. Bu koferment kimyoviy stukturasi bo'yicha diglikozid hisoblanadi.

Boshqa N-glikozid structurali koferment-kofermentA (CoA, CoA.SH) ular bioximik reaksiyalarda qatnashib in vivo asilfragmentni tashiydi va ko'pgina tabiiy birikmalar biosintezida oraliq mahsulot CoS-Co-CH₃hosil qiladi. Koferment-S-adenozilmethionin N-glikozid hisoblanadi u metilen guruhini biosintetik reaksiyalarda bir joydan boshqasiga tashiydi.



S-adenozilmethionin

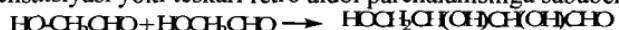
Shularning hammasidan ma'lum bo'layaptiki, N-glikozidlар adenine ishtirokida tuzilgan va shu sababli ularni ayrim guruhga ajratiladi.

Biosfera quyosh tarqatgan nurlar energiyasini qabul qiladi. Uni kimyoviy bog' shaklidagi energiyaga aylantiradi va tirik organizmlar energetikasini ushlab turish uchun sarflaydi. Shunda uglevodlar tizimining boshida fotosintez jarayonida

va tirik organizm xar kungi extiyojini bajaruvchi D –glyukoza shaklida oxirida mavjud bo'ladi.

Bizning sistemamiz yopiq tashqaridan faqat quyosh energiyasi keladi.Jarayonlar esa asosan organogenlar uglerod,vodorod,kislorod va azot xisobiga xamda yerdagi karbonat angidrid.suv va molekulyar azot xisobida boradi. Oxirgi elementlardan xosil bo'lgan moddalar ma'lum energiya zapasiga ega bo'ladi. Tabiatda bo'ladijan hamma jarayon suvli muhitda o'tadi.Shu sababli suvda crimaydiganlar ko'proq saqlanadi,bunga ko'pchilik monosaxaridlar,polisaxaridlar misol,lekin jarayon borib turishi uchun monosaxaridlar suvda erishi yoki qisman erishi shart. Buning uchun esa qutblangan guruhlar paydo bo'lishi kerak. Bunday xususiyatga spirit tarkibidagi gidroksil guruhi kiradi.U uglerodning hammasida bittadan bo'lsa eruvchanligi ortar ekan,shu xolatda biz ko'p atomli eruvchan spirlarni misol qilishimiz mumkin.

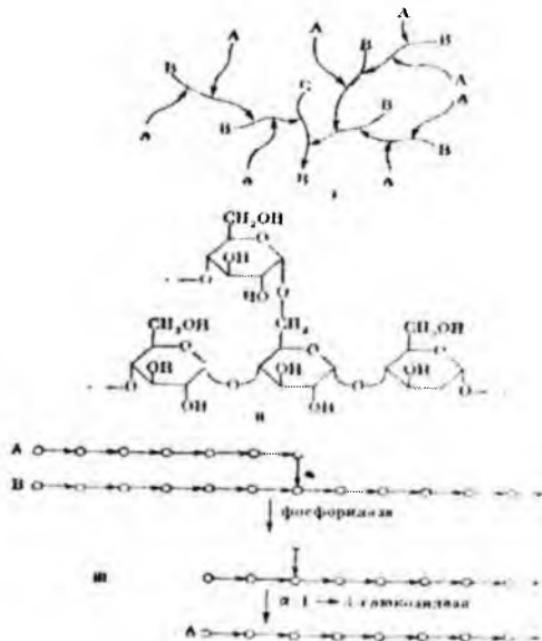
Lekin suvli muxitda boshqa sintezlar o'tishiga bunday tuzilish qiyinchiliklar tug'diradi, shu sababli aldegid guruh kiritilishi bitta spirit guruhini yutqizishga olib keladi, minimal energiya yo'qoladi lekin bu modda quyidagicha aldol kondensatsiyasi yoki teskari retro aldol parchalanishiga sababchi bo'ladi.

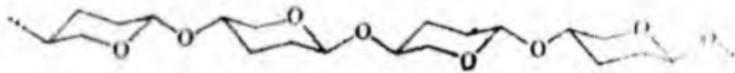


Endi bu chiziqli C-C bog'lar qachon to'xtaydi degan muammo mavjud tabiat bu yerda xam oqilona xukm bergen ya'nini u C₅ bilan yopishib barqaror pironoza xalkasini xosil qilgan, endi unda karbonil guruh bo'limgani uchun, u halqada bu zanjir davom etishi qiyindir. Avtomatik ravishda halqa yopilishi C₅ va C₆ da to'xtab qolgan. Bu halqalarda oxirgi uglerod atomidan tashqari qolganlari assimetrik markzlardir, ular ma'lum konfiguratsiyalarga ega bo'ladi. Bu stereoisomerlarning eng barqarorlari o'rinnbosarlar ekvatorial joylashgani. Bunday tuzilish aldopentozalarada ksilo-, aldegidogeksozalarda –glyuko konfiguratsiya paydo bo'lganda mavjuddir. Xayotda universal energiya saqlovchi yagona modda D-glyukoza ekanligi shu orqali tasdig'i oladi. Mana shu moddani tabiatni o'zi kashf etib, uni hayot sikli asosiga qo'shgandir. Endi boshqa masala nega tirik dunyo ko'proq energiya manbasi sifatida glyukoza asos olib ATF (adenozintrifosfat) esa olinmagan. Chunki ATF xuddi mayda chaqqaga o'xshab kichik talablarni bajarishi kerak u boylikni saqlash xususiyatiga ega emas. Haqiqatda glyukoza to'la oksidlangunda 11 molekula ATF (yoki uning energetik ekvivalenti) hosil bo'ladi. Glyukoza molekulyar massasi 180, ATF ning natriy shakli – 573 daltondir. Glyukozaning energetik zichligi va ATF ning 35:1 nisbatdadir. Shu sababli glyukozaenergiya saqlash ixcham omborxonasi hisoblanadi. Mana shu zahira oshirish uchun tabiatda monosaxaridlar o'zarlo polikondensatsiyalaniib polisaxaridlarga aylangandir. Glyukozaning suvda yaxshi erishining yaxshi va yomon tomonlari bor, agar u hujayrada ko'paysa osmotik bosimi oshishi va tashqari chiqib ketishga sababchi bo'ladi. U ko'pgina fermentlar uchun substrat hisoblanadi, bu esa glyukozasof bo'lsa sarfi oshadi. Shu sababli ham tirik organizmda polisaxaridlar kerakdir. Eng qizig'i monosaxaridlar, polikondensatsiyalanganda glyukozid gidroksil hisobida suv ajratadi. Va shu sababli yana qo'shimcha energiya glikozid bog'i hisobida paydo bo'ladi. Rezerv

polisaxaridlar yuqori molekulyar bo'lib, fiziologik sharoitlarda suvda erimaydigan holatdadir. Agar u gidrolizlanganda energiya ajraladi. Bu parchalanish maxsus fermentlar-polisaxaridazalar hisobida sodir bo'ladi. Hayvon organizmida rezerv polisaxarid glikogen hisoblanadi, ko'pchilik o'simliklarda kraxmal (amilaza/amilopektin), qo'ng'ir suv o'tlarida-laminarin, achitqi (drojji) va bakteriyalarda-dekstranlardir. Bu polisaxaridlarning hammasi D-glyukopiranozalar asosida hosil bo'lgandir. O'simlikning qayta rivojlanishi organlarida kraxmal katta miqdorda bo'ladi masalan urug'larda, yoki tomirdan ko'payadiganlarda yer osti organlarida. Mana shular odamzod yeudigan mahsulotlar asosidir (bug'doy, gurunch, kartoshka va x.z.o.). Xayvonlarda esa glikogen asosan jigar va mushaklarda to'planadi.

Jigarda glikogen qonda sirkulyatsiyalaydigan glyukozaga bufer h'isoblanadi. Agar glyukoza qon plazmasida kamaysa hujayralar och qoladi va o'limga olib boradi, ko'p bo'lganda ham bunday holat bo'lishi mumkin. Eng og'ir bu glyukozaning bosh miya hujayralarida boshqa yo'l bilan kelaolmasligidir. Ma'lumki glyukoza sarfi tinch holatdan, faol harakatda ko'payadi, ayniqsa ovqatni hazm qilayotganda qonga glyukoza miqdori ko'proq keladi. Organizm glyukozaning organizmga kelishi uni zapasga aylantirish, uni sarflash mexanizmga ega. Glikogen massasi o'n million daltonga teng. U α -D-glyukopironoza qoldiqlaridan iborat asosiy zanjirda 1 \rightarrow 4, tarmoqlanish nuqtalarida 1 \rightarrow 6 bog'larga ega, u olingan xomashyoga qarab farqlanadi. Lekin ko'pchiligida tashqi tarmoqlanmagan zanjir (A) da 6-10 monosaxarid qoldig'i, ichki zanjirda (B va C) tarmoqlanish orasida 2-4 qoldiq glyukozalar mavjuddir. Glikogen suvda yaxshi eriydi.





Bu β -D-glyuko konfigurasiyalardir. Masalan sellyulozada bu D-glyukozadan (α -simlik devor), N-setil-D-glyukozamin xitinda (kutikula oyoqlarida) va N-asetil-D-glyukozamin+ N-asetil muramkislotasi bakteriya devorlari glikopeptidlarda.

Selyulozaning analogi fizik-kimyoviy, hamda biologik xossalarda bu xitindir-harxil xasharotlar skeleti asosidadir. Xitin chiziqli polimer molekulasi N-asetilglyukozamin qoldiqlaridan iborat, ular $\beta(1 \rightarrow 4)$ bog'lar orqali bog'langan va yuqori tartibli strukturaga ega.

Polisaxaridlar (aniqroqi proteoglikanlar) hayvonlarning biriktiruvchi to'qimalari umumiy tuzilish prinsipiiga ega: chiziqli polimerlar tarkibida birin ketin keladigan aminosaxaridlar va uron kislotalardan iborat. Hayvon organizmi to'qimalarida keng tarqalganlar gialuron kislotasi, xondroitinsulfat, heparin va h.zo.

Har xil tuzilishli ko'pgina polisaqxaridlar har xil sinf mikroorganizmlardan ajratilgan. Hujayrada lokallanishiga qarab ularni rezerv ichki hujayra, hujayradan tashqari va hujayra devor polisaxaridlariga bo'lismumkin.

Sh.dysenteriae spesifik polisaxaridlarning tuzilishi

3-Jadval

| serotip | Qaytarilayotgan zvenolar |
|---------|--|
| 1 | $\rightarrow 2) - \alpha - D - Gal - (1 \rightarrow 3) - \alpha - D - GlcNAc - (1 \rightarrow 3) - \alpha - L - Rha - (1 \rightarrow 3) - \alpha - L - Rha (1 \rightarrow$ |
| 2 | $\rightarrow 4) - \alpha - D - GalNAc - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - Glc - (1 \rightarrow 4) - \beta - D - Gal - (1 \rightarrow 3) - \alpha - D - GalNAc - (1 \rightarrow$ |
| 3 | $\alpha - D - 5(4)Ac - GlcNAc$ \downarrow $\rightarrow 5) - \beta - D - GalNAc - (1 \rightarrow 5) - \alpha - D - Gal - (1 \rightarrow 6) - \beta - D - Gal - (1 \rightarrow$ |
| 4 | $\beta - D - GlcLA - (1 \rightarrow 6) - \alpha - D - Glc$ \downarrow $\rightarrow 5) - \alpha - D - GlcNAc - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - GlcA - (1 \rightarrow 3) - \alpha - L - Fuc - (1 \rightarrow 3) - \alpha - D - GlcNAc - (1 \rightarrow$ |
| 5 | $\alpha - L - Ac - Fuc$ \downarrow $\rightarrow 4) - \alpha - D - Man - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - Man - (1 \rightarrow 3) - \beta - D - GlcNAc - (1 \rightarrow$ |
| 6 | $\alpha - D - RhaLA$ \downarrow $\rightarrow 5) - \beta - D - GalNAc - (1 \rightarrow 3) - \alpha - D - Gal - (1 \rightarrow 6) - \alpha - D - Glc - (1 \rightarrow$ |
| 7 | $\beta - D - Glc (4 \leftarrow 1) - \beta - D - GlcNAc$ \downarrow $\rightarrow 5) - \beta - D - Gal - (1 \rightarrow 4) - \beta - D - Man - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - Gal - (1 \rightarrow 3) - \beta - D - GlcNAc - (1 \rightarrow$ |
| 8 | \downarrow CH_3COOH \downarrow Ac $\rightarrow 5) - \alpha - D - ManNAc - (1 \rightarrow 3) - \beta - L - Rha - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - GlcNAc - (1 \rightarrow 2) - \beta - D - Man - (1 \rightarrow$ |

X-aniqlanmagan kislotali aminosaxarid

GlcLA-laktozilglyukoza

RhaLA-laktozilramnoza

Ichki hujayra polisaxaridlardan dekstranolarni aytib o'tamiz, ular ayrim Leuconostus va Streptococcus bakteriyalar tomonidan hosil bo'ladi. Ular asosan glyukanlar bo'lib asosan $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -glikozid bog'li va chiziqli hamda tarmoqlangan bo'lishi mumkin 4 yoki 3 holatda bakteriya shtamiga qarab. Dekstranolar antigen xossalarga ega. Qisman depolimerizillangan dekstranolar keng miqdorda molekulyar to'rlar elaklar-sefadekslar olishda qo'llanilgan. Qattiq strukturani olish uchun dekstron zanjirida uni epixlorgidrin bilan "tikadilar"; "tikilish" darajasi teshik o'lchamini va tegishli fraksiyalanadigan molekula o'lchamini bildiradi. Gidroksil guruhlarning katta soni gelga aniq gidroksil xarakter beradi, bu esa uning past o'ziga xos sorbsiyasini bildiradi va shu sabab biopolimerlar ajratilgan vaqtida oz yo'qoladi. Sefadekslar hech qanday ertituvchilarda erimaydi va yuqori barqarorlikga ega har xil kimyoviy reagentlar ta'sirida: organik erituivchularda, tuzli eritmalarida, kuchsiz kislota va ishqorlar ta'sirida.

Hujayra devor polisaxaridlar bakteriyalari ko'pincha murakkab tuzilishga ega. Oxirgi vaqtarda hujayra devor polisaxarid strukturalari aniqlandi streptokoklar, O-spesifik polisaxaridlar Shingella dysenteriae bakteriyasida, Pseudomonas aeruginosa va h.z.o.

Bakterial hujayralar polisaxarid zanjirlari va qisqa peptid fragmentlaridan (yuqori molekulyar glikonan tipda) iborat, ular bakterial hujayra devorlari strukturasini asosi xisoblanadi. Ularning polisaxarid zanjirlari birin-ketin to'g'ri tartibda terilgan. $\beta-1 \rightarrow 4$ bog'langan N-asetil-D-glyukozamin qoldiqlari (1) dan va N-asetilmuram kislotasi (2) dan iborat. Oxirgisi N-asetil-D-glyukozamin oddiy efirdir (3 holat bo'yicha) (L- α -oksipropion) sut kislotasi bilan

I strukturining umumiy tuzilishi (A-tarmoqlanmagan oxiri zanjirlar, B-tarmoqlanishni tashuvchi zanjirlar C-yagona qaytariladigan oxirgi zanjir, R-qaytariluvchi oxir:

II-tarmoqlanish markaziga birikadigan uchastka strukturasini

III-glikogenning birinchi gidroliz ikki bosqichi, yumoloq belgilari α -D-glyukopiranoza qoldiqlari, gorizontal strelkalar $1 \rightarrow 6$ -bog'lanish. Glikogen ikkita ferment asosida parchalanadi glikogen fosforilaza va α -1,6-glyukozidaza bilan. Ular asosan oxirgi α -D-glyukopiranozalarni parchalaydi, bittasi $1 \rightarrow 4$ bog'larni, ikkinchisi $1 \rightarrow 6$ bog'larni uzadi. Eng tanlovchisi bu fosforilazadir, u birin-ketin hamma $1 \rightarrow 4$ tarmoqlanmagan A tipdag'i zanjir qoldiqlarini uzadi, uni yasi $1 \rightarrow 6$ bilan bog'langan tarmoqlanish nuqtasida B-zanjirlarda ham shunday bo'ladi, lekin $1 \rightarrow 4$ bog'lanishlarning tarmoqlanishga bir nechta qoldiq qolganda to'xtaydi. Keyin α -1,6-glyukozidaza glikogen ta'sir qiladi va birlamchi $1 \rightarrow 6$ bog'ni fosforilaza ta'siridan qolganini uzadi. Shunda B zanjir A ga xosga aylanadi. Mana shu ikki ferment shu holatda birin-ketin gidroliz jarayonini olib boraveradi, molekula tarmoqlanmagan, unga fermentlar to'xtamasdan har xil joylardan ta'sir qiladi, va organizmga kerakli energiya kerakli miqdorda, tez va kerakli vaqtida paydo bo'ladi. Glikogen juda mukammal modda, unga boshqa guruhlar yoki uglevodlar masalan furanoza zanjirlari bo'lishi mumkin emas,

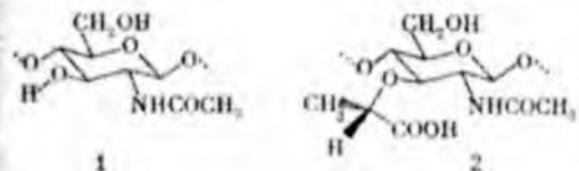
chunki bunda fermentlar ishi to'xtab katta zahira energiya sarflanmasdan qoladi. Glikogen va ferment orasidagi bog'liqlik xuddi kalit va qulfning bir-biriga bog'liqligidir.

Hayvon hujayralari o'z navbatida o'simlik va bakteriyalar hujayralari yashash muhitidan farqqlidi. Xayvon hujayralari maxsus suyuq muhit qon yoki limfa ichiga botgandir. Bunday muhit qadimgi Okean tarkibiga ya'nii hayot paydo bo'lgan holatni eslatadi. Kichik molekulali moddalar molyar miqdori hayvon hujayra tashqari suyuqlik va sitoplazmalariga yaqindir. Shu sababli xayvon hujayralar muhit osmotik bosimi bilan muvozanatda, ularning membranalar suvning teng bo'lмаган hujayra ichi yoki tashqariga chiqish diffuziyasi mexanik ta'sirlarga chidamli bo'ladi..

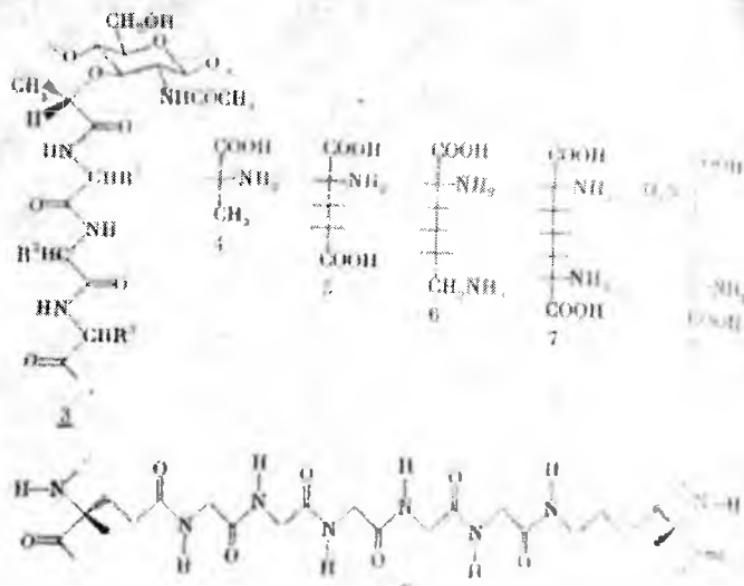
O'simlik va bakterial hujayralar atrofi suyultirilgan suvli erituvchilar yoki toza suv bo'lishi mumkin. Suvning erkin diffuziyasi hujayra ichida tez va (20 atm) gacha qo'shimcha bosim paydo bo'ladi, bunga esa yarim suyuqlangan yupqa membrana chidamaydi. Shu sababli bu membranaga atrofni qattiq karkas-hujayra devori bilan to'silgan u osmotik bosimni o'ziga oladi, hujayraga ma'lum chidaydigan shakl beradi va tashqi mexanik ta'sirlardan qo'riqlaydi. Shu holat ko'p hujayrali o'simliklarning hammavaqt ma'lum shaklga ega bo'lishi, gravitatsiya, shamol va to'lqin va mexanik chidamligiga sababchi bo'ladi.

Umurtqa pogonasiz xayvonlarda ichki skelet bo'lмаган sababli, kutikula ichki molekulyar qavat, qisqichbaqsimonlarda qalqon qavatini hosil bo'lgan. Bularning asosida tarmoqlanmagan polisaxaridlar turadi, ular qattiq sterjen konformatsiyasiga ega. Bu konformatsiyada polisaxarid zanjirlar fozoda parallel orientatsiyalangan. Bu holat piranoza zanjirlar $1 \rightarrow 4$ bog'lar bilan bog'langanda bo'lishi mumkin. Tirik organizmlarda shunday qattiq sterjensimon strukturalar hosil qilgan asosiy polisa'xaridlar tiplari $1 \rightarrow 4$ monosaxaridlar qoldiqlar bog'lanishiga asoslangan bu β -D-glyuko-konfiguratsiyalardir. Masalan sellyulozada bu D-glyukozadan (o'simlik devori), N-atsetil-D-glyukozamin xitinda (kutikula oyoqlarida) va N-atsetid-D-glyukozamin + N-atsetil muram kislotosi bakteriya devorlari glikopetidlarida.

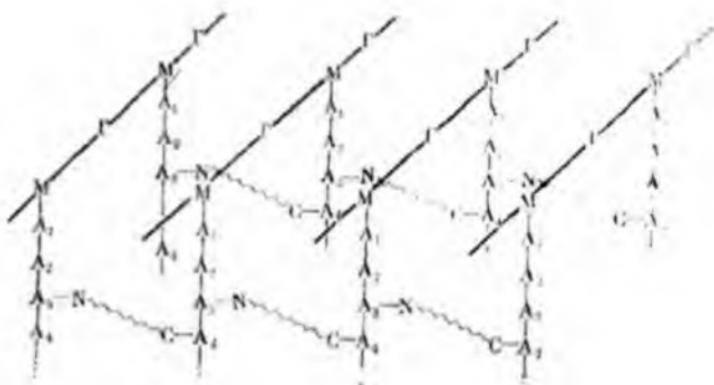
Bakterial hujayralar polisaxarid zanjirlari va qisqa peptid fragmentlaridan (yuqori molekulyar glikonan tipda) iborat, ular bakterial hujayra devorlari strukturasi asosi xisoblanadi. Ularning polisaxarid zanjirlari birin ketin to'g'ri tartibda terilgan. $\beta-1 \rightarrow 4$ bog'langan N-atsetil-D-glyukozamin qoldiqlari (1) dan va N-atsetil muram kislotosi (2) dan iborat. Oxirgisi N-atsetil-D-glyukozamin oddiy cfirdir (3 holat bo'yicha) (L- α -oksipropion) sut kislotosi bilan



Muram kislota qoldiq karboksil guruuhlar kichik peptidlар N-oxirini asillaydi, va shu hisobida uglevod bo'lмаган тармоqlangan polisaxarid zanjirni 3 ni hosil qiladi. Bu peptidlар таркебида саноqli aminokislotalar uchraydi, hamda hayvonot dunyosi uchun umuman boshqacha D-qatordagi aminokislotalar (D-alanine; va D-glyutamin kislota 5 uchraydi. Bunday peptidlар орасида асоси komponent bu ikki asosli aminokislota (D-glyutamin) va aminokislotalar, ikkita aminoguruh tutuvchi L-lizin (6) yoki eritro-(7) va D-treо- α , ϵ -diaminopimelin kislota (8) uchraydi. Bu xususiyat peptid bog'larni o'z navbatida тармоqlanish tutumiga olib keladi: glyutamin kislota γ -karboksil guruhi pentapeptid N-oxirini asillaydi, u esa glitsin qoldiqlari bilan tuzilgan, bu pentapeptidning C-oxiri ϵ -aminoguruuning tutgan lizin yoki diaminopimelin kislota (9) ni asillaydi.



Shunday qilib pentaglitsin fragmentlari qarama qarshi yotqizib bog'laydi, polisaxarid va peptid zanjirlarni uch o'lchovli to'rlarga tikadi. Hosil bo'lgan struktura umumiyyatli sxemasi quyida ko'rsatilgan.



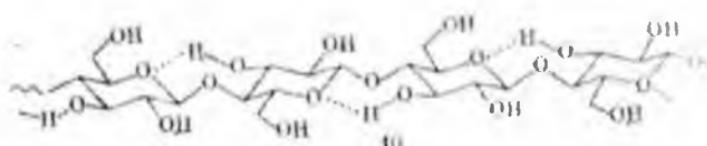
Qalın chiziqlar bu polisaxarid zanjirlari, M va G N-atsetil muram kislotasi va N-atsetil-D-glyukozamin tegishli qoldiqlari: vertikal chiziqlar-peptid zanjiri (oxiri N-yuqorida), A1, A2 aminokislotalar qoldiqlari, to'lqinsimon chiziqlar peptid fragmenti u glitsin qoldiqidan iborat, lotin harflari bilan N- va C-oxirlar belgilanadi.

Bu devor glikopeptidlар xalta shakldagi yirik bitta molekula bo'lib, molekulyar massasi bir necha o'n milliard daltonga teng. Mexanik barqarorligi tikilgan struktura va qattiq sterjenli polisaxarid zanjirlari karkas konstruktsiyasi tarkibiy qismidir. Asosiy mexanik funksiyasidan tashqari, hujayra devori glikopeptidi muhim biologik jarayonlarda qatnashadi. Hujayra devor glikopeptidlari hosil bo'lishi avval polisaxaridlar zanjirini hosil qiladi, unga peptid tarmoqlarini ulash va keyin peptidlarni pentaglitsin ko'priklar orqali tikish orqali boradi. Ayrim antibiotiklar bunday devor biosintez yo'lini to'sadi va buning natijasida hayotga moyil bo'limgan bakterial hujayralarga olib keladi. Masalan batsitratsin va vankomitsin glikopeptid polisaxarid zanjir biosintezini ingibirlaydi, pennitsilin esa oxirgi bosqich pentaglitsin topishga xalaqit beradi. Ko'rgan glikopeptid ko'pchilik bakteriyalar devorlari asosida turadi, lekin bunday strukturalar tirik organizm hujayralarida yo'q. Shundan antibiotiklar ta'siri kattaligini tushuntirish mumkin.

Mustahkam bo'lgan devor glikopeptid polisaxarid zanjiri maxsus fermentlar ta'siridagina parchalanadi, masalan lizotsim ta'sirida ko'pchilik bakteriyalar hujayralar parchalanadi va ularning o'llimiga olib keladi. Ko'z yoshi va tupurgilar tarkibida lizotsim bor, bu infektsiyaga qarshi qo'riqlovchi effektiv holatdir.

O'simlik devorlari temirbeton yoki shisha plastik shaklida, qavatl tuzilishi esa avtomobil pokrishkasiga o'xshaydi. Devor asosi mikrofibriliyar sellyuloza bo'lib o'zaro maxkam bog'langan chiziqli makromolekulalardandir, cementlovchi material bo'lish boshqa polisaxaridlar amilasellyuloza va pektin moddalar, hamda amorf aromatik polimer-lignin kiradi.

Kristallik elementlar fibril qismida selluloza molekulasi tartibli qattiq sterjen tuzilishiga ega, unda glyukopiranoza qoldiqlari bir-biriga nisbatan 180° burilgandir. Bu konformatsiya ichki molekulyar vodorod bog'lari bilan bog'lanib qumni qoldiqlari juftlaydi. C-3 holatdagi gidroksil guruh proton donori, Qo'shni qoldiqdagagi kislorod esa aktseptor rolini o'yinaydi. Buni quyidagicha ko'rish mumkin (10)



Bundan tashqari amorf tuzilgan jismlar ham mavjud. Bu ikkala holat ularning kimyoviy reaksiyalarda ham bilinadi. Kristall holatdagi molekulaga reagentlar faqt parchalangandan keyin ta'sir qiladi, yoki ustki qavatdagi guruhlarni yo'qotganda sodir bo'ladi, ya'nii bu holat klassik qattiq jismlarga xos geterogen reaksiyalarga o'xshaydi. Amorf holatlarda molekulalar uncha zikh emas va bir-biriga nisbatan harakatchandir, ular ichiga erituvchini kirishi mumkin va shish paydo bo'ladi. Reaksiyalar xuddi eritmada qiga o'xshash tezroq o'tadi. Shu sababli kislotali gidroliz avval shu yerlarda boradi. Shu yo'l bilan faqt kristall "kesilgan" toza preparativ kristallik selluloza olish mumkin va o'rtacha kristallangan zanjir o'lchamini aniqlash mumkindir. Bu o'lchovlar ularni uzunligi 500 dan 3300 A° bo'lishini ko'rsatadi.

Tabiatda agar ma'lum bir ko'p hujayrali jonivorni maydalab, keyin tegishli asosli muhitga solinsa ular o'zaro ya'na yaxlit hujayraga aylanadi, ikki xil maydalanganlarni solinganda ular ikki xel yaxlit hujayralarga aylanadi. Mana shu jarayon hayot boshlanishida sodir bo'lib hujayralar bir birini topib ma'lum to'qima va keyinchalik kishi organlariga aylanadi. Agar shu qonun qoidalari ma'lum bo'lsa u rakni bilish, immunitet, hamda to'qimalar bir-birini yotsirashi sabablarini aniqlash mumkin edi. Rak kasalida hujayralarning hosil bo'lishi to'xtamaydi, ular qonga aralashganda butun organizm bo'yicha tarqalib rak metastazasiga va o'limga olib borishi mumkin. Agar mana shu parchalanish, birikishga ta'sir qiluvchi signal moddalar bilinsa ko'pgina kasalliklarni oldini olish mumkin edi. Ma'lum bo'ldiki pnevmoniya kasalligi oldini olish uchun kishi organizmiga pnevmoniya bakteriyalaridagi polisaxaridlar preparati kiritilsa u bu kasallikni yo'qotar ekan. Bunda quyidagi imunn reaksiya bo'lар ekan. Limfa va qonda maxsus hujayralar yuradi: T- va V-limfositlar, ularning ustiga potentsial antigenlarga mos retseptorlar bo'ladi. har bir limfotsitda (klon) o'ziga xos, potentsial antigen retseptorlar bor. Bularning mingga yaqin xili bor. Har bir chetdan kelgan biopolimerlar (antigen) uchun retseptor topiladi. Pishgan V-limfositlar o'zining antigenlari bilan ta'sirlanmay bo'linmaydi. Lekin antigen masalan bakterial polisaxarid bilan ta'sirlansa zanjirli hodisaga sababchi bo'ladi. V-limfasit buning

ta'sirida plazmatik hujayraga transformatsiyalaranadi va parchalana boshlanadi. Bunday klon hujayra soni tezda oshadi: ular ko'payo boshlaydi qon va limfada bu klonga xos immunoglobulinlar, ya'nii antijismlar (antitelalar) paydo qiladilar, ular shu antigenga mosdir. Antijismlar eritmada shu antigenlar bilan reaksiyaga kirishadi, ularni cho'ktiradi, va bakteriya ustidagi qavat antigenlar bilan ham shunday qilib antigenlar organizmga tega olmaydi, shu hisobida immun javob paydo bo'ladi. Agar polisaxarid strukturasi o'zgargan bo'lsa yoki uglevod tutgan biopolimer ya'nii boshqa antigen paydo bo'lsa, unga boshqa retseptorlar limfotsitdan reaksiyaga kiradi va boshqa antijismlar hosil qiladi. Abo (xolera) toksini ikki qismli ekan, bittasi kishi hujayrasiga yopishar ekan, undan ikkinchi zaharli toksik qismi organizmni zaharlab adenilat-tsiklazani faollab u hujayra metabolizmida katta buzilishga olib borar ekan va hujayra o'lar ekan.

Biopolimerlarning aynan O'zbekiston uchun muxim strategik ahamiyat kasb etadigan sellyulozani strukturaviy tadqiqotlariga akademik X.U. Usmonov rahbarligida asos solingan. Misol tariqasida lintdan sellyulzo olish texnologiyasi, turli sohalarda ishlatalidigan sellyulzo va uning xossalarni olish kabilardir. Ushbu tadqiqotlardagi yutuqlar albatta mukammal fundamental izlanishlar asosida amalga oshirilgan. Masalan; YaMR spektroskopiya orqali sellyulozaning reaksiyon qobiliyatini tahlil etishgan, xulosalar qilingan. Biopolimerlarni fundamental tadqiqoti xozirgi davrda ham ko'plab ilmiy maktablarning diqqat markazida.

Biologik makromolekulalar boshqa polimerlar bilan bazi jixatlari bilan umumiylikka ega, lekin adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki biopolimerlarning tadqiq etishda etiborga olinishi kerak bo'lgan ko'plab xususiyatlari bor, bunday xulosaga sintetik polimerlarni tadqiq etish uchun qo'llanilayotgan uslublar va undan olinadigan natijalarni interpretatsiya jarayoni biologik polimerlar uchun qo'llanmasligi va ushbu biopolimerlar uchun alohida metodologik uslublar zarur bo'layotgani asos bo'lmoqda.

Germaniyaning Fruyberg Universitetida biopolimerlar tadqiqotidagi xususiyatlari quyidagilarda e'tirof etiladi.

1. Biologik polimerlar eritmada o'ziga xos tuzilishi bilan xarakterlanadi. Harorati yoki erituvchi tarkibini o'zgarishi (tuz kontsentratsiyasi, pH) ning tuzilishidagi o'zgarishga olib kelishi mumkin va bu o'z o'rinda tekshirilayotgan xususiyatlarni yo'qolishiga olib keladi, yani denaturatsiyaga uchraydi.

2. Sintetik polimerlarni tahlil etish, ulardan turli zanjir uzunligidagi va tarkib bo'yicha bir xil gomologik makromolekula olish imkoniyati bo'lGANI uchun xulaydir. Biopolimerlarda bunday variatsiyalashni doim ham iloji yo'q.

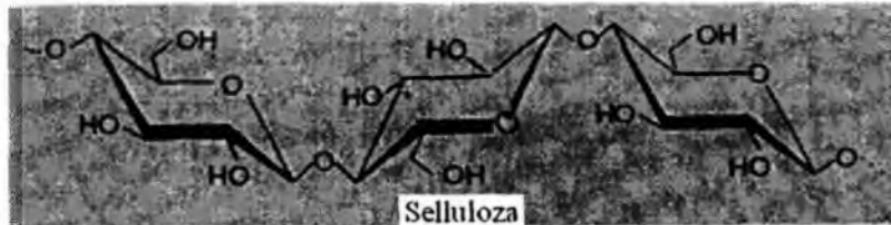
3. Biopolimerlarda ko'plab qutbli guruhlarni mavjud bo'lishi va ular orasida turli tasirlashuv borligi makromolekulalarga o'ziga xos tuzilishni belgilab beradi. Bu ta'sirlashuvlar har-xil assotsiyalarni ham vujudga keltiradigan va yaxshi shakkantiradigan supromolekulyar tuzilishlarga olib keladi. Biopolimerlarni shu kabi o'ziga xos tuzilish xususiyatlari ularni tadqiq qilishda murakkabliklar tug'diradi.

Glikozid bog'ini hosil qilish reaksiyalarini glikozidlash reaksiyalarini deb aytildi. Glikozidlashga spirtlar, tiollar, aminlar uchrashi mumkin. Bunga binoan O, S yoki N glikozid bog'lar hosil bo'ladi.

Glikozidazalar muhim xossalardan biri ularni stereoo'ziga xosligi ayniqsa, ta'sir mexanizmida; α -glikozidaza, β -glikozid bog'i parchalamaydi. Bu xossa glikozid bog'i konfiguratsiyasini parchalanayotgan oligosaxaridni aniqlashda yordam beradi. O-glikozid bog'i keng tarqalgan va u monosaxarid qoldiqlarini bir-biri bilan bog'laydi (oligo va polisaxaridlarda) yoki uglevodmas komponentlar bilan (glikozidlarda va uglevodga ega biopolimerlarda).

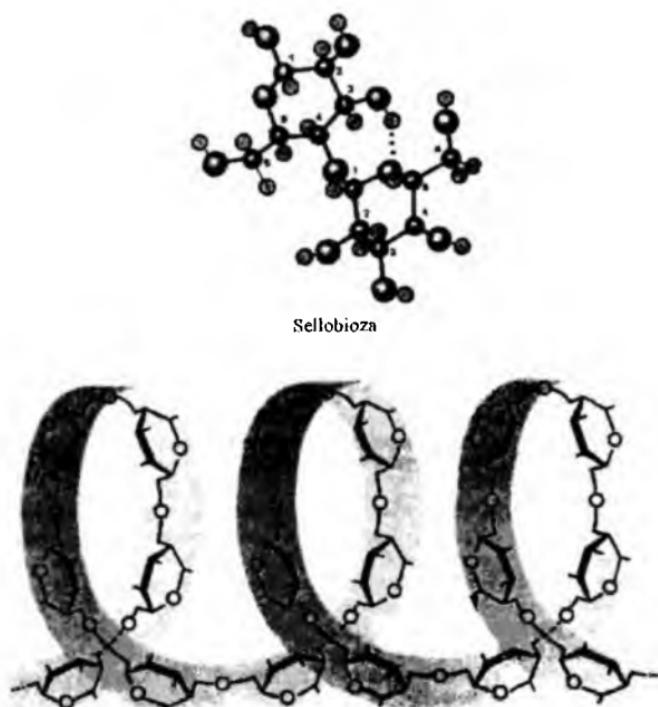
Tabiatda N, C va S glikozid bog'iga ega birikmalar mavjud. Glikozid tuzilishini aniqlash uchun uglevod qoldig'i tabiatini va aglikon, shuningdek, glikozid bog'i konfiguratsiyasini topish lozim. Bu masalalarni echish uchun tahlil fizik-kimyoviy usullari xizmat qilishadi: YaMR va mass-spektrlar. Glikozidlardan nisbatan oson YaMR spektri glikozid bog'i va aglikonning asosiy tuzilish xislatlarini aniqlash bilan birlgilikda glikozid bog'i konfiguratsiyasini topishga imkon beradi.

Polisaxaridlarning fazoviy tuzilishi birinchi navbatda makromolekulalarning birlamchi strukturasini aniqlashdan bo'ladi. Tarmoqlanmagan polisaxaridlardan $\beta(1\rightarrow4)$ -glikozid bog'lilar, selyuloza va xitin, fibrilyar strukturni hosil qiladi, ular uchun chiziqli molekula konformasiyasi xarakterli vodorod bog'lari bilan bog'lanmagan. Shunday makromolekulalar, parallel juftlarga xos joylashgan, strukturalar uch o'lchovli regulyardir, bu kristallarga xosdir. Bunday fazoviy tuzilishni rentgenostruktur tahlil o'rGANADI. Rentgenogrammalarini o'rGANISH selyulozaning elementar kristall yachjeykalarini parametrlarini hisoblab va tipini aniqlashga yordam beradi (xuddi shunday xitin va boshqa chiziqli polisaxaridlarni), monosaxarid qoldig'I konformatsiyasini aniqlanadi. Masalan selyuloza va xitin uchun ularning monomer zanjirlari 4C_1 konformatsiyaligi isbotlandi



Selyuloza molekulasi konformatsiyasi-selyulozaning disaxarid fragmenti (kristallarda)-ichki molekulyar halqa kislorodi vodorod bog'I C-3 qo'shni glyukopiranoga qoldig'I bilan bo'ladi.

Selyulozadan farqli amilozaning chiziqli molekulalari spiral konformatsiyaga ega, har bir spiral o'rami oltita α -D-glyukopiranozil qoldiqlarga ega

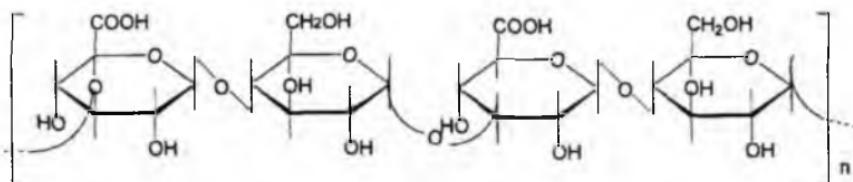


Rentgenostruktur analiz ko'rsatishicha tarmoqlangan polisaxaridlar molekulasiда-амиlopektинда, гликогенда, декстранларда-кристалл участкелар учраши мумкин, agar тармоqlanganga занжирлар орасидаги масофа структураhosil qilish учун yetarli bo'lsa. Bu участкаларда makromolekulalar chiziqli konformasiyaga ega. Tarmoqlangan polisaxaridlar makromolekulalar sferik формали bo'lib, kvazikristall структуралари yo'qdir. Glikogenning polisaxarid занжирли fazoviy структураси hisobi ko'rsatishicha molekula spiral konformasiyali, spiral har bir o'rami 5,82 glyukoza qoldiqidan iborat, spiral o'rami орасидаги масофа 2,07 nm. Kristall структура yetishmasligi bilan tarmoqlangan polisaxarid xossasi bog'liq, bir necha million tartibda molekulyar massa bo'lganda ham yengil suvda eruvchanligi.

Polisaxaridlar

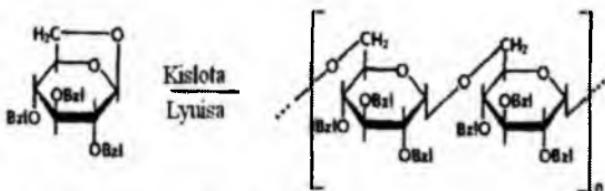
Polisaxaridlar bizning planetamizdan asosiy organik мoddalar massasi hisoblanadi, ular асосан о'simlik dunyosida skelet funksiyasini, hamda zahira vazifasini bajaradi. Polisaxaridlar (гликанлар) monosaxaridlarning polikondensatlanishi natijasida hosil bo'ladigan полимерлар. Nomlanishi. Ko'п polisaxaridlar trivial nomlarga ega: kraxmal, xitin, selluloza. Aniq nomenklatura асосида monosaxaridlar nomlari yotadi. Masalan, D-glyukozadan tashkil topgan polisaxarid D-glyukan deb nomланади. D-galaktoza va D-mannozalardan iborat polisaxarid D-galakto-D-mannan deyiladi.

Strukturani aniqlash uchun gidroliz qilinadi. Tabiiy xomashyodan ajratib olingan oligosaxaridlarda C1 boshqa molekulalarni istalgan holati bilan bog'lanishi mumkin. Tozalashda xromatografiya va elektroforez usullari qo'llaniladi. Quyida pnevmokokkning polisaxaridi gidrolizi natijasida olingan oligosaxaridni formulasi keltirilgan.



POLISAXARIDLAR SINTEZI

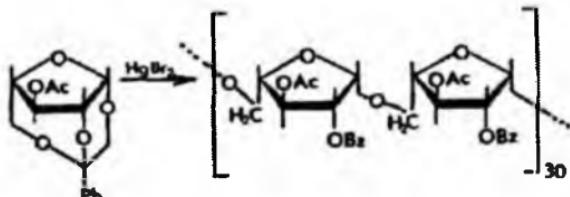
Polisaxaridlar sintezi ozligiga sabab suniy polisaxaridlarga talab kamligi, polisaxaridlarning tabiatda olish osonligi, shu sababli ko'proq ularning tuzilishi o'rganilan. Birinchi polisaxaridlar sintezi 1,6-angidrogeksozadan, levoglyukozan asosida bo'lган



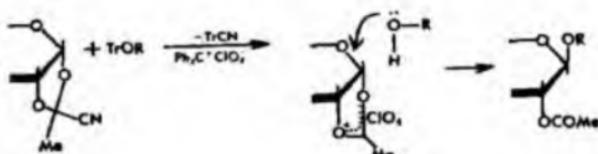
1,6-Anidro-2,3,4-tri-O-benzil-
- β -D-glukopiranosa

Lyuise kislotalari ishtirikida yuqori molekulyar mahsulot regulyar $\alpha(1 \rightarrow 6)$ bog'li modda olingan. Keyinchalik bu usulda tegishli angidroshakarlar hisobida gomopolisaxaridlar ($1 \rightarrow 2$) va ($1 \rightarrow 3$) glikozid bog'lar sintez qilingan. Bu usul bilan cheklangan gomopolimerlar olish mumkin. Geteropolisaxaridlar misolida yagona sintez usuli polikondensasiya yoki polimerizasiya oligosaxarid hosilalarini bitta erkin yoki aktivlangan hidroksil guruh bilan o'tkaziladi.

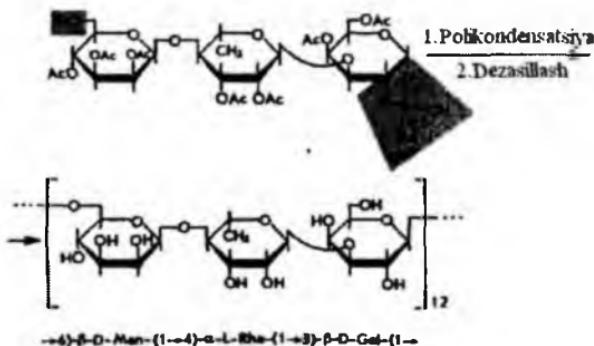
Reaksiyada glikozillash agenti sifatida shakar ortofeirlari qo'llanilgan. Masalan trisiklik ortofeirdan chiziqli $\alpha(1 \rightarrow 5)$ - bog'langan arabinan olingan polimerlanishi taxminan 60 ga yaqin



Polisaxaridlar sintezida ortoefirlar qo'llash ayrim yetishmovchilikga ega, ular qo'shimcha mahsulot hosil qiladi, ayniqsa "noto'g'ri konfigurasiyalı", anomer markazlarda angidrosaxaridlar va h.z.o. 1,2-O-sianaekiliden hosilalar perspektiv ular bilan shakar tritil efirlari glikozillangan. Reaksiya katalizatori trifenilmekan perxloratdir.

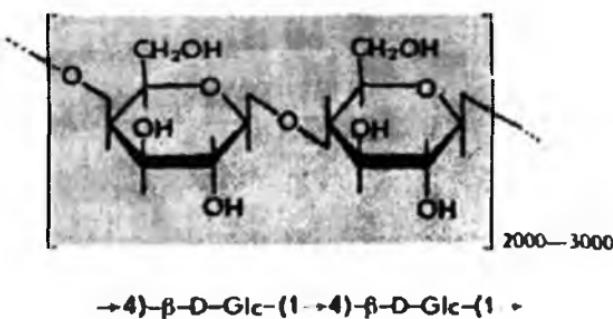


Ular yordamida murakkab geteropolisaxarid sintez qilingan, uning strukturasi Salmoneela newintion bakteriya polisaxaridi O-antigenga mos keladi.



Bu glikozilash metodi rivojlanishi hisobida keng ma'lumotlar olingan, lekin muammolardan biri bu aralash mahsulotlar olinishi, va polimerlanish darajasining kichikligidir.

Sellyuloza, chiziqli $\beta(1 \rightarrow 4)$ -glyukan bo'lib polimerlanish darajasi 2000-3000



Asosiy manbasi yog'och-unda 50% sellyuloza bor, paxta esa to'la sellyulozadan iborat. Rengenostruktur analiz ko'rsatadiki sellyuloza molekulasi to'plam shaklida bog'langan, ular parallel zanjirlardan iborat, o'zaro molekulyararo vodorod bog'lar bilan bog'langan. Bunday molekula konfigurasiyasi sellulozaning

mexanik, fizik va kimyoviy xossalari (yuqori mexanik barqarorlik, suvda erimasligi, qiyin kimyoviy modifikasiyasini) tasdiqlaydi.

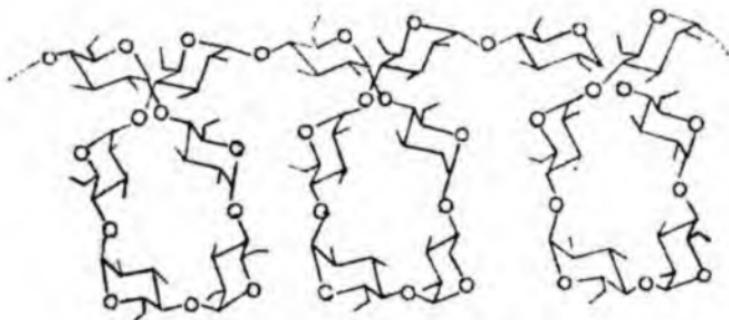
Selyulozani mis ammiakli erituvchida eritish mumkin yoki natriy ishqorida. Oxirgi jarayon selyuloza iplari va sellofan olishda qo'llaniladi. Sellyuloza alkoksid shaklida uglerod sulfid bilan ishlanganda ksantogenat selyuloza hosil bo'ladi va filerlardan siqib o'tkaziladi yoki kislota eritmasining kichik teshigidan. Selyuloza va uning hosilalari katta amaliy ahamiyatga ega, uning asosida plastmassalar, portlovchi moddalar, emulgatorlar va boshqalar olingan.

Gemiselyulozalar bu o'simlik hujayra devorlari polisaxaridlar aralashmasidir. Gemiselyuloza asosiy zanjiridagi monosaxarid tarkibiga qarab ular ksilanlar, glyukomanlar va galaktanlarga bo'linadilar. Ksilanlar manbai qarag'aydoshlar oilasi daraxtlari va boshqodoshlardir, tuzilishiga kelganimizda asosan ($1 \rightarrow 4$) boglangan β -ksilopiranoza qoldiqqlaridan iborat. Asosan ular L-arabinoza, 4-O-metil-D-glyukuron kislota qoldiqqlarini tutadi. Glyukomannanlar ko'proq ignabargli daraxtlarda uchraydi, chiziqli strukturaga ega $\beta(1 \rightarrow 4)$ -bog'li. Ayrim vaqtida bosh zanjirga ($1 \rightarrow 6$)-bog' orqali D-galaktoza tutashadi. Yer ustki o'simliklarda va suv o'tlarida keng miqdorda pektin moddalari tarqalgan-poliuronidlari. O'simliklar asosiy komponenti D-galakturon kislotasi hisoblanadi, kam miqdorda L-arabinoza va D-galaktozalar ham bor. Eriydigan pektin moddalari asosan o'simlik soklarida bo'ladi, erimaydigani o'simlik yosh devorlaridadir. Qisman etirifisirlangan poliuronidlarga pektin kislotalari deyiladi, poliuronidlarning o'zini esa pekt kislotalari. Pektin moddalari eritmada barqaror gellar va studenlar hosil qiladi, bunga sabab molekulyararo assosiasiyadir. Bu xususiyat konditer va farmasevtik sanoatda qo'llaniladi

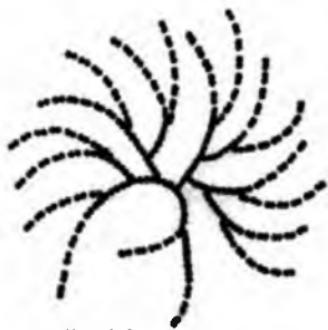
Kamedlar bu polisaxaridlar bo'lib o'simlik po'stlig'i zarar ko'rganda ajraladigan quyuq eritmalar bo'lib shishasimon massaga qotib qoladi. Slizlar-shilimshiqlar kamedlar o'xshash polisaxaridlardir, ular zarar ko'rмаган o'simliklarda uchraydi.

Shilimshiqlar manbai po'stlog', barg, tomir va h.o. Shilimshiqlar o'simlik metabolizmi mahsulotidir. Kamedlar patologik jarayonlar mahsulotidir-mexanik yoki bakterial jarohat natijasi. Ikkala hosil bo'lish tipi murakkab tarkibili va tuzilishi geteropolisaxariddir, shu sababli struktur tekshirish og'irdir.

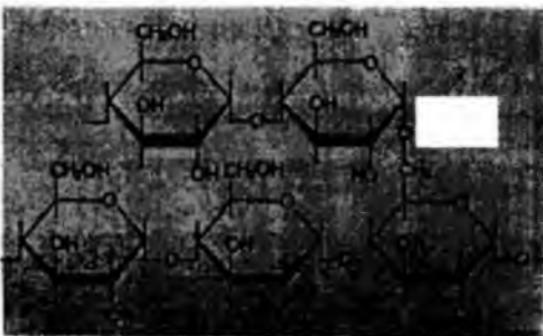
Umumiy o'simlik rezerv uglevodi-kraxmal bu aralash polisaxaridlardan iborat-amiloha va amilopektin. Spiral molekula konformatsiyasi kichik molekulalar bilan kompleks hosil qilaolishini bildiradi, ular spiral o'qi bo'yicha joylashadi. Eng muhim bunday tuzulishli kompleks bu yod bilandir.



Amiloza spiralsimon zanjiri



Amilopektin

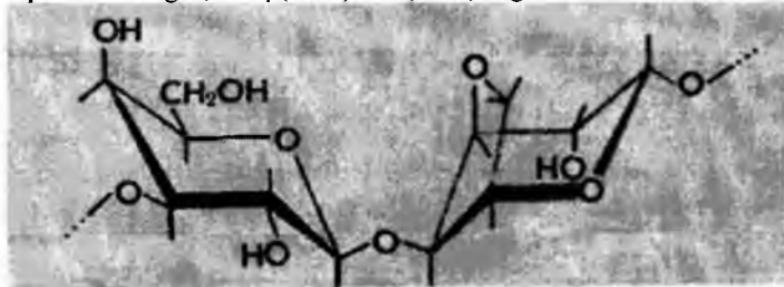


Amilopektin ham α -D-glyukoza qoldiqlaridan tuzilgan, lekin amilozadan farqli ravishda kuchli tarmoqlangan tuzilishga ega. Chiziqli sohalar α (1-4)-D-glyukopironoz zanjirlaridan iborat, tarmoqlanish nuqtalarida esa α (1-6) bog'lar mavjud

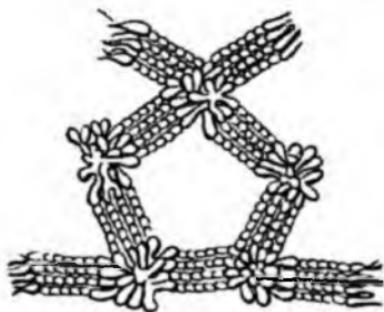
Amiloza uglevod bo'lsa, amilopektin uglevodning fosfat kislotali esfidir. Amilopektin molekulasida glyukoza qoldiqlarining soni amilozaga qaraganda ko'p. Shuning uchun ham uning molekulyar massasi amilozaning molekulyar massasidan ancha katta. Molekulyar massasi 1.000000 bo'lgan amilopektin ma'lum. Amilopektin suvda erimaydi, bo'kib kleyster hosil qiladi. Yod bilan qizg'ish binafsha rang beradi. Amilopektin molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida taxminan 20—25 ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Amilopektinning molekulyar massasi 1 mln dan 6 mln gacha bo'ladi. Kraxmal turli-tuman maqsadlarda ishlatiladi. U oziq-ovqat mahsuloti sifatida, to'qimachilik va boshqa sanoatlar uchun zaruriy bo'lgan arzon yelim tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi. Kraxmal dorishunoslikda sepma dori, pasta, shuningdek tabletka va boshqa dorilar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ko'pchilik yuqori o'simliklarda fruktanlar aniqlangan-bular polisaxaridlardir, va D-fruktoza qoldiqlaridan tuzilgan, oziq ovqat zaxirasi hisoblanadi. Bunday fruktanlardan biri-inulindir-tarkibida D-fruktopiranoza tutgan bo'lib β (2→1) bog'lar orqali bog'langan

Polisaxaridlarning boy manbai-suv dengiz o'simliklari, ular tarkibida quruq massasida 80% polisaxaridlar bo'ladi. Ko'pgina qizil SUV o'tlaridan sanoatda agar

olinadi, ular sulfatirlangan polisaxaridlar-agaroza va agaropektindan tuzilgan. Agaroza birin ketin uchraydigan D-galaktoza va 3,6-angidro-L-laktoza qoldiqlaridan tuzilgan, ular $\beta(1 \rightarrow 4)$ va $\alpha(1 \rightarrow 3)$ bog'lidir



Hozirgi vaqtida agar va agaroza bioximik tekshirishlarda keng qo'llaniladi: zaryadlangan qo'shimchalardan tozalangan agaroza suv muhitida katta teshikli gel hosil qiladi; uning shakli konsentrasiyaga bog'liq. Aytish kerakki agarozan zanjiri gelda kovalent bog'lanmagan, faqat vodorod bog'lari hisobida bog'langan. Agaroza geli oqsil va nuklein kislotaslarni fraksiyalashda qo'llaniladi (gel-filtrasiya, elektroforez) va ular xarakteristikasida (immunodiffuziya, immunoelektroforez).



Agaroza

Agarli gellarda molekulyar-bioligik va immunologik tekshirishlarda bakteriyalar va limfold hujayralar immobilizlanadi.

Qo'ng'ir suv o'tlari chiziqli polisaxaridlar aralashmasini-aldinkislotalarini tutadi, ularda monomer zanjirlar D-mannuronli va D-guluron kislotalidir ($1 \rightarrow 4$)-bog'lar orqali birikkan.

Hamma tirik organizmlar va ayrim bakteriyalar, drojalarning rezerv polisaxaridlari bu glikogen $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -D-glyukan α -D-glyukoqidlli 6 holatda tarmoqlangan asosiy zanjiriga nisbatan. Amilopektina o'xshashligi uchun glikogen undan ko'proq tarmoqlangani va katta zinch molekula upakovkasi bilan farq qiladi.

Oxirgi yillarda shunday ma'lumotlar paydo bo'ldiki ayrim hujayralarda (sichqonlarda, quyonda, buqa ko'zi pardasida) polisaxarid zanjirli glikagen

kovalent oqsil bilan bog'langan, yani glikogen proteoglikan ekan. Masalan, tozalangan buqa ko'zi pardasi glikogeni 1,5-2,0 mg oqsilni 100 mg glyukozada ushlar ekan. oqsil komponentini polisaxariddan kuchli dissosiyalash sharoitida ajratish qiyindir. To'la proteoliz natijasida peptidoglikan hosil bo'ladi, unda faqat bitta aminokislota-tirozin mavjud. Demak uglevod-oqsil bog'lanishi tirozin qoldiqi orqali ekan, uning ishqorli sharoitda barqarorligi glikanning tirozin gidroksiliga, karboksil gruppasi emas berikkanidan darak beradi. Bunday uglevod-oqsil bog'I oldinlari topilmagan.

Mineral kislotalar ta'sirida qand xossalari qanda bo'limganlari monozalarga parchalanadi. Ko'pincha to'la gidrolizdan keyin D-glyukoza olinadi; kraxmal glikogen, sellyuloga to'la kislotali gidrolizlanganda uzum shakari hosil qilinadi. Boshqa murakkab uglevodlardan mana shu sharoitda mannoza, galaktoza, fruktoza yoki pentozanlar-arabinoza, ksiloza, fukozalar olinadi. Shu sababli bu guruh polisaxaridlar gidrolitik parchalangan mahsulotga qarab nomlashgan-mannanlar, galaktanlar, arabanlar.

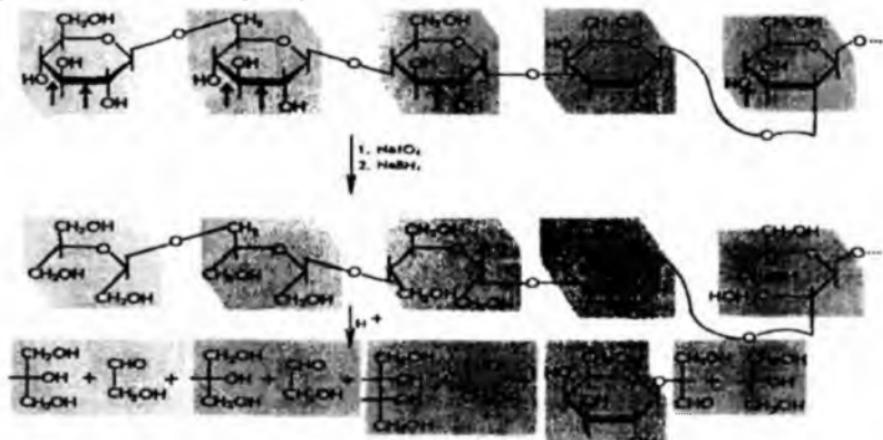
Yumshoq usullarda oraliq mahsulotlar olish mumkin, masalan kraxmaldan maltozani, sellyulozadan sellobioza disaxaridini, trisaxarid va tetrasaxaridlarni.

Polisaxaridlar geksoza qoldiqlaridan iborat, shu sababli ular suvda oz eriydi, kolloid xarakterlidir.

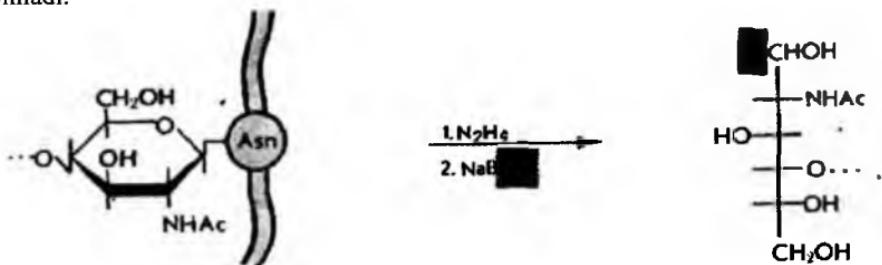
Glikozidaz parchalanishini metillash usuli bilan qo'llab o'tkaziladi, metillash orqali qaytarilmaydigan monosaxarid oxiridagi qismi aniqlanadi, keyin u ajralishi tegishli glikozidaz bilan, keyin yana hosil bo'lgan oxiridagi monosaxarid metillash uslubida tahlil qilib aniqlanadi.

Glikozidaz muhim xususiyati ular ta'sirining stereospesifikligidir: α -glikozidaza β -glikozid bog'ni buzmaydi. Bu xususiyat orqali glikozid bog' konfigurasiyasini parchalangan oligosaxaridda aniqlash mumkin. Uglevod tutuvchi biopolimerlarni struktur analizining klassik usuli bu peryodat oksidlashdir.

Metodning modifikasiyasi bu F.Smit bo'yicha degradasiyadir, bunda birin ketin saxarid peryodat bilan oksidlanadi, borgidrid bilan qaytariladi va keyin ymshoq kislotali gidroliziga hosil bo'lgan modda kiritiladi; qolgan glikozid gidroksidllari bunda tegilmaydi



Polisaxaridlarni original tahlil qilish uslubini A.Kobata taklif etgan. Birinchi bosqichda oligosaxaridlar zanjiri polipeptid molekula qismidan suvsiz qidrazin bilan uziładi, keyin qaytariladi NaB_3H_4 bilan bunda tritiy cho'tlangan hosilalar olinadi.



Keyingi tahlil quyidagicha o'tkaziladi, kislotali gidrolizdan keyin radioaktiv cho'tlangan poliol identiftisirlanganda oxirgi zanjirdagi qaytariluvchi qismidagi monosaxarid aniqlanadi. Keyin monosaxaridni NaB_3H_4 yordamida qaytariladi, hosil bo'lgan radioaktiv cho'tlangan additlar monosaxarid tarkibi aniqlanadi. Monosaxaridlar birin ketinligi ekzoglikozid orqali aniqlanadi: radioaktiv cho'tlangan oligosaxarid molekulyar massasi kamayishidan u haqida gel-filtratsiyani biogel P-4 orqali o'tkazib aytildi, bu esa haqiqattan tegishli (fermentga bog'liq) monosaxarid chiqqaniga qaraladi. Ajralgan qoldiqlar sonini aniqlashda, asosan molekulyar massasining kamayishi nisbiy glikozid birlikda aniqlanadi (buning uchun kolonka qo'llaniladi, har xil uzunlik kolibrangan glikoza oligomerlari). Nihoyat glikozid bog'I o'mi oddiy usullarda metillab o'tkaziladi. Har xil bosqichda oldindan ma'lum oligosaxaridlar bilan solishtiriladi. Gomopolisaxaridlar tarkibiga bitta, geteropolisaxaridlar tarkibiga bir nechta monosaxarid qoldiqlari kiradi. Ko'pincha polisaxaridlarda D-glyukoza uchraydi, lekin D-mannoza, D-galaktoza, D-fruktoza, D-glyukozamin tutgan polisaxaridlar ham ko'p. ayrim polisaxaridlarda uglevod tabiatli bo'limgan o'rinosarlar bor-sulfat, fosfor yoki organik kislota qoldiqlaridir.

Ko'pgina polisaxaridlар travial nomlanishga ega, bu ular manbaidan chiqadi: tselyuloza, kraxmal, xitin. Aniq nomenklatura asosida monosaxarid tarkibi polisaxaridda bo'ladi: D-glyukan deb polisaxarid D-glyukoza qoldiqlaridan tuzilgan bo'lsa, D-galakto-D-mannanda D-galaktoza va D-mannoza uchraydi. Polisaxaridlarda molekulyar massa keng miqdorda bir necha mingdan bir necha milliongacha yetadi. Xoxlagan polisaxarid namunasi gomogen emas, ular polimergomologlar aralashmasidan iborat. O'rta molekulyar polisaxaridlar massasini aniqlashda fizik usullar-osmometriya, yorug'lik tarqatish va ultrasentrifugirlash qo'llaniladi.

Keng miqdorda polisaxaridlар fizik xossalari farqlanadi. Ko'pi suvda eriydi, ayrim chiziqli polisaxaridlар hujayra devorlari komponentlari bo'lib suvda erimaydi va bo'kmaydi ham.

Polimer tabiatli polisaxaridlarda ularning kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Aldegid guruh ta'siri oz, asosiy xossalar gidroksil guruhlardan. Polissaxaridlар bilan ishslashning murakkabligi ularning gomogenligi haqida o'lichov yo'qligidir. Polisaxarid individual hisoblanadi agar analitik usullar

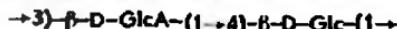
(xromotografiya, elektroforez, ultrasentrifugirlash) qo'shimchalarni aniqlamasa, har xil tozalash usuli polisaxarid monomer tarkibini buzmasa va uning fizik-kimyoviy xossasi o'zgarmasa.

Polisaxaridlarni ajratish usullari har xildir. Bularga ekstraksiya (suqli, ishqorli, suyultirilgan kislotali), cho'ktirish (spiritli, ammoniy sulfatlari, setiltrimetilammoniyli va setilpiridiniy bromidlari bilan), xromotografiya (ionalmashinish, gelfiltrasiya), va ultrasentrifugirlash.

Polisaxaridlarni tuzilishini aniqlashda avval polimer molekulasi to'laligicha xarakterlash kerak, uning tuzilishining regulyarligi va molekulyar massasini aniqlash kerak. Asosiy aniqlash usuli polisaxaridni oligosaxarid fragmentlariga aylantirish, har bir fragmentni aniqlash va ular asosida tekshirilayotgan polimer formulasini keltirib chiqarishdir ko'pgina polisaxaridlarni qaytariluvchi oligosaxaridlarni bloklaridan iborat: shu sababli polisaxarid zanjirini parchalab, qaytariluvchi zvenolar ajratiladi va uning strukturasi analiz qilinadi.

Polisaxaridlarni struktur analizida keng miqdorda to'la va qisman kislotali gidroliz o'tkaziladi. Kislotali gidrolizga glikozid bog'ining har xil barqarorligi va har xil eruvchanligi, polisaxaridlarni gidroliz sharoitida har xil o'zgartirib turiladi. To'la parchalanishda ko'proq 2-4n xlorid kislota ($100^{\circ}\text{C}, 3-4\text{s}$) yoki 2n sulfat kislota ($100^{\circ}\text{C}, 2-4\text{s}$) qo'llaniladi.

Gomopolisaxaridlarni qisman gidrolizlaganda sharoitiga qarab har xil uzunlikdagi oligosaxaridlarni olinadi. Geteropolisaxaridlarni ayrim vaqtida shunday sharoit topiladiki ma'lum bog' tipi gidrolizi bo'ladi va xarakterlaydigan oligosaxaqriddar fragmenti ajraladi, bunday fragmentlar shunday polisaxaridlarda bo'ladi ularda neytral shakar va uron kislotalari ketma ketligi bo'lsa, masalan kapsulyar III tipidagi polisaxarid pnevmokokklarda



Kislotali gidrolizning modifikasiyasi-asetoliz va metanoliz-oddiy gidrolizga qaraganda foydali hisoblanadi. Asetolizda (2-4% sulfat kislota bilan ta'sir etganda faqat sirka kislota va sirka angidrid ishtirokida) mustahkam ayrim glikozid bog'lar oddiy gidrolizdan farq qiladi, shu hisobida har xil struktur fragmentlar olinadi. Yaxshi ma'lumot suyuq vodorod florid bilan solvolizada olinadi, bu har xil temperaturada o'tkazilsa polisaxaridni har xil tanlov bo'yicha parchalaydi.

Tanlab polisaxaridlarni parchalashning muhim uslubi bu fragmentativ gidrolizdir: bunda endofermentlar qo'llaniladi, polisaxaridni zanjir o'rtaasida parchalaydi. Eng muhim fermentlardan-lizotsim, u $\beta(1 \rightarrow 4)$ -glikozid bog'ini N-asetimuram kislotosi va N-asetilglyukozamin qoldiqlar orasidagi bog'ni (murein) bakteriya devorlari hujayrasida uzadi.

Polisaxaridlarda metillash usulini qo'llashning asosiy qiyinchiligi reaksiyani oxirigacha to'la o'tkazish qiyinlidir; shu sababli, ko'p marta polisaxaridga metillash agenti ta'sir etiladi. Eng yaxshi usul bu Xakomori usulidir. Ko'pincha qo'llaniladi polisaxaridlar metillarini gidrolizlash metanolizdan tashqari bu qisman 90%-li chumoli kislota bilan gidroliz, keyin sulfat kislota bilan gidroliz yumshoq sharoitda, bu intakt metillangan polisaxaridlar parchalanishidan talabidan farqli o'tkaziladi.

Peryodat oksidlash polisaxaridlar tuzilishini aniqlashning hamma holatida o'tkaziladi. Ko'proq Smit bo'yicha o'tkaziladi; bunda halqa o'chami va glikozid bog'lar holati aniqlanadi. Tarmoqlangan polisaxaridlarni oksidlaganda gliserin hosil bo'lish nisbatiga qarab (qaytarilmaydigan oxirgi zanjirlardan) va eritridan (zanjur o'rtaida turgan zvenodan) tarmoqlanish sonini aniqlash mumkin. Gliserin va eritrit amilopektinni parchalaganda 1:15 nisbat paydo bo'ladi, bu ko'rsatadiki oxirgi monosaxarid (ya'ni, bitta tarmog'i) har 15 polisaxarid zanjiri zvensiga to'g'ri kelar ekan.

Klassik polisaxaridlarni aniqlash sxemasidagi asosiy etaplar monosaxarid tarkibini aniqlashda, almashinish tipini, birin-ketinligini va monosaxarid qoldiqlari konformasiyasini faqat polisaxaridlar kislotali gidrolizda miqdoriy parchalanganda (asetoliz, metanoliz) tegishli monosaxarid birligigacha boradi.

O'ziga xos tuzilishli polisaxaridlarda shakarlardan hosil bo'lganda depolimerlanish sharoitida parchalanganda, yoki shakarlar, glikozid bog'lari qaysiki kislotali parchalanishga tushmasa, klassik sxema effektivligi past bo'ladi ya'ni birinchi etapi ham o'tmaydi.

Misol tariqasida klassik usul bilan strukturasini aniqlay olib bo'lmaydigan polisaxarid olaylik masalan bakterial polisaxaridlar Pseudomonas aeruginos guruhi 0:3 va 0:6. bunday polisaxaridlar kislotali geksozamin glikozidlardir, to'la har xil aminosaxaridlardan tuzilgan (ular orasida diaminouron kislotalari mavjudular oldin tabiiy shakarlarda uchramagan kimyoviy xossalari ham o'ziga xosdir). Quyidagi shu polisaxaridlarning biri-polisaxarid P.aeruginos 0:3 a.b strukturasi keltirilmoqda



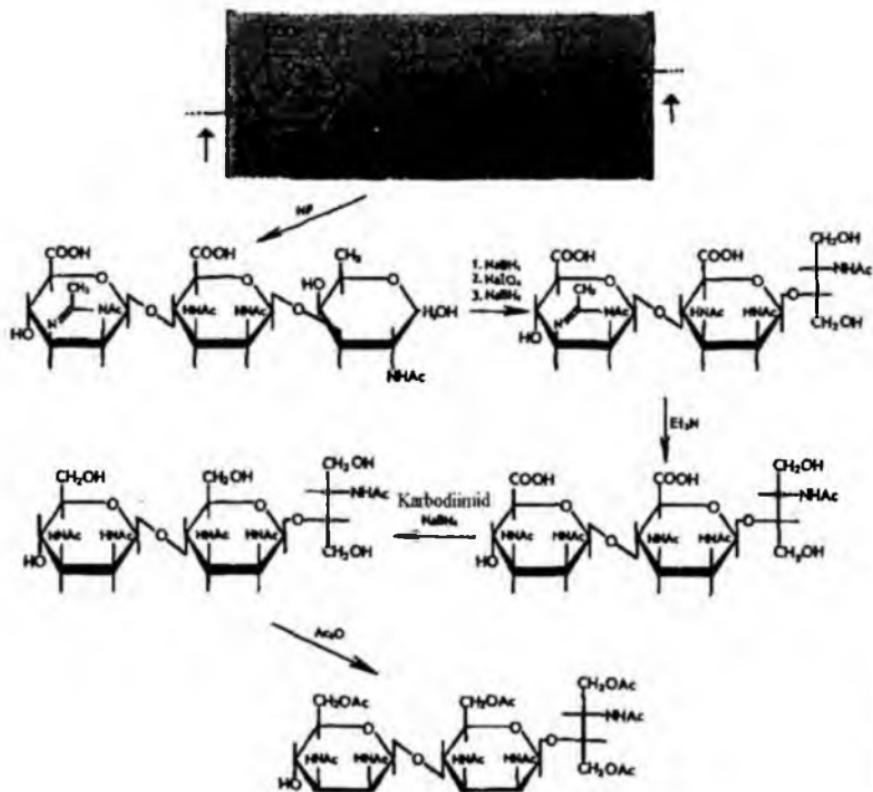
Mana shu guruh polisaxaridlarni tekshirish kerakligi yangi tahlil yo'naliishiga sababchi bo'ldi. Bu struktura haqidagi ma'lumotni ^1H va ^{13}C -YAMR – spektroskopiya usullari yordamida maksimal olish, keyin oligosaxaridlarga parchalash suyuq vodorod florid bilan va olingan moddalarni YAMR-spektroskopiya, mass-spektroskopiya va kimyoviy o'zgartirishlar orqali tekshirish bo'lgan. Shu yo'l bilan yuqorida aks etilgan polisaxaridlar aniqlangan. Molekulani parchalab va qator kimyoviy o'zgartirishlar o'tkazib shunday polisaxarid

olinganki uning tuzilishi spektroskopik usullarda aniqlangan. Ularning tuzilishi asosida oraliq mahsulotlar va asosiy olingan polisaxarid rekonstruksiyalangan.

Trisaxarid tarkibida qaytariladigan nativ polisaxarid zanjirini ko'rsatadi u oxirgini suyuq HF bilan ishlanishi hisobida paydo bo'lgan, tarkibida N-asetylukozamin bilan birga ikkita noma'lum kislotali diaminshakarlar ajratilgan. Qisman N-asetylukozaminni peryodat bilan degratasiyalab, 2-imidazolin halqasini trietilamin bilan ochib, karboksil guruhlarni borgidrid natriy bilan qaytarib karbodiium ishtirokida va asetillab olingan edi. Har xil kimyoviy o'zgarishlar orqali H- va ^{13}C -YAMR spektroskopiya va mass-spektrometriya orqali va noma'lum modda 2,3-diamino-2,3-dezoksi-D-mannur kislotosi ekanligi isbotlangan.

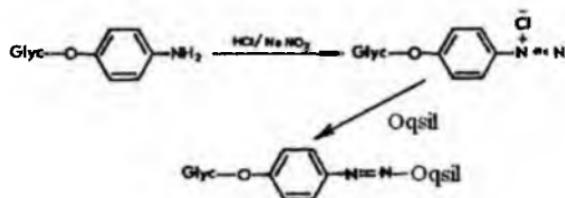
Hozirgi zamон YAMR-spektroskopiya (^1H , ^{13}C , ikkio'lchamli) qudratli instrumental usullar polisaxaridlar strukturasida keyingi tekshirishlarda keng qo'llanilgan. Bu usul orqali tarkib, almashinish o'rni va biopolimerda monosaxarid qoldiqlarining birin-ketinligini va fazoviy tuzilishini aniqlashda qo'keldi

Monosaxaridlar biopolimerlar tarkibida birin-ketinligi va uning fazoviy tuzilishi aniqlandi



Neoglikoproteinlar sintezi

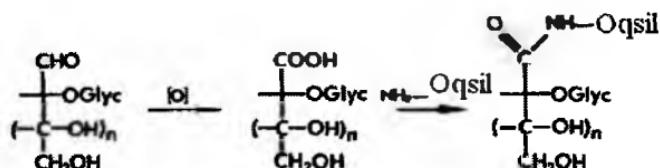
Neoglikoproteinlar deb kimyoviy sintez usulida olingan moddalarga aytildi ya'ni mono- yoki oligosaxaridlarni oqsillarga biriktiriladi. Bunday suniy biopolimerlar glikoproteinlar uglevod zanjirlarini rolini aniqlashda, tanlangan strukturada uglevod determinantlari antitelalarni hosil qilishda, ajratishda va lektinlar o'ziga xoslarini tekshirishda foydalidir. Oqsilga uglevod zanjirlarning birikishning ko'pgina usullari taklif etilgan. Birinchisi 1929 yilda taklif etilgan diazo hosilalarni qo'llashdir



Glyc- glukozil qoldig'i

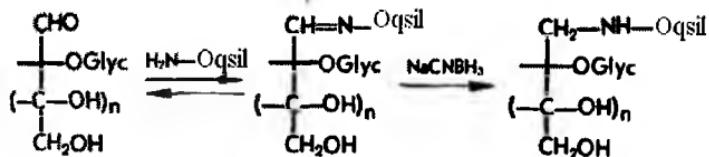
Reaksiya asosan tirozin, gistidin, lizin qoldiqlari bo'yicha boradi. Shunday qilib oqsilni yuqori darajada modifikasiyasi o'tkaziladi, lekin usulning og'irligi p-aminofenilglikozidlar qiyun olinisihdir. Yetishmovchilikdan yana biri oqsilga hajmli, gidrofob fenil guruh kiritiladi, ular molekulaning uchlamchi tuzilishiga katta ta'sir qiladi.

Oqsilga uglevod zanjirini kiritishda amidirlash reaksiyasi keng qo'llaniladi. Bu holatda terminal qaytariladigan oliogosaxarid qoldig'I aldon kislotasigacha oksidlanadi, u esa keyinchalik saxarid va oqsil aminogruppasi orasida ko'prik bo'ladi. Birikish o'tkazish metodlari peptid sinteziday: suvda eruvchi karbodiimid yordamida, angidridlar va aktivlangan efirlarni aralashtirib o'tkaziladi



Glyc- glukozil qoldig'i

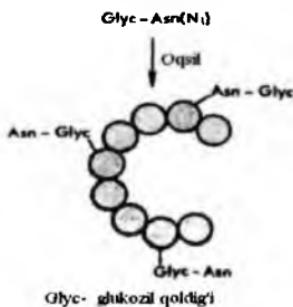
Oqsil po'stida oligosaxarid zanjirlarini immobilizasiyalash uglevod aldegid guruhni va oqsil aminoguruhiiga reaksiyasiga va hosil bo'lgan, shiff asosini tsiangidrid natriy bilan qaytarishga asoslangan



Glyc- glukozil qoldig'i

Amidirlashga o'xshab bu oligosaxarid birikishi trerminal qaytariluvchi monosaxarid qoldig'ining halqasini ochilishiga keltiradi. Usul yot tomoni reaksiya past tezlikda boradi, bunga sabab eritmada atsiklik shakar formasining ozligidir. Uglevod-oqsil bog'I hosil bo'lishida bifunksional reagentlar qo'llaniladi (masalan, simmetrik triklortriazin), lekin asosiy harakat usullarini ko'paytirishda, ularda hosil bo'lgan bog'lar markazi minimal darajada tabiiydan farq etishi kerak. Masalan, avval oligosaxaridlarga N-glikozid bog'li L-asparagin biriktirish, keyin uni oqsilga asilazid shaklida kiritish. Bu usul bilan polimer oligosaxarid-N-asparagin-oqsil sintezlangan, lekin tabiiy glikoproteinlar bilan solishtirilganda olingan neoglikoproteindnda "mo'lroq" aspargin mavjuddir.

Oqsillarni glikozirlash yo'nalishi, masalan, rekombinatlarda, bakteriyalardan olinganda tabiiy oqsil nusxasi aniq hosil qilishda ximiyaviy va fermentativ usullar foyda bermadi. Bunga sabab uglevod zanjirlarning biosintezining murakabligidir: uni murakkab fermentlar kompleksi o'tqazadi-glikoziltransferaza, ularning har biri uglevod qoldiqining ma'lum o'miga birikadi. Bundan tashqari uglevodlar birikishi glikoprotein polipeptid zanjiri biosintezi jarayonida boshlanadi, shu sababli bo'lajak uglevod zanjiri o'rni oldindan belgilangan bo'ladi, toki uchlamchi oqsil strukturasi hosil bo'lguncha. Hosil bo'lgan globulada potensial glikozillashda o'rni tegishli ferment ta'siriga yo'l bermaydi.



Glikoproteinlar

Glikoproteinlar deb aralash biopolimerlar deyiladi, ularda oqsil molekulasi kovalent birikkan oligosaxarid zanjiri tutadi. Oligosaxarid zanjiri uzunligi va ular soni glikoproteinlarda keng oraliqda farqlanadi. Oqsil molekulasi tarkibida bitta (odam interleykin 2) yoki bir necha yuzlab(musin-hayvonlar bezlari) uglevod

zanjirli uchraydi. Uglevod zanjiri tarkibida 2 dan 20 tagacha monosaxaridlar kiradi. Ayrim tabiiy glikoproteinlar xarakteristikasi 17 jadvalda berilgan. Glikoproteinlar hamma organ, hujayra va to'qimalarda odam va hayvonlarda bo'ladi sekretor suyuqliklarda va qon plazmasida ham mavjud. Glikoproteinlar funksiyasi rangbarangdir. Ular orasida fermentlar, garmonlar, immun sistema oqsillari, hujayra membrana reseptlari va h.z.o. uchraydi.

Tabiiy manbalardan glikoproteinlarni ajratganda xromatografik va elektroforetik usullar qo'llaniladi. Bular oqsil kimyosiga xosdir. Ajratish vaqtida glikoproteinlarning uglevod komponentlarining mikroigeterogenligini hisobga olish kerak; ko'pincha molekulaning bir qismi oligosaxarid zanjiridan iborat, terminal saxaridlar bo'yicha tugallanmagan (birinchi navbatda sial kislotalar qoldiqlari) bu esa fizik-kimyoviy xossalariiga ta'sir qiladi, ayniqsa molekula zaryadiga.

Katta miqdorda eriydigan va membrana glikoproteinlarni ajratishda affin xromatografiyasining immobilizlangan lektinlar qo'llaniladi, masalan konkanavalin A, agglyutimin bugg'doy o'smasi (zarodish) va kleshivina dukakaklari, chehevitsa lektini.

Lektinlar (eski nomi-fitogemaglyutinin) bu uglevod tutuvchi oqsillar (fermentlar-glyukozilgidrolaza, glikosiltransferaza va boshqalardan tashqari; uglevodlar bilan kompleks hosil qiluvchi). Lektinlar XIX asr oxirida birinchi bo'lib o'simlik manbalaridan ajratilgan (dukkakli o'simliklardan) va ularning hayvon eritrotsitlarini agglyutinirlashligi xossasi aniqlangan. Yarim asr o'tgan, aglyutinlashni oldini olishda ma'lum saxarid qo'shish kerak.

Tabiiy glikoproteinlar xarakteristikasi

4-jadval

| Glikoproteinlar | Vakillari | m/mass (ming.) | Poli peptid zanjir soni | Uglevod zanjir soni | Uglevod miqdori (%) | Uglevod zanjir tipi |
|------------------------|--|--------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|--|
| Qon plazmasi oqsillari | Fetuin | 48,4 | 1 | | 22,6 | N-glikozid, O-glikozidli N-glikozidli |
| | Inson transferrini | 77 | 1 | 1 | 5,9 | |
| Himoya oqsillari | Inson immuno Globulin M Inson Y-interferon Inson komple Ment sistemasi Cl-komponen Ti | 180(mono Mer) 25 393-410 | 4 1 6 | 10 2 8 | 10,3 30 8 | N-glikozidli N-glikozidli N-glikozidli O-glikozidli |
| Gormonlar | Inson xorionik gonadotropi Buqa tiroidsti Miliirlaydigan gormon | 38 28 | 2 2 | 7 23 | 30-33 | N-glikozidli O-glikozidli N-glikozidli O-glikozidli |

| | | | | | | |
|--------------|--|------------|--------|--------|--------------|------------------------------|
| Fermentlar | Inson zeruloplazmini Buqa pankrea Tik ribonukle Aza B | 32 14,7 | 1 1 | 4 1 | 7-7,9 8,6 | N-glikozidli N-glikozidli |
| Musinlar | Qo'y jag'osti Bezi glikopro Teini | 1000 | 1 | 800 | 37-40 | O-glikozidli |
| Reseptorlari | Inson interlay Kin2 reseptor | 55 | 1 | | 40 | N-glikozidli O-glikozidli |

Shunga asoslanib hulosa qilingan, agglyutinasiya hodisasi lektin glyuko konyugat uglevod zanjiri bilan eritrositlar ustida bo'ladi. Harbir lektin ma'lum saxaridga o'xshash bo'ladi (yoki bir nechta yaqin shakarlarga), bunda o'rnbosar konformasiyasi glikozid markazda katarol o'ynaydi. Eng ma'lum lektin konkanavalin $\text{A}\alpha$ -D-manno- va α -D-glyukopiranozaga qoldiqlariga o'xshash, lekin ularning β -analoglariga o'xshamaydi. Lektinlarning ko'pchiligi tegishli monosaxarid qoldiqlari bilan ta'sirlanadi faqat ular qaytarilmaydigan uglevod zanjiri oxirida bo'lса. Ko'pincha lektinlar bittadan ortiq uglevod tutgan markazga ega. 5-jadvalda ayrim lektinlar xossalari keltirilgan. Lektinlarni ajratishda affin xromatografiyasi qo'llaniladi ligand sifatida tegishli shaker qo'llaniladi.

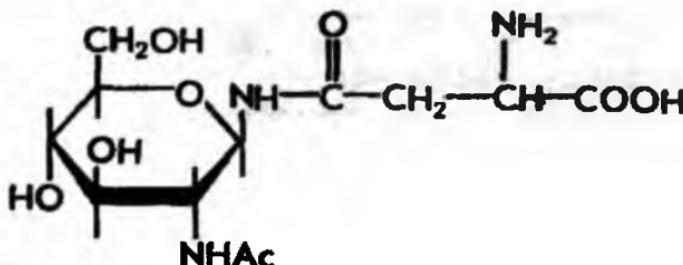
Eng ko'p o'rganilgan lektinlar *Canavaliaerisiformis* dukaklaridan-konkanavalin A. Bu oqsil molekulyar massasi 102000, to'rtta bir subbirliklardan tuzilgan va to'rtta uglevodlarni bog'lovchi markazga ega. pH pasaytirilganda va harorat ham pasayganda konkanavalin A dimer holatga o'tadi. Oqsil polipeptid zanjiri oddiy bog'lanmagan, unda α -spiral qismi yo'q, 50% ko'pi uch qavatli β -strukturali monomer zanjirdan iborat. Uglevodlarni bog'lashuchun Ca^{2+} va Mg^{2+} metalla ionlari kerak, faqat ikkita metallar bog'langan uchastka bo'lmasa uglevodlar birikishi sodir bo'lmaydi.

Lektinlar hujayra biologiyasi va immunologiyada muhim qo'llaniladi, ular control asbobi hujayra ustki qavati tahlilida va mitgenlar limfotsitlarning blast-transformasiyalash nomi bilan ma'lum. Aytish kerakki birinchi ajratilgan lektinlar risin kleshivina *Ricinus communis* dukakidan va abrinlakrichnik Abruxpreatorius dukakidan P.Erlix tomonidan antihosil bo'lishini aniqlashda qo'llanilgan.

Lektinlar faqat o'simliklarda uchramaydi, ular xayvon hujayralarida gepatotsitlar, makrofaglar, o'pka hujayrasi, yurak va boshqalarda aniqlangan. Eng ko'p tekshirilgani jigar lektini mlekopitayushilarda, β -D-galaktozaga o'ziga xos qon oqimidan lesnalirlangan glikoproteinlarni yo'qotishga spesifikdir. Xuddi shunday funksiyani manuza-o'ziga xos makrofag ustki qismida bajaradi, shu hisobida antigen kompleks makrofaglarni yuqotishga yordam beraligan immunoglobulin M klassantitelo hosil qolganidir.

Lektinlar funksional roli aniqmas. Taklif boyicha o'simliklarda ular antitel a funksiyasini bajaradi, shakarlar transporti uchun kerak, ular ferment-glikoproteinlar multi ferment komplekslarda o'zaro bog'lovchi zanjirdir. Lekin ko'pchilik ma'lumotlar lektinlarni tanish va hujayra adgeziyasini ta'minlaydigan component sistemasida qatnashadi.

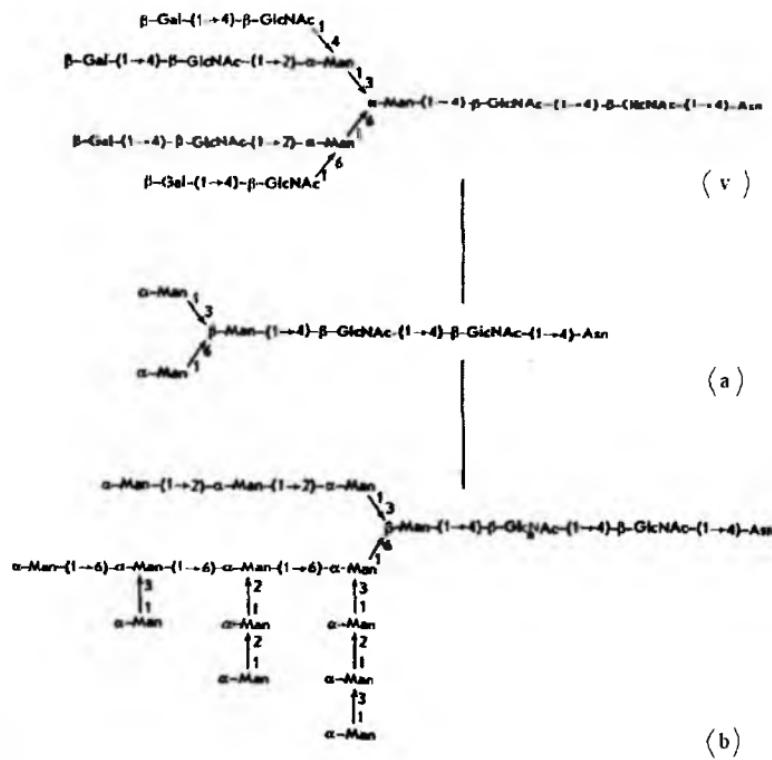
Eng ko'p tarqalgan hayvon glikoproteinlar bog' tiplari N-glikozid bog'I hisoblanadi. N-asetil glyukozamin va β -amidguruhi asparasinlardan hosil bo'lgan



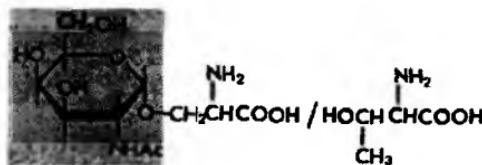
β -D-GlcNAc-Asn

Oligosaxaridlarning birikishi uchun signal bu aminokislolar tripletidir Asn-X-Ser (THR), bunda X xoxlagan aminokislota, prolindan tashqari. N-glikozidli oligosaxarid zanjirlari glikoproteinlarda aniqlangan, immunoglobulinlar fetuin, teri antigenlari o'rin olaolishi va h.z.o. N-glikozilamid bog'lar kuchsiz ishqor va kislotali sharoitda barqarorroqdir, lekin qattiq gidrolizda ($2n$ HCl, 100°C , 10-12min, yoki $0,2\text{-}2n$ NaOH, 100°C , 16s) parchalanadi ular mannoza qoldiqlari bilan to'ygan va murakkab tipdagi zanjirdir. Birinchilariga oligosaxaridlar kiradi, ular tarkibiga N-asetilglyukozamin va D-mannoza qoldiqlari kiradi. Uglevod zanjirlari murakkab tipda, yuqoridagi nomlangan shakarlardan tashqari D-galaktoza, L-laktoza, N-asetil-yoki N-glikolilneyramin kislota qoldiqlarini tutadi.

Baza strukturasi hamma N-glikozid zanjirni (a) fragment hisoblanadi: (b) oligosaxaridda mannoza qoldig'i to'yingan unga qo'shimcha α -D-mannoza qoldig'i qo'shilgan, glikozid zanjiridagi murakkab tip (v)-disaxaridlar β -D-Gal-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcNAc va terminal shakar soniga qarab ("antenn") bunday murab tipdagi zanjirlarga biantennlar, triantenlar va h.z.o. nomlanadi



Hyayvon glikoproteinlarda boshqacha bog' tipi bu O-glikozid bog'lari N-asetil galaktozamin va serin yoki treonin gidroksil gruppasi bilan bog'langandir. Bu bog' qon gruppasi moddalari glikoforin membrana eritrozitlar va h.z.o. xosdir O-glikozid bog' yumshoq ishqorli muhitda parchalanadi (0,1 N NaOH, 37°C)



α -D-GalNAc-Ser/Thr

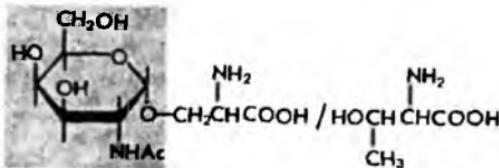
Lektinlar

5-jadval

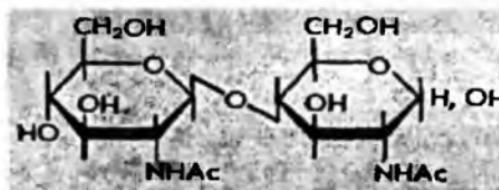
| Nomlanishi manbasi | Qisqa nomi | Uglevod o'ziga xosligi | Uglevod markaz soni | Molekulyar massa(ming) | Mitogen faolligi |
|---|------------|--------------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|
| Konkananova lin A (<i>Canna valia ensifor mis</i>) | ConA | α -D-Man (Glc) | 4 | 102 | + |
| Chechewiza lektini (<i>Lens Culinaris</i>) | | α -D-Man (Glc) | 2 | 60 | + |
| Yer yong'oq lektini (<i>Ara Chis hypogaea</i>) | PNA | β -D-Gal | | 110 | + |
| Soya lektini (<i>Glycine max</i>) | SBA | α, β -D-GalNAc(Gal) | 2 | 120 | + (po Limer Shaklda) |
| Bug'doy o'smalari lektini (<i>Triticum vulgare</i>) | | GalNAc- β (1→4)-GLcNAc | 4 | 36 | - |
| Loviya lektini (<i>Phaseolus Vulgaris</i>) | PHA | GalNAc | | 120 | + |
| Kleshivina lektini (<i>Ricinus Communis</i>) | RCI | β -D-Gal | 2 | 120 | - |
| Bog' ulitka lektini (<i>Helix pomatia</i>) | | GalNAc | 6 | 79 | - |
| Krab lektini (<i>Limulus Polyphemus</i>) | | NeuNAc | 18 | 335 | |

Ko'pgina glikoproteinlarda, zardobdagida, membranada birgalikda N- va O-glikozid zanjiri uchraydi. Kamroq uglevod-oqsil bog'lari uchraydi. Kollagenlarda, masalan aniqlangan β -D-galaktozalar va gidrosilizin, o'simlik glikoproteinida-L-arabinosa va gidroksiprolin qoldiqlari bilan, droja glikoproteinlarida -D-mannoza va serin yoki treonin va h.z.o.

Glikoproteinlar uglevod zanjiri strukturasini analizida muhim etap bu monosaxarid qoldig'ini aniqlash. Bunda uglevodlар struktur analizining oddiy usullari qo'llaniladi. hosil bo'lgan ajratilgan moddalarga keyinchalik xromatografik ajratiladi. Monosaxarid tarkibiga qarab uglevod-oqsil bog'lanishini aytish mumkin, ko'pincha N-asetilgalaktozamin bo'lishi O-glikozid zanjir borligini bildiradi.



α -D-GalNAc-Ser/Thr



β -GlcNAc-(1 \rightarrow 4)-GlcNAc

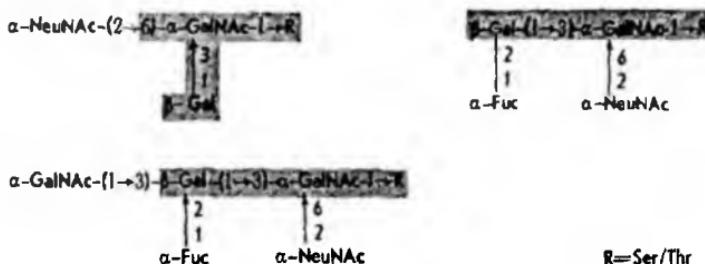
Xitobioza

Uglevod-oqsil bog'I tipi hisobida individual oligosaxaridlar zanjirini aniqlash tartibini bildiradi. O-glikozid zanjir yumshoq ishqorli gidrolizga 1M borgidrid natriy bo'lganda parchalanadi, bunda terminal qaytariladigan monosaxarid poliolga aylanadi. Intaktli N-glikozid bog'langan oligosaxaridlar faqat qizdirganda glikoproteinga suvsiz qidrazin ta'sir qilib olish mumkin ($100^{\circ}\text{C}, 5\text{s}$).

Oxirgi yillarda endoglikozidlar keng qo'llanilmoqda, eng muhimi endo- β -N-asetilglyukozamindaza, u glyukozid bog'ni gidrolizlaydi xitozil qoldiqa, asparigin polipeptid zanjiri bilan bog'langan. Endo- β -N-asetilglyukozaminidaza topilgan, u terminal N-asetilglyukozamin va asparagin bog'larini gidrolizlaydi. Yuqorida keltirilgan fermentlar glikozid bog'larni glikopeptidlarda ham, intakt glikoproteinlarda ham parchalaydi, bu esa uglevod determinantlarining biologik rolini aniqlashga yordam beradi. har xil manbalardagi fermentlar o'ziga xosligi bilan farqlanadi: gidroliz mumkinligi oligosaxaridning katta qismini aniqlaydi, faqat monosaxarid zanjiri emas, glikozid bog' parchalanadi bunda.

Ko'pgina hollarda N-glikozid zanjir hosil bo'ladi oligosaxarid shaklida emas, glikopeptid shaklida. Shu maqsadda pronaza qo'llab to'la proteolazalash o'tkaziladi. Ikki-, uch marta glikoproteinga pronaza ta'sir qilib glikopeptidlар ilinadiki, unda minimal sonda aminokislotalar qoldig'i bo'ladi, ma'lum holda bitta asparigin tutadi, uni oligosaxariddan boshqa ferment-glikozil asperigenaza hisobida ajratiladi.

Oligosaxarid zanjiri strukturalarini standart yuqorida aytilgan usullarda bajariladi. Hayvon glikoproteinlarini tekshirish yengilligi unda yetita monosaxarid uchrashishidir: N-asetil glyukozamin, N-asetilgalaktozamin, neyramin kislota, mannoza, galaktoza, fukoza va glyukoza. Ko'pincha yana ularda ma'lum bir tipdagi uglevod zanjirlardir, har xil glikoproteinlardan ajratilganda ham, ular bir xil bloklardan qurilgan ekan. Umumiy holat aniqlangan O-glikozid zanjirlar strukturasida ham. Ko'pincha, baza qismi disaxarid β -D-Gal-(1 \rightarrow 3)-D-GalNAc dan iborat, polipeptid treonin yoki seringa α -bog' orgali bog'langan. Baza asosiy oligosaxaridga terminal shakarlar-neyramin kislota va fukoza birikkan bo'ladi. Pastda podchelyustniy bez muzin O-glikozid bog'langan oligosaxaridlar strukturasi keltirilgan. Asos fragment bu disaxarid β -D-GalNAc-(1 \rightarrow 3)-GalNAc, unda N-asetilglyukozamin qoldig'i murakab zanjir hosil bo'lish nuqtasi bo'lib terminal birin ketinliklidir, bu esa qon moddalar guruhiiga xosdir.



Oqsildagi oligosaxarid zanjiri bog'langan o'rinni aniqlashda shunday sharoit tanlanadiki hosil bo'lgan moddalarda bitta uglevod zanjirli fragment bo'lishi kerak. Aminokislotalar birin ketinligi va glikopeptiddagi uglevod zanjiri o'rni aniqlangan olingan molekuladagi lokal joyi aniqlanadi.

Uglevod biopolimerlar birlamchi strukturasi tahlil murakab masalani hal qiladi, oqsil va nuklein kislotalar struktur analiziga nisbatan. Katta yutuqlar mavjudligiga qaramay oligo- va polisaxaridlar tuzilishi universal sxemasi yo'q, yani bugunda avtomatlashgan biopolymer strukturasini aniqlash mavjud emas.

Kraxmal ($C_6H_{10}O_n$) — fotosintez mahsuloti bo'lib, yashil barglarda donachalar ko'rinishida bo'ladi. O'simlikdan ajratib olingan kraxmal amorf ko'rinishdagi oq poroshok modda. Kraxmal eritmasi qutblangan nur sathini o'ngga buradi, uning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^2 = +195^\circ$ ga teng. Kraxmalni tez qizdirilsa, undagi gigroskopik nam (10—12 %) hisobiga makromolekula zanjirining kichikrok qldiqarga gidrolitik parchalanishi sodir bo'ladi va dekstrinlar deb ataladigan polisaxaridlar aralashmasi hosil bo'ladi. Dekstrinlar suvda kraxmalga nisbatan yaxshi eriydi.

Kraxmal o'simliklarda muhim zaxira rolini o'ynaydi, o'simlik har xil qismiga tarqalib qurulish moddasi rolin ham o'ynaydi. Kuchli assimiliyasiya sharoitida u tomir, tuganak, urug'larda yig'iladi. Sovuq suvda kraxmal deyarli erimaydi, issiq suv uni eritadi, quyuq qovushqoq eritma hosil bo'ladi. feling suyuqligini qaytarmaydi va sovutliganda liqil-liqil massaga (kraxmal kleysteriga) aylanadi. Tabiiy kraxmal hamma vaqt ozroq fosfor tutadi (0,02-0,16%). Uning ta'sirida kraxmal enzimatik parchalanadi Gidroliz mahsulotlaridan glyukoz-6-fosfor kislatasi ajratilgan. Kraxmaldala amiloza va amilopektin mavjud. Birinchisi suvda kleyster hosil qilmay eriydi va yod ta'sirida ko'k rang beradi. Amilopektin qaynoq suvda kleyster hosil qiladi iod ta'sirida binafsha rang beradi. Amilopektinni ishqorlar yoki elektrodializ orqali ajratish mumkin; amilazani ajratish har xil organik moddalar ta'sirida-spirtlar (masalan, amil), murakkab efirlar, ketonlar, merkaptanlar, parafinlar misolida o'tkaziladi.

Kraxmalga iodning kalyi yoddagi eritmasi orqali ta'siri yodning yutilishi hisobi deyiladi. Qizdirilganda ko'k rang yo'qoladi, sovutganda yana paydo bo'ladi.

Suyultirilgan kislotalar ham kraxmalni uzum shakariga aylantiradi

Agar kislotali gidrolizni kraxmaldala oxirigacha o'tkazilmasa unda "kraxmal dekstrinlari" amorf kolloid moddalar hosil bo'ladi, ular , feling suyuqligini har xil darajada qaytaradi. Bu aralashma kraxmalning va parchalanish vaqtida har xil nisbatda parchalangan moddalardan iborat. Kraxmal dekstrinlarida erkin aldegid guruuhlar bo'lishi hisobida qaytarilish reaksiyalariga kiradi. Kraxmalni "qandlashda" ayrim enzimlar "diastaza" va "amilaza" qo'llaniladi ular o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan, eng ko'pi urug'lar (solod- arpa urug'l o'smalari), so'lakda (tupurgida) hayvonlar oshqozon osti bezida.Lekin bu holatda glyukoza hosil bo'lib qolmay disaxarid maltoza hosil bo'ladi. Ko'pincha kraxmaldan 80% maltoza hosil bo'ladi. Kraxmalni asetil bromli ta'sirida azetobrommaltoza, bu modda to'g'ridan to'g'ri maltozaning o'zidan hosil bo'ladi. Kraxmalni kislotali gidroliz mahsulotlaridan undekaazetat shaklida maltotrioza va α glyukoza zanjir tutgan yuqori polisaxaridlar ajratilgan. Bariy gipobromid ta'sirida oksidlanib parchalanib kraxmaldan solod qandli hosil bunda maltobion kislota (maltozaga tegishli monokarbon kislota) olinadi.

Ishqoriy muhitda dimetilsulfat yoki boshqa metillovchi moddalar ta'sir etganda kraxmal gidroksillari asta sekinlik bilan oddiy esfir guruuhlariga aylanadi, va to'la metillangan mahsulot trimetilkraxmal $[C_6H_{10}O_2(OCH_3)_3]x$ hosil bo'ladi. Trimetilkraxmalni parchalanganda 2,3,4,6-tetrametil glyukoza 5% gacha va asosiy mahsulot 2,3,6-trimetilglyukoza ajratilgan

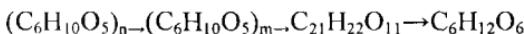
Metillangan maltoza gidrolizlanganda ham yuqoridagi ikki mahsulot olingan.

Kartoshkada P-enzim ta'sir qilib amiloza, Q-enzim ta'sirida esa amilopektin aniqlangan; Q-enzim amilozani amilopektiniga aylantiradi.

Kraxmal eritmada *Bascillus macerans* o'stirilganda "kristallik amilozalar" olinadi. Bazillalardan hujayrasiz enzimatik eritma tayyorlash mumkin u kraxmalni parchalab o'sha moddalarni hosil qiladi. Bunda uchta yaxshi kristallanuvchi moddalar olinadi - α -dekstrin, β -geksamiloza, " α -oktamin", ziklooktamiyoza. Hammalari bromasetil ta'sirida maltozaga parchalanadi (tegishli

asetobrommaltozalar), ularni shakar angidridi maltoza guruhlaridan iborat deb hisoblash to'g'ri keladi. α -Dekstrin va α -oktamiloha iod bilan ko'k rangga bo'yaladi, β -geksamiloza-qo'ng'ir ranglidir.

Kraxmal kartoshka tuganaklarida 20% ga yaqin, makkajo'xori doni-da 70% gacha, guruchda 80% ga yaqin kraxmal bor. Kraxmal mineral kislotalar ishtirokida qizdirilganda uning katta molekulalari suvda eriydigan kichikroq molekulali $(C_6H_{10}O_5)_n$ dekstrinlarga parchalanadi. Kraxmal enzimlar, ya'nii solod tarkibidagi diastaza va so'lakdag'i ptialin fermentlari ta'sirida ham parchalanib dekstrinlar hosil qiladi. Ammo shu bilan kraxmalni gidrolizi tamom bo'lmaydi. Dekstrinlar o'z navbatida gidrolizlanib maltozaga, maltoza molekulasi esa ikki molekula O — glyukozaga parchalanadi. Kraxmalning asta gidrolizlanib, glyukoza hosil qilish jarayonini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

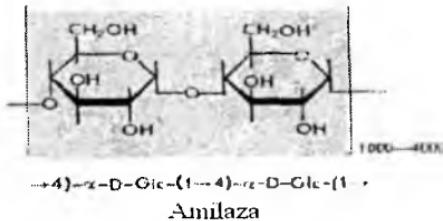


kraxmal dekstrin maltoza glyukoza

Kraxmal murakkab tuzilishga ega bo'lib, u o'z navbatida ikki moddadan — amiloza va amilopektindan iborat. Kraxmalda amiloza 20 — 30% ni, amilopektin esa 70 — 80% ni tashkil etadi.

Amiloza-chiziqli Polisaxarid, (1-4) — bog'lari bilan bog'langan α -D-glyukopironoza qoldiqlaridan tuzilgan zanjirlar uzunligi 1000-6000 zveno.

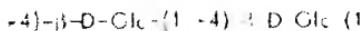
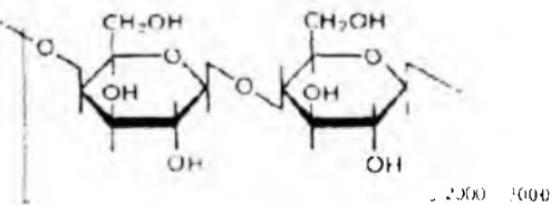
Uning molekkulyar og'irligi 160000-1000000 oralig'ida bo'ladi



Molekulaning spiral konformatsiyasi spiral o'qi atrofida joylashgan kichikroq molekulalar bilan kompleks hosil qilish imkoniyatini beradi. Bunday tildagi eng topilgan kompleksga yod bilan kompleks kiradi.

Amilopektin ham α -D-glyukoza qoldiqlaridan tuzilgan, lekin amilozadan farqli ravishda kuchli tarmoqlangan tuzilishga ega. Chiziqli sohalar α (1-4)-D-glyukopironoz zanjirlaridan iborat, tarmoqlanish nuqtalarida esa α (1-6) bog'lar mavjud

Sellyuloza polimerlanish darajasi 2000-3000 bo'lgan chiziqli β (1-4) glyukan



Uning odatdag'i manbasi yog'och-50% gacha sellyulozaga ega, paxta deyarli toza tselyulozadan iborat. Rentgenostruktur ma'lumotlarga asosan sellyuloza molekulalari molekulalararo vodorod bog'lari bilan bog'langan parallel zanjirlardan tuzilgan to'plamlarga biriktirilgan. Molekulalarning bunday konfiguratsiyasi sellyulozaning mexanik, fizik, kimyoviy xossalari belgilaydi (yuqori mexanik chidamlilik, suvda erimasligi, kimyoviy modifikatsiyaning qiyinligi).

Sellyulozani faqatgina mis amiyakli eritmada yoki natriy gidroksid eritmasida eritish mumkin. Oxirgi jarayon sellyuloza iplari va tsellofan olishda qo'llanadi. Alkoksid holidagi sellyuloza vodorod sulfid bilan ishlanadi, hosil bo'lgan sellyuloza ksantogenati eritmasi filtrlar yoki ingichka tirqish orqali kislota eritmasiga quyiladi. Sellyuloza va uning hosilalari katta amaliy ahamiyatga ega, uning asosida plastmassalar, portlovhilar kiradi. Uglevodlari orasida strukturna polisaharidlari qatoriga mukopolisaxaridlar, ularning uronat kislotalar va aminoqandlardan iborat vakillari kiradi.

Mukopolisaxaridlarning struktura elementi D-glyukuronat kislotadan iborat.

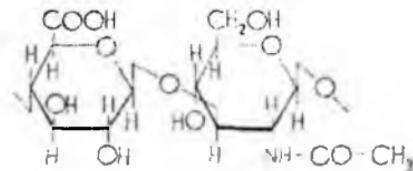
Mukopolisaxaridlarning asosiy turlari galuronat kislota, xondroitin sulfat kislota va geparindir.

Mukoitin sulfat kislota (ichakning shilimshiq qavatida, ko'zning shishasimon tanasida va boshqa organlarda) olingan xondroitin sulfat kislotaga o'xshash tuzilgan, lekin N-asetil-D-galaktozamin o'rniда N-asetil-D-glyukozamin tutadi.

GETEROPOLISAXARIDLAR

Gialuron kislota. Bu kislota birinchi marta ko'zning shishasimon moddasi (hialoid) dan ajratib olingani va o'z molekulasida uron kislota saqlaganligi tufayli gialuron kislota deb atalgan. Gialuron kislota briktiruvchi to'qimalarning barcha turlarida, shuningdek ba'zi bir mikroorganizmlarning qobiqlarida saqlanadi.

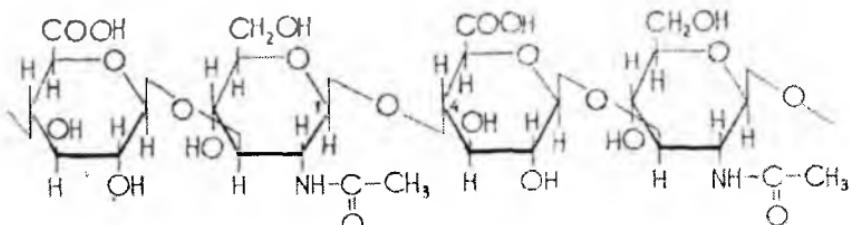
Gialuron kislota molekulasi shoxlanmagan zanjir bo'lib, uning asosida navbatlashib keladigan va β -1,3-glyukuronozid bog' bilan bog'langan glyukuron kislota va N- atsetilglyukozamin qoldiqlaridan tashkil topgan disaxarid qismi yotadi:



β -D-glyukuron
kislota qoldigi

N-Atsetilglyukozamin
qoldigi

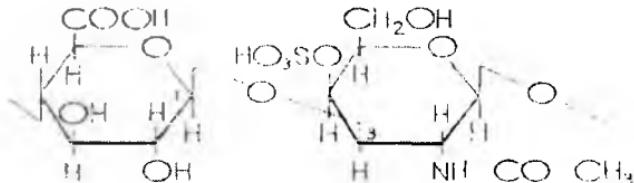
Gialuron kislota molekulasiida bunday disaxarid qismlari o'z navbatida α -1,4-glyukozid bog'lari orqali birikkan:



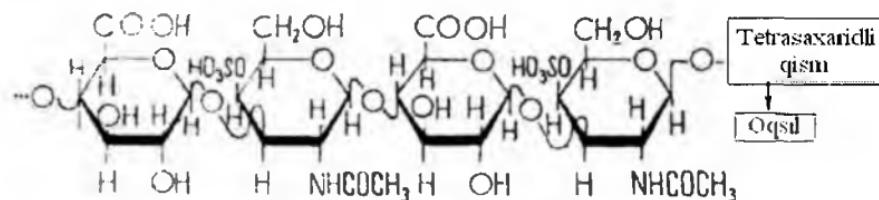
Har xil manbalardan olingen gialuron kislotalarning molekulyar massasi 1600 dan 6400 gacha o'zgarib turadi. Gialuron kislota juda katta yopishqoqlikka ega. To'qimalarning infektsiya kirishiga turg'unligi gialuron kislotaning juda katta yopishqoqligi bilan belgilanadi. Gialuron kislota, shuningdek, bo'g'imir uchun moy sifatida xizmat qiladi. Gialuron kislota tuxum hujayraning qobig'ida saqlanadi. Spermatozoiddan ajralib chiqadigan gialuronidaza fermenti gialuron kislotani parchalagandan keyingina urug'lanish sodir bo'ladi. Gialuron kislota to'qimalarda oqsil va kovalent bog'lar bilan bog'langan bo'ladi.

Xondroitinsulfatlar. Xondroitinsulfat kislota ham gialuronat kislota bilan birga hujayralararo moddalarni tashkil etadi. U ayniqsa tog'ayda, paylarda, suyak to'qimasida, ko'zning muguz pardasida ko'p bo'ladi. Masalan, uning burun bo'shlig'ini ajratuvchi tog'aydagi midori 20-40% ni tashkil etadi. Xondroitinsulfat kislota oqsil – kollogen bilan mustahkam kompleksi xosil qilgani uchun uni toza xolda ajratib olish juda qiyin. Aftidan ajratib olishda uning molekulalari bo'laklarga parchalanib ketadi. Shuning uchun ham uning molekulyar massasi uncha yuqori emas, 50000 atrofida. Uning toza holda ajratib olingen preparati oq modda, gidrolizlanganda glyukuronat kislota va N-atsetilgallaktozaminsulfat hosil bo'ladi. Bular molekulada o'zaro β -1, 3 va β -1,4 glikozid bog'lar orqali birikkan:

Xondroitinsulfatlar — polisaxaridalar bo'lib, o'z molekulasiida navbatlashib keladigan sulfatlangan N- atsetilgalaktozamin va D- glyukuron kislota qoldiqlarini saqlaydi. Xondroitin-4- sulfat tog'ayning asosiy tarkibiy qismlaridan biri bo'lib, quiritilgan tog'ay og'irligining 40 foizini tashkil etadi. Bundan tashqari, xondroitin-4- sulfat yana terida, ko'zning muguz pardasida, ko'zning oq pardasida va suyaklarda saqlanadi. Xondroitin-4- sulfat asosida navbatlashib keladigan va β -1,3- glikozid bog' bilan bog'langan glyukuron kislota va 4- holatda sulfatlangan N- atsetilgalaktozamin qoldiqlaridan tuzilgan disaxarid qismi yotadi:



Xondroitin-4-sulfat molekulasida yuqorida ifodalangan disaxarid qismlari β -1,4- glikozid bog'lari orqali bog'langan. Xondroitin-4-sulfatning molekuliyar massasi 40 000—50 000 atrofida. U organizmda suv va Ca^{2+} ionlarini bog'laydi. Xondroitin-4-sulfat erkin holda uchramaydi. U to'qimalarda tetrasaxaridli qism yordamida oqsil bilan bog'langan bo'ladi. Tetrasaxaridli qism ketma-ket birikkan bitta D- glyukuron, ikkita D- galaktoza va bitta D- ksiloza qoldiqidan tashkil topgan. Tetrasaxaridli qism oxiridagi D- ksilozaning yarimatsetal hidroksili oqsilning polipeptid zanjiridagi α - aminokislota — serining hidroksil guruhi bilan bog'langan bo'ladi:



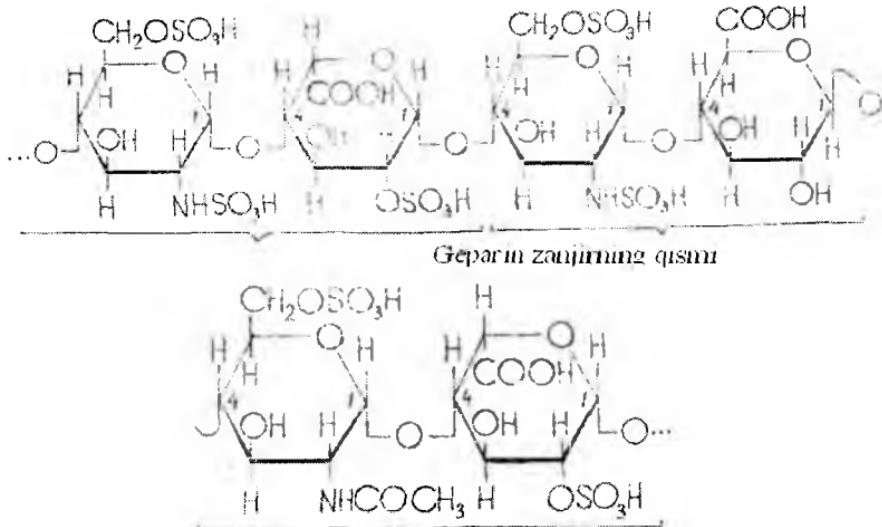
Xondroitin-4-sulfat

Oqsilning polipeptid zanjiriga yigirmatacha xondroitin-4-sulfat molekulasi birikishi natijasida aralashgan biopolimer xondroitin-sulfatprotein (proteoglykan) hosil bo'ladi.

Geparin. Geparin birinchi marta jigar (hepar) dan ajratib olingan. Keyinchalik geparin ko'pchilik to'qima va organ (muskul, o'pka va boshqa) larda topildi. Geparin molekulasi asosida α -1,4- glikozid bog' bilan bog'langan D-glyukozamin va uron kislotalardan tashkil topgan disaxarid yotadi. Geparinning tuzilishida uron kislotalardan D- glyukuron va α - iduron kislotalar ishtirot etadi.

Geparin proteinlar bilan birikkan holda hayvon to'qimalarida (yurak, muskul, jigar) uchraydi; u qon quyulishini sekinlashtiradi va tibbiyotda antikoagulyant hisoblanadi.

Disaxarid fragmentlari o'zaro α -1,4— va β -1,4-glikozid bog'lari bilan birikkan. Geparinning makromolekulasi L- iduron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin α - 1,4-glikozid bog', D- glyukuron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin esa β -1,4- glikozid bog' bo'ladi



Glyukozamin qoldiqlarining ko'pchiligidagi aminoguruh sulfatlangan, ma'lum qismida esa atsetillangan. Bundan tashqari, sulfoguruh ba'zi bir L- iduron kislota qoldiqlarining C — 2 holatida, glyukozamin qoldiqlarining C — 6 holatida bo'ladi. D-Glyukuron kislota qoldiqlari sulfatlanmagan. Hisoblashlarga ko'ta, har bir disaxarid qismiga taxminan 2,5—3 sulfat kislota qoldig'i to'g'ri keladi. Geparinning molekulyar massasi 15 000—20 000 atrofida.

Geparin xondroitinsulfat kabi oqsil bilan β -D- ksiloza bilan tugaydigan tetrasaxaridli qism bilan bog'langan bo'ladi (proteoglikan).

Geparinning ahamiyati g'oyat katta, u qon tomirlarda qonning quyulib qolishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun agar insonda qonning quyilishi oshsa va tomirlarda qonning ivib qolish xavfi tug'ilsa, unga geparin moddasi yuboriladi. Bundan tashqari, geparin lipidlar va xolesterin almashinuvini boshqarishda ishtirot etadi. Bu esa ateroskleroz kasalligida alohida ahamiyatga ega.

Bir vaqtning o'zida ham polisaxarid, ham peptid zanjirlarini saqlaydigan biopolimerlar hayvon organizmlari, o'simliklar va mikroorganizmlarda keng tarqalgandir. Uglevod zanjirining tuzilish ko'rinishiga bog'liq holda bunday aralash biopolimerlar proteoglikan laponika va galikoproteinla raga bo'linadi.

Proteoglikanlar peptid zanjir bilan bir qatorda bir tekis tuzilgan shoxlanmagan polisaxarid (geteropolisaxarid) zanjirini saqlaydi. Proteoglikanlar uglevod qismining tarkibiga D- galaktoza, N- atsetil — D- glyukozamin, N- atsetil — D- galaktozamin, D- glyukuron kislota va uning C — 5 bo'yicha epimeri-L-iduron kislota kiradi.

Glikoproteinlarda uglevod zanjirlar nisbatan qisqa (oligosaxaridlar) va qariyb hamma vaqt shoxlangan bo'ladi. Glikoproteinlarning uglevod zanjirlari D- galaktoza. D- mannoza, L- fukoza (6- dizoksi-L- galaktoza), N- atsetil-D-

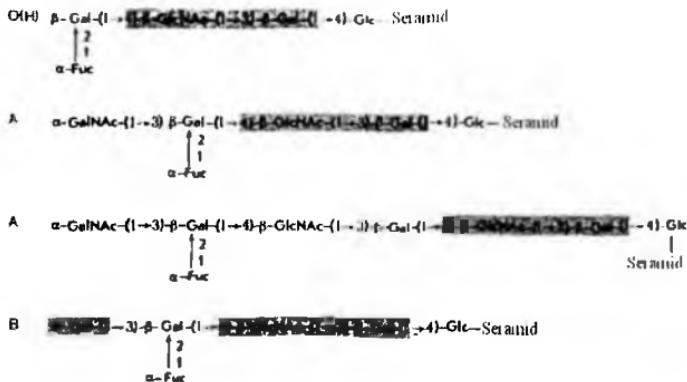
glyukozamin, N- atsetil-D-galaktozamin va N-atsetilneyramin kislota qoldiqlarini saqlaydi.

Immunoglobulinlar. Inson 5 sinfi immunoglobulinlari uglevodlar tutadi, bunda IgG, IgM va IgE faqat N-glikozid zanjirini, IgA va IgD hamda O-glikozid zanjirini tutadi. N-Glikid bog'langan oligosaxaqriddalar 1, og'ir zanjirlar oblastida joylashgan. 6-jadvalda har xil sintdagi immunoglobulin uglevod zanjirlari strukturasi keltirilgan miyelom oqsillarda aniqlangan. Yuqorida aytiganday IgM va IgG oligosaxarid zanjirlari antigen-antitana komplekslari rezepsiyasini ta'minlaydi tegishli makrofaglarga va jigar hujayralariga.

Qon moddalar guruhি. Bular serologik farqlanadigan antigen determinantlari inson eritrozitlar ustki qismidan. Inson qoni bosh gruppada moddalari bu ABO(H) sistemadir. K.Landshteyner tomonidan qon quyishda eritrozitlarni tiplaganda, qonda "boshqa" qon guruhlariga nisbatan antitela borligi aniqlangan. Masalan, A qon guruhи insonlarda B-determinantga qarshi antitela, va teskaricha O-quruh qonlilarda va A-ga qarshi, va B-determinantga qarshi topilgan. ABO(H) antigenlar uglevod tabiatli bo'lub glikokonyugat glikozid zanjirlarida joylashgan. Determinant uglevodlar bu α -L-fukoza O(H)-qon guruhiga, α -N-asetilgalaktozamin A ga va α -D-galaktoza B uchun.

Eritrozit membranalarida antigen determinant qon guruh moddalari glikolipidlarda hamda glikoproteinlarda bo'ladi. Glikolipidlар misolida determinant gruppovkalar qaytariluvchi fragment β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 3)-D-Gal ga birikkan.

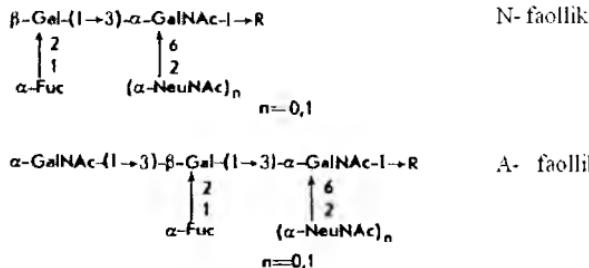
Eritrozit membran glikoproteinlar zanjir strukturasiga, determinant gruppalar tututuvchilar uchun tuzilish oxirigacha aniqlanmagan.



ABO(H) sistemadan tashqari qon moddalarning qator sistemalari mavjud-T.Lyuis sistemasi ($\text{Le}^a, \text{Le}^b, \text{Ii}$) va h.z.o., ular spezifikk shakarlarga bog'liq. Glikoproteinlar A-, B- va H spesifikligini har xil hayvonlarda bo'lishi ham aniqlangan.

Muzinlar-glikoproteinlar, organizmnинг har xil to'qimalari bilan sekretirlanadiganlar quyuq qovushqoq eritmalar hosil qiladi. Bunga misol tupurgi, ichak va bronxa sekretlari. Ular bilan nafas olish va ovqat hazm bo'lish

bo'shlighlari yopilgandir. Muzinlar smazka rolini o'ynaydi, hamda to'qimalarni zararlanishidan saqlaydi.



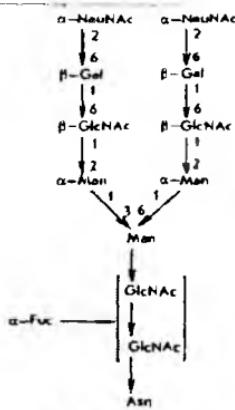
A.Gotshalk tomonidan qorinosti bezi qo'yylarnikidan muzinlar tuzilishi aniqlangan. Ularda ko'p miqdorda O-glikozid zanjirlar bo'lib galaktoza, N-asetilgalaktozamin, N-asetilneyramin kislotalar va fukoza mavjud. Ayrim O-zanjir qon guruhi antigen faollikga ega.

Miyelom immunoglobulin uglevod zanjirlarining strukturalari

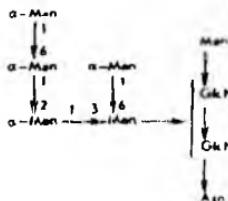
6-jadval

| Imunno globulin | N-Glikozid zanjir | | O-Glikozid zanjirli |
|-----------------|---|-----------------|---------------------|
| | Murakkab tipdag'i | Mannozoko'p tip | |
| IgG | <p>Detailed description: The diagram shows a branched N-glycan structure. It has two main vertical chains. The left chain starts with a beta-Gal residue (1), which is linked to a beta-GlcNAc (1) via a 4 linkage. This is followed by an alpha-Man (2) and another beta-GlcNAc (1) via a 2 linkage. The right chain starts with a beta-GlcNAc (1) linked to an alpha-Man (2) via a 2 linkage. Both chains then branch. The left branch ends at a beta-Man (1) which is linked to a beta-Man (3) via a 6 linkage. The right branch ends at a beta-Man (1) which is linked to a beta-Man (4) via a 4 linkage. These two branches then converge at a beta-Man (1) which is linked to a beta-GlcNAc (1) via a 3 linkage. This central beta-GlcNAc (1) is enclosed in brackets and labeled as a beta-GlcNAc(1-GlcNAc) unit. Finally, an alpha-Fuc (1) is linked to the beta-GlcNAc (6) of the left branch via a 6 linkage. A terminal Asn is also present.</p> | Yo'q | Yo'q |

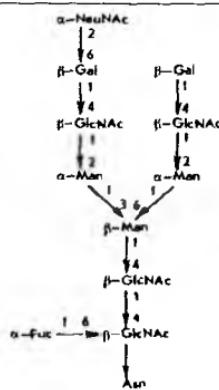
IgM



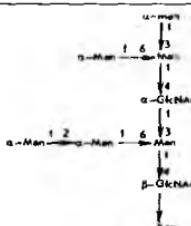
Yo'q



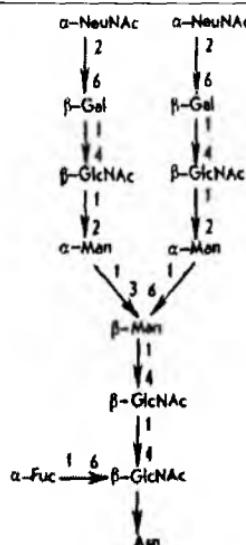
IgE



Yo'q



IgA



Yo'q

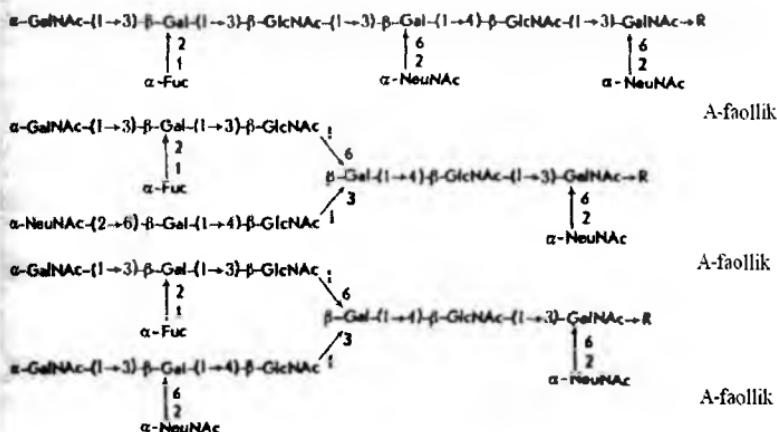
β -Gal-(1 \rightarrow 3)-
-GlcNAc-O-Ser

Oshqozon va ichak muzinlarida kata miqdorda yana ham murakkab strukturalar uchraydi, ayrimlari ABO(H) qon sistemasi gruppasi determinantlarini tashiydi. Muzin molekulasi eritmada qattiq yumoloq tartibsiz polipeptid zanjirli bo'lib o'tasida suv molekulasi tutadi. Bunday molekula o'zini sferik jism tutadi va muzinlar gidrodinamik xossalarini belgilaydi.

Ko'pgina funksional muhim oqsillar faolsiz oldingi moddalardan sintezlanadi, keyin biologik faol mahsulot ajratiladi. Gipofiz garmonlari hosil bo'lishida yo'naltirilgan bitta oldingi mahsulot tarkibida uglevod zanjiri preproopiomelanokortin bo'ladi. Oxirda tutashgan faol fragment juft asos aminokislotalar gipofiz peptidaz tripsin o'xshash birin ketin signal bo'ladi, oligosaxarid zanjiri bu uchastkalarning yaqinlashishini kontrol qiladi, va oqsil fazoviy tuzilisgiga ta'sir qiladi. Agar gipofiz hujayrasи tunikamisin bilan inkubirlansa, to'sishi mumkin biosintez lipid oldingisi N-glikozidbog'langan oligosaxaridni va shu yo'l bilan oqsil hosil bo'lishida N-glikozid zanjimi olmaydi, oz miqdorda yuqorida zikr qilingan gormonlar hosil bo'ladi. Ko'pchilik ma'lumotlar uglevod zanjirlarining glikoproteinlar katabolizmini regulazyasiyasiga ta'sir qiladi. Glikoproteinlarni desilirlanishlangani hayvonlar qon oqimidan tezda yo'qoladi, jigar hujayrasida akkumulirlanadi. Asiloglikoproteinlarning rezepsiya jarayoniga plazmatik membranadagi gepatozit lektin javob beradi, u terminal qoldiqlar D-galaktoza va N-asetilgalaktozaminlarga spesifikdir.

Boshqa tip hujayra hayvon organizmlarida qondagi glikoproteinlarni chiqaruvchi bu kupfer hujayralardir (jigar makrofagi). Unda lektin aniqlangan, u D-mannoza va N-asetilglyukozaminga qoldiqlariga spesifikdir., yani mannoza bilan to'yingan N-glikozid zanjirlarga.

Shunday qilib, lektinlar funksiyasi, qisman degradirlangan glikoproteinlarni va lizosomal gidrolaz (oxirgida eksponirlangan mannoza qoldiqlari mavjud).



Oxirgi yillarda jigar hujayra lektinlari va makrofaglar antigen-antitela komplekslarini utilizasiyasida qo'llanilmoqda.

Glikoproteinlar uglevod zanjirlari hujayraaro bir birini tanish jaroyinida muhim ahamiyatga ega bo'lmoqda. Dictyostelium discoideum slizevukidagi miksomizet birhujayrali yoki ko'phujayrali organizm shaklida bo'lishi mumkin, biridan ikkinchisiga o'tishi ekspressiya orqali sodir bo'ladi hujayra yuqori qavati

ikkita lektindan, spezefik galakto qator uglevodlardan, hamda tegishli uglevodli component ligandi bilan. Bu lektinlar diskoidinlar I va II yuqori uglevod spesifiklikga ega, Dictyostelium discoideum hujayralariga o'zining hujayralarini boshqa turdag'i slizevik hujayralardan ajratishga yordam beradi, hamda galaktozomaksus lektin tutganlardan ham shunday qilib eksponirlangan uglevod qoldiqlar galakto qatordagisi bo'lishi kerakli holatdir, lekin hujayraaro kontaktga yetarli sharoit emas; buning bo'lishi uchun unikal uglevod determinant to'ri ma'lum strukturali bo'lishi kerak. Aytilgan lektinlar integral membrana oqsillari emas, hujayra yuqori qismi glikoprotein rezekptorlari bilan bog'langandir.

Uglevod determinantlari bakteriyalar tomonidan hayvon to'qimalari adgeziyasida foydalilanildi. Masalan grammansiy bakteriyalar, masalan E.coli, uning ustki qavatida mannozo-spezifik lektin bor, hamda Streptococcus sangius bakteriyalari ham, glikoproteinlar bilan bog'lanadi α -NeuNAc-(2→3)- β -D-Galk-(1→3)-DS-GalNAc-+zanjir bilan. S.sangius bakteriyalari peridontit rivojlanishiga bog'liq, yuqorida ko'rsatilgan struktur fragment so'lak muziniga xosdir.

Xayvonlar organizmida tarkibi bir xil lekin tuzilishiga ko'ra bir-biridan farq qiladigan xondroitinsulfatlar xam uchraydi.

Mukopolisaxaridlar to'qimalarda qisman erkin holda, qisman mukoproteidlar shaklida oqsillar bilan birikkan xolda bo'ladi. Normada qon zardobida bir oz miqdorda mukopolisaxaridlar bo'ladi, xolos ularning bir qismi oqsillar bilan bo'shgina bog'langandir. Biroq biriktiruvchi to'qimada almashinuv jarayonlarining o'zgarishi bilan birga davom etadigan ba'zi kasalliklarda bu moddalar zo'r berib parchalanadi, shunda mikosaxaridlar yoki ularning parchalanishidan hosil bo'ladigan mahsulotlar aminaqandlar-qonda ham, siyidka ham ko'p miqdorlarda paydo bo'ladi. Bundan tashqari mukopolisaxaridlar to'qimalar regeneratsiyasi va o'sish protsessida, organizmlarning bir qancha infektion agentlar bilan (bakteriyalar, viruslar bilan) o'zaro ta'sir qilishida juda muhim rol o'ynaydi.

Glikogen yoki hayvon kraxmali($C_6H_{10}O_5$)_n zahira oziq modda sifatida hayvon organizmida sintezlanadi va u muhim rol o'ynaydi. Glikogen inson va hayvonlarning barcha to'qimalarida bo'ladi. U jigarda 20 % gacha, muskullarda 4 % gacha uchraydi. Muskul harakati paytida glikogen sut kislota parchalanadi va uning miqdori kamayadi. Organizm to'qimalarida glikogendan bir qator murakkab o'zgarishlar natijasida sut kislota hosil bo'lish jarayoni glikogenoliz deb ataladi.

Glikogen oq amorf modda bo'lib, issiq suvda yaxshi eriydi. Glikogen eritmasining solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +196^\circ$ ga teng. Glikogen ba'zi fermentlar va kislolar ta'sirida gidrolizga uchrab maltoza, so'ngra esa glyukoza hosil qiladi.

Glikogen tuzilishi jihatdan amilopektinga o'xshash. Uning molekulasiда ham α -1,4 va α -1,6- glyukozid bog'lari mavjud, amilopektindan ko'p tarmoqlanganligi bilan farq qiladi. Odatda, glikogen molekulasiagi tarmoqlanish nuqtalari orasida 10—12 ta, ba'zida esa 6 ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Molekulaning bunday kuchli tarmoqlanganligi glikogenning energetik vazifasini bajarishida qo'l keladi, chunki faqat ko'p sonli oxirgi qoldiqlar bo'lgandagina kerakli miqdordagi glyukoza molekulalari tezlikda ajralib chiqishi mumkin.

Glikogenning molekulyar massasi millionlar hisobidan o'lchanadi. Makromolekulaning parchalanib ketmasligini hisobga olib, glikogenning molekulyar massasi o'lchanganda uning 100 mln ga tengligi aniqlandi. Glikogen eritmalari yod bilan qizil rangdan qizil-qo'ng'ir ranggacha bo'yaladi. Bacillus macerans glikogenni kristallik amilozaga aylantiradi.

Metillangan glikogenni gidrolizlash natijasida 12-18 glyukoza qoldiqg'iga bitta so'ngi guruh to'g'ri kelishi isbotlangan. Xuddi amilopektinday glikogenda glyukoza qoldiqlari 1→4 va 1→6 bog'lar bilan bog'langan nisbati 12:1; parchalanganda moddalar orasidan izomaltoza (6- α -D-glyukozido-D-glyukoza) ajratilgan.

Muskullarda glikogen fosforilaza fermenti ta'sirida parchalanganda avval 1-fosfat glyukoza hosil bo'ladi. Bunda fosforoliz oxirigacha borishi mumkin, shu vaqtida ikkinchi ferment amilo-1,6-glyukozodaza ham ta'sir etib 1,6-glyukozid bog'lari uziladi. Jarayon qaytardir, yani fosforilaza 1-fosfat glyukoza ishtirokida yana teskaricha glikogenga aylanadi.

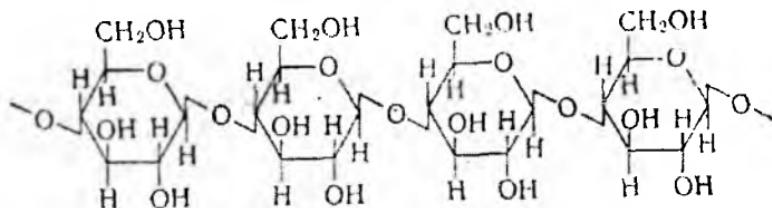
Muskullar ishlayotganda glikogendan hosil bo'lган 1-fosfat glyukoza keyingi parchalanishga boradi. Oldin u 6-fosfat glyukozaga, keyin 6-fosfat fruktozaga, keyin esa 1,6-difosfat fruktozaga. Oxirgi modda xuddi spirtli achchish sxemasiday-1,3-difosfor kislotsasi, β - va α -fosfoglizerin kislotsasi, fosfopirouzum va pirouzum kislotsasi sxemasiday. Lekin spirtli bijg'iganda oxirgisi dekarboksillanadi sirkga angidridigacha, muskulda esa u sut kislotsasigacha qaytariladi $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ferment ta'sirida qaytarish uchun vodorod 1,3-difosfat glizerin aldeginni 1,3-difosfat glizerin kislotsasigacha oksidlash hisobida olinadi.

Inulin(C₆H₁₀O₅)_n - Inulin o'simliklarning zahira oziq moddasi hisoblanadi. Lekin u o'simliklar dunyosida kraxmal kabi ko'p tarqalgan emas. U ba'zi o'simliklarning ildiz qismida ko'p bo'ladi. Inulin glikogen kabi suvda yaxshi eriydi va kolloid eritma hosil qiladi. Yod ta'sirida rangi o'zgarmaydi. Inulinni kislotalar yoki enzimlar ta'sirida to'liq gidrolizga uchratilsa, D-fruktoza hosil bo'ladi.

Sellyuloza(C₆H₁₀O₅)_n Sellyuloza ham tabiiy yuqori molekulyar polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularda hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Uning nomi «tsellula» — hujayra ana shundan kelib chiqqan. Sellyuloza odatda o'simliklarda gemisellyuloza, lignin va pektin moddalar bilan birga bo'ladi. Eng toza tabiiy paxta tolasi tarkibida 92—96% gacha, yog'och tarkibida esa 40—60% gacha sellyuloza bo'ladi. Paxta 1% li NaOH eritmasi bilan bir necha bor ishlanib, 99,85% li toza sellyuloza olinadi. Toza sellyuloza qog'oz ishlab chiqarishda ko'p ishlatiladi. Bu maqsadlarda ishlatiladigan sellyulozalar, asosan, archa yog'ochidan olinadi. Sellyulozani yog'ochdan olishning bir necha usullari mayjud bo'lib, bulardan sulfit usuli keng tarqalgandir. Bu usulda sellyuloza ishlab chiqarish uchun yog'och qipiqlari kalsiy gidrosulfite Ca(HSO₃)₂ eritmasi bilan yuqori bosim ostida katta avtoklavlarda qaynatiladi. Bunda yog'och parchalanib, qisman eritmaga o'tadi va eritma tarkibidagi sellyuloza tolasimon massaga aylanadi. Qaynash jarayoni tugagach, massa suzgichdan — tubi teshik rezervuarlardan, ya'ni elakdan o'tkaziladi. Suzgichda sellyuloza eritmadan ajratiladi va bir necha bor suv bilan yuviladi. Ajratib olingan sellyuloza presslanadi, quriladi, so'ngra qog'oz ishlab chiqarish uchun fabrikalarga jo'natiladi. Sellyuloza molekulalari chiziqsimon tuzilgan. Sellyuloza

molekulalari esa β -glyukoza molekulasining qoldig'idan tashkil topgan. Shunday qilib, sellyulozada glyukoza qoldiqlari β -1,4 glikozid bog'hosil qiladi:

Sellyulozaning paxta, zig'ir va kanop kabi materiallarnihosil qilishining sababi, uning chiziqli tuzilishidir. Sellyuloza molekulasida glyukoza qoldiqlarining soni o'rtacha 6000—12000 bo'lib, molekulyar massasi 1 000 000—2 000 000 ga teng. Sellyulozadagi har bir glyukoza qoldiqida uchtadan erkin gidroksil gruppasi bo'ladi. Sellyuloza mazasiz, hidsiz, tolasimon oq modda. Suvda, esirda va spirtda erimaydi. U Shveytser reaktivini

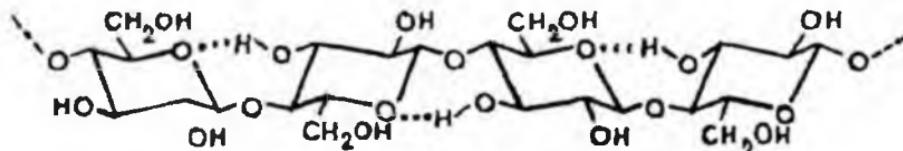


β -1,4 glikozid bog'lanish

$[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ dava boshqa ba'zi kontsentrlangan kislotalarda eriydi. Sellyuloza kislotalarda eritilganda qisman gidrolizlanadi. Bunda bosqichli gidroliz bo'ladi va oxirda glyukoza hosil bo'ladi:
 $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$

Sanoatda sellyulozani (yog'ochdan olingan) gidrolizlash va hosil bo'lgan glyukozani bijg'itish yo'li bilan etil spirt olinadi. Sellyuloza kislotalarga nisbatan ishqorlar ta'siriga chidamliidir. U ishqor bilan $[(C_6H_4O_4)ONa]_n$ tarkibli birikma sellyuloza alkogolyatini hosil qiladi. Hosil bo'lgan birikmani ishqordan tozalash maqsadida spirt bilan yuviladi. Sellyuloza : alkogolyati suv ta'sirida osongina parchalanib, sellyuloza hidratni hosil qiladi.

Sellyuloza to'liq gidrolizlanganda D-glyukopiraniza hosil bo'ladi. Makro-molekulada D-glyukopiraniza qoldiqlari o'zaro (β -1,4— glikozid bog'lar) orgali bog'langan. Sellyulozaning makromolekulasi shoxlangan emas, unda 2500 dan 12000 tagacha (β -D-glyukopiraniza qoldiqlari bo'lib, molekulyar massasi 400 000 dan 1—2 mln gacha boradi. Quyida sellyuloza molekulasi bir qismining tuzilishi va undagi vodorod bog'lar keltirilgan

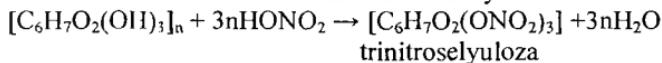
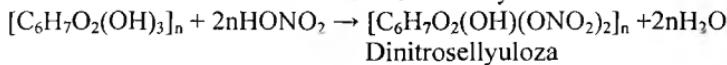
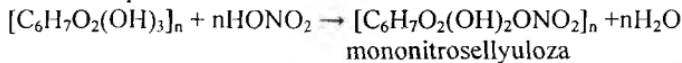


Sellyuloza molekulasining bir qismi va undagi vodorod bog'lanishlar

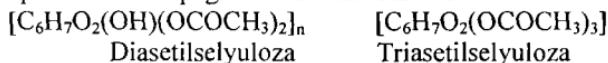
Anomer uglerod atomning (3- konfiguratsiyaga ega ekanligi tufayli sellyulozaning makromolekulasi juda aniq chiziqli (cho'zilgan) tuzilishga ega. Bunday tuzilish makromolekula zanjiri ichida hamda qo'shni zanjirlar orasida

vodorod bog'larning hosil bo'lishiga imkoniyat yaratadi. Polimer zanjirlarning bunday bog'lanishi yuqori mexanikaviy mustahkamlikni, tolalikni va kimyoviy inertlikni ta'minlaydi. Sellyulozadagi har bir (β - D-glyukopiranoza qoldig'ida uchtdan erkin gidroksil guruh bo'ladi, shuning uchun uning formulasini quyidagicha yoyib yozish mumkin: $(C_6H_{10}O_5) = [C_6H_7O_2(OH)_3]_n$) Ana shu gidroksil guruhlari hisobiga sellyuloza bir qator oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi. Ulardan sellyulozaning nitrat (portlovchi moddalar, kolloksilin), sirkal kislota (sun'iy ipak) lar bilan hosil qilgan murakkab efirlari hamda ksantogenati (viskoza ipagi va sellofan ishlab chiqarish) katta amaliy ahamiyatga ega.

Sellyulozaning nitrat efirlari sellyulozaga nitrat va sulfat kislota aralashmasini ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya uchun olingen kislotalar va boshqa sharoitlarga qarab sellyuloza molekulasining har bir zvenosidagi bitta, ikkita va uchta gidroksil grupperning hammasi eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi. Mono va dinitrosellyulozalar aralashmasi kolloksidin deb ataladi. Uning spirt va efir bilan aralashmasidan tayyorlangan eritmasi meditsinada kollodiy nomi bilan ishlatiladi. Kolloksilinga kamfora va spirt aralashtirilib, plastikmassa — selluloid hosil qilinadi. Selluloiddan kinolentalar, tez quriydigan, arzon va mustahkam emal ishlab chiqarishda foylalaniladi. Ammo selluloid yonuvchan modda bo'lgani uchun hozirgi vaqtida uning o'rniغا yangi — yonmaydigan plastmassalar ishlatilmogda trinitrosellyuloza piroksilin nomi bilan tutunsiz porox ishlab chiqarishda ishlatiladi.

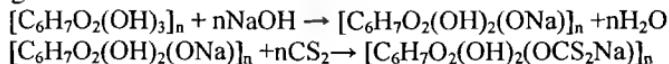


Sellyuloza sirkal kislota bilan bir qator murakkab efirlari, ya'nı mono-, di- va triasetilsellyulozalar hosil qiladi. Bular orasida di- va triasetilsellyulozalar sun'iy ipak — asetat ipagi olish uchun ishlatiladi



Asetat ipak olish uchun bu asetilsellyulozalar asetonda eritiladi va hosil bo'lgan eritma issiq filtrlar (kichik teshikchalar bor metall qalpoqchalar) dan bosim ostida o'tkazilsa, aseton uchib ketib, sun'iy ipak tolosi hosil bo'ladi. Plastifikator qo'shilgan sellyuloza asetatlari plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

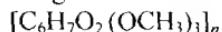
Sellyulozaning yana bir hosilasi sellyuloza ksantogenati viskoz ipak olishda katta ahamiyatga ega. Sellyulozaning ishqor bilan ishlanishi natijasida hosil bo'lgan sellyuloza alkogolyutiga uglerod sulfid ta'sir ettirilganda tselyuloza ksantogenati hosil bo'ladi:



Sellyuloza ksantogenati suyultirilgan ishqorda yaxshi eriydi. Bu eritma viskoza eritma deyiladi. Viskoza eritmasi filtralardan o'tkazilib sulfat kislotali vannaga tushirilsa, viskoza ipagi xosil bo'ladi.

Viskoza eritmasidan hosil qilingan pylonka sellofan deb ataladi.

Sellyuloza murakkab efirlardan tashqari oddiy efirlar ham hosil qiladi. Sellyulozaning ishqordagi eritmasiga dialkilsulfat, galoidalkil ta'sir ettirilsa, sellyulozaning oddiy efirlari hosil bo'ladidi. Sellyulozaning oddiy efirlaridan trimetilsellyuloza , trietilsellyuloza to'qimachilik va bo'yoychilik sanoatida keng ishlataladi.



Sellyuloza oq modda, ko'pchilik oddiy erituvchilarda erimaydi. oz darajada feling suyuqligini qaytaradi va rux xlorid ishtirokida yod suvli eritmasini ko'k rangga bo'yaydi. Eng yaxshi erituvchi bu mis oksidining ammiakli eritmasidir, unda ko'proq qismi eriydi. Shu eritmaga kislota ta'sir etganda sellyuloza cho'kmaga tushadi. Agar kalsiy rodaniti $Ca(SCN)_2$ konsentrangan eritmasi qo'shib qizdirilsa qisman eriydi, -10° da sovuq NaOH da ham qisman eriydi.

Agar sellyulozaga sirka angidridi va sulfat kislota ta'sir etilsa oktaasetat holatda-sellobioza olinadi, uning unumi 40% yuqori emas.

Sellyulozaga konsentrangan xlorid kislota ta'sir etganda kristall holatda sellotrioza, sellotetraiza va sellogeksozalar ajratilgan. Bu moddalar aksariyat shirin ta'mli, aniq suyuqlanish temperaturasi va qutblangan nur tekisligini o'nga buradi:

7-Jadval

| N | Nomlanishi | tarkibi | T.suyuq. | $[\alpha]_D$ |
|---|---------------|----------------------|----------|---|
| 1 | Sellotrioza | $C_{18}H_{39}O_{16}$ | 238 | $+31,8 \rightarrow +23,2$ (oxirgi ko'rsatgichi) |
| 2 | Sellotetraiza | $C_{24}H_{49}O_{21}$ | 251 | $+11,3 \rightarrow +17,0$ (oxirgi ko'rsatgichi) |
| 3 | Sellogeksaoza | $C_{36}H_{62}O_{31}$ | 266 | $+12,3 \rightarrow +13,1$ (oxirgi ko'rsatgichi) |

Sellyulozani asetolizlaganda sellotrioza, selotetraozalar va h.z.o sellogeksozalargacha moddalar olingan. Sellyuoza xuddi sellobioza tipida (β -glyukozid bog' C_4 kislorod atomi hisobida) tuzilgandir

Sellyuloza molekulyar og'irligini aniqlashda eritmalar qovushqoqligini (vyazkost) aniqlab, metillangan sellyuloza oxiridagi guruhni aniqlab, ultrasentrifusirlash usullari qo'llanilgan va u 300000-500000 orasida aniqlangan.

Gemisellyuloza. O'simliklarning hujayra tarkibida sellyuloza bilan bir qatorda gemisellyulozalar ham bo'lib, ular suyultirilgan ishqorlarda yaxshi eriydi. Gemisellyulozaning molekulyar massasi (30000) sellyolozaning molekulyar massasidan kichik.

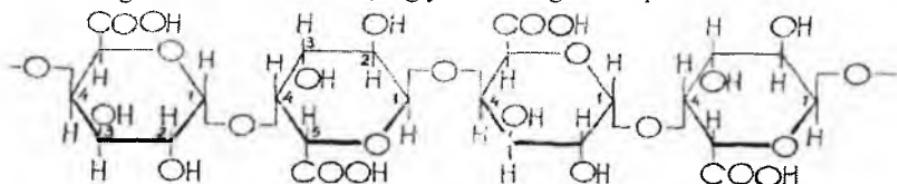
Gemisellyuloza geteropolyar polisaxarid tipiga kiradi.. Chunki uning makromolekulasi asosan pentozalardan f-ksiloza , D-arabinoza hamda geksozalardan O-mannoza va P-glyukozalardan tuzilgan. Gemisellyuloza gidrolizlanganda ana shu mannozlarga parchalanadi.

Eriydigan pektin moddalarini asosan o'simliklar sharbatlarida, erimaydiganlari-hujayralararo moddalarni hosil qiladi va yosh o'simliklarning devorining asosiy qismini tashkil etadi. Qisman eterifitserlangan poliuronidlar

pektin kislotalari deb ataladi, poliuronidlarning o'zi-pekt kislotalari deyiladi. Pektin moddalari eritmalarda mustahkam gellarni hosil qilishga qodir, bu molekulalararo assotsiatsiya bilan bog'liq bu konditer va farmatsevtika sohalarida o'z o'rnnini topgan. Pektin moddalar struktura polisaxaridlar bo'lib asosan o'simliklar to'qimalari, ayniqsa, mevalar (olma, nok, uzum, sitrus mevalari), ba'zi ildiz mevalar (lavlagi, sabzi) va shiralar tarkibida uchraydi. Ular α (1-4) glyukozid bog'lar qo'shilgan D-galakturonat kislotalarning uzun zanjiridan iborat. Turli mevalardan olingan pektat kislotalarning molekulyar og'irliliklari 25000-100000. Pektin moddalar tarkibiga pektat kislotalardan, galaktoza molekularidan iborat galakton va orabinoza qoldiqlaridan tuzilgan orabon nomli polisaxaridlar ham kiradi. Pektin moddalar saxaroza va kislotalar bilan dirildoq massa (jem) hosil qiladi.

Pektin moddalari 1825 yiulda ochilgan, ular yuqorimolekulyar moddalar. Tozalanmagan pektinda pentozalar, galaktozanlar va shunga o'xshash qo'shimchalar uchraydi, qayta qayta cho'ktirib ajratiladi. Tozalangan pektinni gidrolizlaganda galakturon kislota va 11,5% metil spirti ajratiladi. Demak pektin poligalakturon kislotali bo'lib, karboksil guruhi qisman metil spirt bilan eterifikasiyalangan va tuzilishi selyulozaga o'xshashdir:

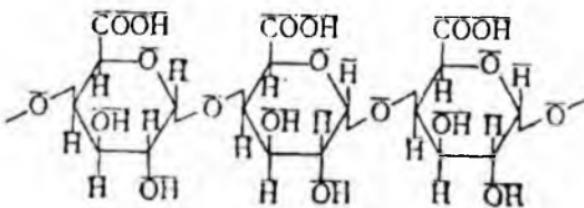
Poligalakturon kislota D- galakturon kislota qoldiqlaridan tashkil topgan zanjir bo'lib, unda bir molekulaning birinchi uglerod atomi ikkinchi molekulaning to'rtinchi uglerod atomi bilan α -1,4- glyukozid bog'lari orqali birikkan:



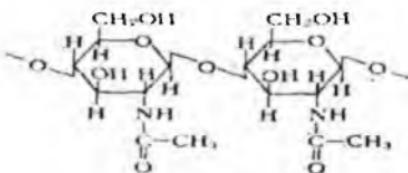
Poligalakturon kislotadagi karboksil guruhning vodorod atomlari har xil pektin moddalarda u yoki bu darajada metil guruhlarga yoki metall ionlariga almashingan. Har xil pektin moddalarning molekulyar massasi 20 000 — 200 000 dalton atrofida bo'ladi.

Pektin moddalar — amorf poroshoklardir, ular organik kislotalar ishtirokida saxaroza bilan ilvira hosil qiladi. Bu ilvira oziq-ovqat sanoatida shirin dirildoq taomlar, marmelad va boshqalar tayyorlashda ishlataladi.

Ba'zi bir pektin moddalar turli jarohatlarni davolash ta'siriga ega bo'lib, qator tibbiy moddalar asosida yotadi (masalan, bargizub o'simligidan olinadigan «plantaglyutsid» moddasi). Pektin moddalar ayrim o'simliklar: olma, nok, limon, zemlyanika mevalarida hamda sabzi va lavlagida ko'p bo'ladi. Tarkibida shakar bo'lgan meva sharbatlari qaynatilib, so'ngra sovitilsa, jelatinaga o'xshash modda hosil bo'ladi. Pektin moddalar ham sellyuloza kabi yuqori molekulyar polisaxaridlardir.



Xitin selluloza tipidagi yuqori molekulyar gomopolisaxarid. U qisqichbaqasimon suv hayvonlarining mustaxkam ustki qavati (qalqon)ning asosiy qismini tashkil etadi. Xitin suvda va boshqa organik erituvchilarda erimaydi. Ishqorlar ta'siriga chidamli. Xitin molekulasi atsetilglyukozaamin qoldiqlaridan tashkil topgan:



Xitinni gidrolizlagan azot tutgan modda glyukozamin yoki xitozamin ajratilgan. Unga senilgidrazin ta'sir etganda glyukoza yoki mannozaga o'xshab ozazon hosil qilgani uchun uni $C_6H_{13}O_5N$ deb struktur formulasi taklif etilgan, ya'ni 2-amino-2-dezoksiglyukoza. Tegishli reaksiyalar orqali glyukozamin glyukoza va mannozaga aylantirilishi mumkin. Lekin nitrit kislota ta'sirida zitoza hosil bo'ladi, u 2,5-angidro-D-mannozadir.

Glyukozamin xlorgidrati yaxshi kristallanadi, suvda yaxshi eriydi, mutoratatsiyaga ucraydi $[\alpha]_D +72,5^0$ (oxirgi ko'rsatgich). Shakarlarga o'xshab feling suyuqligini qaytaradi. Erkin glyukozamin xlorgidratdan spirtli muhitda dietilamin ta'sir qilib olinadi. U suvda yaxshi eriydi, kuchli asosli reaksiya beradi va barqarorligi past.

Aminogeksozalardan xitozamin izomeri bu xondrozamindir (2-amino-2-dezoksi-D-galaktoza)-xondroitin sulfat kislota mahsuloti parchalanganidir. Bu modda liksozani parchalab suniy olingan

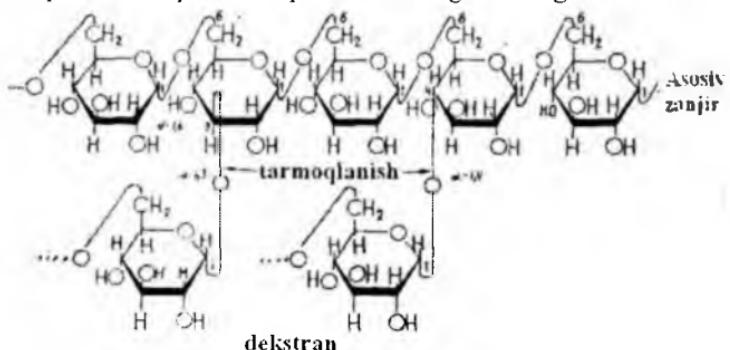
O'simlik dunyosida xitin griblar va lishayniklarda topilgan, toza xitin omar qavatlarida, may qo'ng'izi qanotlarida mavjud.

Xitinni qattiq kislotali gidrolizlanganda oraliq moddalar sifatida di-, tri-, tetra- va pentaglyukozaminlar, hamda N-asetil glyukozamin olingen, demak xitinda asetil guruh azot atomi bilan bog'langandir. Agar konsentratsiyalar bilan parchalanganda unda sirka kislota va xitozan hosil bo'ladi, u kristallik tuzlarga aylantirilishi mumkin. Azot kislotosi uni xitozanga to'la o'tqazadi. Ulitka ovqat xazm kanallarida xitinaza fermenti bo'ladi u xitinni hamda xitozanni ham

gidrolizlay oladi. Xitindan 80% N-asetilglyukozamin, xitozan esa mayda molekulyar poliklyukozaminlarga parchalanadi.

Dekstranlar — bakteriyalar ishtirokida hosil bo'ladigan polisaxaridlar bo'lib, ularning umumiyligi formulasi ham ($C_6H_{10}O_5$)_ndir. Sanoatda ularning mikrobiologik usul bilan Jeucanostos mesenteroides mikroorganizmini saxaroza eritmasiga ta'sir ettirib olinadi.

Dekstranlar α -D-glyukopiranoga qoldiqlaridan tashkil topgan. Dekstranlar makromolekulalari kuchli shoxlangandir. Ularda asosiy glikozid bog' — bu α -1,6-glyukozid bog'dir, tarmoqlanish nuqtalarida esa α -1,4-; α -1,3; goho-goha esa α -1,2-glyukozid bog'lari ham uchraydi. Quyida dekstran makromolekulasining mal'um bir qismi tarmoqlanish nuqtalari bilan birga keltirilgan:



Tabiiy dekstranlarning molekulyar massasi juda katta. Uning qiymati o'n millionlar bilan hisoblanib, chamasni 0,5—109 ga etadi. Shu tufayli tabiiy dekstranlar yomon eridi, binobarin, ulardan in'ektzion eritmalar tayyorlab bo'lmaydi. Kislotali gidrolizga qisman uchratilib yoki ultratovush ta'sir ettirib tabiiy dekstranlarning molekulyar massasi 50—100 minggacha tushiriladi va shu holda qonning o'rini bosuvchi suyuqlik tarzida qo'llaniladi. Bunday dekstranlar «klinik dekstranlar» deyiladi va poliglyukin deb ataladi.

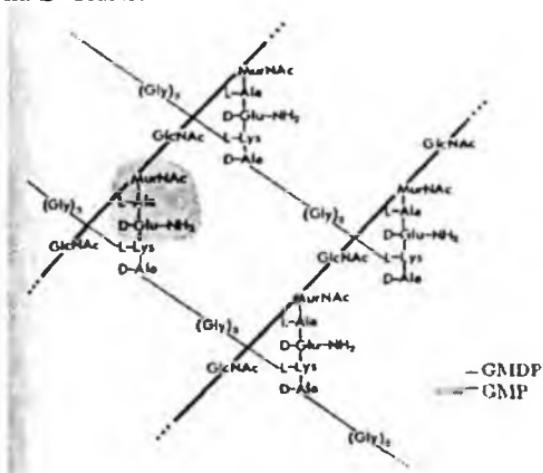
Molekulasining kuchli shoxlangan tuzilishi tufayli dekstranlar molekulyar g'alvirlar — sefadekslar tayyorlashda qo'llanadi.

UGLEVOD TUTGAN BIOPOLIMERLAR

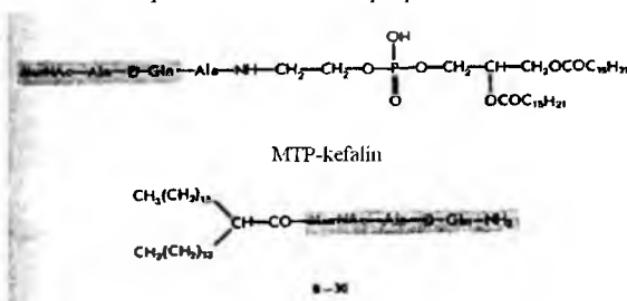
Uglevod-oqsilli biopolimerlar tabiatda keng tarqalgan: ko'pchilik tabiiy polipeptidlari o'zida kovalent bog'langan uglevodlardan iborat. Glikoproteinlardan tashqari ularga peptidoglikanlar va proteoglikanlar kiradi.

Peptidoglikanlar makromolekulalar bo'lib ularda kalta oligopeptid fragmentlari polisaxarid zanjiriga bog'langandir. Bu fragmentlar polisaxarid zanjirlarini o'zarbo'lashi mumkin, shu sababli mustahkam karkas hosil bo'ladi. Bunga misol bakteriya devorlari hujayradagi peptidoglikandir, u N-asetilglyukozamin va N-asetilmuram kislota qoldiqlaridan iborat bo'lib, $\beta(1\rightarrow4)$ bog'lar orqali bog'langan chiziqli polisaxarid polipeptid zanjirlar bilan muram kislotsasi laktil qoldiqlari bilan bog'langan, mustahkam ikki o'lchamli panjara hosil qilgandir. Bu karkas bakterial

hujayrani atrofini o'rganan va unga fizik ta'sirlardan qo'riqlashga yordam beradi, hamda gipotonik muhitda shokdan saqlaydi. Proteoglikanni parchalaganda glikopeptidlar aralashmasiga keltiradi. ular adyuvantlikga ega (antitana hosil bo'lishini kuchaytiruvchi) va o'sma oldini oluvchidir. Mana shunday aktivlik ko'rsatadigan eng kichik struktur birligi bu murammildipeptiddir (MDP) – MurNAc-L-Ala-D-GluNH₂



Mana shu sababli bakteriya devor hujayra glikopeptidlarga qiziqish katta ular yordamida sintetik vaksinalar va o'smaga qarshi moddalar olish mumkin. Hujayra devor glikopeptidlarning yot xususiyati ularning pirogenligidir, chunki qon tomiriga o'tganda tana harorati o'smay sodir bo'ladi. Rossiya, Fransiya, Yaponiyada apirogen glikopeptidlar, hamda MDP analoglarini sintez qilishda ularning immunomodullash xossalari asos olingan. Masalan murabutid-MDP ning butil efiri streptokok infeksiyasiga qarshi suniy vaksina komponenti hisoblanadi. Bundan tashqari MTP-kefalin va preparat B-30 lar ham kashf etilgan.

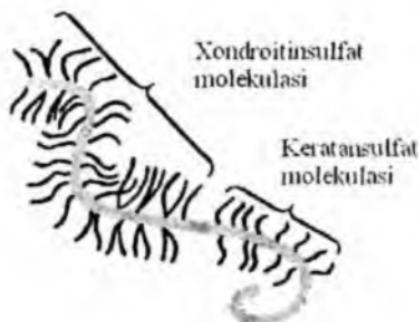


Rossiyada MDP analogi GMDP- β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 4)-MurNAc-L-Ala-D-CluNH₂ adyvant va o'smaga qarshi preparat sanoatda chiqarilgan. Glikopeptidlar molekulyar ta'sir mexanizmi aniq emas. 1984 yilda E.Lederer fikricha hujayra devor glikopeptidlari vitaminlarda o'xshab o'rnnini olish mumkin bo'lмаган мoddalardir, ular organizmga ovqatdan yoki ichak florasidan kiradi va kerakli

immun statusini saqlab turadi: iz sifatida sog'lom insonlar miyasi va siydigida ham topilgan.

Proteoglikanlar, glikoproteinlardan farqli polipeptid qobig'ida oligosaxarid o'rniga polisaxarid zanjirlarini tutadi. Uglevod va oqsil komponenti orasidagi bog'lar O-hamda N-glikozidli bo'lishi mumkin, yuqorida aytilgan GlcNAc-GlcNAO-Asp va GalNAc-Ser/Thr fragmentlaridan tashqari proteoglikanlarda ko'proq Gal-Gal-Xyl-Ser fragmentlar ham mavjud.

Proteoglikanlar xossalari ko'proq uglevod komponentiga bog'liqdir. Polisaxaridlarda o'xshab ular polidispersdir. Proteoglikanlar molekulyar og'irligi keng uzoqligidir, masalan geparinning kichik molekulyar formasi molekulyar massasi 10000-15000 bo'lsa, xryash proteoglikani-400000 dir. Ular uchun katta molekulyararo agregatlar hosil qilish xarakterlidir. Proteoglikan molekulalarini tarkibida bittadan (kichik molekulyar geparinda) bir necha o'nlab polisaxarid zanjirlilar kiradi, bunda polisaxarid qavatiga bitta yoki bir nechta turdag'i polisaxarid zanjirlari bog'langan bo'lishi mumkin. Xryash proteoglikan molekulasi butilka yuvadigan yorshikka o'xshaydi: undagi polisaxarid zanjirlari xondroitin- va keratin sulfat molekulalaridan iborat.

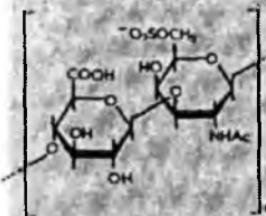
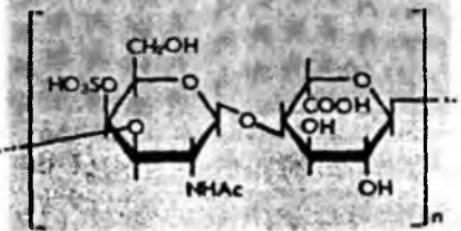
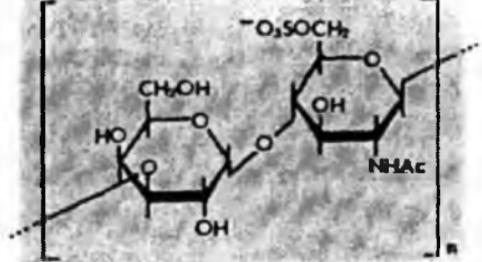
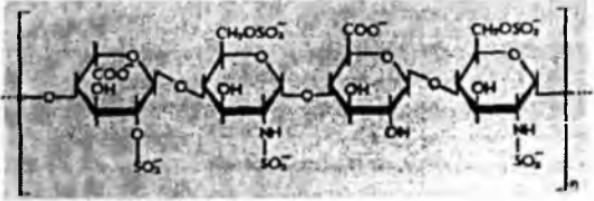


Proteoglikanlar uglevod zanjiri strukturasini aniqlashda polisaxaridlardan kimyosidagi usullar qo'llaniladi, individual polisaxarid zanjirini ajratgach qaytarilayotgan zanjir strukturasini va polimarlaniш darajasi aniqlanadi. Uglevod-oqsil bog' tipini aniqlashda va bu bog' hosil qilayotgan fragment strukturasini aniqlashda, huddi glikoproteinlarni o'rgandagiday borgidrid natriy ishtirokidagi ishqoriy gidroliz qilinadi yoki proteinazalar yordamida polipeptid zanjiri degradasiyalanadi.

Eng ko'p tekshirilgani bu biriktiruvchi to'qima proteoglikanlaridir: geparinlar, xondroitinsulfatlar, dermatansulfatlar, keratinsulfatlar. Bu moddalar avvalo hujayralararo biriktiruvchi to'qimalar orasida bo'ladi, lekin ular hujayra ichida ham topilgan. Masalan geparin hujayralararo tuchniy hujayra granularida aniqlangan, hujayra aniq signal olganda granula tarkibini hujayra orasaidagi bo'shliqqa sevadi. Biriktiruvchi to'qima proteoglikanlari uglevod tashkil etuvchilarbu glikozaminglikanlardir, qaytariluvchi bloklardan tuzilgan, ko'proq disaxaridlardan, uning tarkibida uron kislota qoldiqlari va aminoshakar kiradi.

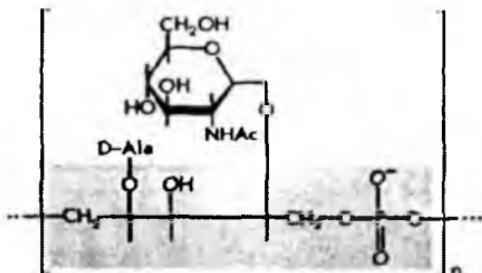
Biriktiruvchi to'qimalar proteoglikan polisaxarid fragmentlari strukturasi

8-jadval

| Proteoglikan polisaxaridi | Qaytariluvchi fragment | Qaytari layotgan bloklar soni |
|---------------------------|---|-------------------------------|
| Xondroitin-Sulfatlar |  | 10-100 |
| Dermatan-Sulfat |  | 30-80 |
| Keratan-Sulfat |  | 8-40 |
| Geparin |  | |

Biriktiruvchi to'qima proteoglikanlarning muhim xossalari sababchisi bu polisaxarid zanjirida sulfat guruhlar mavjudligidir, u molekulaga poliuion xossasini beradi. Hujayra tashqi qavatida joylashib, yani qo'shimcha qavat hosil qilib, bu biopolimerlar ion va oqsilning hujayradagi tashilishiga katta hissa qo'shadi.

Peptidoglikanlardan tashqari, gammamusbat bakteriyalar hujayra devorida teyxoyev kislotosi ham asos bo'ladi. Ular biopolimerlar bo'lib molekulyar massasi 2000000 ga yaqin, shakarlar, D-alanin, ko'p atomli spirtlar va fosfor kislotosi qoldiqlaridan tuzilgan. Hujayra devor grammansiy bakteriyalarda teyxoviy kislotalar fosfodiesfir bog'I bilan kovalent proteoglikan muram kislotosi bilan bog'langandir. Ular antigen hisoblanadi, gruppva tur spesifiklikga ega. Ko'p atomli spirtlar tipiga qarab ribit- va glizerinteyxoyev kislotalarga farqlanadi. Ribbitteyxooy kislota assosi-poliribit-1,5-difosfat zanjiri



Ribbitteyxoev kislotosi uglevodlari α - va β -bog' bilan bog'langan D-glyukoza va N-asetilglyukozamin hisoblanadi. Ko'pincha bular monosaxaridlardir, lekin teyxoyev kislotosi oligosaxaridlar bilan ham uchraydi (asosan disaxaridlar), ular tuzilishi D-glyukoza yoki L-glyukoza qoldiqlari va N-asetilglyukozamin.

Glizerinteyxoyev kislotosi analogik tuzilishga ega. Ayrimlarida glizerin ikkilamchi hidroksil guruhida D-alanin qoldig'i bo'ladi, boshqalarida-birin ketin qoldiqlari D-alanin, D-glyukoza yoki N-asetilglyukozamin uchraydi.

Grammansiy bakteriya hujayra devorlarida teyxoyev kislotosi aniqlanmagan.

1. Н.К. Кочетков, А.Ф. Бочкин, Б.А. Дмитриев, А.Ч. Усов, О.С. Чижов, В.Н. Шибаев. Химия углеводов. Изд. «Химия». М., 1967.
2. Б.Н. Степаненко. Химия и биохимия углеводов. М., 1977.
3. Биорганик кимёдан амалий машгулолтар. Тонкент. 1995.
4. Соколов и др. Сесквитерпеноиды, М., Наука, 1985.
5. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. Москва, 1987.
6. У.Н.Зайнутдинов. Дитерпеноиды растений рода лагохилус. Докторская диссертация. 1992.
7. Н.Бхакка, Д.Уильямс. Применение ЯМР в органической химии. Издво «Мир», М., 1966.
8. А.Е.Степанков и др.. Физиологически активные липиды. М., Наука. 1991.

МУНДАРИЖА

| | |
|---|------------|
| <i>Kirish. "Uglevodlar kimyosi" kursinining asosiy yo'nalish, vazifalari.....</i> | <i>3</i> |
| <i>Monosaxaridlar.....</i> | <i>13</i> |
| <i>Oligosaxaridlar</i> | <i>63</i> |
| <i>Polisaxaridlar</i> | <i>75</i> |
| <i>Geteropolisaxaridlar</i> | <i>117</i> |
| <i>Uglevod tutgan biopolimerlar</i> | <i>132</i> |

Ilmiy nashr

Sh.Abdullayev
X.Gapporov
M.Lutpillayeva

“UGLEVODLAR KIMYOSIGA KIRISH”

O'quv qo'llanma

Muharrir: O. Abdilalimov
Texnik muharrir: T. Mamadaliyev
Musahhih: N. Inomov

“Navro‘z” nashriyoti,
Toshkent shahri, Amir Temur ko‘chasi, 19-uy.

Terishga 2018-yil 16-mayda berildi. Bosishga 2018-yil 19-iyunda ruxsat etildi. Bichimi: 60x84 1/16 «Times New Ro-man» garniturasida offset bosma usulida oq qog‘ozga bosildi. Hajmi 8,75 bosma taboq. Adadi 50 nusxa. Bahosi kelishilgan narxda.

«Yashin sanoat» xususiy korxonasi
bosmaxonasida chop etildi.
Namangan shahri, Hamroh ko‘chasi, 71a-uy.

ISBN 978-9943-381-97-1

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-9943-381-97-1.

9 789943 381971