

15--mavzu. Polisaxaridlar, ta'rifi va nomenklaturasi.

Reja:

- 1.Polisaxaridlar, ta'rifi va nomenklaturasi.**
- 2.Polisaxaridlarning tuzilishini o'rganish usullari: kimyoviy, fizik-kimyoviy, enzimatik.**
- 3.O'simlik polisaxaridlari: sellyuloza, kraxmal (amiloza, amilopektin).**
- 4.Hayvonlarga mansub polisaxaridlar: glikogen, xitin, glyukozamingliksanlar.**

Polisaxaridlar (poliozlar) tabiiy yuqori molekulyar moddalar bo'lib, tabiatda juda keng tarqalgan hamda inson va hayvonlar hayotida muhim rol o'ynaydi. Polisaxaridlar o'ziga xos xossalarga ega bo'lib, mono- va oligosaxaridlar xossalariidan farq qiladi. Ularning ko'pchiligi suvda erimaydi, ba'zilar issiq suvda bo'kib kolloid eritmalar hosil qiladi. Ular shirin ta'mga ega bo'lmagan amorf moddalar bo'lib molekulyar og'irligi 20 000-1 000 000 oralig'ida.

Polisaxaridlar kimyoviy tarkibiga ko'ra ikki guruhga bo'linadi:

Gomopolisaxaridlarning tarkibi faqat bir xil monosaxarid qoldig'idan iborat. Masalan, kraxmal, glikogen kislotalar yoki fermentlar ta'sirida gidrolizlanganda glyukoza, inulin esa fruktoza hosil qiladi.

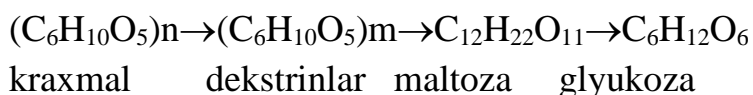
Geteropolisaxaridlar tarkibida esa ikki va undan ortiq turdagi monosaxaridlar qoldig'i uchraydi. Ular gidrolizga uchraganda ayrim hollarda monosaxarid xarakteriga ega bo'lmagan moddalar ham hosil bo'ladi. Masalan, xondroitinsulfat kislota to'liq gidrolizga uchraganda, glyukuronat kislota va galaktozaminidan tashqari sirka va sulfat kislota ajralib chiqadi. Polisaxaridlarning ko'pchiligi, ayniqsa geteropolisaxaridlar oqsillar bilan mustahkam kompleks holida uchraydi. Ular glyukoproteinlar yoki mukoproteinlar deb aytiladi.

Gomopolisaxaridlar

Gomopolisaxaridlarning eng muhim vakili kraxmal- $(C_6H_{10}O_5)_n$ dir. U o'simliklar olamida keng tarqalgan bo'lib, o'simliklar donida, ildizmevalarida, tugunak mevalarida va boshqa qismlarida zahira oziq modda sifatida (donachalar shaklida) to'planadi. Turli o'simliklardan olingan kraxmal donachalarining shakli va hajmi har xil bo'lib, shu o'simlik uchun xarakterli hisoblanadi. Uning miqdori bug'doy donida 75%, makkajo'xorida 72%, guruchda 80%ga yetadi. Kartoshka tugunaklarida 12-24%, barglarida 4% atrofida bo'ladi.

Kraxmal donachalari sovuq suvda erimaydi, lekin suv 60-80°gacha isitilsa, ular boʻkibyoriladi. Natijada yopishqoq kolloid eritma-kraxmal kleysteri hosil boʻladi. Kraxmal yod taʼsirida koʻk rangga kiradi. Uqaytaruvchanlik xossasiga ega emas, yaʼni Feling suyuqligini qaytarmaydi. Kraxmal eritmasi qutblangan nur sathini oʻngga buradi, uning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D = +195^\circ$ ga teng.

Kraxmal mineral kislotalar ishtirokida qizdirilganda, uning katta molekullari suvda etiydigan kichikroq molekullari $-(C_6H_{10}O_5)_m$ dekstrinlarga parchalanadi. Kraxmal undirilgan bugʻdoy tarkibidagi diastaza va soʻlakdagi ptialin fermentlari taʼsirida ham parchalanib dekstrinlar hosil qiladi. Ammo shu bilan kraxmalning gidrolizi tugamaydi. Dekstrinlar oʻz navbatida gidrolizlanib maltozaga, maltoza molekulasida esa ikki molekula D-glyukozaga parchalanadi. Fermentlar yoki kislotalar taʼsirida kraxmalning asta gidrolizlanib glyukoza hosil boʻlish jarayonini quyidagi koʻrinish bilan ifodalash mumkin:



Kraxmalning bunday kislotali va fermentativ gidrolizini 1814 yilda rus olimi K.S.Kirxgoff kashf etgan.

Kraxmal murakkab tuzilishga ega, u D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan ikkita gomopolisaxarid - amiloza (20-30%) va amilopektindan (70-80%) iborat. Amiloza va amilopektin qaysi manbadan olinganiga qarab har xil miqdorda boʻladi. Masalan, kartoshka kraxmali tarkibida amiloza 19-22%, amilopektin 78-81%, bugʻdoyda amiloza 24%, amilopektin 76% ni tashkil etadi.

Amiloza molekulasida 1000-6000 α -D-glyukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glyukozid bogʻlari orqali bogʻlangan, uning molekulyar ogʻirligi 160000-1000000 oraligʻida boʻladi. Amiloza zanjiri shoxlanmagan boʻlib, chiziqli tuzilishga ega.

A m i l o z a

Rentgen tuzilishi tahlil maʼlumotlariga koʻra amilozaning makromolekulasi spiralsimon tuzilgan. Spiralning har bir oʻramiga oltita monosaxarid qoldigʻi toʻgʻri keladi.

Amilopektin amilozadan farqli ravishda shoxlangan tuzilishga ega. Asosiy zanjirda D-glyukopiranoza qoldiqlari α -1,4-glyukozid bogʻlari orqali bogʻlangan. Lekin undagi tarmoqlanish nuqtalarida α -1,6-glyukozid bogʻ ham mavjud boʻlib, bunda bir α -D-glyukopiranoza qoldigʻining birinchi uglerod atomi boshqa α -D-glyukopiranoza qoldigʻining oltinchi uglerod atomi bilan bogʻlangan

bo'ladi. Quyida Xeuzors formulasi yordamida amilopektin molekulasining kichik bir qismi tasvirlangan:

Amilopektin molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida taxminan 20-25 ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Amilopektinning molekulyar massasi 1mln.dan 6 mln.gacha bo'ladi.

Amilopektin iod ta'sirida qizg'ish-binafsha rang beradi. Kraxmal turli maqsadlarda ishlatiladi. U oziq –ovqat mahsuloti sifatida, to'qimachilik va boshqa sanoatlar uchun zarur bo'lgan yelim tayyorlashda, glyukoza, spirt olishda ishlatiladi. Kraxmal dorishunoslikda sepma dori, pasta va boshqa dorilar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

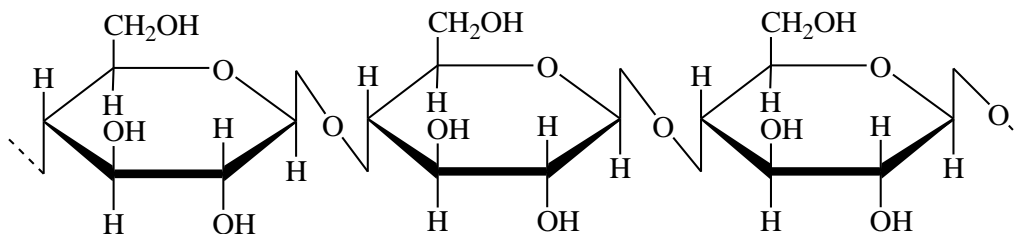
G l i k o g y e n ($S_6N_{10}O_5$)_n ba'zan hayvon kraxmali deb ham ataladi. U ham kraxmalga o'xshash yuqori molekulali polisaxarid bo'lib, odam va hayvonlar organizmida zahira oziq moda sifatida to'planadi. U jigarda 20% gacha, mushaklarda 4% gacha uchraydi. Lekin organizmning oziqlanish darajasiga qarab bu miqdor o'zgarib turadi. Mushak harakati paytida glikogen sut kislotaga parchalanadi va uning miqdori kamayadi. organizm to'qimalarida glikogendan bir qator murakkab o'zgarishlar natijasida sutkislorta hosil bo'lish jarayoni g l i k o g y e n o l i z deb ataladi.

Glikogen oq amorf moda bo'lib, issiq suvda yaxshi eriydi. glikogen eritmasining solishtirma buruvchanligi kraxmalnikiga yaqin bo'lib $[\alpha]_D^{+196}$ ga teng. Glikogen ba'zi fermentlar va kislotalar ta'sirida gidrolizga uchrab maltoza, so'ngra esa glyukoza hosil qiladi. Glikogen tuzilishi jihatdan amilopektinga o'xshash. Uning molekulasida ham α -1,4- va α -1,6-glyukozid bog'lari mavjud, amilopektindan ko'p tarmoqlanganligi bilan farq qiladi (1-rasm). Odatda, glikogen molekulasidagi tarmoqlanish nuqtalari orasida 10-12 ta, ba'zan esa 6 ta D-glyukopiranoza qoldiqlari joylashadi. Molekulaning bunday ko'p tarmoqlanganligi glikogenning energetik vazifasini bajarishda muhim ahamiyatga ega, chunki faqat ko'p sonli oxirgi qoldiqlar bo'lgandagini kerakli miqdordagi glyukoza molekulalari tezlikda ajralib chiqishi mumkin.

Glikogenning molekulyar massasi millionlar hisobida o'lchanadi. Makromolekulaning parchalanib ketmasligini hisobga olib, glikogenning molekulyar massasi 100 mln.ga tengligi aniqlandi. Glikogen eritmalarida iod ta'sirida qizil rangdan qizil-qo'ng'ir ranggacha bo'yaladi.

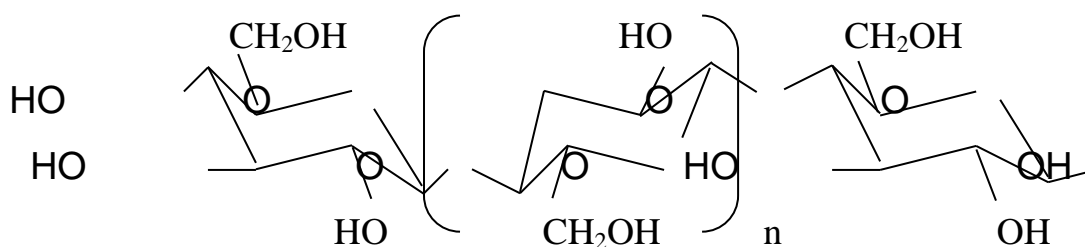
S y e l l y u l o z a yoki kletchatka ($C_6H_{10}O_5$)_n ham tabiiy yuqori polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularda hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Yog'och tarkibida 50-70% selluloza bo'ladi. Zig'ir va kanop tolasi ham asosan sellulozadan tashkil topgan. Paxta tolasining 92-96%i sellulozadan iborat.

Sellyuloza to‘liq gidrolizlanganda D-glyukopiranoza hosil bo‘ladi. Makromolekulada D-glyukopiranoza qoldiqlari o‘zaro β -1,4-glyukozid bog‘lari orqali bog‘langan. Sellyulozaning tuzilishini quyidagi umumiy formula bilan ifodalash mumkin:



Sellyuloza

Sellyulozaning makromolekulasi shoxlangan emas, unda 2500 dan 12000 tagacha β - D-glyukopiranoza qoldiqlari bo‘lib, turli manbalardan olingan sellulozaning molekulyar massasi 400000 dan 1-2 milliongacha boradi. U ko‘pchilik erituvchilarda erimaydi. Lekin $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ning ammiakli eritmasida yoki kalsiy rodanidning konsentrlangan eritmasida qizdirib, ma’lum darajada eritish mumkin. Sellyuloza tarkibida β - D-glyukopiranoza “kreslo” konformatsiyasida bo‘lishi aniqlangan. Quyida selluloza molekulasi bir qismining tuzilishi va undagi vodorod bog‘lar keltirilgan (2-rasm).



Anomer uglerod atomning β -konfiguratsiyaga ega ekanligi tufayli sellulozaning makromolekulasi juda aniq chiziqli (cho‘zilgan) tuzilishga ega. Bunday tuzilish molekula zanjiri ichida hamda qo‘shni zanjirlar orasida vodorod bog‘larning hosil bo‘lishiga imkoniyat yaratadi (2-rasmga qarang). Polimer zanjirlarning bunday bog‘lanishi yuqori mexanikaviy mustahkamlikni, tolalikni va kimyoviy inertlikni ta’minlaydi. Sellyulozaning har bir β - D-glyukopiranoza qoldig‘ida uchtdan erkin gidroksil guruh bo‘ladi, shuning uchun uning formulasini quyidagicha yoyib yozish mumkin:



Ana shu gidroksil guruhlar hisobiga selluloza bir qator oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi. Ulardan sellulozaning nitrat (portlovchi moddalar, kolloksilin),

sirka kislota (sun'iy ipak)lar bilan hosil qilgan murakkab efirlarit hamda ksantogenati (viskoza ipagi va sellofanishlab chiqarish) katta ahamiyatga ega.

Sellyulozaning hosilalaridan karboksimetilsellyuloza (KM-sellyuloza) va dietilaminitilsellyuloza (DEAYE-sellyuloza) ion almashtirgichli xromatografiyada aminokislotalar, peptidlar, oqsillar, nuklein kislotalar va nukleotidlarni bir-biridan ajratishda kation yoki anion almashtirgich sifatida ishlatiladi.

D y e k s t r a n l a r- bakteriyalar ishtirokida hosil bo'ladigan polisaxaridlar bo'lib, ularning umumiy formulasi ham $(C_6H_{10}O_5)_n$ dir. Sanoatda ularni mikrobiologik usul bilan *Jeucanostos mesenteroides* mikroorganizmini saxaroza eritmasiga ta'sir ettirib olinadi.

Dekstranlar α - D-glyukopiranoza 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, ba'zida esa α -1,2-glyukozid bog'lari ham uchraydi. Quyida dekstran makromolekulasining ma'lum bir qismi tarmoqlanish nuqtalari bilan birga keltirilgan:

Tabiiy dekstranlarning molekulyar massasi juda katta. Uning qiymati o'n millionlar bilan hisoblanadi. Dekstranlarning yopishqoqligi qon plazmasining yopishqoqligiga yaqin bo'lganligi uchun uning suvli eritmaları qon o'rnini bosuvchi modda sifatida ishlatiladi. Molekulasining kuchli tarmoqlanganligi tufayli dekstranlar molekulyar g'alvirlar –sefadekslar tayyorlashda qo'llanadi.

Pektin moddalar. Pektin moddalar meva va sabzavotlarda uchraydi. Pektin moddalar molekulasida poligalakturon yoki pekt kislota yotadi. 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 kislota dagi 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 boshqa mahsulotlar tayyorlashda ishlatiladi.

Xitin. Umurtqasiz hayvonlarning muhim struktura polisaxaridi –xitindir. U hasharotlar va qisqichbaqasimonlar qattiq qobig'ining asosiy qismini tashkil etadi. Uning tuzilishi sellulozaning tuzilishiga qisman o'xshaydi. Faqat xitin

tarkibida sellyulozadagi glyukoza qoldig'i o'rniga N-atsetil- β -glyukozamin struktura birligi vazifasini bajaradi:

Xitinni tabiiy holda oqsil va mineral tuzlardan ajratib olish juda qiyin. Shuning uchun ham molekulyar massasi hanuzgacha to'liq aniqlanmagan. U ham sellyuloza singari ko'pchilik erituvchilarda erimaydi. Uni faqat chumoli kislota yoki ba'zi tuzlarning to'yingan eritmaları ishtirokida qisman eritish mumkin.

Geteropolisaxaridlarning ayrim vakillari

Gialuron kislota. Bu kislota birinchi marta ko'zning shishasimon moddasidan ajratib olingani va o'z molekulasida uron kislota saqlaganligi tufayli gialuron kislota deb atalgan. Gialuron kislota terida, ko'zning shishasimon moddasi (hialoid)da, paylarda, shuningdek, ba'zi bir mikroorganizmlarning qobiqlarida uchraydi.

Gialuron kislota molekulası tarmoqlanmagan zanjir bo'lib, uning tarkibi N-atsetil- β -D-glyukozamin va β -D-glyukoronat kislota qoldiqlaridan tashkil topgan. Ular 1:1 nisbatda β -1,3- va β -1,4-glikozid bog'lar orqali bog'langan:

Gialuron kislota

Gialuron kislotaning molekulyar massasi 100 000 dan 4 mln. atrofida bo'ladi. U gialuronidaza fermenti ishtirokida tarkibiy qismlarga parchalanadi. Uning hujayralarga zaruriy moddalar o'tishini boshqarishdagi funksiyasi ham xudi ana shu fermentning faoliyatiga bog'liq.

Xondroitinsulfat kislota ham gialuron 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 miqdori 20-40% ni tashkil etadi.

Xondroitinsulfat kislota oqsil-kollagen bilan mustahkam kompleks hosil qilganligi uchun uni toza holda ajratib olish juda qiyin. Ehtimol, ajratib olishda uning molekulalari bo'laklarga parchalanib ketishi sababli uning molekulyar massasi (50 000 atrofida) uncha yuqori emas.

Uning toza holda olingan preparati oq moda, gidrolizlanganda glyukuronat kislota va N-atsetilgalaktozaminsulfat hosil bo'ladi. Bular molekulada o'zaro β -1,3- va β -1,4-glikozid bog'lar orqali bog'langan:

Xondroitinsulfat kislota

Hayvonlar organizmida tarkibi bir xil, lekin tuzilishiga ko'ra bir-biridan farq qiladigan xondroitinsulfatlar ham uchraydi. Masalan, N-atsetilglyukozamindagi

sulfat kislota qoldig'i 4-uglerod atomiga bog'langan bo'lishi mumkin, u xondroitin-4-sulfat (xondroitin A) deb ataladi.

Geparin. Geparin birinchi marta jigar (hepar) dan ajratib olingan. Keyinchalik geparin ko'pchilik to'qima va organ (mushak, 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 ishtirok etadi.

Disaxarid fragmentlari o'zaro α -1,4- va β -1,4-glikozid bog'lari bilan bog'langan. Geparinning makromolekulasida 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'pchiligida aminoguruh sulfatlangan, ma'lum qismida esa atsetillangan. Bundan tashqari, sulfoguruh ba'zi bir L-iduron kislota qoldiqlarining S-2 holatida, glyukozamin qoldiqlarining S-6 holatida bo'ladi. D-glyukuron kislota qoldiqlari sulfatlanmagan. Hisoblashlarga ko'ra, har bir disaxarid qismiga taxminan 2,5-3 sulfat kislota to'g'ri keladi. Geparinning molekulyar massasi 15 000-20 000 atrofida.

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

Geparinning ahamiyati juda katta, u qon tomirlarda qonning quyulib qolishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchu nagar insonda qonning quyulishi oshsa va tomirlarda qonning ivib qolish xavfi tuo'lsa, unga geparin moddasi yuboriladi. Bundan tashqari, geparin lipidlar va xolesterin almashinuvini boshqarishda ishtirok etadi.

Tayanch iboralar

Gomopolisaxaridlar. Geteropolisaxaridlar. Kraxmal, dekstrin, amiloza, amilopektin. Glikogen-hayvon kraxmali. Sellyuloza (kletchatka). Dekstranlar. Pektin moddalar. Xitin. Gialuron kislota. Xondroitinsulfat kislota. Geparin.

Savol va topshiriqlar

1. Polisaxaridlarning tabiatda tarqalishi, tuzilishi va sinflanishi haqida umumiy ma'lumot bering.
2. Kraxmal molekulasi qanday tuzilgan? Amiloza va amilopektin tuzilishi haqida tushuncha bering.

3. Kraxmalning qisman va to'liq gidrolizi natijasida qanday mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin? (2500 zadach po ximii s resheniyami, 426s.) *dekstrinlar, maltoza, glyukoza*
4. Kraxmal va sellyuloza tuzilishi bilan bir-biridan qanday farq qiladi? Nima uchun ular Feling suyuqligi bilan reaksiyaga kirishmaydi?
5. Geteropolisaxaridlar va ularning muhim vakillari haqida tushuncha bering.