

13-mavzu. Uglevodlarning nomenklaturasi.

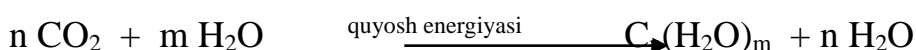
Reja:

1. Monosaxaridlar, ta'rifi va nomenklaturasi.
2. Aldozalar, ketozalar.
3. Monosaxaridlarning chiziqli va xalqali ko'rinishlari.
4. Monosaxaridlarning stereokimyosi va ayrim kimyoviy xossalari.

Uglevodlar tabiatda eng ko'p tarqalgan bo'lib, inson hayotida muhim ahamiyatga ega. Ular oziq-ovqat tarkibiga kiradi. Insonning energiyaga bo'lgan ehtiyoji ovqatlanishda ko'p miqdorda uglevodlar qabul qilish hisobiga qondiriladi. Uglevodlar nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Shuningdek, ularning oqsillar va lipidlar bilan hosil qilgan komplekslari (glikoproteinlar va glikolipidlar) mebranalarning tashkil topishida ishtirok etadi.

Uglevodlar ayrim kofermentlar, vitaminlar, antibiotlar va boshqa biologik faol moddalar biosintezida asosiy xom-ashyo hisoblanadi. Ulardan kimyoviy reaksiyalarda aminokislotalar, yog'lar va boshqa moddalar sintezlanadi. Ularning fosforli efirlari hayotni energiya bilan ta'minlovchi jarayon – fotosintezda bevosita ishtirok etadi. Uglevodlar o'simliklarda struktura materiali bo'lib, tayanch vazifasini bajaradi.

Uglevodlar o'simliklarda fotosintez jarayonida hosil bo'ladi:



Ularning elementar tarkibi ancha soda bo'lib, asosan, uglerod, vodorod va kisloroddan iborat. Ko'pincha ularning umumiy formulasi $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ga muvofiq keladi. Shuning uchun ularga uglevodlar deb nom berilgan. Lekin, ayrim vakillarining tarkibi bu formulaga mutlaqo to'g'ri kelmaydi. Ular tarkibida azot, oltingugurt va boshqa elementlar ham uchraydi. Shuning uchun 1927 yilda

kimyoviy nomlar reformasi bo'yig'a tuzilgan xalqaro komissiya ularni glitsidlar deb atashni tavsiya etgan. Lekin bu nom amalda deyarli qo'llanilmaydi.

Ko'pincha uglevodlarning tarkibi bir xil bo'lsa ham, ular fizik va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan keskin farq qiladi. Bu avvalo, ularning tuzilishi bilan funksiyasi orasidagi farqdan kelib chiqadi. Ularning ayrimlari suvda yaxshi erisa, boshqalari suvda, hatto kislota va ishqorlarda ham erimaydi, o'ziga xos amorf tuzilgan bo'ladi. Ba'zilar oson gidrolizlanadi, qaytariladi va hokazo.

Uglevodlar tarkibi va tuzilishiga ko'ra ikki guruhga bo'linadi:

1. Oddiy uglevodlar yoki monosaxaridlar (monozalar).
2. Murakkab uglevodlar yoki polisaxaridlar (poliozalar).

Gidrolizlanmaydigan va oddiy uglevodlarga ajralmaydigan uglevodlar monosaxaridlar deyiladi. Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_nH_{2n}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlarining soniga teng.

Birmuncha oddiy uglevodlar hosil qilish bilan gidrolizlanadigan uglevodlar polisaxaridlar deyiladi. Bu moddalardan ko'pchiligining tarkibi umumiy $C_mH_{2n}O_n$ formulaga mos keladi, ya'ni ularda uglerod atomlarining soni kislorod atomlari soniga teng emas. Polisaxaridlar o'z navbatida shakarsimon polisaxaridlar (oligosaxaridlar) va shakarsimon bo'lmagan polisaxaridlarga bo'linadi.

Disaxaridlardan qamish shakari – saxaroza, sut shakari – laktoza, kraxmalning parchalanish mahsuloti – maltoza, trisaxarid – raffinoza oligosaxaridlarning muhim vakillaridir. Polisaxaridlardan esa eng ko'p tarqalganlari kraxmal, sellyuloza, glikogen, inulin va boshqalardir.

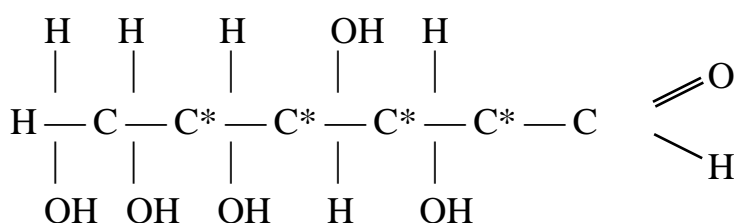
Monosaxaridlar (monozalar)

Monosaxaridlar kimyoviy jihatdan poligidroksialdegidlar va poligidroksiketonlar bo'lib, ular molekulasida uchun tarmoqlanmagan uglerod zanjiri xarakterlidir. Aldegid guruh saqlaydigan monosaxaridlar *aldozalar* deb atalsa, keton guruh saqlaydigan monosaxaridlar *ketoalar* deb ataladi (–oza qo'shimchasi hama

monosaxaridlarning nomi uchun xosdir). Aldozalarning eng muhim vakili – glyukoza, ketozalarniki – fruktozadir.

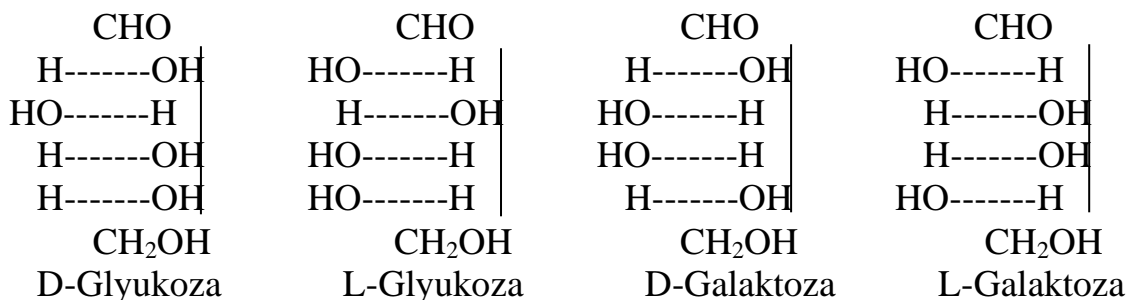
Monosaxaridlarning fazoviy izomeriyasi

Monosaxaridlar molekulasida doim asimmetrik uglerod atomi (dioksiatsetondan tashqari) saqlaydi. Shuning uchun ham ularga optik izomeriya xos. Aldogeksoza, masalan, glyukoza moleculasini ko‘rib chiqsak, unda to‘rtta xirallik markazi borligini ko‘ramiz:

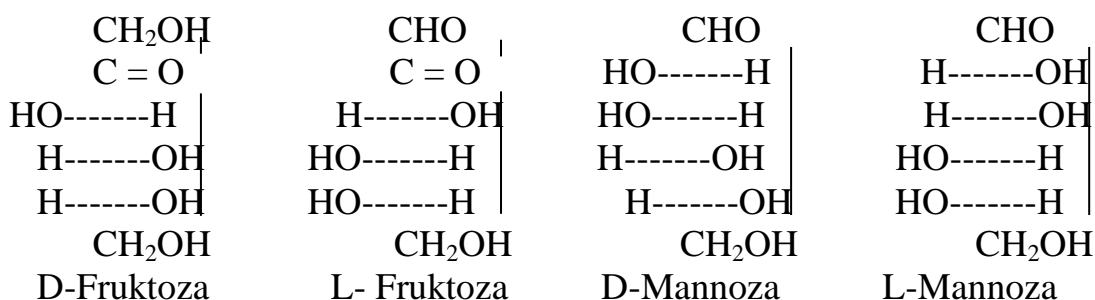


Shuning uchun Vant-Goff formulasi $N=2^n$ ga ko‘ra aldogeksozalar $2^4=16$ ta fazoviy izomer holida mavjud bo‘la oladi. Aldogeksozaning barcha 16 ta izomerii ma’lum. Ulardan biri tabiiy D-glyukozadir. Mavjud 16 ta fazoviy izomerlar o‘z navbatida 8 juftga bo‘linadi. Har juftdagi monosaxaridlar o‘zaro optik antipodlar bo‘lib, ulardan biri qutblanish tekisligini qancha o‘ngga bursa, ikkinchisi shuncha chapga buradi. Masalan, D-va L- glyukozalar bir-biriga nisbatan optik antipodlardir, ular Yana enantiomerlar deb ham ataladi. Bu fazoviy izomerlar E. Fisher taklif qilgan tasviriyl formulalar bilan ifodalanadi. E. Fisher formulasining afzalligi shundaki, u juda oddiy va tushunarlidir, lekin bu formula moddaning haqiqiy tuzilishini aks ettirmaydi. Har bir juft bir xil nom bilan ataladi, lekin ularning oldiga D- va L-harfi qo‘yiladi.

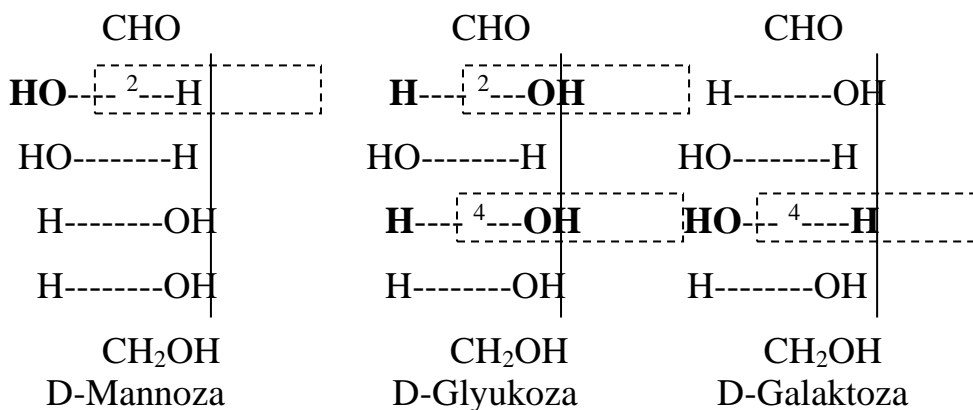
Masalan:



D va L harflar aktiv izomerlarning qutblanish tekisligini burish yoʻnalishini koʻrsatmay, balki konfiguratsiyaning tuzilishini koʻrsatadi. Moddalarning qutblanish tekisligini oʻngga yki chapga burish xususiyati shu moddalarni tavsiflashda muhim ahamiyatga ega. Lekin ularning konfiguratsiyasini aniqlashda asos qilib olinmaydi. Chunki burish ishorasi koʻp faktlarga: erituvchining tabiatiga, eritmaning konsentratsiyasiga va temperaturaga bogʻliq. Shuning uchun qutblanishi tekisligini turli yoʻnalishda buruvchi baʼzi moddalar bir xil konfiguratsiyaga, masalan, D- konfiguratsiyaga ega boʻlishi mumkin. D-konfiguratsiyaga ega boʻlgan hamda qutblanish tekisligini oʻngga buruvchi D(+)-glitserin aldegidning oksidlanishidan qutblanish tekisligini chapga buruvchi D(-)-glitserin kislota hosil boʻladi. Lekin bu ikala birikmaning konfiguratsiyasi bir xildir. E. Fisher monosaxaridlardagi beshinchi uglerod atomida vodorod atomi va gidroksil guruhining oʻzaro joylashuviga qarab D va L qatorga boʻldi. Monosaxarid molekulasidagi beshinchi uglerod C₅ atomiga bogʻlangan gidroksil guruh oʻng tomonda joylashgan boʻlsa, bunday monosaxaridlarni D-qatorga, gidroksil chap tomonda tursa, L-qatorga kiritdi.



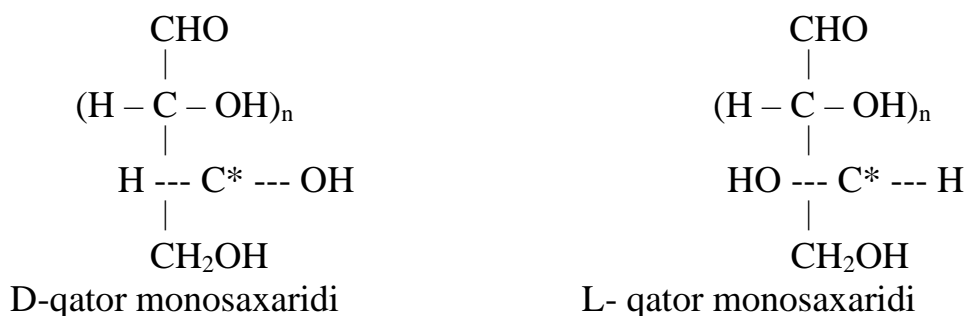
Monosaxaridlar kimyosida faqat bitta xiral uglerod atomining konfiguratsiyasi bilan farqlanadigan diastereomerlar *epimerlar* deb ataladi. Masalan, D-glyukoza va D-mannoza S-2 ning konfiguratsiyasi bo'yicha, D-glyukoza bilan D-galaktoza esa S-4 ning konfiguratsiyasi bo'yicha epimer monosaxaridlardir:



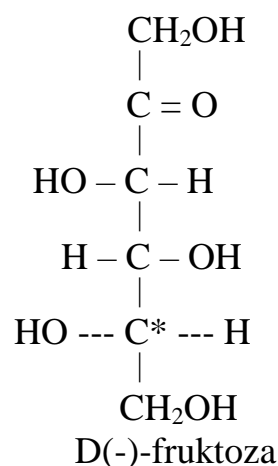
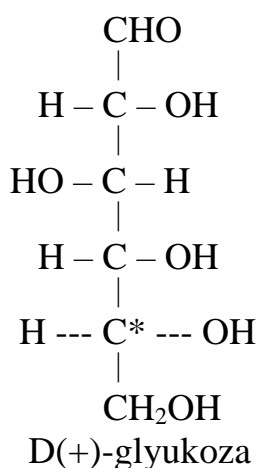
Hozirgi vaqtda M.A. Rozanovning taklifi bilan optik aktiv moddalarning konfiguratsiyasini aniqlash uchun dastlabki moda sifatidagi glitserin aldegidning ikki antipodi qabul qilingan:



Hamma monosaxaridlarni glitserin aldegidan kelib chiqadi deb, quyidagicha yozish mumkin:



Optik faollik molekulaning barcha asimmetrik atomlaridagi atomlar guruhining konfiguratsiyasiga bog'liq bo'lganligi tufayli monosaxaridning D- yoki L-qatorga mansubligi uning qutblangan nur tekisligini burish belgisi haqida ma'lumot bera olmaydi. Agar konfiguratsiyadan tashqari burish belgisini ham ifodalash lozim bo'lsa, konfiguratsiyadan so'ng burish belgisini qavs ichiga olib yoziladi. Masalan:

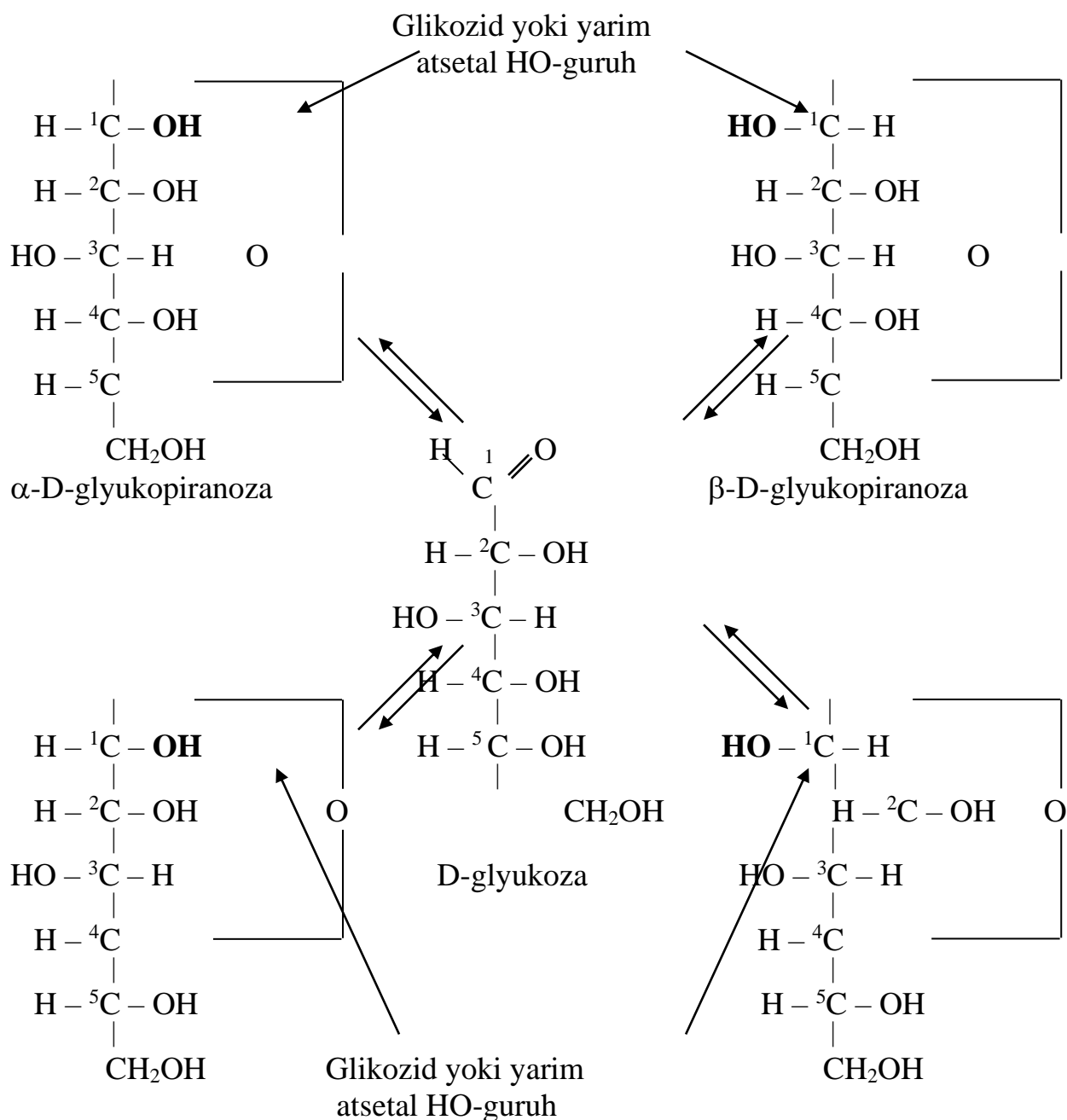


Monosaxaridlar konfiguratsiyasini D-, L-sistema bo'yicha belgilash unchalik qulay emas, chunki bunda bir necha xiral markazlardan faqat bittasining konfiguratsiyasi ko'rsatiladi. Biroq, shunga qaramay D-, L-sistema uglevodlar kimyosida hanuzgacha eng ko'p qo'llaniladi va juda kam hollardagina R,S-sistemaga almashtiriladi. R,S-nomlar majmui bo'yicha D-glyukoza 2R,3S,4R,5R – 2,3,4,5,6-pentagidroksigeksanal deb ataladi.

Monosaxaridlarning halqali shakllari va halqa-okso tautomeriya

E. Fisherning tasviriy formulalari yordamida ochiq zanjirli monosaxaridlar ifodalanadi. Biroq monosaxaridlar halqali shakllarda ham bo'ladi. Glyukozaning halqali tuzilishini avval rus olimi A.A. Kolli (1870 y.), keyinroq esa nemis olimi B. Tollens (1883 y.) taklif etgan. Ma'lumki, uglerod atomlari zanjiri to'g'ri chiziq shaklida emas, balki egilgan holda bo'ladi, shu tufayli fazoda to'rtinchi va beshinchi uglerod atomlarining gidroksillari aldegid guruhga yaqinlashadi. Bu funksional guruhlarning nukleofil birikish mexanizmi bo'yicha o'zaro ta'sirlashishi

natijasida halqali **yarimatsetal** hosil bo‘ladi. Aldogeksozalarda aldegid guruhi bilan asosan beshinchi ugleroddagi gidroksil reaksiyaga kirishadi, chunki bunda termodinamik turg‘un bo‘lgan olti a‘zoli halqa hosil bo‘ladi. Bunday halqa **piranoza**, hosil bo‘lgan yarimatsetal gidroksil guruh esa **glikozid** gidroksil deb ataladi. Agar aldegid guruh bilan to‘rtinchi ugleroddagi gidroksil guruh reaksiyaga kirishsa, u holda **furanoza** (besh a‘zoli halqa) hosil bo‘ladi:



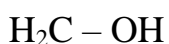
Monosaxaridlarning halqali shakllarida qo‘shimcha xiralik markazi paydo bo‘ladi, chunki ilgari oksoguruh tarkibiga kirgan uglerod atomi asimmetrik uglerod atomi bo‘lib qoladi. Hosil bo‘lgan xiral markaz **anomer** markaz deb, tegishli ikkita

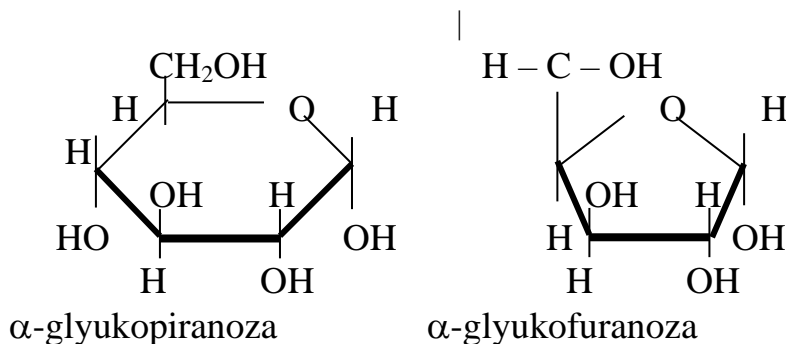
fazoviy izomerlar esa α - va β - anomerlar deyiladi. α - va β -anomerlar halqali tuzilishli piranozalar va furanozalar tarkibiga kiruvchi yarimatsetal gidroksilning fazoda joylanishiga qarab bir-biridan farq qiladi. Agar glyukoza molekulasidagi yarimatsetal gidroksilning holati halqali shakl hosil bo'lishida ishtirok etayotgan gidroksilning holati bilan bir xil bo'lsa, bunday halqali shakl α -anomer deyiladi. Aksincha bo'lsa, β -anomer deyiladi. Glyukozaning bu ikala anomeri eritmada bir-biriga osonlik bilan o'tib turadi. Shunga asoslanib glyukopiranoza va glyukofuranozalarning α - va β -anomerlarini yuqorida ko'rsatilgandek yozish mumkin.

α - va β -anomerlar molekulasidagi anomer uglerod atomlari qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega bo'lsada, molekulada Yana bir nechta xirallik markazi bo'lganligi uchun bu anomerlar bir-biriga nisbatan enantiomerlar bo'lmay, balki diastereomerlar hisoblanadi. Binobarin, ular fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Masalan, D-glyukopiranozaning α -anomeri 146°C da suyuqlansa, β -anomeri 150°C da suyuqlanadi.

Shunday qilib, monosaxaridlar fazoviy kimyosida avval ma'lum bo'lgan enantiomerlar va diastereomerlar deb ataladigan atamalar bilan bir qatorda epimerlar va anomerlar deb ataladigan qo'shimcha atamalar bilan tanishdik. Epimerlar va anomerlar diastereomerlarning bir ko'rinishidir. Epimerlar faqat bitta xirallik markazining konfiguratsiyasi bilan farqlanadiyu Anomerlar ham faqat bitta xirallik markazining konfiguratsiyasi bilan farqlanadi, ammo ularda anomer uglerod atomi ana shunday xirallik markazi bo'ladi.

Glyukozaning halqali shakllarini ifodalovchi Kolli-Tollens formulalari faqat atomlarning birikish tartibini ko'rsatib, halqaning haqiqiy tuzilishini, vodorod atomlari va gidroksil guruhlarining halqa tekisligiga nisbatan joylashishini yaqqol ko'rsatmaydi. Shuning uchun ham ingliz olimi Xeours molekuladagi atomlarning fazoda joylashuvini yoki konfiguratsiyasini ham ko'rsatadigan formula taklif etdi, bu formula Xeours formulasi deyiladi. Xeours glyukozaning halqali shakllarini olti va besh a'zoli halqa shaklida ifodalaydi:

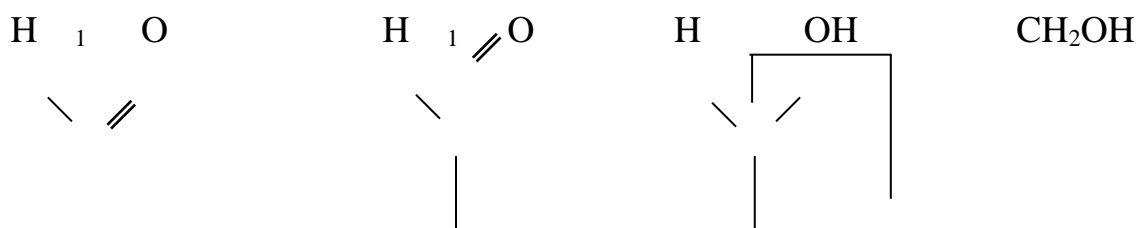


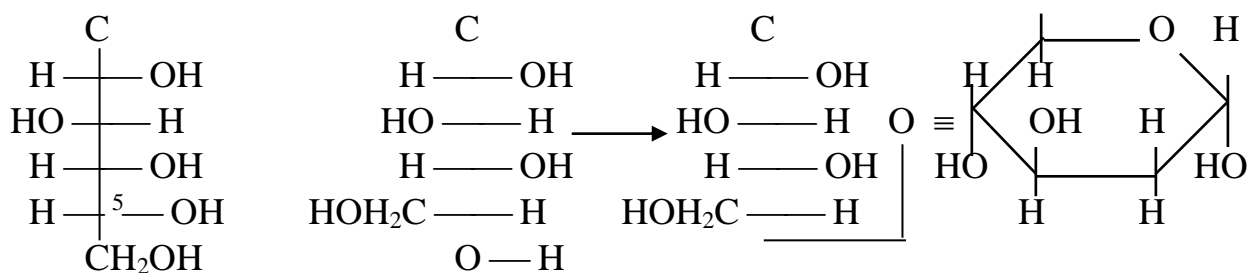


Bu formulalarda halqa tekisligi holatini yanada yaqqolroq ko'rsatish uchun uglerod atomlarini biriktiruvchi oldingi – o'quvchi tomonga qaragan uchta bog' to'q qora chiziq bilan ifodalanadi va ko'pincha uglerod atomlarining belgisi tushirib qoldiriladi.

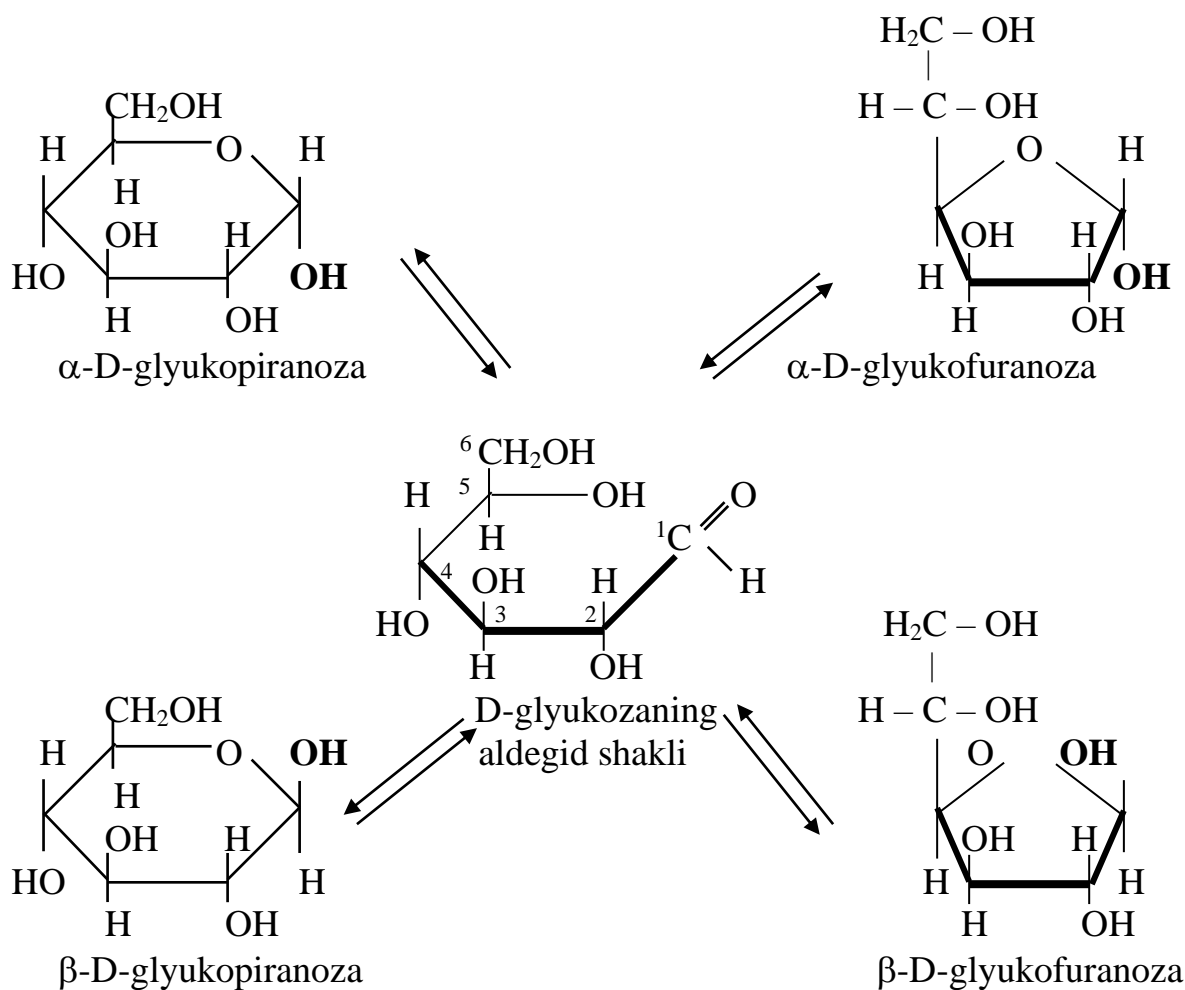
E. Fisherning tasviriyl formulalaridan Xeuors formulasiga o'tish quyidagi qoidalar bo'yicha amalga oshiriladi:

1. E.Fisher formulasida ishtirok etadigan uglerod atomidagi o'rinbosarlar joyi juft marta o'zgartiriladi. Bunday o'zgartirish natijasida gidroksil guruh pastga tushib qolishi kerak;
2. E. Fisherning tasviriyl formulasida uglerod zanjirining chap tomonida turgan barcha o'rinbosarlar Xeuors formulasidagi oksid halqa tekisligining yuqorisiga, uglerod zanjirining o'ng tomonida turgan o'rinbosarlar esa oksid halqa tekisligining pastiga joylashtiriladi. Odatda, D-aldoheksapiranozalarning α -anomerlarida glikozid gidroksil guruh oksid halqa tekisligining pastida, β -anomerlarida esa yuqorisida joylashadi. Masalan D-glyukozaning aldegid shaklidan α -D-glyukopiranozaga o'tish quyidagicha amalga oshiriladi:





Hozirgi vaqtda monosaxaridlarning tuzilishi ko‘pincha Xeours formulasi bo‘yicha ifodalanadi. Glyukozaning turli tautomer shakllarini Xeoursning quyidagi perspektiv formulalari bilan ifodalash mumkin:

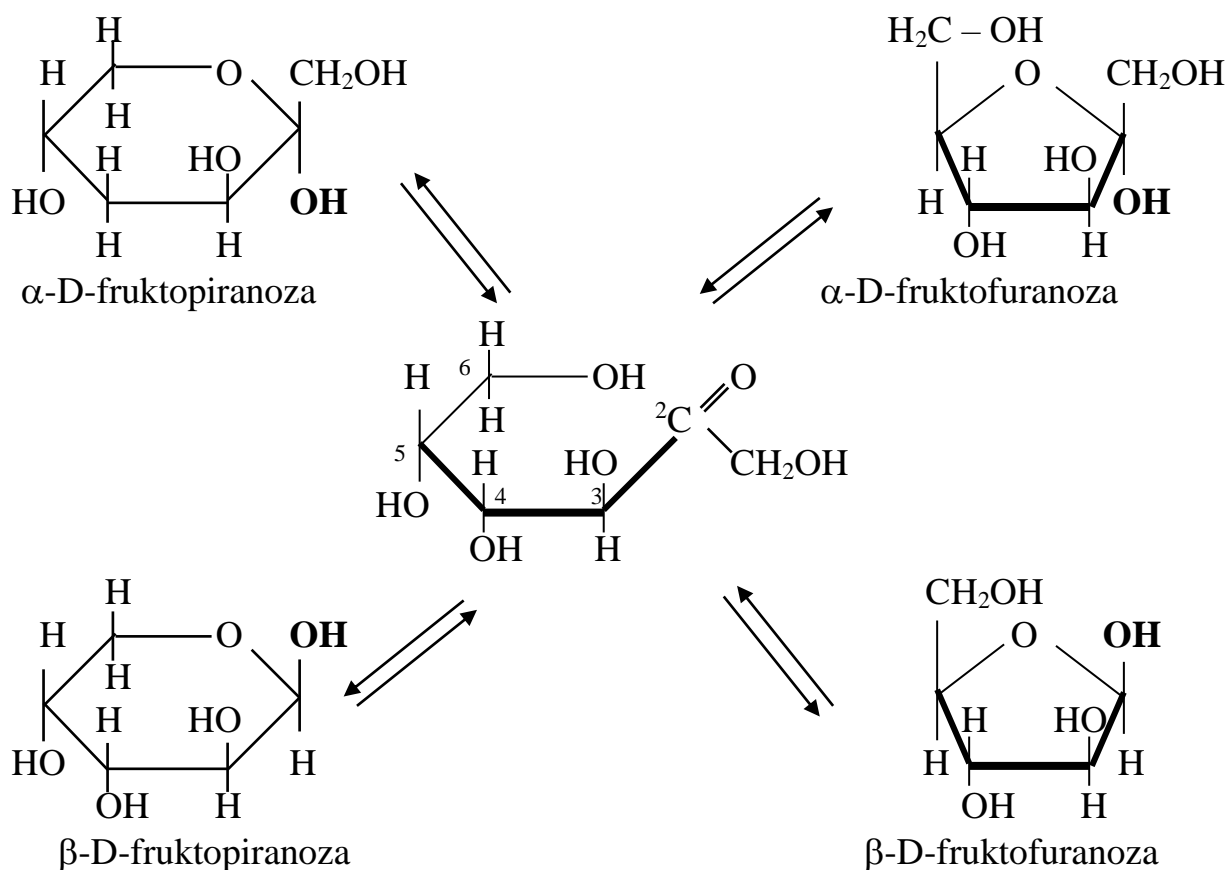


Glyukozaning ochiq zanjirli aldegid (okso) va yopiq (halqali) shakllari o‘zaro muvozanat holatida bo‘lib, bir-biriga o‘tib turadi. Bu hodisa **halqa-okso** tautomeriya deb ataladi.

Monosaxaridlar, jumladan, glyukoza, qattiq holatda halqali tuzilishga ega. Qaysi erituvchidan qayta kristallanishiga qarab D-glyukoza yoki α -D-glyukopiranoza (spirt yoki suvdan) yoxud β -D-glyukopiranoza (piridindan) holida olinadi. Bu

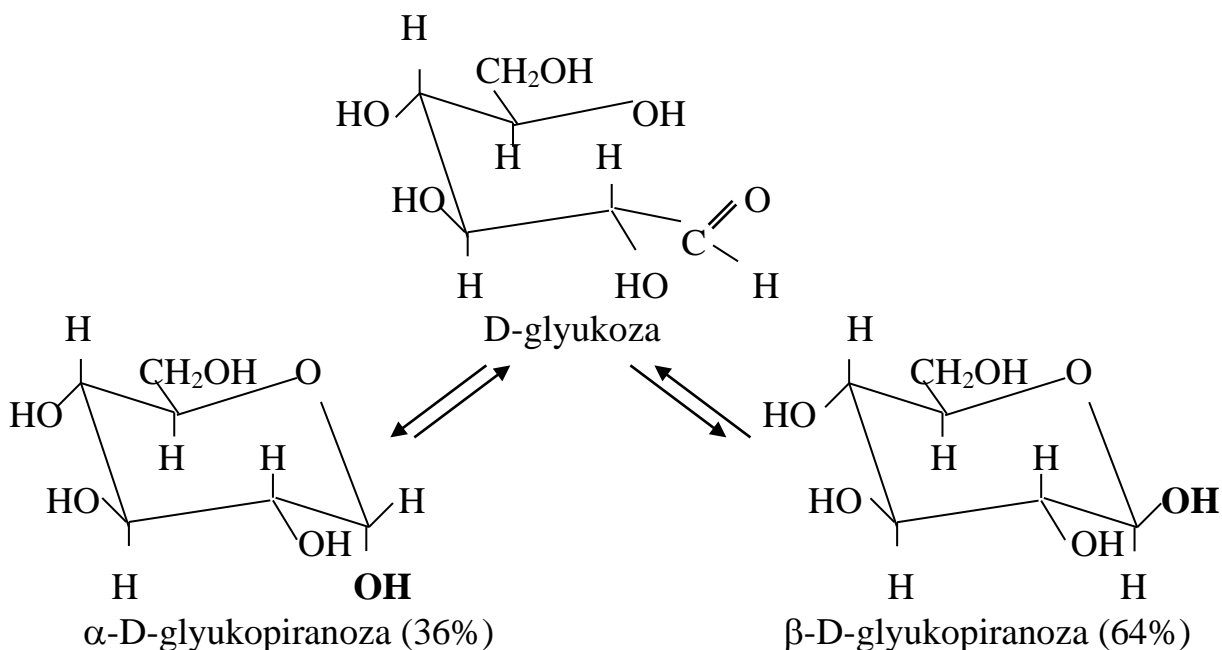
anomerlar solishtirma burish burchagining qiymati bilan farqlanadi: α -anomerning $[\alpha]D^{20} = 112^0$ bo'lsa, β -anomerniki - $+ 19^0$ ga teng. Shu anomerlardan birining Yangi tayyorlangan eritmasining optik faolligi kuzatilganda solishtirma buruvchanlikning qiymati ma'lum vaqt davomida o'zgarib turishi va nihoyat $[\alpha]D^{20} = +52,5^0$ bo'lganda o'zgarmay qolishi aniqlandi. Bu hodisa **mutarotatsiya** deb ataladi. Shunday qilib, mutarotatsiyaning asosida monosaxaridlarning ochiq va yopiq tautomer shakllarda bo'la olishi va ularning muvozanat hosil bo'lguncha bir-biriga o'tib turishi yotadi.

Glyukozaning turli shakllari haqida aytilgan fikrlar barcha monosaxaridlarga, jumladan fruktozaga ham tegishlidir. Fruktozaning piranoza va furanoza tarzidagi halqali yarimatsetal shakllari oltinchi va beshinchi uglerod gidroksili vodorodining ikkinchi holatdagi korbonil kislorodiga birikishi natijasida hosil bo'ladi:



Monosaxaridlarning konformatsiyasi

Monosaxaridlarning piranoza shakllarida olti a'zoli halqa-tetragidropiran halqasi bo'lganligi uchun ularda siklogeksandagi kabi bir necha konformatsiyalar bo'lishi mumkin. Tekshirishlar piranoza halqasi sakkizta bir muncha turg'un konformatsiyalarda bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. Bu konformatsiyalarning bir qismi "qayiq", qolgan qismi "kreslo" shaklidagi konformatsiyadir. D-Glyukopiranozaning α - va β -anomerlari uchun kreslo shaklidagi quyidagi ikki xil konformatsiyani yozish mumkin:

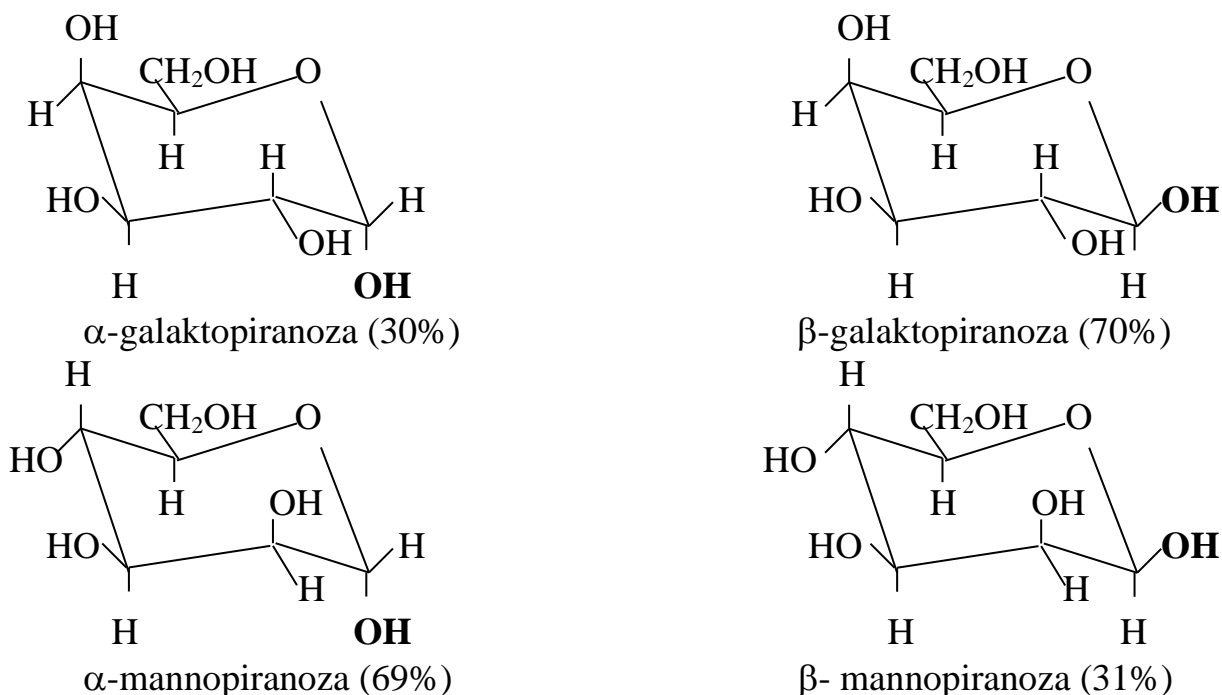


Yarimatsetal gidroksil guruh D-glyukopiranozaning β -anomerida ekvatorial holatda joylashgan bo'lsa, α -anomerida – aksial holatda joylashgan bo'ladi. Ma'lumki, molekula tarkibidagi kata funksional guruhlar iloji boricha ekvatorial holatda joylashgan konformatsiyaga intiladi, chunki bunday holat energetik jihatdan qulay bo'ladi.

α -Anomerdan farqli ravishda β -anomer molekulasida hamma katta funksional guruhlar ekvatorial holatda joylashgan, shuning uchun D-glyukopiranozaning tautomer aralashmasida miqdoran β -anomer ko'p bo'ladi (64%).

Ma'lumki, boshqa hamma D-aldogeksozalar D-glyukozadan S-2, S-3, S-4, S-5 lardagi gidroksilning holati bilan farqlanadi, binobarin, hamma gidroksil guruhlar ekvatorial joylashgan β -D-glyukopiranozadan farqli ravishda bu monosaxaridlarda gidroksil guruhlarining ma'lum qismi aksial holatda bo'ladi. Masalan, D-

galaktopiranozada S-4 dagi gidroksil guruh aksial holatda bo'lsa, D-mannopiranozada S-2 dagi gidroksil guruh aksial holatda joylashgan bo'ladi:

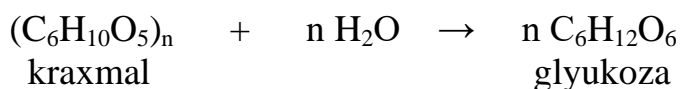


D-mannopiranoza anomerlari aralashmasida α -anomer miqdori ko'p bo'ladi (69%). Buning sababi shuki, α -mannopiranoza molekulasining S-1 va S-2 atomlarida gidroksil guruhlar bir-biridan eng uzoqda joylashgan, binobarin ular orasidagi o'zaro itarilish kuchi ham eng kam bo'ladi. Shunday qilib, D-glyukopiranoza va D-galaktopiranozalarning tautomer aralashmalarida miqdoran β -anomer ko'p bo'lsa, D-mannopiranoza anomerlari aralashmasida miqdoran α -anomer ko'p bo'lar ekan. Demak, monosaxaridlarning eng qulay va turg'un konformatsiyasi haqida fikr yuritilganda faqat yarimatsetal gidroksilining holatini emas, balki hamma omillarni hisobga olish kerak ekan.

Monosaxaridlarning konformatsion tuzilishi murakkab uglevodlar ikkilamchi tuzilishining asosida yotadi.

Tabiatda uchrashi va olinish usullari. Monosaxaridlar tabiatda erkin holda va birikmalar holida uchraydi. Masalan, glyukoza uzum va boshqa mevalar tarkibida ko'p miqdorda erkin holda uchraydi, fruktoza esa glyukoza bilan birgalikda asalda bo'ladi. Biroq monosaxaridlarning nisbatan ko'p qismi polisaxaridlar tarkibiga kiradi.

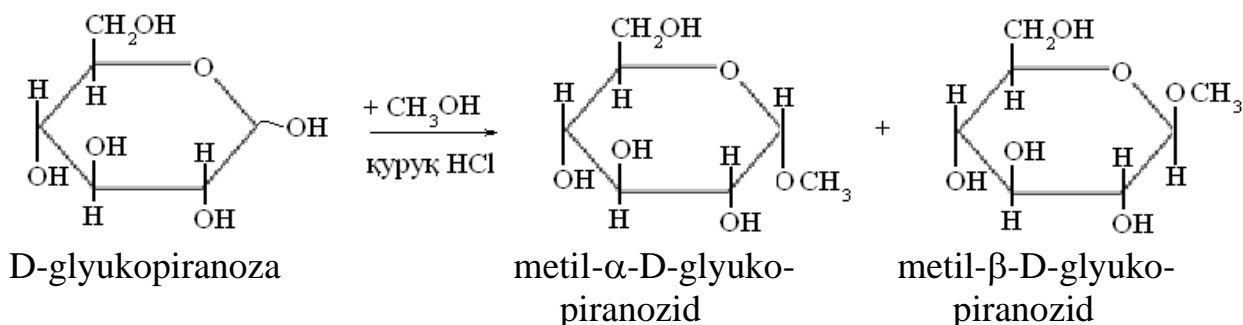
Monosaxaridlarni olishda amaliy ahamiyatga ega bo'lgan asosiy manba polisaxaridlar gidrolizidir. Masalan, sanoatda glyukoza asosan, kartoshka yoki arpa kraxmalini mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlash yo'li bilan olinadi:



Fizikaviy xossalari. Monosaxaridlar kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi gigroskopik, suvda yaxshi eriydi. Ular spirtida yomon, efirda esa mutlaqo erimaydi. Monosaxaridlarning Yangi tayyorlangan eritmaları mutarotatsiya hodisasini beradi.

Kimyoviy xossalari. Ma'lumki, har bir monosaxarid eritmada har xil tautomer shakllarda bo'ladi. Shuning uchun ham kimyoviy reaksiyalarda reaksiya sharoitiga hamda ta'sir qilayotgan reagentning tabiatiga qarab monosaxaridlarning formulasi u yoki bu shaklda ifodalanadi.

1. Glikozidlarning hosil bo'lishi. Monosaxaridlarning halqali shakllariga quruq vodorod xlorid ishtirokida gidroksil saqllovchi birikmalar (spirtlar, fenollar va boshqalar) ta'sir ettirilsa, yarimatsetal gidroksilining vodorod atomi radikalga almashinib, **glikozidlar** deb ataladigan halqali atsetallar hosil bo'ladi:



Tabiiyki, glikozidlardagi monosaxarid qoldig'i piranoza yoki furanoza hamda α -yoki β -anomerlar holida bo'lishi mumkin.

Glyukoza glikozidlari glikozidlar, galaktozsha glikozidlari esa galaktozidlar deb ataladi va hokazo. Glikozidlar hayvonot, ayniqsa o'simliklar dunyosida keng tarqalgan bo'lib, fiziologik faol moddalardir.

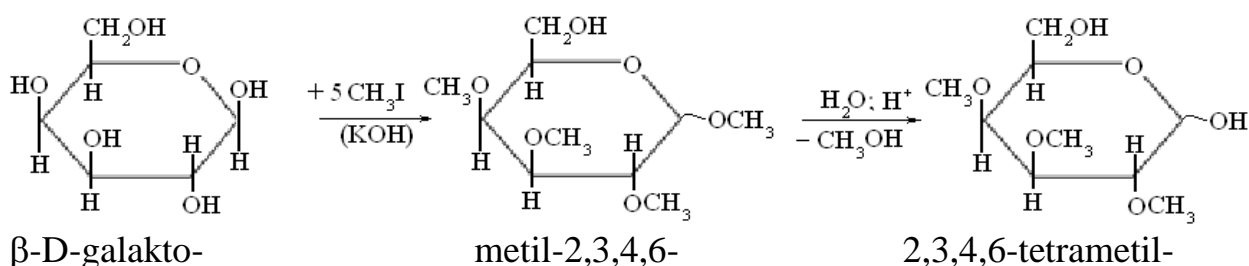
Hamma atsetallar kabi glikozidlar ham suyultirilgan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanadi. Natijada dastlabki spirt va monosaxarid hosil bo'ladi. Uglevodlar kimyosida **fermentativ gidroliz**dan ham keng foydalaniladi. Fermentativ

gidrolizning afzalligi uning tanlab parchalashidadir. Masalan, xamirturushda bo‘ladigan α -glyukozidaza α -glikozid bog‘ini parchalasa, bodomdan olinadigan β -glikozidaza faqat β -glyukozid bog‘ini parchalaydi. Shuning uchun ham fermentativ gidrolizdan glikozid uglerod atomining konfiguratsiyasini aniqlash uchun foydalaniladi.

Rasmiy jihatdan glikozid molekulasida ikki qismdan: shakar qism va shakar bo‘lmagan qismdan tashkil topgan deb qarash mumkin. Glikozidning shakar bo‘lmagan qismi yana **aglikon** deb ham ataladi. Tabiiy glikozidlar molekulasida gidroksil saqllovchi aglikon sifatida ko‘pincha fenollar, steroidlar va monosaxaridlarning o‘zi ishtirok etadi. Bunday glikozidlar **O-glikozidlar** deb ataladi, chunki bu glikozidlarda monosaxarid qoldig‘i bilan aglikon kislorod atomi orqali bog‘langandir. O-glikozidlarga misol qilib arbutin va amigdal glikozidlarini ko‘rsatish mumkin. Monosaxarid qoldig‘i aglikon bilan yana azot atomi orqali yoki oltingugurt atomi orqali bog‘langan bo‘lishi mumkin. Bunday glikozidlar tegishli ravishda N-glikozidlar yoki S-glikozidlar deb yuritiladi. N-glikozidlarga misol qilib nuklein kislotalar kimyosida muhim ahamiyatga ega bo‘lgan **nukleozidlarni**, S-glikozidlar namoyondasi sifatida esa **sinigirinni** ko‘rsatish mumkin.

Dorivor o‘simliklardan olinadigan va tibbiyotda qo‘llaniladigan ko‘pgina dorivor oddalar glikozidlar tipida tuzilgan.

2. Oddiy va murakkab efirlarning hosil bo‘lishi. A) monosaxaridlarning spirt guruhlari alkilgalogenidlar (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, natijada monosaxaridning tetrametil hosilasi olinadi. Masalan:

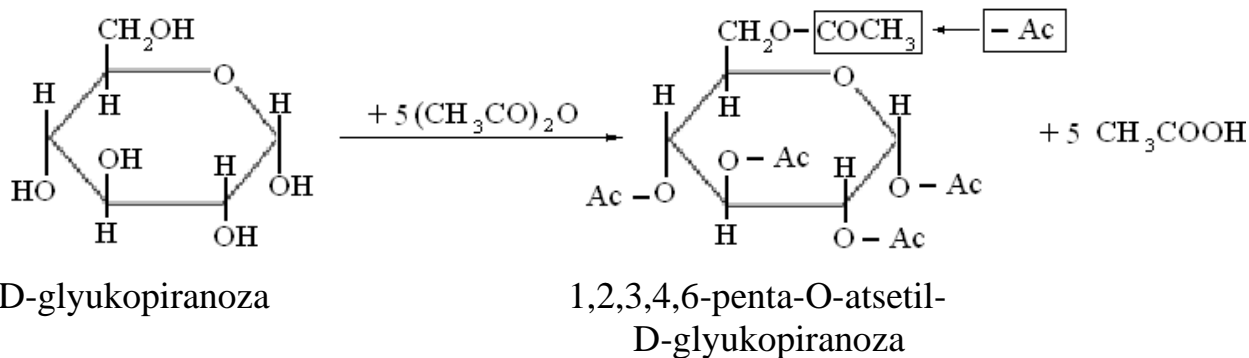


piranoza

tetra-O-metil-
D-galaktopiranoza

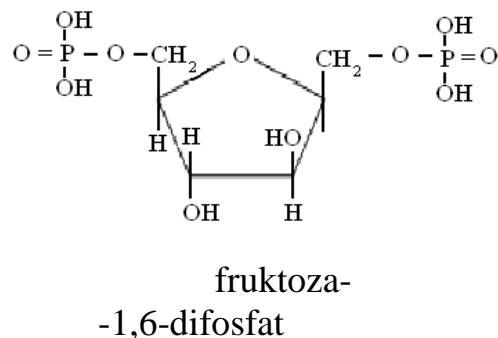
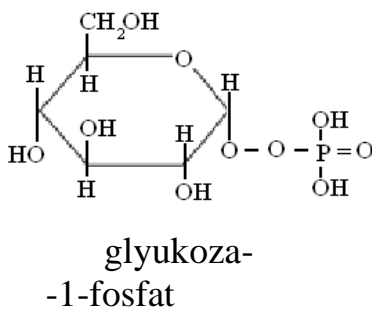
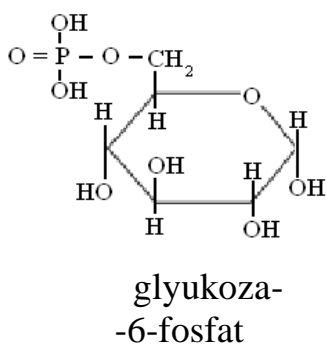
D-galaktopiranoza

B) Monosaxaridlar tarkibidagi gidroksil guruhlarining vodorodlari kislota qoldiqlari bilan almashinib murakkab efirlar hosil qiladi. Masalan, glyukoza sirka anhidrid ta'sirida pentaatsetil glyukoza o'tadi:



Monosaxaridlarning murakkab efirlaridan ularning fosfat kislota bilan hosil qilgan efirlari (fosfatlari) muhim ahamiyatga ega. Riboza va dezoksiribozaning fosfatlari nuklein kislotalar va kofermentlar molekulasida tarkibiy qism sifatida saqlanadi. Uglevodlarning metabolizm, fotosintez, bijg'ish va boshqa biologik jarayonlar monosaxaridlarning fosfatlari ishtirokida sodir bo'ladi.

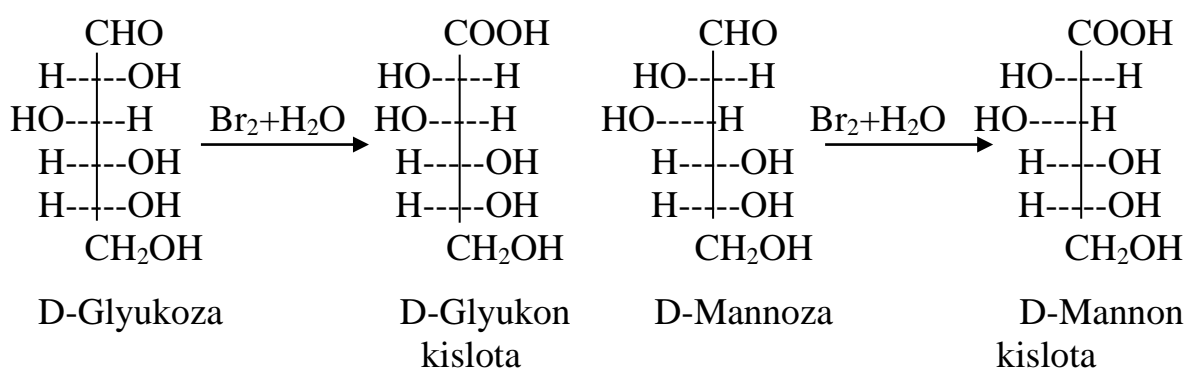
Masalan, yaqinda fotosintez jarayoni uglevodlar fosfat efirlarining o'zgarishidan iborat ekanligi tasdiqlandi. Organizmda fosforilaza fermenti yordamida glikogen gidrolizlanganda glyukoza glyukoza-1-fosfat holida ajralib chiqadi. Glyukoza-6-fosfat esa organizmda glyukoza ATF bilan fosforlanishi natijasida hosil bo'ladi:



3. Oksidlanish reaksiyalari. Oksidlanish uglevodlar kimyosida muhim reaksiya hisoblanadi.

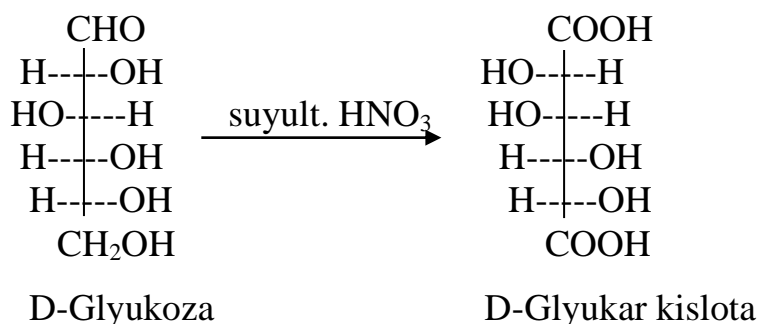
Aldozalar geterofunksional birikmalar bo'lib, o'z molekulasida ham aldegid, ham gidroksil guruhlarini saqlaydi va shuning uchun ham oson oksidlanadi. Bunda reaksiya sharoitiga qarab *glikon*, *glikar* va *glikuron* kislotalar hosil bo'ladi.

Aldozalar neytral muhitda oksidlanganda ham faqat aldegid guruh oksidlanib glikon kislotalar – polioksikislotalar hosil bo'ladi. Masalan, D-glyukoza bromli suv bilan oksidlanganda D-glyukon kislota, D-mannoza oksidlanganda esa D-mannon kislota hosil bo'ladi:

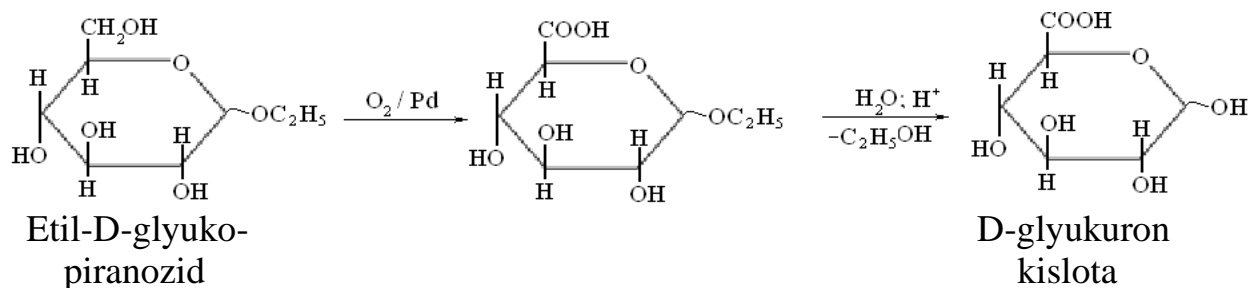


D-glyukon kislotalaning kalsiyli tuzi tibbiyotda kalsiy glyukonat nomi bilan qo'llaniladi.

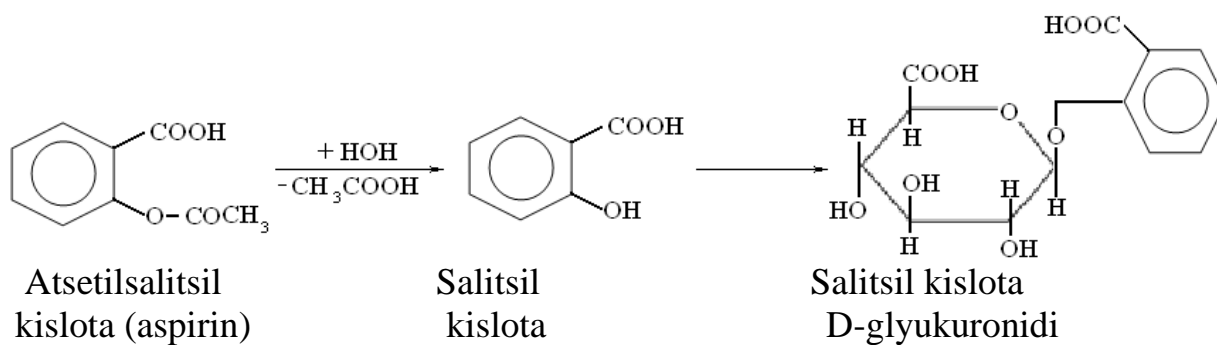
Aldozalar kuchli kislotali muhitda oksidlanganda aldegid guruh bilan bir qatorda birlamchi spirt gidroksil guruh ham oksidlanib ikki asosli polioksikislotalar – glikar kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, D-glyukoza suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlanganda D-glyukar kislota hosil bo'ladi:



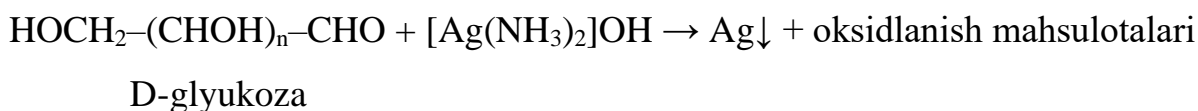
Aldozalarning oksidlanishini shunday olib borish mumkinki, bunda aldegid guruh saqlanib qolinib, faqat birlamchi spirt guruh oksidlanadi. Hosil bo'lgan polioksialdegidokislotalar glikuron (uron) kislotalar deb ataladi. Aldegid guruh oson oksidlanishi tufayli monosaxaridlarni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab, glikuron kislotalar olish mumkin emas. Ularni faqat aldegid guruhi "himoya" qilingan monosaxaridlarni, masalan, glikozidlarni oksidlab olish mumkin. So'ngra esa olingan mahsulotni gidrolizga uchratib sof glikuron kislota hosil qilinadi:



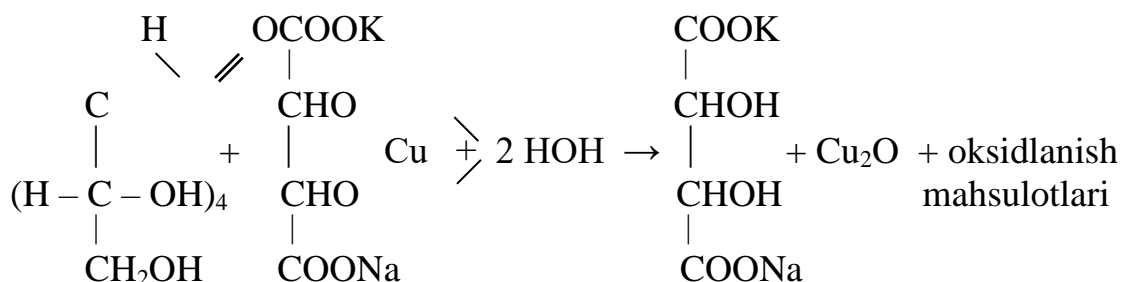
D-glyukuron kislota muhim biologik ahamiyatga ega, chunki ko'pchilik zaharli moddalar organizmdan glyukuronidlar holida siydik bilan chiqarib yuboriladi. Masalan, atsetilsalitsil kislota, aniqrog'i, uning gidrolizlanish mahsuloti – salitsil kislota quyidagi D-glyukuronid shaklida organizmdan chiqariladi:



Aldozalarning ishqoriy muhitda oksidlanishi sof aldegidlarning oksidlanishidan bir oz farq qiladi. Ular ishqoriy muhitda oksidlanganda oksidlanish jarayoni bilan bir qatorda uglerod zanjirining uzilishi ham sodir bo'lib, bir qator oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi. Masalan, glyukozaga Tollens reaktivi ta'sir ettirilsa, oksidlanish-qaytarilish jarayoni sodir bo'lib, metall holidagi kumush ajralib chiqadi va bir qator oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:

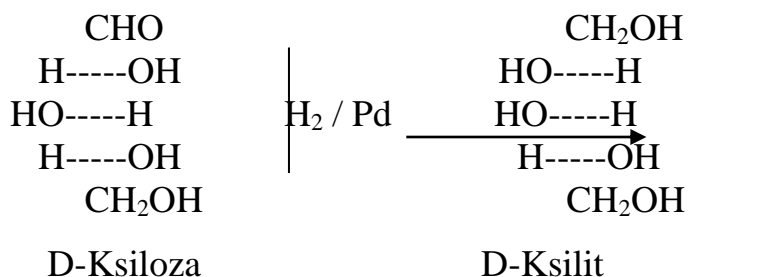


Aldozalar mis(II) kationini saqllovchi Feling suyuqligi bilan ham oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi. Bunda ham mis(II) kationi mis(I) kationigacha qaytariladi va oksidlanish mahsulotlari hosil bo‘ladi:



Yuqorida keltirilgan reaksiyalar monosaxaridlarni aniqlash va miqdoriy tahlil qilishda keng qo‘llaniladi.

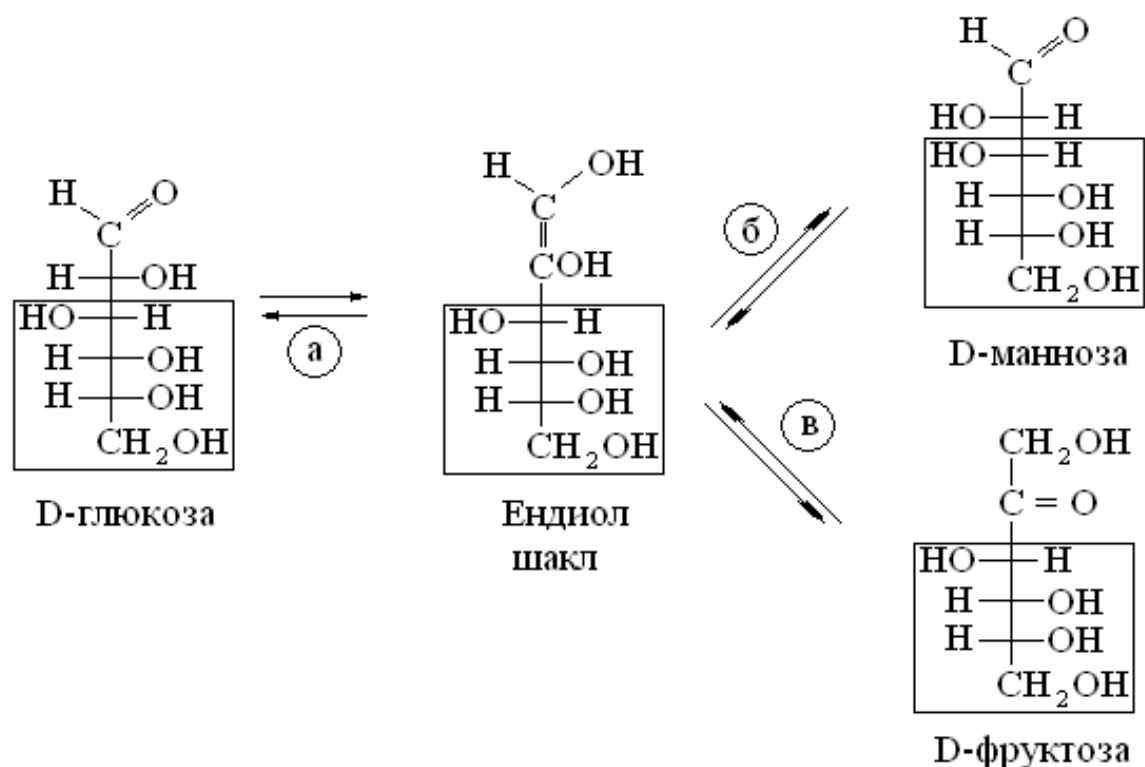
4. Qaytarilish reaksiyalari. Monosaxaridlar metall katalizatorlar (palladiy, nikel) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda ko‘p atomli spirtlarga aylanadi. Bunda pentozalar-pentitlarni, geksozalar-geksitlarni hosil qiladi. Masalan, D-ksiloza qaytarilganda D-ksilit hosil bo‘ladi:



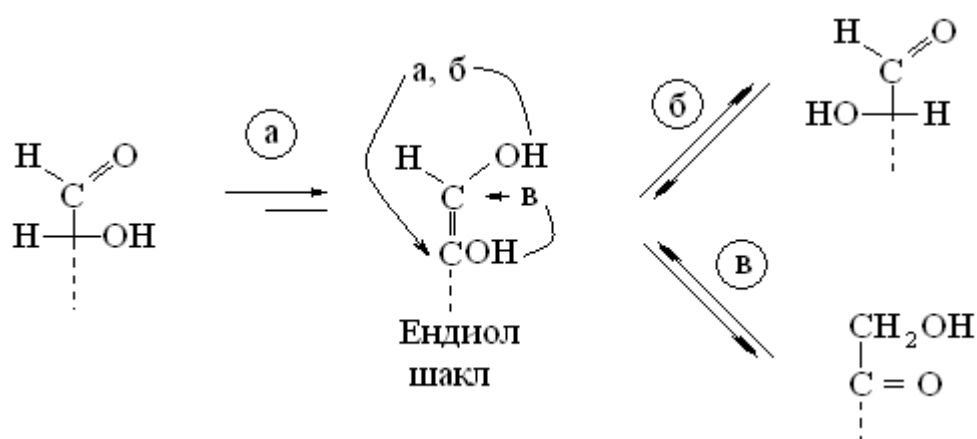
Shunga o‘xshash glyukoza qaytarilganda sorbit, mannoza qaytarilganda esa manit hosil bo‘ladi.

Olingan ko‘p atomli spirtlar kristall moddalar bo‘lib, suvda yaxshi eriydi, shirin ta‘mga ega va ko‘pincha qandli diabet kasalligida bemorlarga saxaroza o‘rnida tavsiya etiladi (ksilit, sorbit).

5. Epimerlash reaksiyasi. Monosaxaridlar ishqorlar ta‘sirida o‘zgarishga uchraydi. Masalan, suyultirilgan ishqorlar uy haroratida D-glyukozani qisman D-mannoza va D-fruktozaga aylantiradi. Chunonchi D-glyukozaning suvli eritmasiga ohakli suv qo‘shilsa, besh sutkadan keyin bu eritmaning tarkibi quyidagicha bo‘lib qoladi: D-glyukoza 63,5%, D-mannoza 2,5% va D-fruktoza 34,0%.

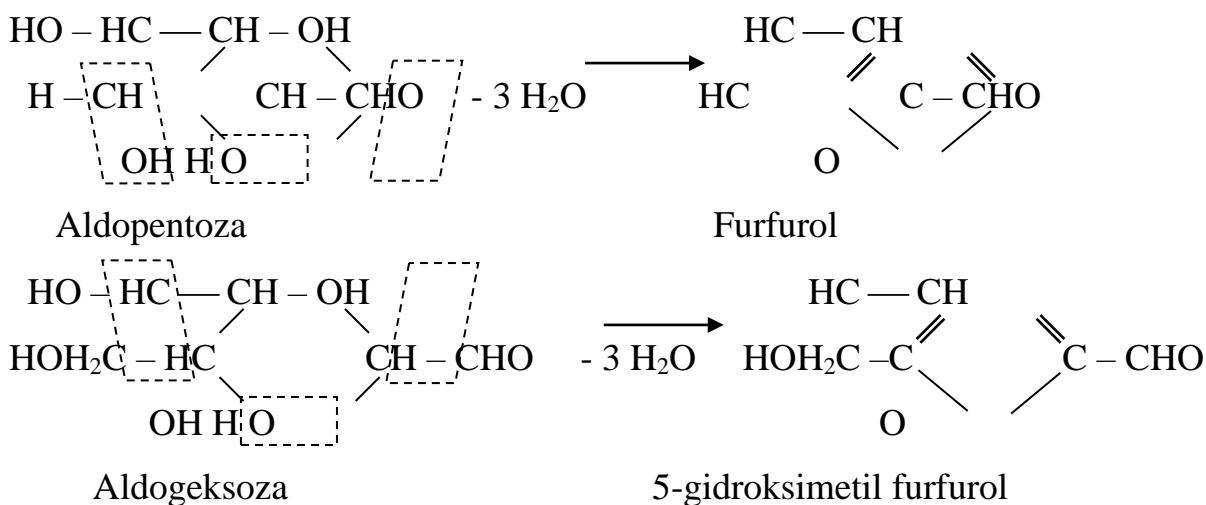


Buni kimyoviy jihatdan quyidagicha tushuntiriladi. S-2 dagi vodorod atomi ikkita elektronoakseptor guruhlar – aldegid va gidroksillar bilan yaqin joylashganligi hisobiga juda harakatchan, shuning uchun ham ishqoriy muhitda D-glyukoza keto-yenol o‘zgarishga uchraydi va yendiol shaklga aylanadi. Oraliq mahsulot sifatida hosil bo‘lgan yendiol yuqorida ko‘rsatilganidek uchala monosaxaridning har biridan hosil bo‘lishi va ularning har biriga osonlik bilan o‘tishi mumkin:



Monosaxaridlarning kuchsiz ishqoriy eritmaları qaynatilganda monosaxarid molekulası parchalanib turli mahsulotlar, shu jumladan, sut va chumoli kislotalari hosil bo‘ladi.

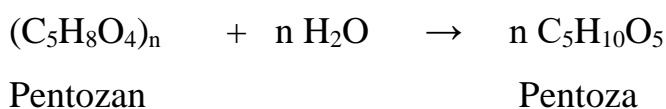
6. Degidratlanish reaksiyasi. Kuchli mineral kislotalar, masalan, xlorid kislota bilan qizdirilganda monosaxaridlar degidratlanadi. Bunda aldopentozalardan furfurol, ketogeksozalardan esa 5-gidroksimetilfur-furol hosil bo‘ladi:



Furfurol va 5-gidroksimetilfurfurol fenollar va aromatik aminlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishish xossasiga ega. Bunda bo‘yalgan mahsulotlar hosil bo‘ladi. Masalan, furfurol anilin bilan qizil ranga bo‘yaladi (pentozalarga sifat reaksiya); 5-gidroksimetil-furfurol esa rezorsin bilan qizil rang hosil qiladi (fruktozaga Selivanov reaksiyasi).

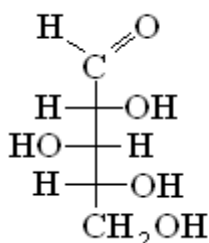
Pentoza, geksoza va dezoksimonosaxaridlarning eng muhim namoyondalari

Pentozalar $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ tabiatda asosan birikma holida polisaxarid pentozanlar $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ hamda o‘simlik va yog‘och yelimi tarkibida bo‘ladi. Pentozanlar yog‘och, poxol vash u kabilar tarkibida anchagina miqdorda (10-15%) saqlanadi. Pentozalar asosan pentozanlarni suyultirilgan minerald kislotalar ishtirokida gidroliz qilib olinadi:

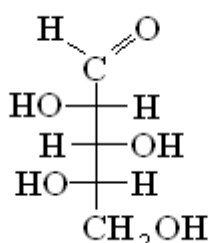


Pentozalar monosaxaridlar uchun xos bo'lgan yuqorida ko'rib o'tilgan barcha o'yeksiyalarga kirishadi. D-Ksiloza va D-riboza pentozalarning eng muhim namoyondalari hisoblanadi.

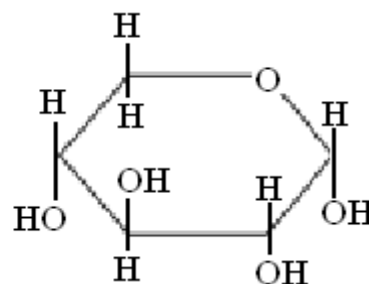
D-Ksiloza (yog'och shakari) yog'och, poxol, bug'doy somoni yoki kungaboqar sheluxasi tarkibidagi *ksilanlarning* $(C_5H_8O_4)_n$ gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi:



D(+)-ksiloza



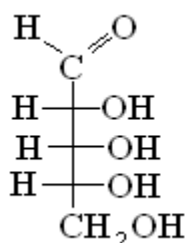
L(-)-ksiloza



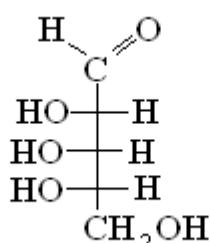
α -D(+)-ksilopiranoza

Tabiiy D(+)-ksiloza kristall modda bo'lib, 143°S da suyuqlanadi.

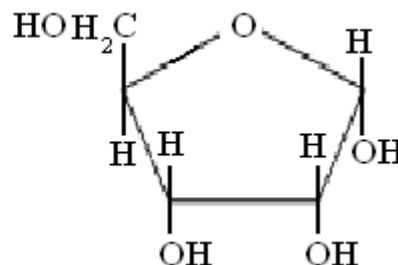
D-riboza qoldiqlari muhim biologik ahamiyatga ega bo'lgan- nukleoproteidlar, nuklein kislotalar va boshqa ba'zi bir oddalar tarkibiga kiradi:



D-riboza



L-riboza

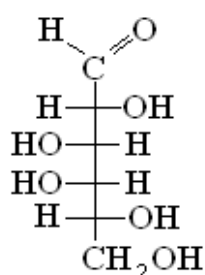


α -D(+)-ribofuranosa

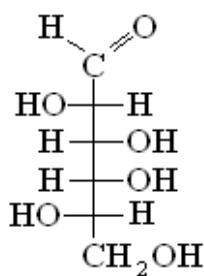
Geksozalarning eng muhimlari D-glyukoza, D-galaktoza, D-mannoza, D-fruktozalardir.

D-Glyukoza (uzum shakari) erkin holda faqat o'simliklarda emas, balki hayvonlar organizmida ham uchraydi. Shuningdek, glyukoza lavlagi shakari, sut shakari tarkibiga kiradi; kraxmal, glikogen va sellyuloza kabi yuqori molekulyar polisaxaridlar esa o'zaro har xil usulda birikkan glyukoza qoldiqlaridan iborat.

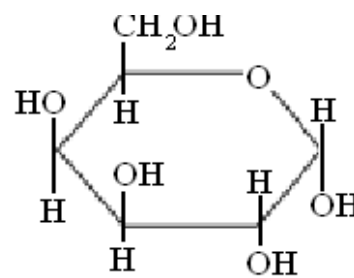
D-Galaktoza glyukozaning tabiatda keng tarqalgan fazoviy izomeridir. U glyukozadan faqat to'rtinchi ugleroddagi atomlar guruhining joylanishi bilan farqlanadi:



D(+)-galaktoza

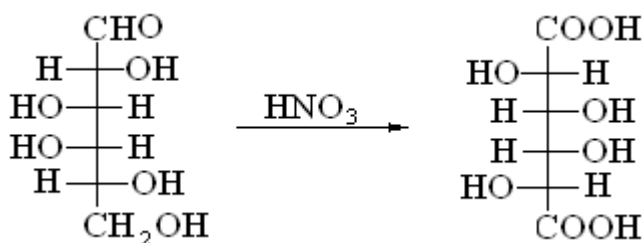


L(-)-galaktoza



α -D(+)-galaktopiranoza

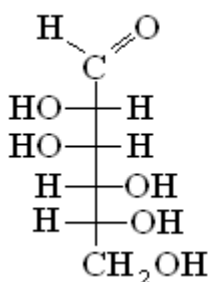
D-Galaktoza sut shakarining gidrolizlanishi natijasida D-glyukoza bilan birgalikda hosil bo‘ladi. U yaxshi kristallangani uchun bu aralashmadan oson ajratib olinadi. Suvsiz galaktoza 165,5⁰S da suyuqlanadi. Muvozanatlangan eritmada D-galaktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]D^{20} = +81^0$ ga teng. Galaktozaning o‘ziga xos reaksiyasi-nitrat kislota bilan oksidlanib suvda yomon eriydigan, optik faol bo‘lmagan ikki asosli shilliq (galaktar) kislota hosil qilishidir:



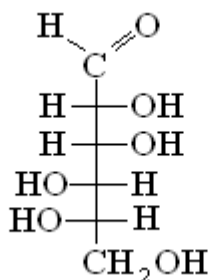
D-galaktoza

Galaktar (shilliq) kislota

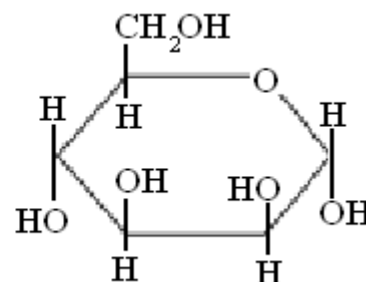
D-Mannoza – glyukoza ning fazoviy izomeri bo‘lib, undan faqat ikkinchi ugleroddavgi atomlar guruhining joylanishi bilan farqlanadi:



D(+)-mannoza



L(-)-mannoza



α -D(+)-mannopiranoza

D(+)-Mannoza qoldiqlari toshyong‘oq polisaxaridlarining tuzilishida ishtirok etadi. D-Mannoza qoldiqlari Yana ayrim palmalar mevasi tarkibida bo‘ladi. Muvozanatlangan eritmada D-mannoza ning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]D^{20} = +14,25^0$ ga teng.

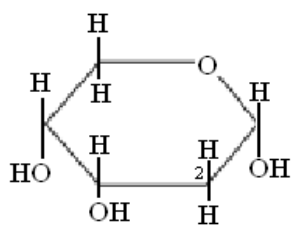
D-Fruktoza (meva shakari, levuloza) shirin mevalar, qamish shakari va asal tarkibida glyukoza bilan birgalikda uchraydi.

Asalda 22 ta uglevodlar borligi aniqlangan, ulardan 12 tasining tuzilishi tasdiqlangan: fruktoza, glyukoza, saxaroza, turanoza, maltoza, izomaltoza, melibioza, gyantibioza, raffinoza, melizitioza, maltotrioza, staxioza va boshqalar. Fruktoza ayrim o'simliklarda uchraydigan polisaxarid – inulin tarkibiga ham kiradi va asosan uni gidrolizlab olinadi.

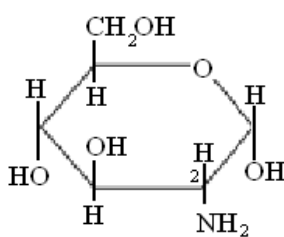
D-Fruktoza odatdagi sharoitda $2S_6H_{12}O_6 \cdot 1/2H_2O$ tarkibli kristall modda hosil qiladi va 102-104⁰S da suyuqlanadi. U shakardan ancha shirin bo'lib, mutarotatsiya hodisasiga uchragach, qutblanish tekisligini chapga buradi. Shu tufayli u levuloza deb ham ataladi. Muvozanatlangan suvli eritmada D-fruktozaning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]D^{20} = -92^0$ ga teng.

Fruktozani boshqa monosaxaridlardan ajratib turadigan o'ziga xos reaksiya – Selivanov reaksiyasidir: fruktoza eritmasini xlorid kislota va rezorsin ishtirokida qizdirilsa, eritma tezda to'q qizil rangga bo'yaladi.

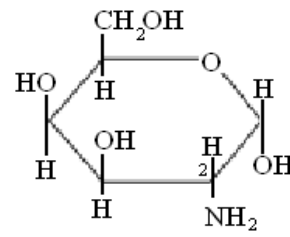
Dezoksimonosaxaridlarning muhim namoyondalariga 2-dezoksi-D-riboza, 2-dezoksi-2-aminoglyukoza (glyukozamin) va 2-dezoksi-2-aminogalaktoza (galaktozamin)lar kiradi:



2-dezoksi-D-riboza



2-dezoksi-2-aminoglyukoza
yoki glyukozamin

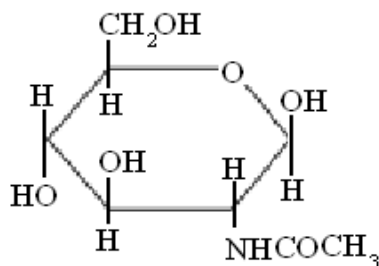


2-dezoksi-2-amino-
galaktoza yoki
galaktozamin

2-Dezoksi-D-riboza qoldiqlari nukleoproteidlar, nulein kislotalar va boshqa ba'zi bir moddalar tarkibiga kiradi.

Glyukozamin va galaktozaminlar aminoshakarlar turkumiga kiradi. Aminoshakarlar- spirt gidroksili aminoguruhga almashingan monozalar hosilalaridir. Glyukozamin qoldig'i **xitin** deb ataluvchi polisaxarid tarkibida, galaktozamin qoldig'i esa too'ay tarkibiga kiruvchi polisaxaridlar tarkibida

uchraydi. Aminoshakarlar kuchli asos xossasiga ega, kislotalar bilan yaxshi kristallanadigan tuzlar hosil qiladi. Shuningdek, aminoshakarlarning aminoguruhi sirka kislota, ba’zida esa sulfat kislota bilan atsillangan bo’lishi mumkin.



2-dezoksi-2-atsetamido-D-glyukopiranoza

Tayanch iboralar

Uglevodlar. Mono-, di- va polisaxaridlar. Aldozalar va ketozalar. Trioza, tetroza, pentoza va geksozalar. Stereoizomerlar. Monosaxaridlar konformatsiyasi. Fisherning proyeksion formulasi. Xeuorsning perspektiv formulasi. Glyukoza ning yarim atsetal shakli. Glikozid gidroksil. α - anomer, β -anomer

Savol va topshiriqlar

- Qanday moddalarga a) uglevodlar; b) monosaxaridlar; v) aldozalar; g) ketozalar; d) aldopentozalar; ye) ketogeksozalar deyiladi. Ularga misollar keltiring.
- a) D-riboza; b) L-ksiloza; v) D-ksilozaning atsiklik (ochiq zanjirli) tuzilish formulalarini yozing.
- Monosaxaridlarni xalqaro nomenklatura bo’yicha nomlang:
 A) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ | & & | & & | & & || & & \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{O} & & \end{array}$ b) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CHO} \\ | & & | & & | & & \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \end{array}$
 v) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ | & & | & & | & & | & & || & & \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{O} & & \end{array}$ g) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CHO} \\ | & & | & & | & & | & & | & & \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \end{array}$
- Aldotetrozalar uchun nechta stereoizomer shakllar bo’lishi mumkin? Bu stereoizomerlarning proyeksion formulalarini yozing.
- Glyukoza, fruktoza va mannoza molekulari tuzilishidagi o’xshashlik hamda farqlarni ko’rsating.
- D-Fruktozadan metil- α -D-fruktofuranozid va D-glyukozadan etil- β -D-glyukopiranozid hosil qiling.