

Mavzu: Uglevodlar. Monosaxaridlar

Ma'ruzachi: k. f. d., dots. L.S.Kamolov



Reja:

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

Monosaxaridlar, ta'rifi va nomenklaturasi

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.

Ko'pincha uglevodlarning tarkibi bir xil bo'lsa ha, ular fizik va kimyoviy xossalari bilan birbiridan 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 $C_nH_{2n}O_n$ forulaga 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.

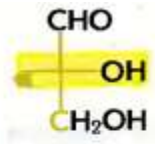
Disaxaridlardan qamish shakari – saxaroza, sut shakari – laktoza, kraxmalning parchalanish mahsuloti – maltoza, trisaxarid – raffinoza oligosaxaridlarning muhim vakillaridir. Polisaxaridlardan esa eng ko'p tarqalganlari kraxmal, sellyuloza, glikogen, inulin va boshqalardir.

Aldozalar, ketozalar.

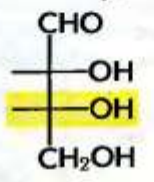
Monosaxaridlar kimyoviy jihatdan poligidroksialdegidlar va poligidroksiketonlar bo'lib, ular molekulasi uchun tarmoqlanmagan uglerod zanjiri xarakterlidir. Aldegid guruh saqlaydigan monosaxaridlar **aldozalar** deb atalsa, keton guruh saqlaydigan monosaxaridlar **ketoalar** deb ataladi (–oza qo'shimchasi hama monosaxaridlarning nomi uchun xosdir). Aldozalarning eng muhim vakili – glyukoza, ketozalarniki – fruktozadir.

Monosaxaridlarning fazoviy izomeriyasi

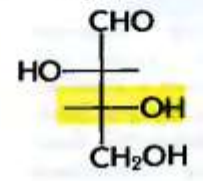
Monosaxaridlar molekulasi doim asimmetrik uglerod atomi (dioksiatsetondan tashqari) saqlaydi. Shuning uchun ham ularga optik izomeriya xos. Aldogeksoza, masalan, glyukoza moleulasini ko'rib chiqsak, unda to'rtta xiralik markazi borligini ko'ramiz. Shuning uchun Vant-Goff formulasi $N=2^n$ ga ko'ra aldogeksozalar $2^4=16$ 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 tasviriy 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.



D-Глицериновый альдегид



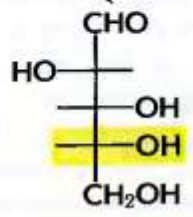
D-Эритроза



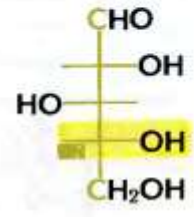
D-Треоза



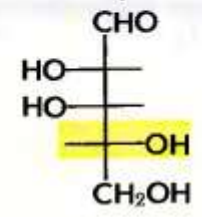
D-Рибоза



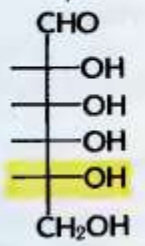
D-Арабиноза



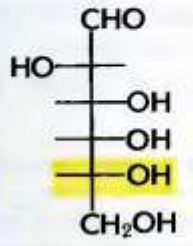
D-Ксилоза



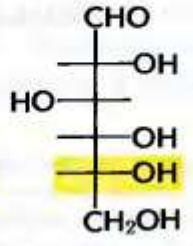
D-Ликсоза



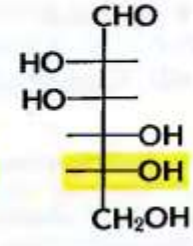
D-Аллоза



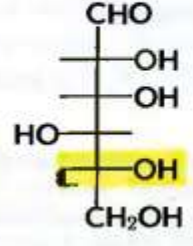
D-Альтроза



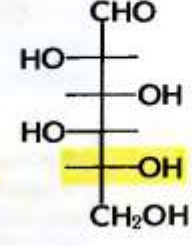
D-Глюкоза



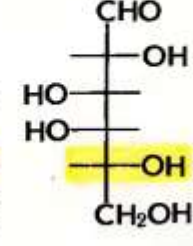
D-Манноза



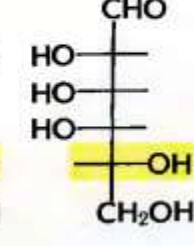
D-Гулоза



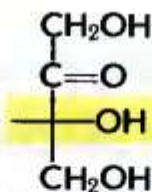
D-Идоза



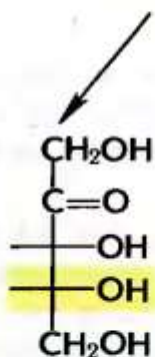
D-Галактоза



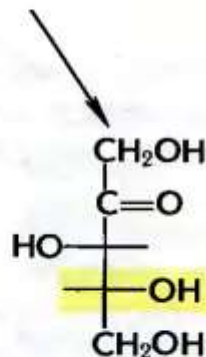
D-Талоза



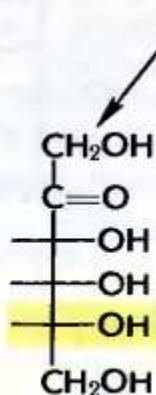
D-Тетрулоза (эритрулоза)



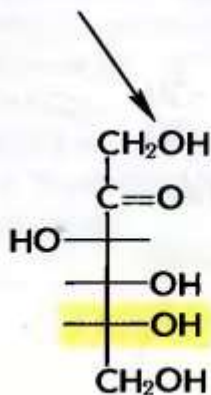
D-Рибулоза
(D-эритро- пентулоза)



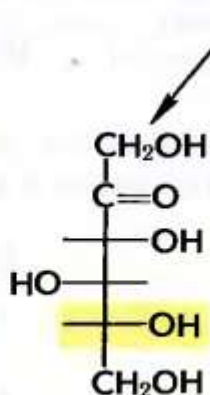
D-Ксилулоза
(D-трео- пентулоза)



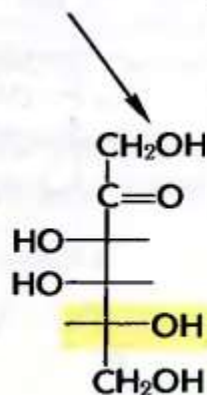
D-Псилоза



D-Фруктоза



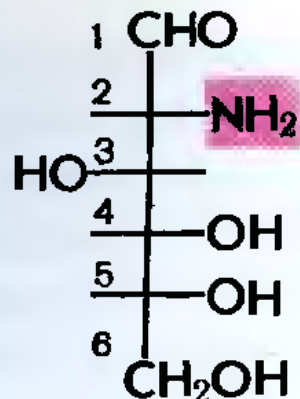
D-Сорбоза



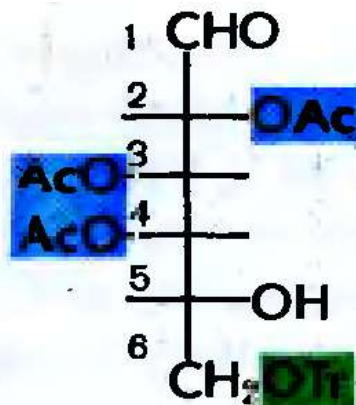
D-Тагатоза



Хеуорс (Haworth) Уолтер Норман (1883—1950), английский химик-органик. Образование получил в Манчестерском и Гёттингенском университетах, в 1912—1948 гг. — профессор Бирмингемского университета. Основные работы посвящены химии углеводов. Доказал, что глюкоза, галактоза и манноза содержат шестичленные циклы (формулы Хеуорса). Изучал строение витамина С и впервые синтезировал его (1933, совместно с Т. Рейхштейном). Лауреат Нобелевской премии по химии (1937).



2-Амино-2-дезоксид-
D-глюкоза
(D-глюкозамин)



2, 3, 4-три-О-ацетил-
6-О-тритил-D-глюкоза



Кёнигс [Koenigs] Вильгельм (1851—1906), немецкий химик-органик. Образование получил в Берлине; работал в лаборатории Ф. Кекуле, а затем А. Байера в Мюнхене. Известен работами по синтезу различных алифатических, ароматических и гетероциклических соединений. Впервые синтезировал хиолин (1879) и пиперидин (1881). Предложил (1901, совместно с Е. Кнорром) способ синтеза гликозидов сахаров.

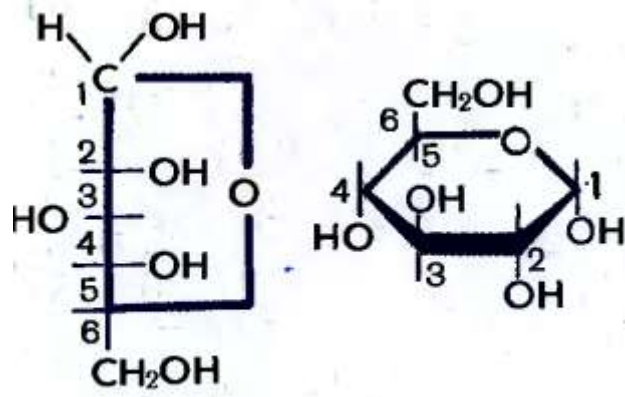
Ara — Арабиноза
GalNAc — N-Ацетилгалактозамин
GlcNAc — N-Ацетилглюкозамин
ManNAc — N-Ацетилманнозамин
MurNAc — N-Ацетилмурамовая кислота
NeuNAc — N-Ацетилнейраминовая кислота

Gal — Галактоза
Glc — Глюкоза
GlcA — Глюкуроновая кислота
Xyl — Ксилоза
Man — Манноза
Rha — Рамноза
Rib — Рибоза
Fru — Фруктоза
Fuc — Фукоза

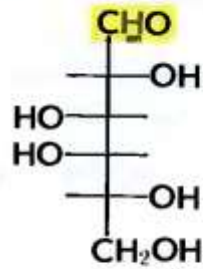
Monosaxaridlarning chiziqli va xalqali ko‘rinishlari

E. Fisherning tasviriyl 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 guruhlarining 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:

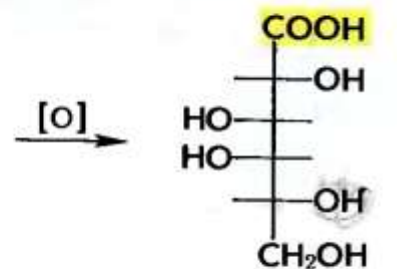
Monosaxaridlarning halqali shakllarida qo‘shimcha xiralik markazi paydo bo‘ladi, chunki ilgari oksoguruh tarkibiga kirgan uglerod atomi asimmetrik uglerod atomi bo‘lib qoladi. Hosil bo‘lgan xiral markaz *anomer* markaz deb, tegishli ikkita fazoviy izomerlar esa α - va β -anomerlar deyiladi. α - va β -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 ikkala anomeri eritmada bir-biriga osonlik bilan o‘tib turadi. Shunga asoslanib glyukopiranoza va glyukofuranozalarning α - va β -anomerlarini yuqorida ko‘rsatilgandek yozish mumkin.



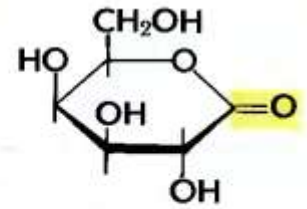
D-Глюкопираноза



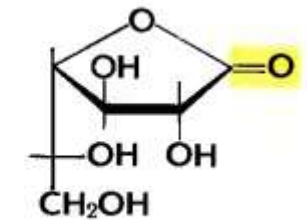
D-Галактоза



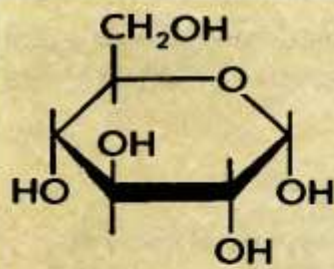
D-Галактоновая
кислота



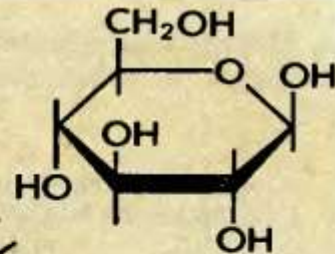
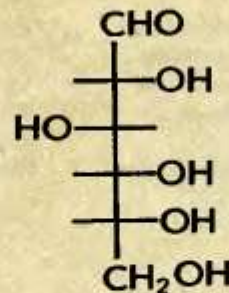
γ-Лактон



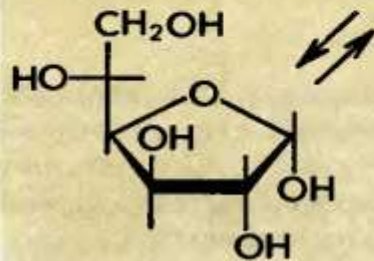
δ-Лактон



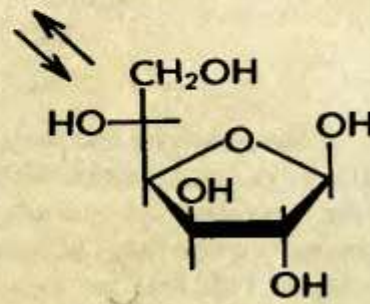
α-D-Глюкопираноза



β-D-Глюкопираноза



α-D-Глюкофураноза



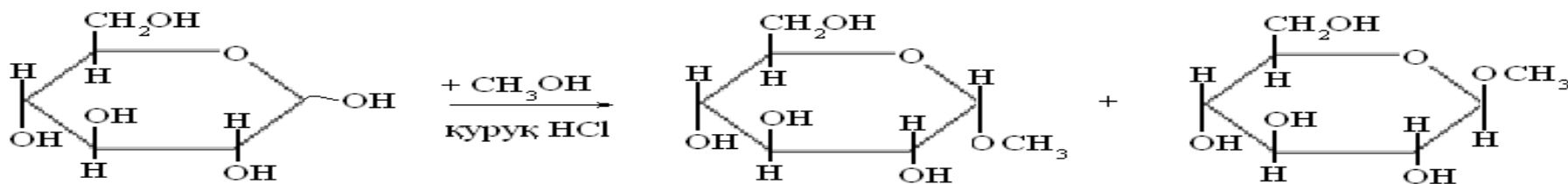
β-D-Глюкофураноза

Monosaxaridlarning stereokimyosi va ayrim kimyoviy xossalari

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 $[\alpha]D^{20} = 112^{\circ}$ bo'lsa, β -anomerniki - $+19^{\circ}$ ga teng. Shu anomerlardan birining Yangi tayyorlangan eritmasining optik faolligi kuzatilganda solishtirma buruvchanlikning qiymati ma'lum vaqt davomida o'zgarib turishi va nihoyat $[\alpha]D^{20} = +52,5^{\circ}$ 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.

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 saqlovchi birikmalar (spirtlar, fenollar va boshqalar) ta'sir ettirilsa, yarimatsetal gidroksilining vodorod atomi radikalga almashinib, **glikozidlar** deb ataladigan halqali atsetallar hosil bo'ladi.



E'TIBORINGIZ UCHUN RAHMAT!