

## 14-mavzu. Oligosaxaridlar.

### Reja:

- 1.Oligosaxaridlar, ta'rifi va nomenklaturasi.
- 2.Oligosaxaridlarning tuzilishini o'rganish usullari: kimyoviy, fizik-kimyoviy, enzimatik.
- 3.O'simlik oligosaxaridlari – saxaroza.
- 4.Hayvonlarga mansub oligosaxaridlar, sut oligosaxaridlari.

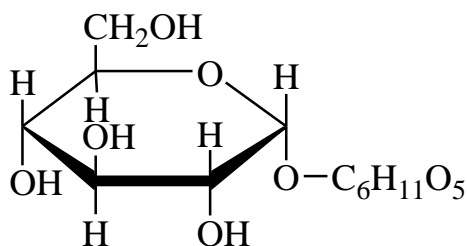
Shakarsimon polisaxaridlar jumlasiga molekulasi oltitagacha monosaxarid qoldig'idan tashkil topgan uglevodlar kiradi. Shakarsimon polisaxaridlarning ikkinchi nomi –oligosaxaridlar (grekcha oligos ko'p bo'lmagan) shundan kelib chiqqan.

Oligosaxaridlar bir qancha xossalriga ko'ra oddiy oddiy uglevodlarga ancha yaqin turadi. Masalan, oligosaxaridlar suvda oson erib, chin molekulyar eritmalar hosil qiladi, ko'p hollarda ular shirin ta'mga ega, yaxshi kristallanadi.

Gidrolizlanganda hosil bo'ladigan monosaxaridlar molekulasining soniga qarab oligosaxaridlar disaxaridlarga, trisaxaridlarga, tetrasaxaridlarga, pentasaxaridlarga va geksasaxaridlarga bo'linadi. Bulardan eng ahamiyatlisi disaxaridlar yoki biozalardir.

### Disaxaridlar

Gidroliz qilinganda har bir molekulasi ikki molekula monosaxaridga parchalanadigan oligosaxaridlar disaxaridlar deyiladi. Disaxaridlar  $S_{12}N_{22}O_{11}$  umumiy formula bilan ifodalanadi. Ular glikozidlar tipida tuzilgan bo'lib, undagi aglikon rolini ikkinchi molekula monosaxarid bajaradi:



Disaxaridlar glikozidlar tipida tuzilganligi uchun kislotali muhitda oson gidrolizlanadi.

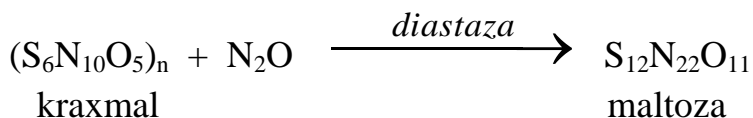
Disaxaridlar hosil bo'lishida bir monosaxarid doimo o'zining glyukozid gidroksili bilan qatnashadi, ikkinchi monosaxarid molekulasida esa yo glyukozid gidroksili bilan yoki boshqa birorta spirt gidroksili bilan qatnashadi. Agar disaxaridlar molekulasida hosil bo'lishida bir monosaxarid molekulasida glyukozid gidroksili, ikkinchi monosaxarid molekulasida esa spirt gidroksili bilan qatnashsa, bunday disaxaridlar molekulasida aldegid guruhga oson o'ta oladigan erkin glikozid gidroksili bo'ladi (halqali -oksotautomeriya). Bunday disaxaridlar mutarotatsiya hodisasini beradi, aldegidlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi - oksim hosil qiladi, Feling suyuqligini oson qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi. Shuning uchun bunday disaxaridlar **qaytaruvchi disaxaridlar** deyiladi. Maltoza, laktoza va sellobioza shu guruh disaxaridlarga kiradi.

Ikkala molekula monosaxaridlarning glyukozid gidroksillari o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'lgan disaxaridlarning molekulasida aldegid guruhiga oson o'ta oladigan guruhi yo'q. Bunday disaxaridlar aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. oksim va gidrazonlar hosil qilmaydi. sianid kislotani biriktirib olmaydi. Shuning uchun ham bunday disaxaridlar **qaytarmaydigan disaxaridlar** deyiladi. Bu disaxaridlarga saxaroza misol bo'ladi.

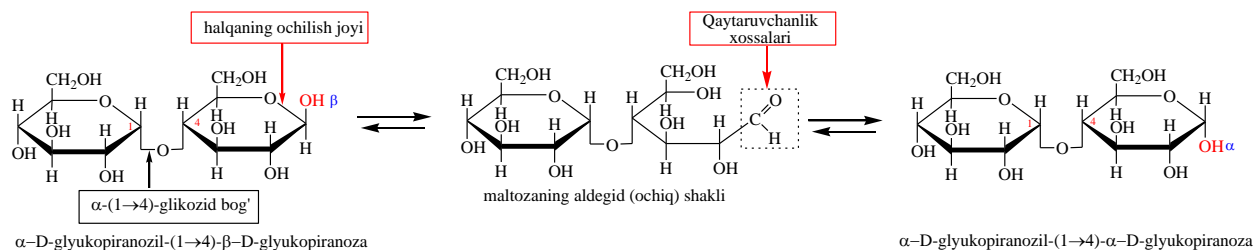
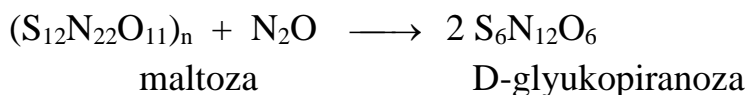
Disaxaridlar molekulasida bir nechta erkin spirt gidroksillari mavjud bo'lgani uchun ular ko'p atomli spirlarning xossalarini qaytaradi: mis (II) – gidroksidni eritib ko'k rangli eritma hosil qiladi, oson metillanadi va atsetillanadi.

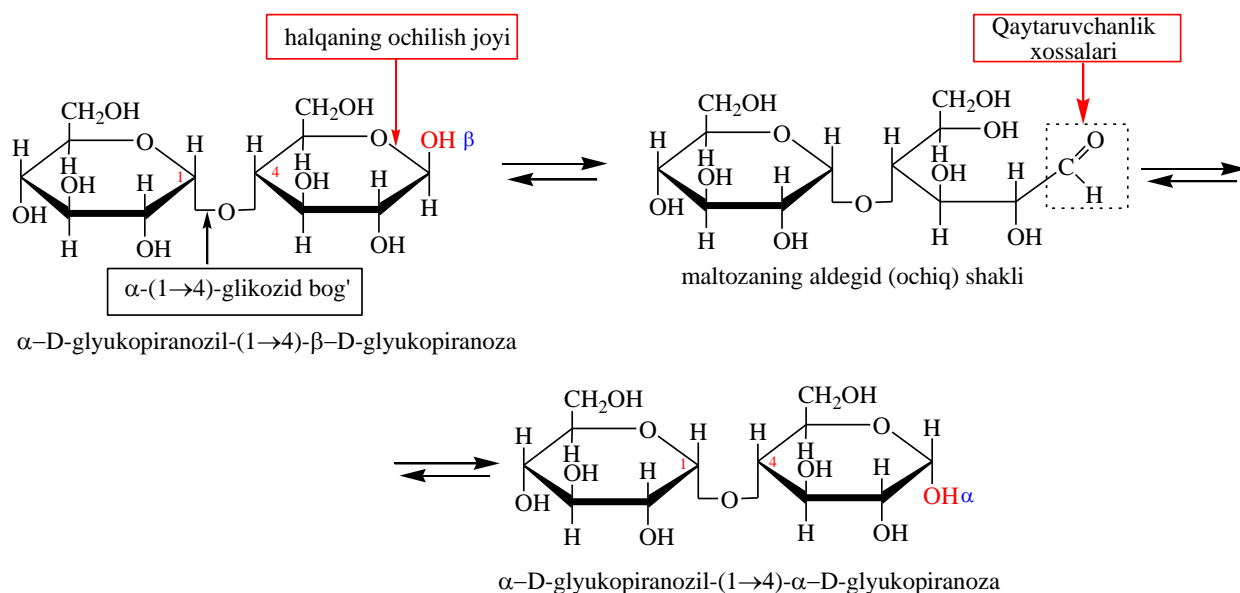
Quyida disaxaridlarning ayrim vakillari bilan tanishib chiqamiz.

**Maltoza yoki solod shakari.** Maltoza kraxmalga solod (undirilgan bug'doy maysasi) tarkibidagi diastaza fermenti ta'sir etilganda hosil bo'ladi, shuning uchun u yana solod shakari (lotincha maltum-solod) deb ham yuritiladi.



Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula D-glyukopiranozaga parchalanadi:



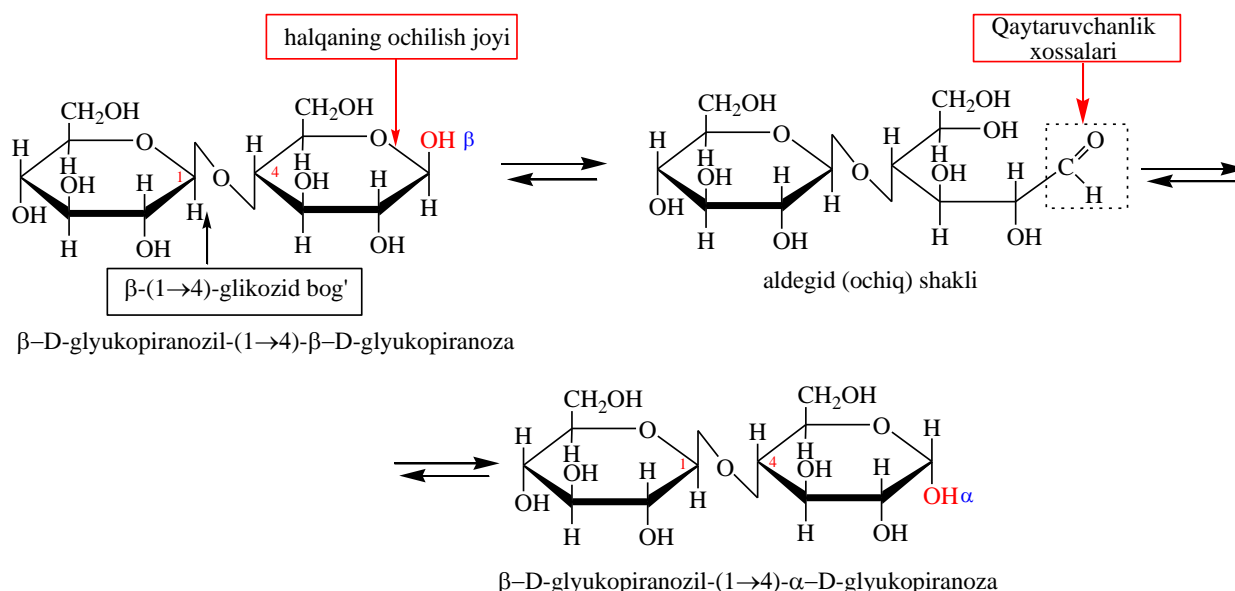


## MALTOZA

Maltoza molekulasida ikki molekula D-glyukopiranozaning qoldiqlari  $\alpha$ -1,4-glikozid bog'lari bilan bog'langan. Glikozid bog' hosil qilishda ishtirok etgan anomer uglerod atomi  $\alpha$ -konfiguratsiyaga ega, erkin glyukozid gidroksil tutgan anomer uglerod atomi esa yoki  $\alpha$ -( $\alpha$ -maltoza), yoxud  $\beta$ -( $\beta$ -maltoza) konfiguratsiyaga ega bo'lishi mumkin. Maltoza Feling suyuqligini qaytaradi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi fenilgidrazin bilan fenilgidrazon hosil qiladi. Bu maltozaning halqa-okso tautomeriyaga uchrashi bilan tushuntiriladi. Shuningdek, maltoza monosaxaridlarga o'xshash oddiy va murvkkab efirlar hosil qiladi.

Maltozani kimyoviy nom bilan atashda glyukozid bog' hosil qilishda glyukozid gidroksili bilan ishtirok etgan birinchi glyukoza ikkinchi glyukoza molekulasining S-4 dagi o'rinbosari deb qaraladi hamda uning nomi oxiridagi "oza" qo'shimchasi "ozil" qo'shimchaga almashtiriladi. Ikkinchi glyukoza molekulasida nomidagi "oza" qo'shimchasi esa saqlanib qoladi. Nihoyat shuni ham eslatib o'tamizki, disaxaridning to'liq nomida har ikkala anomer uglerod atomining konfiguratsiyasi ko'rsatilishi kerak.

**Sellobioza** o'zaro  $\beta$ -1,4-glikozid bog'i orqali birikkan ikki molekula D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Maltozadan farqli ravishda glikozid bog'i hosil bo'lishida ishtirok etgan anomer uglerod atomi  $\beta$ -konfiguratsiyaga ega:



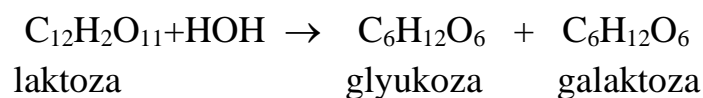
## SELLOBIOZA

Sellobioza o'simliklar olamida keng tarqalgan bo'lib, sellyuloza (kletchatka)ning fermentativ gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. Uning tarkibida erkin glikozid gidroksil bo'lganligi sababli maltoza kabi barcha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Uni kristall holda ajratib olish mumkin. U suvda yaxshi eriydi.

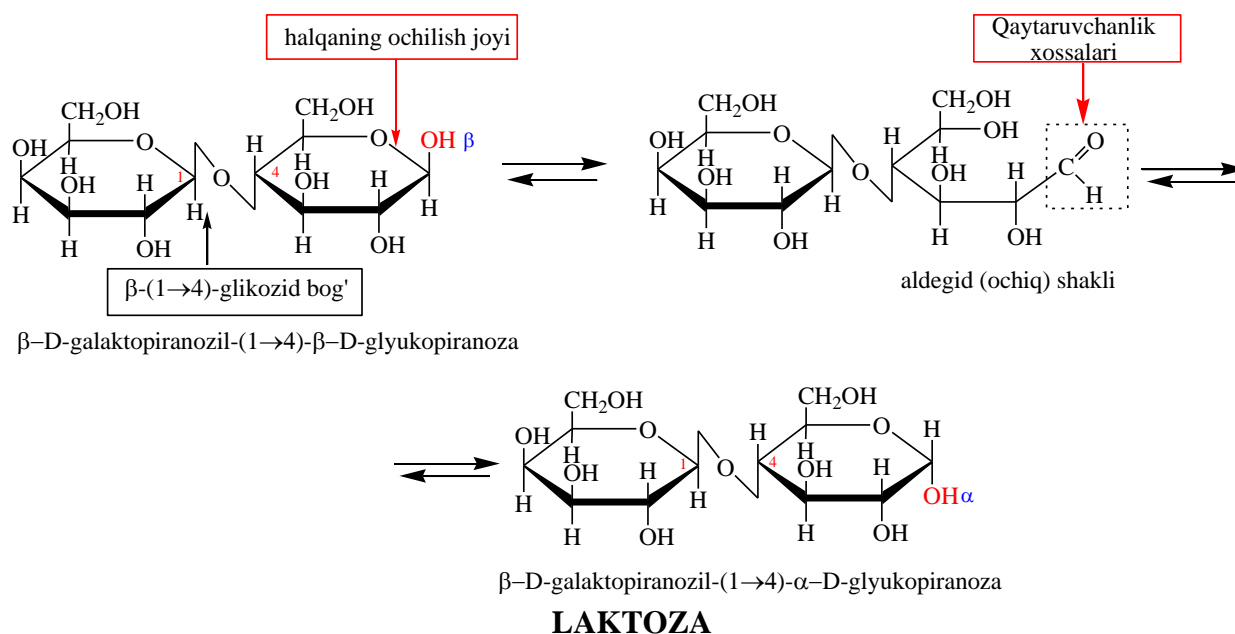
Maltoza va sellobioza orasidagi konfiguratsion farq ular orasidagi konformatsion farqqa ham sababchi bo'ladi: maltozadagi  $\alpha$ -glikozid bog'i a k s i a l joylashgan holda, sellobiozadagi  $\beta$ -glikozid bog'i e k v a t o r i a l joylashgan. Bu disaxaridlarning konformatsion tuzilishi sellobioza molekulalaridan tashkil topgan sellyulozaning chiziqsimon tuzilishiga va maltoza qoldiqlaridan tashkil topgan amiloza (kraxmal) ning tugunsimon (o'ramsimon) tuzilishiga sababchi bo'ladi.

Inson organizmida maltoza  $\alpha$ -glyukozidaza (maltaza) fermenti yordamida parchalanadi.  $\alpha$ -Glyukozidaza fermenti sellobiozani parchalamaydi, sellobioza  $\beta$ -glyukozidaza fermenti yordamida parchalanadi. Lekin  $\beta$ -glyukozidaza fermenti inson organizmida yo'q. Shuning uchun ham, sellobioza va undan tashkil topgan polisaxarid – sellyuloza inson organizmi tomonidan hazm qilinmaydi. Kavsh qaytaruvchi hayvonlar sellyuloza bilan ovqatlanishi mumkin, chunki hayvonlarning ovqat hazm qilish yo'llaridagi bakteriyalarda  $\beta$ -glyukozidaza bo'ladi.

**Laktoza yoki sut shakari** ham maltoza tipidagi disaxarid. Bu disaxaridning nomi uni sutdan olinishi tufayli kelib chiqqan (lotincha laktum-sut). U sigir suti tarkibida 4-5,5%, ona sutida 5,5-8,4% bo'ladi. Laktoza gidrolizlanganda glyukoza va uning izomeri galaktoza hosil bo'ladi:



Laktoza  $\beta$ -1,4-glikozid bog'i bilan birikkan D-galaktopiranoza va D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Glikozid bog'ning hosil bo'lishida ishtirok etgan D-galaktopiranozaning anomer uglerod atomi  $\beta$ -konfiguratsiyaga ega. D-glyukopiranozaning anomer uglerod atomi esa yoki  $\alpha$ -( $\alpha$ -laktoza),  $\beta$ -konfiguratsiyaga ( $\beta$ -laktoza) ega bo'lishi mumkin:

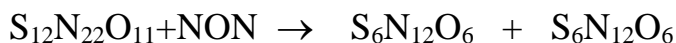


Yuqorida ko'rsatilganidek, laktozaning tautomer shakllari o'zaro muvozanatda bo'ladi, shuning uchun ham, u aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Laktoza suvda yaxshi erimaydi, suyuqlanish temperaturasi  $202^{\circ}\text{S}$ . Laktoza muhim ozuqa moda bo'lib, odam va sut emizuvchi hayvonlarning o'sayotgan organizmi uchun juda zarur.

### Qaytarilmaydigan disaxaridlar

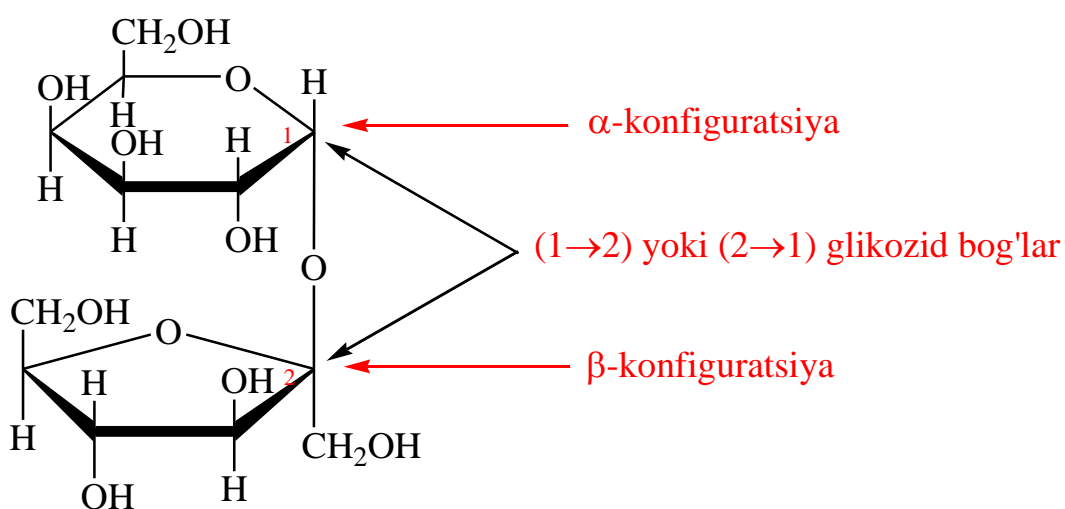
Bu guruhga kiruvchi eng muhim disaxarid saxarozadir. U deyarli barcha o'simliklar shirasida uchraydi. Lekin shakar qamishda va qand lavlagida juda keng tarqalgan (quruq massaga nisbatan 28% gacha bo'ladi). Shuning uchun uni ba'zan shakar qamish yoki lavlagi shakari deb ataladi. Bundan tashqari u palma mevasida, makkajo'xori tarkibida ham ko'p miqdorda uchraydi.

Saxaroza gidrolizlanganda  $\alpha$ -D-glyukopiranoza va  $\beta$ -D-fruktofuranaza hosil bo'ladi:



saxaroza     $\alpha$ -D-glyukopiranoza     $\beta$ -D-fruktofuranoza

$\alpha$ -D-glyukopiranoza      bilan  $\beta$ -D-fruktofuranoza qoldiqlarini bog‘lab turuvchi glikozid bog‘ har ikkala monosaxarid anomer uglerod atomidagi gidroksillarning o‘zaro ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan, shuning uchun saxaroza molekulasida erkin yarimatsetal gidroksil bo‘lmaydi. Shu sababli saxaroza halqa – okso tautomeriyaga uchramaydi, uning eritmasi mutatoratsiya hodisasini bermaydi, saxaroza qaytaruvchanlik xossasini namoyon qilmaydi - Tollens hamda Feling reaktivlari bilan reaksiyaga kirishmaydi:



$\alpha$ -D-glyukopiranozil - (1→2) -  $\beta$ -D-fruktofuranozid

Saxaroza kabi qaytarmaydigan disaxaridlarni nomlashda ikkinchi molekula monosaxaridning nomi glikozidlar uchun xos bo‘lgan “ozid” qo‘shimchasi bilan tugatiladi. Bu glyukozid bog‘i hosil bo‘lishida har ikkala monosaxaridning glyukozid gidroksillari o‘zaro ta’sirlashganini ko‘rsatadi.

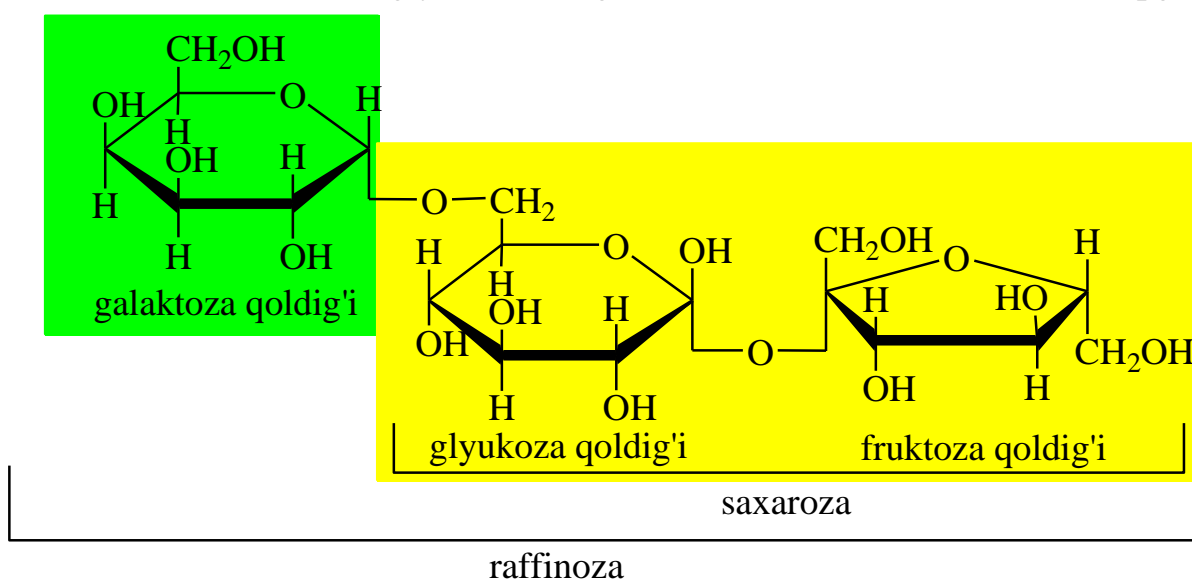
Tibbiyotda saxaroza Saccharumalbum nomi bilan poroshoklar, sharbatlar, bolalar uchun suyuq dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

Saxaroza eritmasi qutblanish tekisligini o‘nnga buradi. Uning suvdagi eritmasining solishtirma buruvchanligi  $[\alpha]_D^{20}$  66,5°S ga teng. Ma’lumki, saxaroza gidrolizlanganda teng miqdorda D-glyukoza va D-fruktoza hosil bo‘ladi. Saxaroza gidrolizga uchraganda qutblangan nur sathini o‘ngga burishi gidroliz natijasiga qarab chapga almashib qoladi, chunki D-fruktoza qutblanish tekisligini kuchliroq chapga buradi,  $[\alpha]_D^{20}$  92°S, glyukoza esa o‘ngga buradi  $[\alpha]_D^{20}$  +52,5°S. Shuning uchun ekvimolekulyar miqdordagi glyukoza va fruktoza aralashmasi qutblanish tekisligini kuchliroq chapga buradi. Demak, saxaroza ning gidrolizlanishida

qutblanish tekisligining yo‘nalishi o‘zgaradi va bunday o‘zgarish saxarozaning **inversiyasi** (inventere- lotincha bo‘lib, qayta aylantirmoq demakdir) deyiladi. Asal tabiiy inversiyalangan shakarga misol bo‘la oladi, chunki uning asosiy tarkibi teng miqdordagi glyukoza bilan fruktozadan iborat.

### Trisaxaridlar

Bir qator trisaxaridlar tabiatda erkin holda uchraydi. Ulardan eng keng tarqalgani rafinoza ( $S_{18}N_{32}O_{16}$ )dir. Rafinoza chigitda, qand lavlagi tarkibida ko‘p bo‘ladi. U D-fruktoza, D-glyukoza, D-galaktoza molekulalaridan tashkil topgan:



### Raffinoza

Raffinoza qaytaruvchanlik xususiyatiga ega emas. Kislotalar ishtirokida gidrolizlansa, bir molekuladan galaktoza, glyukoza va fruktoza hosil bo‘ladi. Uning fermentativ gidrolizi ikki yo‘nalishda boradi. Agar unga saxaroza ta’sir ettirilsa, erkin holda fruktoza ajralib, disaxarid – melobioza hosil bo‘ladi. Agar  $\alpha$ -galaktozidaza ta’sir ettirilsa, galaktoza ajralib, saxaroza hosil bo‘ladi. Trisaxaridlardan melitsitoza ba’zi ignabargli daraxtlar shirasida uchraydi. U

gidrolizga uchraganda ikki molekula glyukoza va bir molekula fruktoza hosil bo‘ladi.

### **Tayanch iboralar**

Disaxaridlar, qaytaruvchi disaxaridlar, maltoza, sellobioza, laktoza, qaytarilmaydigan disaxaridlar, saxaroza, inversiya, inversiyalangan shakar, trisaxaridlar, raffinoza.

### **Savol va topshiriqlar**

- 1.a) maltoza; b) laktozaning barcha tautomer shakllari tuzilish formulalarini yozing.
- 2.a) laktoza; b) maltoza; v) saxaroza; g) sellobioza gidroliz qilinganda qanday monosaxaridlar hosil bo‘ladi?
3. Qaytaradigan va qaytarmaydigan disaxaridlarga misol keltiring. Maltoza va saxarozaning kimyoviy tuzilishini tushuntiring.