

D.N. Dalimov, U.K. Abduraxmonova,
S.A. Maulyanov, G.R. Hamidova

UGLEVODLAR VA LIPIDLAR KIMYOSIGA KIRISH



54
11-12
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI

Dalimov D.N., Abduraxmanova U.K.,
Maulyanov S.A., Hamidova G.R.

UGLEVODLAR VA LIPIDLAR KIMYOSIGA KIRISH

Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan 5140500-Kimyo va
5A140501-Kimyo (bioorganik kimyo) ta'lim yo'nalishlarida tahsil
olayotgan talabalar uchun o'quv qo'llanma sifatida chop etishga tavsiya
etilgan



Toshkent
"Shafolat Nur Fayz"
2021

UO'K 547.915.5(075.8)

KBK 24.239ya73

U 19

Uglevodlar va lipidlar kimyosiga kirish [Matn]: o'quv qo'llanma/
D.N.Dalimov [va boshq.]. - Toshkent: "Shafoat Nur Fayz", 2021. - 264 b.

UO'K 547.915.5(075.8)

KBK 24.239ya73

O'quv qo'llanma zamonaviy o'quv qo'llanmalarga qo'yiladigan talablarga mos ravishda tayyorlangan bo'lib, unda o'simlik organizmi-ning asosini tashkil etuvchi uglevodlar, ularning kimyoviy sinflanishi, mono - va polisaxaridlar haqida umumiy ma'lumotlar, polisaxaridlar funksiyasi, lipopolisaxaridlar tarkibiga kiruvchi noyob uglevodlar, ularning xossalari, shuningdek, oligosaxaridlarning tuzilishi, oqsillar va lipidlar kimyosiga doir dastlabki ma'lumotlar keltirilgan.

O'quv qo'llanma 5140500-Kimyo bakalavriat ta'lim yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan talabalarga mo'ljallangan bo'lib, undan magistrantlar, ilmiy xodimlar va kimyo fani o'qituvchilari ham foydalanishlari mumkin.

Mas'ul muharrir: T.M. Babayev k.f.d., professor

Taqrizchilar: A.K. Abdushukurov k.f.d., professor
Z. Tillyabayev b.f.d., professor

ISBN 978-9943-7604-2-4

© Dalimov D.N. va boshqalar 2021

© "Shafoat Nur Fayz" nashriyoti 2021

SO‘Z BOSHI

Oliy ta‘lim muassasalarining Kimyo ta‘lim yo‘nalishlarida «Bioorganik kimyo» fanidan umumiy o‘quv kursi o‘tilishi rejalashtirilgan. Ushbu fan bo‘yicha namunaviy o‘quv dasturida keltirilgan adabiyotlarning barchasi XX asrning 70-yillarigacha nashr qilingan bo‘lib, keyingi vaqtlarda e‘lon qilingan qator manbalardagi ma‘lumotlar to‘la qamrab olinmagan. Bundan tashqari fan dasturida tavsiya qilingan adabiyotlar rus tilida yozilgan bo‘lib, ulardan foydalanishda talabalar bir qator qiyinchiliklarga duch kelmoqlar.

Shu sababli mualliflar tomonidan bioorganik kimyoning umumiy kursi bo‘yicha o‘qilayotgan ma‘ruzalar, amaliy mashg‘ulotlar va test variantlarini o‘z ichiga olgan o‘quv-metodik majmua asosida mazkur o‘quv qo‘llanma yaratildi. Qo‘llanmadagi ma‘lumotlar 2002-2018 yillarda O‘zbekiston Milliy universiteti va Guliston davlat universitetining kimyo ta‘lim yo‘nalishlarida sinovdan o‘tdi va kamchiliklari tuzatib borildi.

Qo‘llanmaning birinchi qismida uglevodlar to‘g‘risida birlamchi ma‘lumotlar, ularning biologik ahamiyati, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari, oligo- va polisaxaridlar kimyosi, stereokimyo asoslari, jumladan, asimmetrik uglerod atomi, absolyut konfiguratsiya, diastereomerlar, Fisher bo‘yicha proeksiyalar haqida ma‘lumotlar berilgan.

Qo‘llanmaning ikkinchi qismi lipidlar va biomembranalar kimyosiga doir asosiy masalalarni qamrab olgan. Bunda lipidlar kimyosi asoslari bo‘yicha: lipidlarning sinflanishi, ajratib olinishi, fraksiyalanishi, molekulalarining tuzilishi, izomeriyasi (fazoviy, geometrik, optik), kimyoviy xossalari, sintezi, metabolitlari hamda lipidlarning stereokimyosi va nomlanishi, fosfolipidlarning xossalari va ularda boradigan biologik va kimyoviy jarayonlar yoritilgan. Shuningdek, qo‘llanmada uglevodlar, lipidlar va biomembranalar kimyosiga o‘zining sezilarli ulushini qo‘shgan o‘zbek olimlari va hozirgacha ushbu sohada erishilgan yutuqlar o‘z aksini topgan.

Qo‘llanmaning har bir bobi so‘ngida talabalarning fanni o‘zlashtirishi uchun nazorat savollari va testlari ham keltirilgan.

Ushbu o‘quv qo‘llanma uglevodlar hamda lipidlar kimyosini chuqur o‘rganishga jazm qilgan talabalar va magistrantlarga mo‘ljallangan bo‘lib, undan ilmiy xodimlar, mustaqil tadqiqotchilar va kimyo fani o‘qituvchilari ham foydalanishlari mumkin.

Qo'llanma bioorganik kimyo fanidan davlat tilida yaratilgan dastlabki o'quv qo'llanmalardan biri bo'lganligi sababli kamchiliklardan xoli emas, shuning uchun mualliflar o'zining mulohaza va foydali maslahatlarini bergan barcha olimlarga minnatdorchilik bildiradi.

Mualliflar

BIRINCHI QISM

KIRISH

1. Uglevodlar

Tabiiy birikmalar asosini tashkil etuvchi uglevodlar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ular barcha organizmlarning hujayralarida, shu jumladan, o'simliklar va hayvonlar, bakteriyalar, zamburug'lar organizmida uchraydi. Ularning molekulyar massasi quyi, o'rta va yuqori bo'lishi mumkin.

Uglevodlar o'simlik organizmining asosini tashkil etib, o'simlik organizmiga xos bo'lgan muhim jarayon - fotosintez oqibatida karbonat angidriddan hosil bo'ladi. Hayvon organizmida fotosintez jarayoni o'tmaydi, shuning uchun ular uglevodlarni asosan o'simliklardan oladilar.

Kimyoviy sinflanishi bo'yicha uglevodlar poligidroksikarbonil birikmalardir. Tabiiy birikmalar kimyosida qabul qilinganidek, ular ko'proq trivial nomga ega bo'lsa-da, sistematik yondashish ham ishlab chiqilgan va bu yondashish uglevodlarning hosilalarini nomlashda, yoki ularni strukturaviy elementlariga ishora qilishda qulay hisoblanadi. Polimer xarakteriga ega bo'lmagan barcha uglevodlarni nomlashda oxiriga **-oza** suffiksi qo'shiladi. Uglevodlarni, odatda, uchta katta guruhga: monosaxaridlar, oligosaxaridlar va polisaxaridlarga bo'linadi. Monosaxaridlar oligo- va polisaxaridlarning birlamchi monomer zanjiri hisoblanadi, shuning uchun ularni monosaxaridlar hosilalari (glikozidlari) deb qaraladi. Monosaxaridlarning ko'pchilik kimyoviy xususiyatlari ularning yuqori molekulyar hosilalariga ham xosdir. Yuqori molekulyar tabiatiga ega bo'lgan uglevodlar biopolimerlar qatoriga kiradi.

Uglevodlar tabiatda keng tarqalgani uchun ham ularni xalq xo'jaligida qo'llash maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Uglevodlarning polifunksional tabiati, ularning xossalriga katta ta'sir ko'rsatuvchi murakkab fazoviy tuzilishi talabani konformatsion tahlilning eng qiziqarli muammolari - regio- va stereospetsifik reaksiyalarning borish jarayonlari, muhim bo'lgan bitta va undan ko'p assimetrik, ma'lum konfiguratsiyali uglerod atomlariga ega bo'lgan sintonlarni tayyorlash usullari bilan tanishtirishga imkon beradi.

Uglevodlar tirik organizmlar, ayniqsa, o'simliklar olamida keng tarqalgan organik moddalar turkumidan iborat. Yaqin vaqtlargacha ularning asosiy vazifasi hayotiy jarayonlarni energiya bilan ta'minlashdan iborat deb qaralar edi, lekin so'nggi yillardagi tadqiqotlar uglevodlarning organizmdagi vazifalari nihoyatda murakkab va ko'p qirrali ekanligini ko'rsatdi.

Uglevodlar nuklein kislotalar tarkibiga kirib oqsillar va lipidlar bilan hosil qilgan komplekslar (glikoproteinlar va glikolipidlar) membranalarning tashkil topishida, shuningdek, faoliyat ko'rsatishida ishtirok etadi.

Uglevodlar ayrim kofermentlar, vitaminlar, antibiotiklar va boshqa biologik faol moddalar biosintezida asosiy xomashyo hisoblanadi. Ular asosida tegishli biokimyoviy reaksiyalarda aminokislotalar, yog'lar va boshqalar sintez qilinadi. Ularning fosforli efirlari hayotni energiya bilan ta'minlovchi jarayon — fotosintezda bevosita ishtirok etib o'simliklarda struktura (tuzilish) materiali va boshqa vazifalarni bajaradi.

Uglevodlar asosan fotosintez jarayonida karbonat anhidrid va suvning o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladi. Shuning uchun ham ularning elementar tarkibi ancha sodda bo'lib, asosan uglerod, kislorod va vodoroddan tashkil topgan. Ko'pincha, ularning umumiy formulasi $(CH_2O)_n$ ga muvofiq keladi. Shuning uchun ham ularga uglevodlar (karbonsuvlar) deb nom berilgan. Lekin, ayrim vakillarining tarkibi bu formulaga mutlaqo to'g'ri kelmaydi. Ularning tarkibida azot, oltingugurt va boshqa geteroatomlar ham uchraydi. Shuning uchun ham 1927 yilda kimyoviy nomlar reformasi bo'yicha tuzilgan Xalqaro komissiya ularni *glitsidlar* deb atashni tavsiya etgan. Biroq bunday nomlanish qator davlatlarda shu vaqtgacha qo'llanilmasdan kelinmoqda.

2. Uglevodlarning sinflanishi

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

Uglevodlar tarkibi va tuzilishiga ko'ra uch guruhga — monosaxaridlar, oligosaxaridlar va polisaxaridlarga bo'linadi. Ba'zan ular ikki guruhga — oddiy va murakkab uglevodlarga bo'lib ham o'rganiladi, lekin bunday guruhlash yuqoridagidan ortiqcha farqlanmaydi, ya'ni oddiy uglevodlarga monosaxaridlar, murakkab uglevodlarga oligo- va polisaxaridlar kiradi.

Jonli tabiatning asosini tashkil etuvchi eng muhim molekulalar sinfiga birinchi navbatda uglevodlar kiradi. Uglevodlar hayvon organizmining 20% ni tashkil etsa, o'simliklar organizmida u 80% idan ortig'ini tashkil etadi. Uglevodlar gidroliz natijasi bo'yicha ikki guruhga: oddiy — monomerlar va murakkab — oligo-, polisaxaridlarga bo'linadi. Murakkab uglevodlar gidrolizlanib monomerlargacha parchalanadi. Tirik

organizmlarda oddiy – mono-, disaxaridlarni energiya manbai sifatida ishlatib, polisaxaridlardan organizmning tuzilish funksiyasini bajarish uchun foydalanadi.

Irsiy ma'lumotlarni saqlovchi dezoksiribonuklein kislotalari va ularni tashuvchi ribonuklein kislotalari tarkibiga riboza va dezoksiriboza qandlari kiradi. Hujayradan tashqarida o'z funksiyasini bajaruvchi oqsillar turli xil tuzilishdagi qandlar bilan birikkan holda bo'ladi va ular *glikoproteinlar* deb nomlanadi.

Qandlarning tabiatdagi eng asosiy funksiyasi - bu ularning energiyani yig'ish, saqlash va tashish (transport qilish) dan iborat. Bu jarayon barcha tirik organizmlarga xos bo'lib, faqat o'simliklarda fotosintez jarayoni orqali to'g'ridan to'g'ri CO_2 dan fotosintez o'tadigan qismlarida kraxmal yig'iladi va o'simlikning boshqa qismlariga qandlar sifatida uzatiladi.

Shunday qilib Yerdagi barcha birlamchi biomassa qandlar sifatida yig'ila boshlaydi. Hayvonlarda ham uglevodlarning markaziy roli energiyani yig'ish, saqlash va tashishdan iboratdir.

Agar o'simliklarda fotosintez bo'lmaydigan qismlariga kerakli energiya saxarozaning transporti orqali ta'minlansa, hayvon organizmini energiya bilan ta'minlashda bu vazifani asosan glukoza bajaradi.

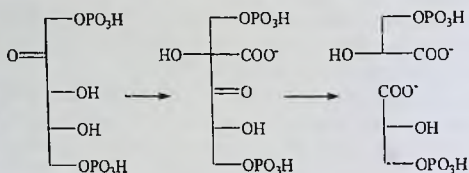
Albatta, ko'pchilik organlar energiyani yog'lar, moylar sifatida saqlashi va ishlatishi mumkin. Energiya manbai sifatida aminokislotalar ham ishlatiladi, ammo faqat glukozagina ko'pchilik to'qimalar, xususan miya to'qimalari uchun yagona universal energiya manbai hisoblanadi.

Energiya manbai sifatida ishlatilishidan tashqari, uglevodlar polisaxaridlar shaklida tirik organizmlarni mustahkam tayanch va himoya qiluvchi tuzilmalar, masalan, daraxtlarning yog'ochi, hashorotlarning xitlini qoplamalari sifatida xizmat qiladi. Murakkab tuzilgan oligosaxaridlar maxsus hujayralararo "tanishish" jaryonida ham ishtirok etadi. Keyingi bo'limlarda qandlarning funksiyasi haqida batafsilroq ma'lumot beriladi.

I BOB. Mono- va polisaxaridlar funksiyasi

1.1. O'simliklarda saxaroza hosil bo'lishining energetik asosi

Yer yuzi biomassasining yaratilishiga sababchi birinchi reaksiya bu o'simliklar xloroplastlarida sodir bo'ladigan karbonat angidridni (CO_2) bog'lash reaksiyasi hisoblanadi. Bunda ribulozo-1,6-bis-fosfatkarboksilaza fermentidagi lizin qoldig'iga karbonat angidrid ulanadi, so'ng shu ferment bilan ribulozo-1,6-difosfatga ko'chiriladi. Fermentning faol markazida hosil bo'lgan oraliq modda ikki molekula 3-fosfoglitserin kislotasiga parchalanadi. Quyida Ribulozo-1,6-difosfatning karboksillanishi va hosil bo'lgan addukt (oraliq modda)ning ikki molekula 3-fosfoglitserin kislotasiga parchalanishi sxematik ravishda ko'rsatilgan:

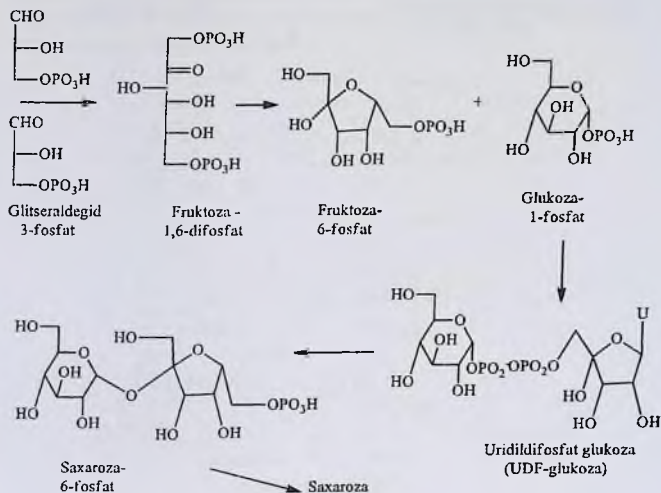


Hosil bo'lgan 3-fosfoglitserin kislotalari molekulari 3-fosfoglitserin aldegidigacha qaytariladi. Buning uchun fotosintez jarayonida hosil bo'lgan adenozin-5'-trifosfat (ATF) va digidronikotinamid adenindinukleotid fosfat ishlatiladi.

Uch mol ribuloza-1,6-difosfat regeneratsiyasi uchun olti mol fosfoglitserin aldegidining besh moli ishlatiladi, buning uchun yana 3 mol ATF talab etiladi. Qolgan bir mol fosfoglitserin aldegidi saxaroza sintezida qo'llaniladi. Ikki molekula fruktoza-1,6-difosfat hosil bo'lishi uchun to'rt molekula fosfoglitserin aldegidi talab etiladi, so'ng ulardan bir molekula saxaroza sintez bo'ladi. Shuni ta'kidlash kerakki, glukoza aldegid guruhini faollash uridindifosfat (UDF) ishtirokida boradi. Shunga o'xshash faollangan uglevodlar polisaxaridlar sintezida va oqsillarni glikozidlashda qo'llaniladi.

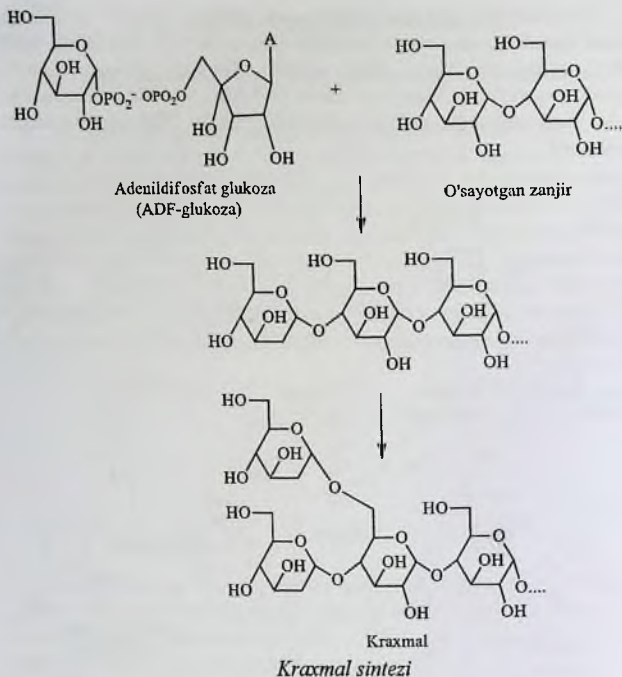
Glukoza-1-fosfatning bir qismi saxaroza sintezi uchun sarf bo'lmay, aksincha, kraxmal sifatida yig'iladi va saqlanadi. Glukoza-1-fosfat adenindifosfat (ADF) ulangan holdagina faollashadi.

Faollashgan glukoza-1-fosfat polimerlanishi α -1 $\rightarrow$ 4 bog'lanish orqali boradi, ammo ayrim joylarda polimer α -1 $\rightarrow$ 6 bog'lanish hosil qilishi orqali shoxlanishi ham mumkin. Glukoza glikogen sifatida hayvon organizmida shunga o'xshash yo'l bilan yig'iladi va saqlanadi. Faqat farqi shundaki, glikogen sintezida glukoza UDF ulanishi orqali faollanadi.



O'simliklarda saxaroza sintezi reaksiyasi

Yig'ilgan zahiradagi polimerlangan glukozaning ishlatilishida fosforillanish reaksiyasi boradi va natijada depolimerlanish kuzatiladi. So'ng fruktozo-1,6-difosfat hosil bo'ladi va u o'z navbatida ikki molekula 3-fosfoglitserid aldegidigacha parchalanadi, ular esa keyinchalik energiya olish uchun qo'llaniladi. Shunday qilib, polisaxaridlarning hosil bo'lishi energiya yig'ilishi va ularning depolimerlanish energiyasining ajralib chiqishi bilan bog'liq.



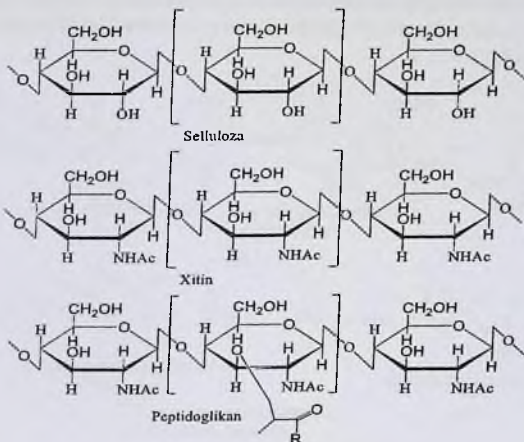
I.2. Strukturaviy funktsiya

Polisaxaridlar uglevodlarning boshqa sinflaridan farqli o'laroq kimyogar, biolog va boshqa soha olimlarining qiziqishini o'ziga tortadi. Bu polisaxaridlar zanjirining tuzilishi ko'p hollarda ularning biologik xususiyatiga bog'liq ekanligi bilan tushuntiriladi.

Jonli tabiatda skeletlar paydo bo'lishidan ancha avval polisaxaridlar tayanch va himoya qiluvchi konstruksiyalarda qo'llanila boshlagan. Yer yuzida eng keng tarqalgan biopolimerlardan biri selluloza hisoblanadi. Selluloza β -1 $\rightarrow$ 4 bog'lari orqali polimerlangan glukozadan tashkil topgan bo'lib, u o'simliklarda sintez bo'ladi. Xitin hashorotlarning tayanch va himoya qiluvchi ustki qobiqlari asosini tashkil etuvchi biopolimer, ya'ni polimerlangan N-atsetil glukozamindir. Xitinning

ayrim zanjirlari β -1 $\rightarrow$ 4 bog'lar orqali bir-biri bilan ulanadi. Grammusbat bakteriyalarning hujayra devorlari oqsil zanjirlari bilan choklangan polisaxaridlardan iborat¹.

Grammusbat va grammanfiy bakteriyalarning hujayra devorlari bir-biridan tuzilishi va tarkibi jihatidan farq qiladi. Ular asosan N-atsetilglukozamin (NAG) va N-atsetilmuram (NAM) kislotalaridan tashkil topgan bo'lib, oligopeptidlar bilan choklangan to'r hosil qiladi. Grammusbat bakteriyalar ekzotoksinlar, grammanfiy bakteriyalar esa endotoksinlarni ishlab chiqaradi.



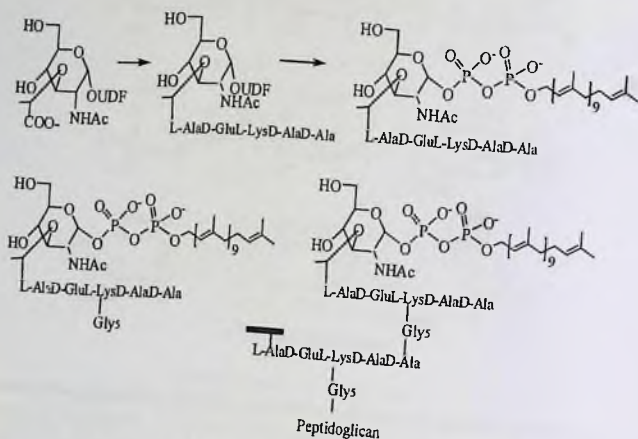
I.3. Polisaxaridlar - tayanch va himoya qiluvchi tuzilmalarning asosi

Bakteriyalarning hujayra devorlari biosintezi murakkab jarayonlardan biri hisoblanadi. Avvalambor sitoplazmada NAM-UDF-ga L-Ala-D-Glu(γ)-L-Lys-D-Ala-D-Ala peptid birikadi. So'ng hosil bo'lgan molekulaga lipid tabiatiga ega bo'lgan ko'chiruvchi guruh ulanadi va unga NAG, pentaglitin ko'priqcha qo'shiladi. Hosil bo'lgan tizim

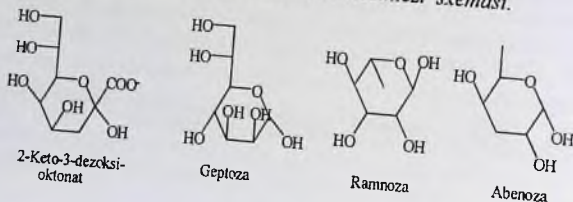
¹ Ю. С. Шибаров, Т. С. Орецкая, П. В. Сергеев, *Моно- и дисахариды* (учебное пособие для студентов III курса), Часть I. 5-е издание, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010, 82 с.

membranadan olib o'tilgandan so'ng o'sayotgan peptidoglikan molekulasiga borib ulanadi. Hujayra devorlari biosintezi peptidlararo choklanish natijasida to'rsimon bo'lib tugaydi.

Grammanfiy bakteriyalarning hujayra devorlari ikki membrana orasida joylashgan bo'ladi. Bunda tashqi membrana qatlami tarkibiga polisaxaridlarning boshqa hosilalari - lipopolisaxaridlar kiradi. Lipopolisaxaridlar murakkab tuzilgan polisaxarid va membrana tarkibiga kiruvchi lipid qismlardan iborat bo'ladi. Bunday birikmalar tarkibiga, odatda, qisman noyob tuzilgan uglevodlar kiradi. Bakteriyalar ayni polisaxaridlar tarkibi va miqdorini o'zgartirib turish qobiliyatiga ega. Bunday usul ularni "xo'jayin" immun tizimi tanib olmaslikni ta'minlaydi.

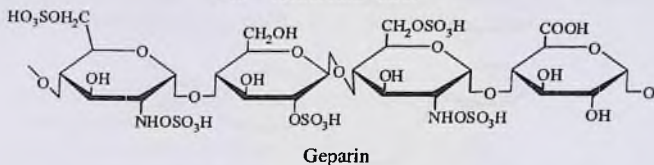
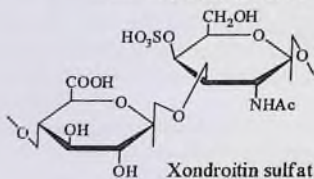
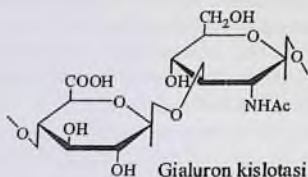


Bakteriyalar hujayra devorlari biosintezi sxemasi.



I.4. Lipopolisaxaridlar tarkibiga kiruvchi noyob uglevodlar

Oliy eukariotlar hujayralarida uglevod tutgan devorlar bo'lmaydi. Ammo oliy eukariotlar organizmida uglevodlar mexanik funksiyani bajaruvchi tizimlar, ya'ni birlashtiruvchi to'qimalar tarkibiga kiruvchi proteoglikanlar hosil qiladi. Odatda bunday birikmalar kichik strukturalanmagan oqsil va katta polisaxarid "dumlardan" tashkil topgan bo'lib, birlashtiruvchi to'qimalar polisaxaridlari manfiy m zaryadlangan zvenolardan iborat. Ular metall ionlari va ko'p suv molekulalarini ushlab tura oladi, gidratlangan gel hosil qiladi, oxirgisi o'z navbatida birlashtiruvchi to'qimalarning siqilishiga xalal beradi (taranglik beradi) va yurganda suyaklararo "mo'ylovchi" modda sifatida xizmat qiladi.



Proteoglikanlar o'zining o'lchami bilan bir-biridan farq qiladi. Ayrim proteoglikanlar juda katta bo'ladi, masalan, gialuron kislotalari agregatlari tarkibiga 50000 dan ortik disaxarid zvenolari kiradi. Gialuron kislotasi bilan agrekan nomli oqsil ta'sirlanadi. Agrekan o'z navbatida 97

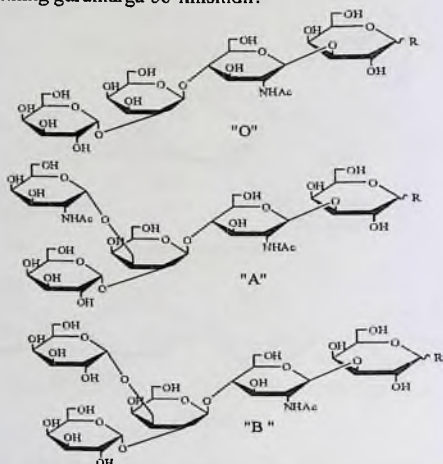
ta xondroitin sulfat molekularidan tashkil topgan bo'lib, 30 ta keratan sulfat molekularidan tashkil topgan zanjirlar bilan kovalent bog'langan.

Plazmatik membrana tashqi qismida yuqori glikozidlangan oqsillar joylashgan bo'ladi. Ular hujayra membranasini va membrana oqsillarini tashqi ta'sirlardan himoya qiluvchi zich gidrofil qatlam hosil qiladi.

I.5. Oligosaxaridlar – hujayralararo aloqa vositachilari

Turli xil uglevodlar boshqa turdagi biomolekular tarkibiga kiradi. Ular (bioglikanlar)ning barchasi hujayra membranasini tashqi tomonida joylashgan. Bioglikanlar hujayraning tashqi qismida joylashib maxsus tanishish, turli xil hujayra signallarini modulyatsiya qilish va ular orqali hujayra embriogenezi muvofiqlashtirish funksiyalarini bajaradi. Bundan tashqari ular qon, immun tizimining normal holatda ishlashini ta'minlab turadi.

Bioglikanlar turlicha bo'lib, ularga xos xususiyatlardan biri eritrotsitlar tashqi qismidagi oligosaxaridlar kimyoviy tuzilishi farqi bo'yicha qonning guruhlarga bo'linishidir.



Qon guruhini aniqlovchi oligosaxarid antigenlarning tuzilishi.

Bu yerda: R – lipid qoldig'i; O, A, V eritrotsitlar tashqarisida joylashgan antigenlar.

Inson qonida agar O-antigeni aniqlansa – 1-qon guruhi, agar A - antigeni bo'lsa – 2-qon guruhi, agar V-antigeni bo'lsa, 3-qon guruhi, agar bir vaqtning o'zida A va V - antigenlari bo'lsa, u holda 4-qon guruhiga mansub bo'ladi.

Oligosaxaridlar organizmda turli xil hujayralarni belgilaydi (tang'alaydi). Masalan, lektinlar deb nomlanuvchi oqsillarning katta bir guruhi qandlarning turli xil kombinatsiyalarini taniy oladi. Bunday oqsillar har xil bo'lib oliy eukariotlardan tortib to bakteriyalar organizmlarida ham keng tarqalgan. Masalan, lizosomaga oqsillarning transport qilinishi ularni mannoza-6-fosfat bilan tang'alaydi. Bunday tang'alangan oqsillarni R-lektinlar guruhiga mansub retseptorlar tanib oladi. Boshqa turdagi lektinlar, masalan, selektinlar hujayralar ustki qismidagi oligosaxaridlarning tanishishiga moslashgan.

1.6. Oqsillar va lipidlarning glikozidlanishi

Oqsillar va lipidlarga uglevodlar qanday qilib birikadi? Bunday birikish eukariotik hujayralarni maxsuslashgan organellasida – endoplazmatik retikulunda o'tadi. Oligosaxaridlarni uzaytirish uchun faollashgan qandlar hosilalari qo'llaniladi. Buning uchun quyidagi uglevodlar adduktleri: TsMF-sial kislotasi, UDF-atsetilglukozamin, UDF-galaktoza, GDF-mannoza va boshqalar ishlatiladi. Oligosaxaridni sintez qilish uchun endoplazmatik retikulum membranasidan o'tkaza oladigan lipid tabiatiga ega bo'lgan vositachi qo'llaniladi.

Uglevodlar nafaqat oqsillar va lipidlarni glikozidlaydi, balki qator quyi molekulyar antibiotiklar, polifenollar, terpenlar, ayrim alkaloidlar, steroidlar va boshqa tabiiy birikmalarni ham glikozidlaydi. Glikozidlangan bu birikmalar o'ziga xos biologik faollikka egadir.

Nazorat savollari

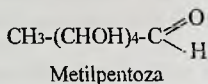
1. Uglevodlarning energetik funksiyasi nimadan iborat?
2. 3-fosfoglitserin qanday hosil bo'ladi?
3. Saxaroza sintezida glukozaning o'rni nimadan iborat?
4. Yer yuzida eng ko'p tarqalgan biopolimer qanday tuzilishga ega?
5. Strukturaviy funksiyaga ega bo'lgan uglevodlarga nimalar kiradi?
6. Tayanch va himoya qiluvchi polisaxaridlarga misollar keltiring?
7. Bakteriyalar tarkibidagi lipopolisaxaridlarning asosi nimadan iborat?
8. Organizmda qaysi moddalar mexanik funksiyani bajaradi?
9. Agrekan tarkibidagi xondroitin sulfat va keratan sulfatlar o'zaro qanday bog'langan?

II BOB. MONOSAXARIDLAR

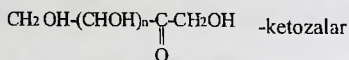
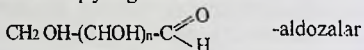
(Umumiy ma'lumot)

Monosaxaridlar kristall tuzilishga ega shirin mazali, suvda yaxshi eriydigan moddalardir. Aksariyat monosaxaridlarning molekulyar formulasi $C_n(H_2O)_m$ dan iborat. Shunga muvofiq, monosaxaridlar C yoki O atomining soniga qarab bir necha guruhga bo'linadi: treozalar — $C_3H_6O_3$, tetrozalar — $C_4H_8O_4$, pentozalar — $C_5H_{10}O_5$, geksozalar — $C_6H_{12}O_6$, heptozalar — $C_7H_{14}O_7$ va h. k.

Agar uglerodlar soni kislorodnikiga teng bo'lmasa, u holda monosaxarid kislorod atomining soniga ko'ra nomlanadi. Masalan:



Monosaxaridlarning barcha vakillari tarkibidagi karbonil ($>C=O$) guruhining joylanishiga qarab ikki xil izomer holatida mavjud bo'lishi mumkin. Agar karbonil guruh uglerod zanjirining boshlanishida yoki oxirida, aldegid $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C-H \end{array} \right]$ guruhi esa o'rta kelsa, keton $[C=O]$ guruhi hosil bo'ladi. Shunga muvofiq, ular aldozalar yoki ketozalar deb ataladi. Ularning umumiy formulasi quyidagicha ifodalanadi:

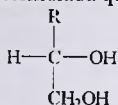


Bu formulalarga muvofiq ketozalar tarkibida keton guruhi saqlovchilar ketospirtlar deb nomlanishi, aldozalar esa aldegidospirtlar deb nomlanishi ham mumkin. Ba'zan monosaxaridlar nomlanganda ham tarkibi, ham tuzilishi e'tiborga olinadi. Masalan, aldogeksozalar, ketogeksozalar va hokazo. Monosaxaridlar molekulasida doim asimmetrik uglerod atomi saqlaydi, shuning uchun ham ularga optik izomeriya xos. Monosaxaridlarda asimmetrik uglerod atomining soni bittaga ortishi bilan ularning izomerlari soni Vant-Goff formulasiga muvofiq, ikki martaga ortadi:

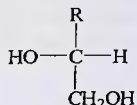
$$N = 2^n$$

bu yerda: N - umumiy izomerlar soni; n -molekuladagi asimmetrik uglerod atomining soni.

Masalan, aldotreozalarda asimmetrik uglerod atomi — 1, aldoretrozalarda — 2, aldopentozalarda — 3, aldogeksozalarda — 4 va hokazo. Shunga muvofiq, monosaxaridlarda izomerlar soni 2, 4, 8, 16 ta bo'ladi. Teng sonda uglerod atomi saqllovchi ketozalar (ketotreozadan tashqari) aldozalarga nisbatan hamuna vaqt bitta kam asimmetrik uglerod atomi va shunga muvofiq optik izomerlar soniga ega bo'ladilar. Ularning optik izomerlari qutblangan nur tekisligini chapga yoki o'ngga burishi mumkin. Odatda qutblangan nur tekisligini o'ngga buruvchi izomerlar (+), chapga buruvchi izomerlar (—) ishorasi bilan belgilanadi, lekin izomerlarning xossalari ko'rsatishda o'ng va chap qatorlarga ajratilganda ularning optik faolligi emas, balki karbonil guruhdan eng uzoqda, ya'ni birlamchi spirt guruhga yaqin turgan asimmetrik uglerod atomidagi -OH guruhining joylanishi asos qilib olinadi. Agar -OH guruh ana shu asimmetrik uglerod atomining o'ng tomonida tursa, bu izomerlar D qatorga kiritiladi, agar chapda tursa L qatorga kiritiladi. Ularni umumiy formulada quyidagicha ifodalanadi:

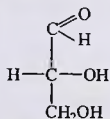


D-qatorga mansub
monosaxaridlar

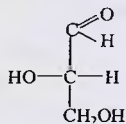


L-qatorga mansub
monosaxaridlar

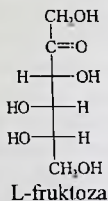
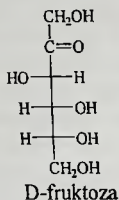
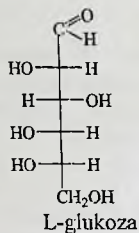
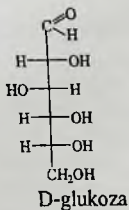
Bu yerda R — keton yoki aldegid guruh saqllovchi radikal. Buni quyidagi misollarda ko'rish mumkin:



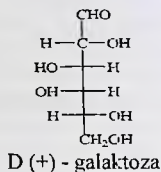
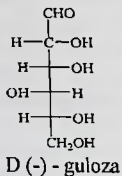
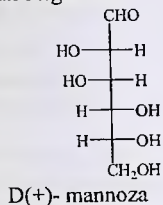
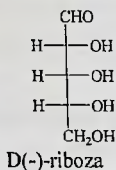
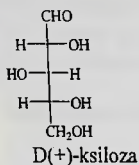
D-glitseraldegid



L-glitseraldegid

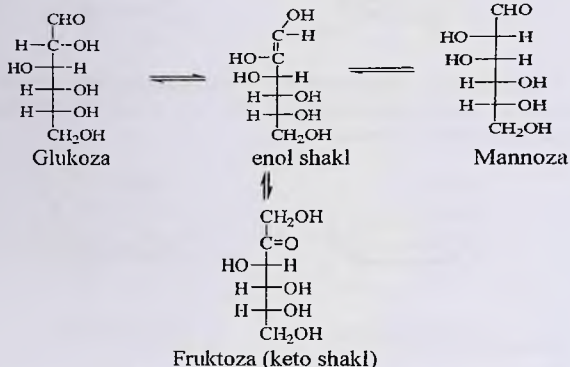


D yoki L- qatarga mansub bo'lgan monosaxarid izomerlarining o'zi qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga burish xossasiga ega. Shunga muvofiq ular D (+) yoki L (—) ishoralari bilan belgilanadi:



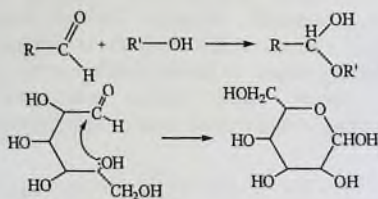
Tabiatda uchraydigan uglevodlarning asosiy qismi D-qatorga kiradi. Ayniqsa, monosaxaridlardan D-riboza, D-glukoza, D-galaktoza, D-fruktoza, D-ribuloza, D-sedogeptulozalar keng tarqalgan. L-qatorga mansub monosaxaridlar ba'zi bir biologik manbalardagina uchraydi. Masalan, L-glukoza faqat antibiotik - streptomitsinning parchalanish mahsulotidan ajratib olingan. Ba'zi bakteriyalar D-sorbitni oksidlab L-sorboza hosil bo'lishiga olib keladi.

Monosaxaridlarning muhim xossalariidan biri suvli eritmalarida oson tautomer o'zgarishga uchrashidir, ya'ni ayni monosaxaridning izomeri bir vaqtning o'zida boshqa izomerga aylanib dinamik muvozanatda bo'ladi. Ular ikki xil: keto-enol va halqa-zanjirli tautomerlanishi mumkin. Buni aldozalar turkumiga mansub glukoza misolida oson tushunish mumkin. Glukoza keto-enol shaklda tautomerlanishga uchrasa, undan mannoza va fruktoza hosil bo'ladi. Monosaxaridlarning aldoza va ketoza shakllari ayrim aldegidlarga xos reaksiyalarga (fuksin sulfid kislota bilan) kirishmaydi. Bu monosaxaridlarning boshqa shaklda ham bo'lishi mumkinligidan dalolat beradi.

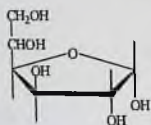


Monosaxaridlarning halqali shakllari ular tarkibidagi karbonil guruhi va biror spirt guruhi bilan yarim atsetal bog' hosil qilishi orqali vujudga keladi. Bunday reaksiyaning suvli eritmalarida juda oson ketishi karbonil guruhiga xos bo'lgan nukleofil reagentlarni biriktirishi bilan tushuntiriladi, chunki qandlar molekulasida ana shunday nukleofil gidrosil guruhlarning bir nechta mavjud. Ularning qaysi biri bilan

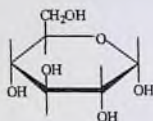
aldegid guruh yarim atsetal bog' hosil qiladi? Bu savolga javob berish uchun aldegeksoza asos qilib olingan misolda monosaxaridning fazoviy tuzilishi va C-3, C-4, C-5, C-6 uglerod atomlaridagi gidroksil orqali hosil bo'lgan halqalar barqarorligini ko'rib chiqish maqsadga muvofiq bo'ladi. To'rt a'zoli halqa beqaror, energetik jihatdan noqulay, besh va olti a'zoli halqalar torsion burchaklari optimal, demak energetik eng qulay va barqaror hisoblanadi. Halqaning olti a'zolikdan ortiq kattalanishi beqarorlikka olib keladi. Aslida ham eritmada besh va olti a'zoli halqaga ega bo'lgan monosaxaridlar borligi kuzatiladi. Demak, yarim atsetal bog', asosan, to'rtinchi va beshinchi uglerod atomlaridagi gidroksil guruhlari oralig'ida hosil bo'lishi kuzatiladi.



Aldoheksoza halqa-zanjirli tautomerlanganda besh a'zoli geterohalqali shakli glukofuranoza deb, olti a'zoli geterohalqali shakli glukopiranoza deb nomlanadi:



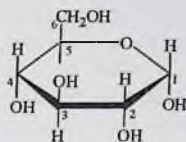
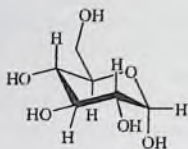
Glukofuranoza



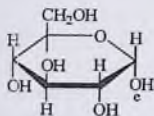
Glukopiranoza

Lekin miqdor jihatdan glukopiranoza glukofuranozaga nisbatan ancha ko'p bo'ladi. Shuning uchun ham glukozaning halqali shakli sifatida doim glukopiranozaning formulasi yoziladi.

Monosaxaridlarning halqali shakllari hozirgi kunda Xeours tomonidan taklif etilgan quyidagi formulalar orqali namoyon etiladi:

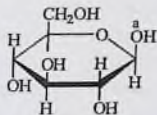


Xeuors taklifi bo'yicha hamma halqalar bir tekislikda yotishi natijasida gidroksil guruhlar o'rini tasavvur qilish osonlashadi. Halqali tuzilmada karbonil guruh yo'qolib C-1 da yarim atsetal yoki uglevodlarda glikozid gidroksili paydo bo'ladi va C-1 atomi yangi asimmetrik markazga aylanadi, molekula tekislikda yotgani uchun yangi juft siklik izomerlar (diastereomerlar) paydo bo'ladi. Ular C-1 atomidagi glikozid gidroksilining fazoviy (aksial yoki ekvatorial) yo'nalishiga qarab α - va β -anomerlarga ajratiladi.

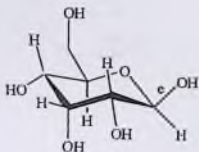


α -D-glukopiranoza

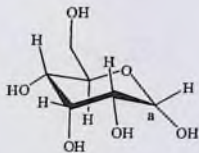
yoki:



β -D-glukopiranoza



α -D-glukopiranoza



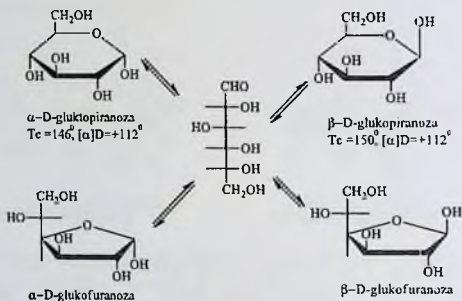
β -D-glukopiranoza

Uglevodlarni IQ-, YaMR-, mass-spektrometriya, RST (rentgen strukturaviy tahlil) - spektrlarining tahlili va kimyoviy xossalarini o'rganish natijasida uglevodlarning eritmalarda 3 xil shaklda dinamik muvozanatda bo'lishi kuzatiladi. Kristall holatda uglevodlar faqat halqali shakllarda (α - yoki β -anomerlar) bo'ladi. Ularning kristall holatda halqali shaklda bo'lishi uglevod tabiati va kristallanish sharoitiga bog'liq.

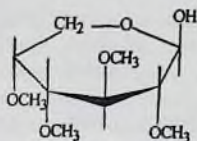
Eritmadagi uglevod shakllariaro dinamik muvozanat holatiga halqazanjir tautomeriyasi deyiladi. Masalan, glukoza suv yoki spirtida kristallanganda toza α -D-glukopiranoza kristallarini hosil qiladi, piridinda kristallanganda esa faqat β -D-glukopiranoza kristallga tushadi. Suvli eritmadan glukozaning α - va β -anomerlari 36:64 nisbatda bo'ladi. Demak, ko'proq β -glukoza tuzilishi uchraydi. Eritmada zanjirsimon tuzilish 1% dan kamroq bo'ladi, chunki u orqali α - va β -shakllar bir-biriga o'tib turadi.

Agar sof holdagi α -D-glukoza suvda eritilsa, u qutblangan nur tekisligini dastlab $+112,2^\circ$ ga buradi, ammo vaqt o'tishi bilan burish burchagi kamayib boradi va nihoyat, $+52,5^\circ$ da o'zgarmas qiymatga ega bo'lib qoladi. β -D-glukoza eritmasida esa aksincha, dastlab burish burchagi $+17,5^\circ$ bo'lib, vaqt o'tishi bilan uning qiymati $+52,5^\circ$ gacha ortib, so'ng o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hodisa *mutarotatsiya* deb ataladi. U eritmada α - va β -shakldagi glukozalarning muvozanatli aralashmasi hosil bo'lishi bilan bog'liq. Bu aralashmaning uchdan bir qismi α -D-glukoza va uchdan ikki qismi β -D-glukozadan iborat.

Eritmada asiklik tuzilishga ega bo'lgan uglevodlar aldegidlarga xos reaksiyalar beradi, oz miqdorda glukozaning furanoza shakli ham mavjud. Asosan piranoza shakli ko'proq tarqalgan, lekin riboza, altroza, iodoza, talozalar 30% atrofida furanoza shaklida uchrashi ham aniqlangan.

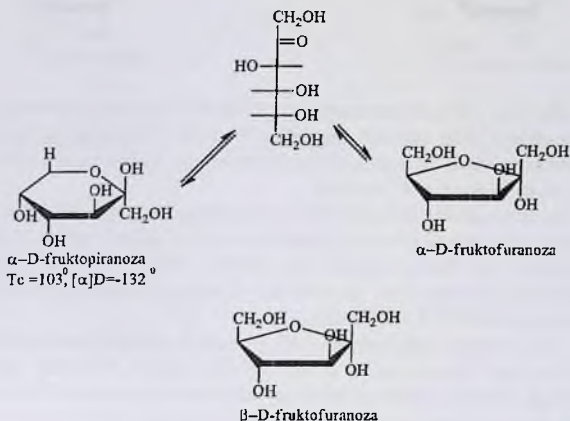


Tetrametilglukoza misolida 8-a'zoli halqa hosil bo'lgan va unga septanoza deb nomi berilgani ham ma'lum.

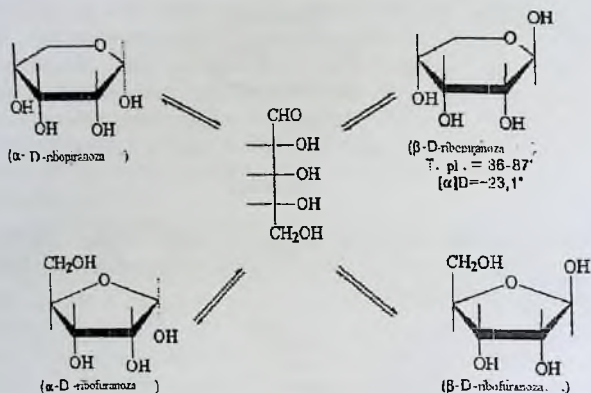


Septanoza

Ketozalar ham halqali shaklda mavjud bo'lishi mumkin. Masalan, fruktoza 4 xil halqali shakl hosil qiladi, ular ochiq zanjirli shakli bilan dinamik muvozanatda bo'ladi:



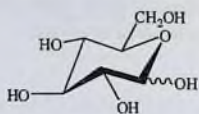
Bu yerda esa miqdor jihatdan fruktofuranaza ustun bo'lib, uning formulasi fruktozaning halqali shaklini ifodalaydi. Pentozalar ham furanoza shaklida mavjud bo'ladi va ularning suvli eritmasida ham halqa-zanjir tautomeriyasi va mutarotatsiya hodisasi kuzatiladi.



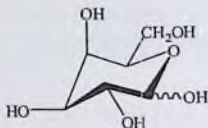
Shunday qilib, monosaxaridlar asimmetrik uglerod atomining soni bittaga ortishi bilan ulardagi izomerlar Vant-Goff formulasiga muvofiq, ikki martaga ortadi. Masalan, aldogeksozalardagi izomerlar soni 16 ta ($N = 2^4$) emas, 32 ta ($K = 2^5$) bo'ladi.

Monosaxaridlar halqali shaklga o'tganda, karbonil guruhdan hosil bo'lgan yarim atsetal gidroksil guruh kimyoviy jihatdan boshqa gidroksil guruhlardan ma'lum darajada farq qiladi. Uning vodorodi turli xil radikallarga nisbatan oson almashinadi. Shuning uchun ham u alohida - *glikozid gidroksil* deb nomlanadi.

Monosaxarid molekullari turli geometrik shaklda mavjud bo'lishi mumkin, ular *konformatsion izomerlar* deb ataladi. Masalan, piranoza shakldagi monosaxaridlar uchun 8 xil konformatsiya xos bo'lib, shundan 2 tasi kreslo, 6 tasi vanna shaklida, lekin ularning ichida kreslo shakli ancha barqaror hisoblanadi. $\alpha\text{-D-glukoza}$ va $\alpha\text{-D-galaktozaning}$ kreslo shakli eng keng tarqalgan konformatsiyasi quyidagicha tuzilgan:

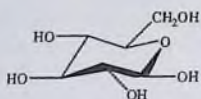


$\alpha\text{-D-glukoza}$

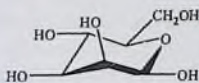


$\alpha\text{-D-galaktotza}$

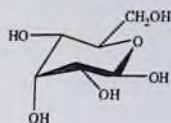
Olti a'zoli halqali organik birikmalarning asosan kreslo shakli barqaror. Agar Fisher va Xeours proeksion formulalarida glukozaning haqiqiy fazoviy tuzilishiga e'tibor berilsa, uning termodinamik afzalligi, hamda undagi o'rinbosarlarning aksariyati ekvatorial joylashgani kreslo shakli barqarorligidan dalolat berishini kuzatish mumkin. Shuning uchun ham glukoz va uning hosilalari tabiatda asosan β -shaklda tarqalgan.



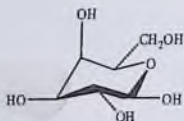
Glukoza



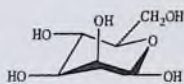
Mannoza



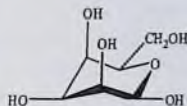
Alloza



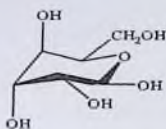
Galaktoza



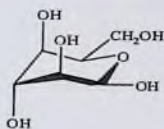
Altroza



Taloza

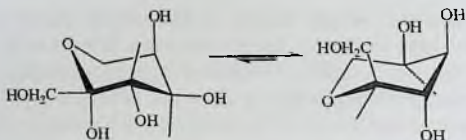


Guloza



Iodoza

Kreslo shaklidagi aldopiranozalarda glukopiranozadan boshqa aldogeksozalarga o'tilganda (D-iodozadan tashqari) gidroksil guruhlar ekvatorialdan aksialga o'tib turadi, bunda $-\text{CH}_2\text{OH}$ guruh faqat ekvatorial bo'ladi.

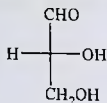


D-iodozada esa $-\text{CH}_2\text{OH}$ guruhi aksial termodinamik barqaror holatda, qolgan ON-funksiyalar ekvatorial joylashgan bo'ladi. Fruktoza ham piranoz shakl hosil qilish imkoniyatiga ega bo'lganligi uchun, ikki xil kreslo shaklidagi konformatsiyalardan ko'proq og'ir ($-\text{CH}_2\text{OH}$) guruh ekvatorial, gidroksi funksiyalar teng muvozanatda bo'lgan aksial va ekvatorial holatni egallagan bo'ladi.

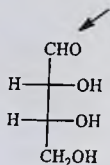
Uglevodlarning yana bir-biridan ajratilishi ularning fazoviy tuzilishi bilan bog'liq. Yuqorida keltirilganidek aldozalarda asimmetrik markazlar soni " $n - 2$ " ga teng bo'lsa, ketozalarda " $n - 3$ " ga teng bo'ladi. Agar misol tariqasida aldegeksoza va ketogeksozalar olinsa, unda konfiguratsion izomerlar soni aldegeksozalar uchun 16, ketogeksozalar uchun esa 8 ga teng bo'ladi. Olingan uglevodlar uchun diastereomerlar va enantiomerlar nisbati hisobga olinsa, aldegeksozalar uchun 8 juft diastereomerlar va har bir diastereomer uchun o'zining juft optik antipodi bo'lishi aniqlangan. Diastereomerlar bir-birlaridan gidroksil guruhlarining fazodagi joylashishi bilan farqlanadi. Shuning uchun ular fizikaviy va ayrim kimyoviy xususiyatlari bilan ajralib turadi va tabiiy birikmalar kimyosida har bir uglevod diastereomeri o'zining trivial nomiga ega.

Asimmetrik markazlar soni " $n + 1$ " ga ko'paysa, konfiguratsion izomerlar soni ikki marta ortadi. Agar eng kichik aldoza deb glitserin aldegidi va eng kichik ketoza deb eritruuloza olinsa, unda tabiiy uglevodlar stereokimyoviy bog'langan ierarxik tizimni hosil qilish mumkin. Bunda Fisher proyeksiyasida keltirilgan uglevodlar D-qatorga mansub bo'ladi va bu quyidagi ko'rinishda bo'lishi mumkin:

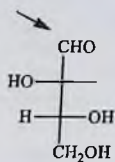
1. Aldozalar stereokimyoviy bog'lanish ierarxiyasi



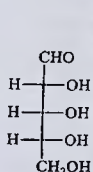
glitserin aldegidi



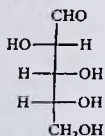
D-eritroza



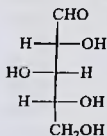
D-treoz



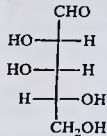
D-riboza



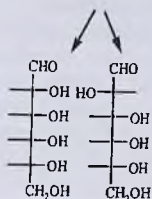
D-arabinoza



D-ksiloza

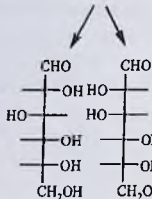


D-liksoza



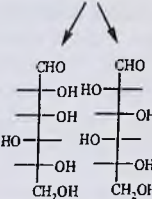
D-alloza

D-altroza



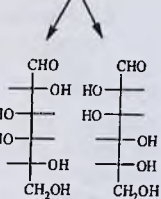
D-glukoza

D-mannoza



D-guloza

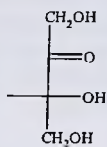
D-guloza



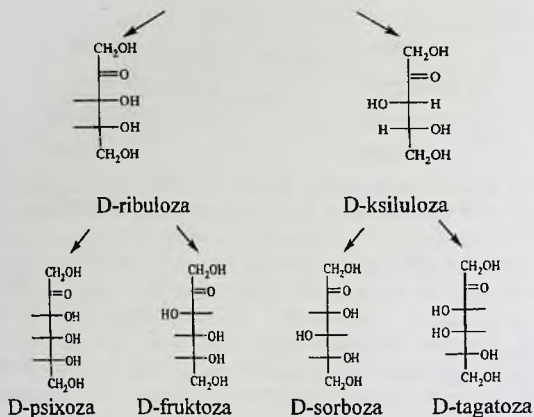
D-galaktoza

D-taloza

2. Ketozalar stereokimyoviy bog'lanish ierarxiyasi



eritruuloza

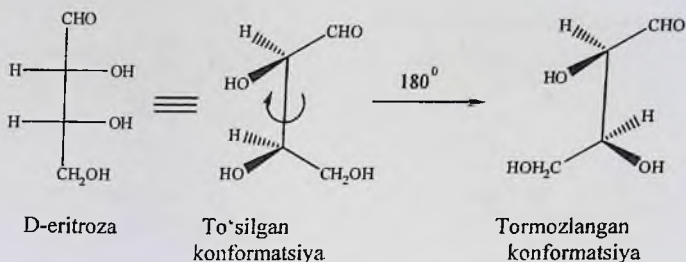


2.1. Monosaxaridlar konformatsiyasi va reaksiyon qobiliyati

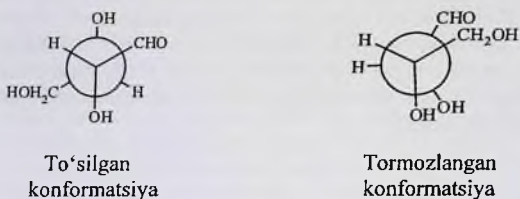
Monosaxaridlar molekullari boshqa organik moddalar molekullari singari turli xil konformatsion holatlarda bo'lishi mumkin. Ko'rilayotgan molekulani behisob konformatsiyalari ichidan eng barqaror, ya'ni eng kam erkin energiyaga egaligini tanlab olish, ko'pincha, ushbu molekulaning qator xususiyat va reaksiyon qobiliyatini tushuntirishga yordam beradi. Bu holat monosaxaridlarga ham taalluqli.

Asiklik monosaxaridlar konformatsiyasini ko'rib chiqish boshqa asiklik organik birikmalar konformatsiyasini ko'rib chiqishdan farq qilmaydi. Masalan, konformatsion tahlil orqali eritroza yoki treoza gidroksil guruhlari qay darajada bir-birlaridan uzoq joylashishini aniqlash mumkin. Keltirilgan aldotalarning proeksion formulalaridan kelib chiqqan holda eritroza molekulasida gidroksil guruhlar treozanikiga nisbatan bir-biriga yaqin joylashgan deb faraz qilinadi.

Eritroza va treoza uchun fazoviy va Nyumen bo'yicha proeksion formulalari quyidagicha ifodalanadi:

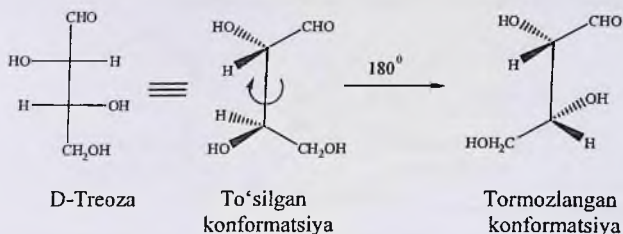


D-Eritroza Nyumen proeksiyasida:

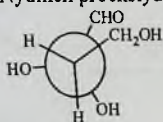


Eritrozaga, asosan, tormozlangan konformatsion holat xarakterli bo'lib, unda aldegid, oksimetil va ikkala gidroksil guruhlar bir-biridan maksimal uzoqlashgan holda bo'ladi.

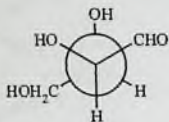
Treozaga uchun quyidagi formulalar xarakterli:



D-Treozaning Nyumen proyeksiyasida:



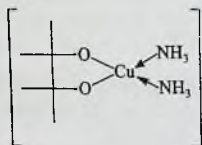
To'silgan
konformatsiya



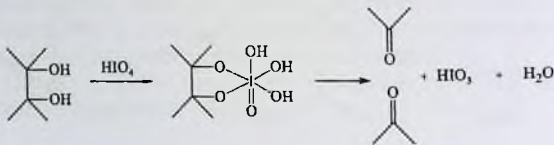
Tormozlangan
konformatsiya

Treozaning uchun ham tormozlangan konformatsion holat eng barqaror hisoblanadi. Bunda gidroksil guruhlar bir-biriga eritrozaniqqa nisbatan yaqin bo'ladi, chunki ular bir-biriga qarama-qarshi holatda turadi².

Keltirilgan konformatsion tahlil aldozalarni ikki valentlik metallar bilan koordinatsiyalanish xususiyatini baholashda qo'l keladi. Masalan, mis-ammiak komplekslarini olishda C – C – O tekisliklarining ikki qirrali burchagi qiymati qancha kichik bo'lsa koordinatsion birikma shuncha oson hosil bo'ladi.



Periodat oksidlanishning besh a'zoli bosqich orqali o'tishi ham yuqorida keltirilgan mulohazalar bilan tushuntiriladi.

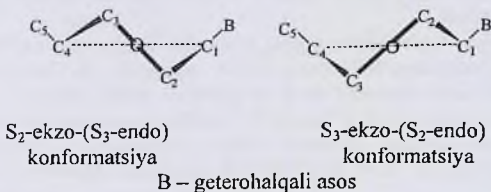


² Ю. С. Шабаров, Т. С. Орещкая, *Моно- и дисахариды* (учебное пособие для студентов III курса). Часть II. 5-е издание, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010, 86 с.

Eritro - konfiguratsiya zanjirli monosaxaridlarda eng barqaror konformatsion holat hisoblanadi, chunki eritro- konfiguratsiyalarda aldotalarning gidroksil guruhlari trans - holatda joylashadi, treo - izomerlarda -OH guruhlar bir-biriga yaqin joylashadi va shuning uchun ularning periodat oksidlanishi tez va oson sodir bo'ladi.

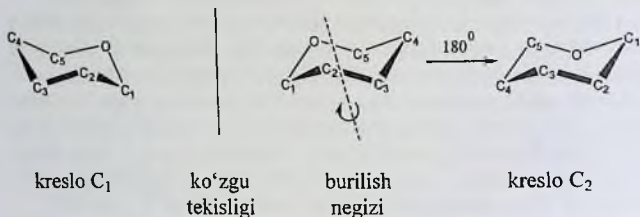
Alifatik qatorga o'xshash zanjirli monosaxaridlarda bir konformatsion holatdan ikkinchisiga o'tishi oson va bunda kam energiya sarflanadi. Shuning uchun konformerlar orasidagi muvozanatda energetik jihatdan barqaror bo'lgan konformerlar miqdori boshqalarinikiga nisbatan uncha ustun bo'lmaydi.

Halqali aldozalar va ketozalar hosilalari qatorida piranoz shaklining konformatsion tahlili katta ahamiyatga ega. Istiqbolli formulalarda monosaxaridlarni yarim atsetal shaklida oksid halqa bilan bir tekislikda yotadigan qilib tasvirlanar edi. Furanozalar uchun bunday ko'rinish, asosan, molekulani to'g'ri, mavjud shaklini ifodalaydi, chunki besh a'zoli halqada valent burchaklarning o'zgarishi deyarli kuchli emas. Shunga qaramasdan furanozalar molekulasini to'liq birtekis deb bo'lmaydi. Furanozaning halqali shakli uchun ikki xil E ("envelop" – konvert) va T ("twisted"-buralgan) konformatsion holatlar mumkinligi rentgen tuzilish va YaMR spektroskopiya usullari orqali uzil-kesil tasdiqlangan. Masalan, nukleozidlarda riboza yoki dezoksiribozalarning furanoz halqasi asosan T-twist (twisted) konformatsiyasida bo'lib kislorod atomi va shu bilan bir qatorda C-1 va C-4 atomlar bir tekislikda yotadi. Tekislikdan tashqarida yotgan C-2 va C-3 uglerod atomlari endo – (oksid halqa ustida) yoki ekzo-(oksid halqa ostida) holatlarda bo'lishi mumkin.



Ushbu konformatsiyalar ribozaning ikkinchi va uchinchi uglerod atomlaridagi o'rindoshlar tabiatiga qarab hosil bo'ladi va ular DNK molekulasi qo'sh spiralining shakllanishiga sababchi hisoblanadi.

Xuddi siklogeksan uchun xos bo'lgan energetik jihatdan qulay konformer kreslo shaklida bo'lsa, piranozalar uchun ham bu shakl eng qulay hisoblanadi, chunki bu shaklda barcha torsion burchaklar gosh-konfiguratsiyaga ega. Piranoza halqasidagi kislorod atomining borligi buralgan konformatsiyalar sonining to'rtta (C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_4 , C_4-C_5) bo'lishiga olib keladi, siklogeksanda bunday konformatsiyalar soni oltita bo'ladi. Asosan, eritmada energetik jihatdan ikkita kreslo (kreslo C_1 va kreslo C_2) shaklidagi konformatsiyalar real hisoblanadi. Ular bir-birining aksi bo'lib quyidagi ko'rinishga ega:



Qabul qilingan qoidalariga (C_1 o'ng tomonda, O orqada) muvofiq "kreslo C_2 " istiqboldagi formulasini yozish uchun burilish sodir bo'ladi. Bunda "kreslo- C_1 " shaklida birinchi uglerod atomi C_2 , C_3 , C_5 joylashgan tekislikdan pastda, "kreslo C_2 " shaklda esa ustida bo'ladi.

Xuddi siklogeksannikiga o'xshab bu yerda ham eng qulay konformatsiya o'rindoshlarning o'zaro ta'sirlanishlari minimal energiyaga ega bo'lgan holat hisoblanadi. Shuning uchun ham hajmi katta o'rindoshlar (gidroksil, oksimetil) aksial holatni emas, balki ekvatorial holatni egallashga intiladi.

Keltirilgan mulohazalar nuqtai nazaridan D-glukopiranozalarning asosiy konformatsion holatlarini ko'rib chiqamiz. D-glukopiranoza molekulasida bitta oksimetil va 4 ta gidroksil guruhi mavjud. Ushbu monosaxarid α -anomerining "kreslo C_1 " konformatsiyasida oksimetil va 3 ta gidroksil guruhlari ekvatorial holatda joylashgan va "kreslo C_2 " konformatsiyada esa faqat bitta gidroksil ekvatorial holatda joylashgan bo'ladi.

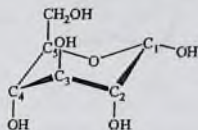
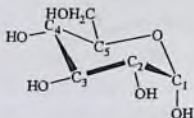
Monosaxarid β -anomerining "kreslo C_2 " konformatsiyasida oksimetil va barcha gidroksil guruhlari aksial holatda joylashgan. Shuning uchun, tabiiyki D-glukozaning ikkala anomeri asosan "kreslo C_1 " holatda bo'ladi.

D-Glukopiranoza konformatsiyalari

α -anomer:

kreslo C_1

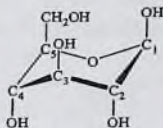
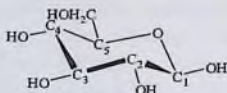
kreslo C_2



β -anomer:

kreslo C_1

kreslo C_2



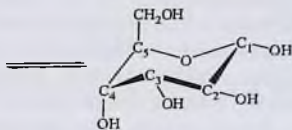
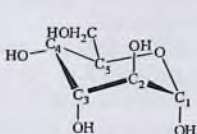
Barcha aldogeksozalar anomerlariga yuqorida keltirilgan holat ozmi-ko'pmi xarakterli hisoblanadi, faqat α -altroza va α - hamda β -idozalar bundan mustasno.

α -D-altroza "kreslo C_1 " konformerida uchta C-1, C-2, C-3 dagi gidroksillar va "kreslo C_2 " konformerida faqat C_4 dagi gidroksil va oksimetil guruhi aksial holatda joylashgan.

α -D-altroza:

kreslo C_1

kreslo C_2

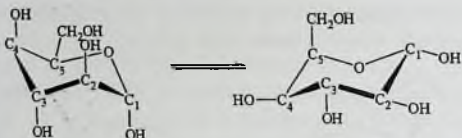


α -D-idozani "kreslo C_1 " konformerida to'rtta gidroksil guruh (C_1 - C_4 dagilar) aksial holatda joylashgan, faqat oksimetil guruh – ekvatorial. "Kreslo C_2 " konformerida teskarisini ko'ramiz – to'rtta gidroksil ekvatorial holatda va oksimetil aksial holatda joylashgan.

α -D-idoza:

kreslo C₁

kreslo C₂

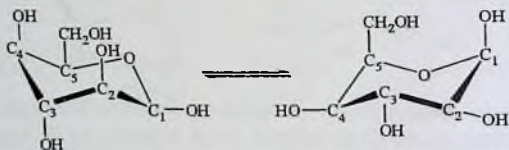


β -D-idozaning "kreslo C₁" konformerida C-2, C-3, C-4 lardagi gidroksillar aksial va "kreslo C₂" konformerda C₁ dagi gidroksil va oksimetil guruhi aksial.

α -D-idoza:

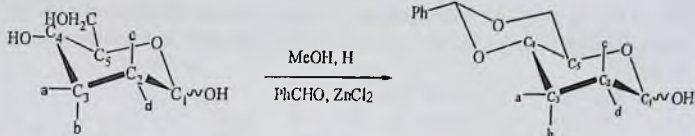
kreslo C₁

kreslo C₂



Yuqorida keltirilganidek, asiklik monosaxaridlar uchun eng barqaror konformatsiyada gidroksil guruhlarning joylashishi molekulaning reaksiya qobiliyatiga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Monosaxaridlarning piranoz shaklidagi gidroksil guruhlari joylashishi ham xuddi shunday ta'simi ko'rsatadi. Masalan, mis-ammiak komplekslar hosil bo'lishida va periodat oksidlanishda C-C-O tekisliklararo ikki qirrali burchak qanchalik kichik bo'lsa, reaksiya shunchalik tez boradi.

Aldegeksozalar metilglikozidli piranoz shaklining benzilidenli hosilalarining oksidlanishi shu qoidani tasdiqlaydi. Benzilidenli hosilalarda C-4 dagi gidroksil aksial yoki ekvatorial holatda bo'lishiga qarab C-2 va C-3 larda erkin gidroksil guruhli ikki xil izomer beradi. Birinchi holda (glukoza, mannoza, alloza va altroza) reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



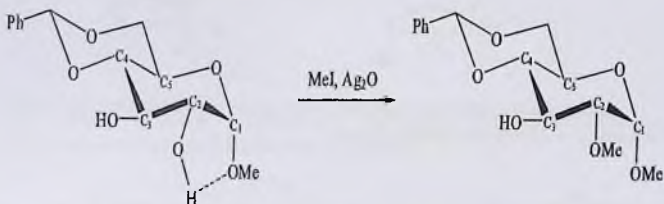
OH guruhlarning o'zaro joylashishi:

a va s = OH mannoza ae – sis; a va d q OH glukoza ee – trans;

b va c = OH altoza aa – trans; b va d q OH alloza ae – sis.

Kutilganidek, oksidlanishga eng barqaror gidroksil guruhlari bir-bridan uzoq joylashgan altoza hosilasi bo'lib chiqdi. Ko'rib chiqilayotgan jarayonda oksidlanish reaksiyasi tezligi o'rindoshlarning joylashishi bo'yicha quyidagi qatorga $ae > ee >> aa$ bo'ysinadi. Bu qator ikki qirrali burchaklar qiymati ortib borishiga to'g'ri keladi.

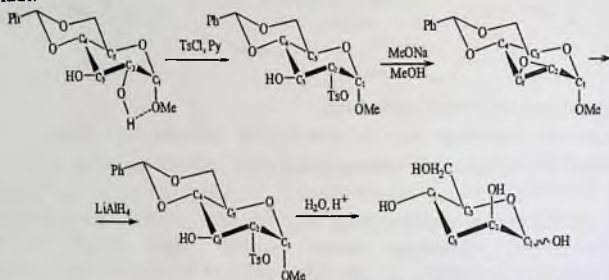
α -D-Glukoza metilglukozidining benziliden hosilasida C – 2 dagi gidroksil guruh C – 1 dagi metoksil bilan yaqinlashgan, natijada vodorod bog'i hosil bo'ladi va ushbu gidroksil guruh kislorod atomining nukleofiligi ortadi (xuddi asoslarniki kabi), bu esa o'z navbatida uni tanlovchan alkillashga imkon yaratadi.



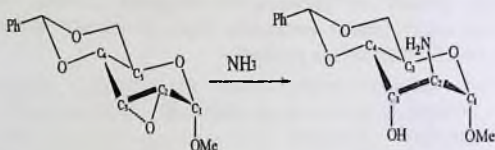
Shunday qilib, glukopiranozaning C – 3 da yagona erkin gidroksilli hosilasi olinadi.

Agar glukopiranozani alkillash o'rniga tozillansa, C – 2 dagi gidroksil yuqorida keltirilganidek tanlovchan reaksiyaga kirishadi. Olingan tozillangan hosilada C – 3 dagi erkin gidroksil guruh va C – 2 dagi tozil guruh trans- holatda bo'ladi. Shuning uchun ular asos bilan ishlov berilganda engilgina kerakli vanna konfiguratsiyali α -oksid (oksid kislorod tepada joylashgan) hosil qiladi. Olingan α -oksidni litiy alyumogidrid bilan qaytarilganda C – 2 konfiguratsiyasi aylanib

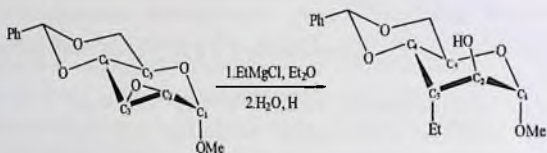
o'zgaradi va natijada 3-dezoksi- α -D-mannopiranoza hosilasi olinadi va oxirgi mahsulotning kislotali gidrolizi erkin 3-dezoksi-D-mannozaga olib keladi.



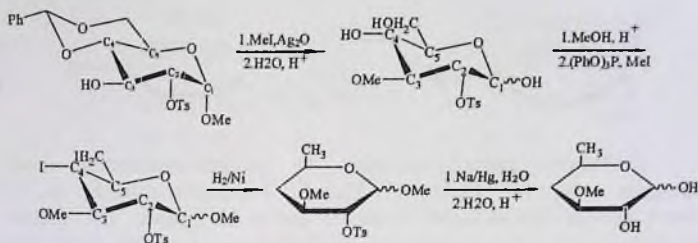
Allokonfiguratsiyali (epoksid halqadagi kislorod pastda joylashgan) α -oksid hosilaning nukleofil hujumi kislorod atomiga qarama-qarshi tomondan C – 2 ga qarab yo'nalgan bo'ladi.



Boshqa nukleofilning, masalan, etilmagniyxloridning bu epoksidga birikishi C – 3 bo'yicha (88%) boradi:

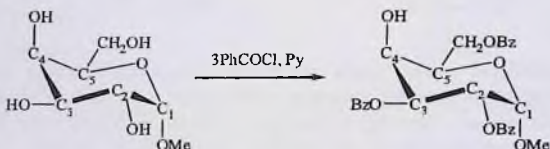


Yuqorida keltirilgan tozilatdan 3 – O-metil-4,6-didezoksi-D-glukoza olingan. Ushbu qand tabiatda antibiotik xalkomitsin tarkibiga kiradi va xalkoza nomi bilan ma'lum.

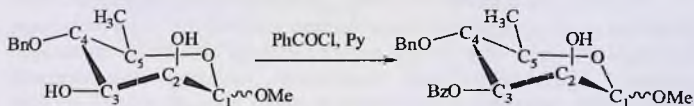


Xalkoza

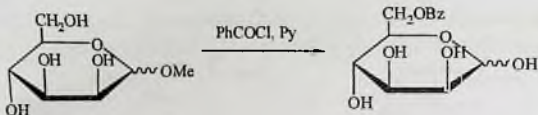
Ko'pincha ekvatorial joylashgan gidroksil guruhlar aksial joylashganlarga nisbatan reaksiya qobiliyati kuchli bo'ladi. Bu qoida ekvatorial holatdagi gidroksil guruhlarini himoya qilishda hisobga olinadi. Masalan, α -metil-D-galaktopiranozid uch ekvivalent benzoil xlorid bilan himoya qilinsa uchbenzoat hosil bo'ladi, C - 4 dagi gidroksil erkin qoladi.



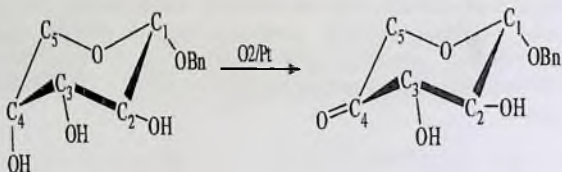
Xuddi shunday qonuniyat 4-O-benzil-6-dezoksi-D-mannoza metilglukozidini benzoillashda ham kuzatiladi:



Shuni ham aytib o'tish kerakki, birlamchi spirt gidroksillari ikkilamchi spirt gidrosillariga qaraganda har doim oson benzoillanadi, masalan, D-mannoza metilglukozidini to'g'ridan-to'g'ri benzoillab olish mumkin.



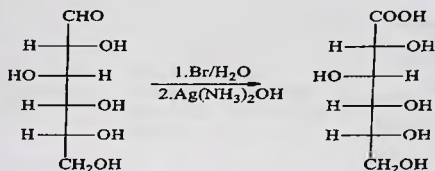
Ma'lumki, geksapiranozidlar va pentafuranozidlarda avval osongina oksimetil guruh oksidlanadi. Pentapiranozidlarda va 6-dezoksigeksapiranozidlarda oksimetil guruh bo'lmaydi. Bu holatda birinchi bo'lib aksial joylashgan gidroksillar va ekvatorial vodorodlar bilan bog'langan uglerod atomlari oksidlanadi. Yuqorida keltirilgan fikrning tasdig'i sifatida α -benzil-D-arabinopiranozidning oksidlanishi natijasida 4-ketohosilaning olinishi dalil bo'lishi mumkin:



Keltirilgan ushbu qisqa ma'lumot monosaxaridlarning konformatsion holatlari ularning reaksiya qobiliyatiga qanchalik ta'sir etishini yaqqol ko'rsatadi. Shuning uchun ham organik birikmalarning muhim sinflarini boshlang'ich konformatsion tahlili bilan tanishib chiqish talabalar uchun o'ta zarur hisoblanadi.

2.2. Monosaxaridlarning kimyoviy xossalari

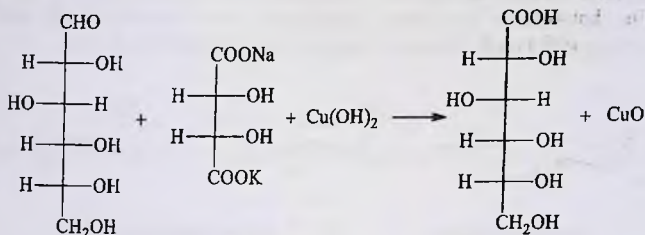
Monosaxaridlarning kimyoviy xossalari ancha murakkab. Ular sharoitga qarab aldegid yoki keton va spirt guruhlar bo'yicha reaksiyaga kirishishi mumkin. Ular aldegid guruhi bo'yicha oksidlanish-qaytarilish, karboksil kislorodi bo'yicha almashinish va hokazo reaksiyalarda ishtirok etadi. Masalan, glukoza aldegid guruhi bo'yicha bromli suv yoki kumush gidroksidini ammiakli eritmasi bilan oksidlanganda aldondan kislotasi hosil bo'ladi, ketozalar bu sharoitda oksidlanmaydi.



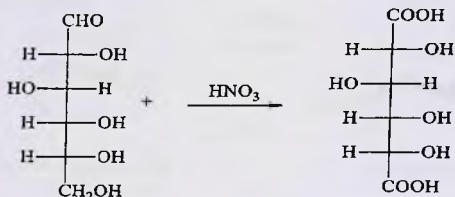
Glukoza

Aldon kislotasi

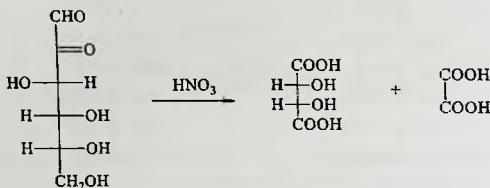
Aldegidlar Feling suyuqligi bilan ta'sirlashganda mis-I-oksidi ajralib chiqadi:



Glukozani kuchliroq, ya'ni konsentrlangan nitrat kislota bilan oksidlash natijasida qand kislotalari hosil bo'ladi:



Qand kislotasi

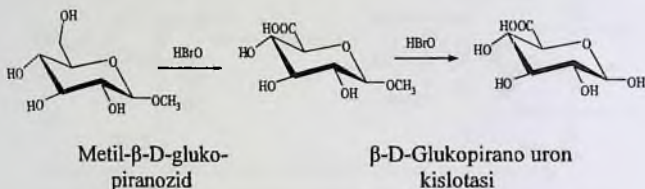


Geksaketoza

Vino kislotalari

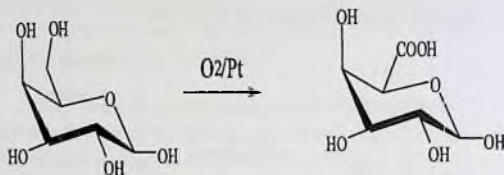
Shovul kislotalari

Aldon va qand kislotalariga halqa-zanjir tautomeriyasi xos emas. Aldegidlar halqali shaklda havo kislorodi yoki HBrO eritmasi ta'sirida platina katalizatori ishtirokida oksidlanishi uron kislotalarining hosil bo'lishiga olib keladi. Ketozalar bunday sharoitda oksidlanmaydi.



Metil-β-D-glukopiranozid

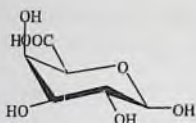
β-D-Glukopirano uron kislotalari



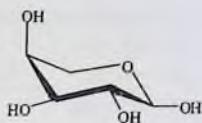
β-Galaktopiranoza

β-Galaktopiranouron kislotalari

Galakturon kislotalarining maxsus va eng o'ziga xos xususiyatlaridan biri ularning ayrim metallarning (magniy, rux, alyuminiy) tuzlari ta'sirida dekarboksillanishga moyilligidir. Masalan, D-galakturon kislotasidan L-arabinoza hosil bo'ladi.

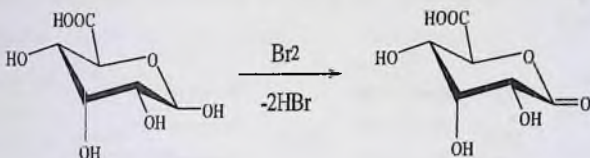


β -D-Galakturon kislotasi

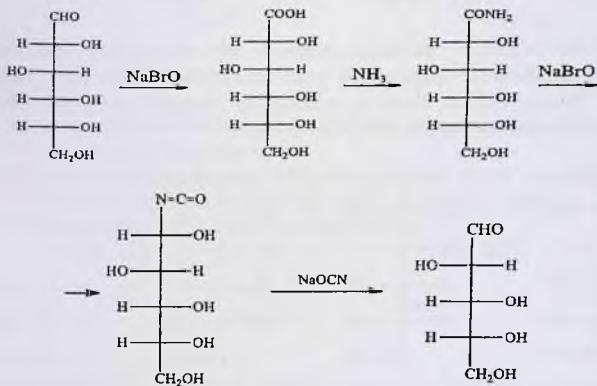


L-Arabetinoza

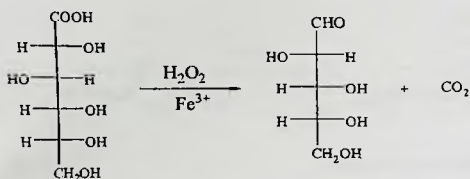
Degidrogenlash reaksiyasi hisobiga halqa shaklidagi oksikislotalar laktonlar hosil qiladi:



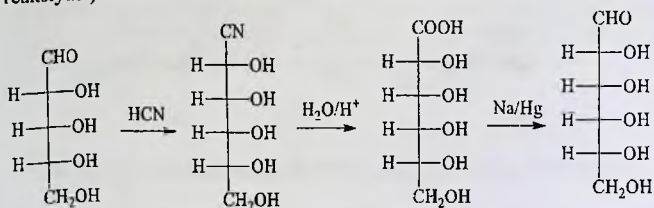
Gipobromid ta'sirida Veerman bo'yicha parchalanish ro'y beradi:



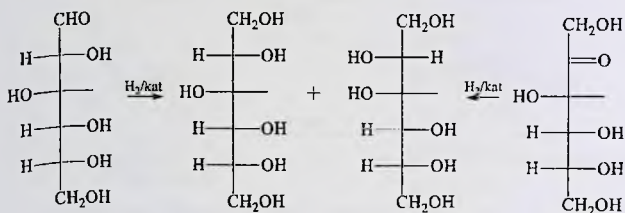
Aldozalar zanjirini qisqartirish Fe^{3+} ishtirokida aldon kislotalarining kalsiyli tuzlarini vodorod peroksidi bilan oksidlanishida sodir bo'ladi:



Bijg'ishning turli xillari ham uglevodlar zanjirining qisqarishiga olib keladi. Aldozalar zanjirini uzaytirish sinil (tsian) kislotasi bilan ta'sirlanish, so'ng gidroliz va qaytarish natijasida kuzatiladi (Killiani reaksiyasi).

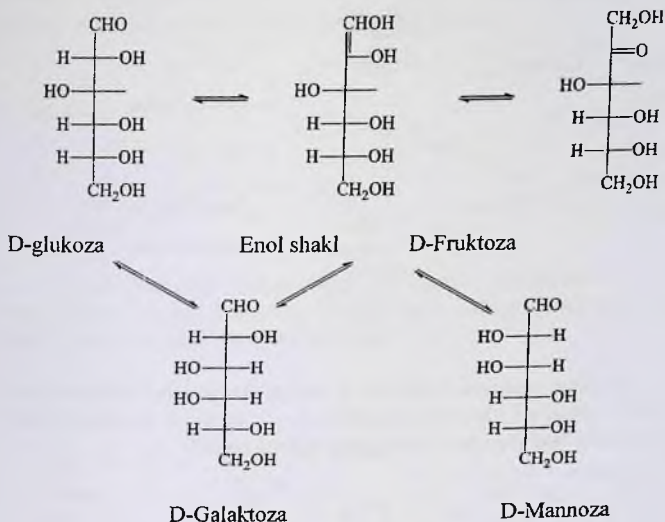


Monosaxaridlar konfiguratsiyasini stereokimyoviy aniqlashda ularning zanjirlarini qisqartirish yoki uzaytirish reaksiyalari yordam beradi. Buning uchun ularning reaksiyalari platina, nikel, palladiy va reniy katalizatorlari ishtirokida olib boriladi:



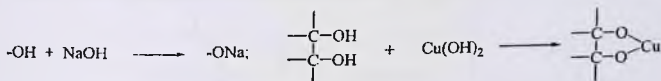
Ushbu reaksiya sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, askorbin kislotasini olishda qo'llaniladi. Harorat va suyultirilgan ishqorlar (asoslar) ta'sirida uglevodlar izomerlanishga (epimerlanishga) uchraydi. Uglevodlarning

biridan ikkinchisiga o'tishi, masalan, glukozaning mannozaga o'tishi α -inversiya deb nomlanadi.



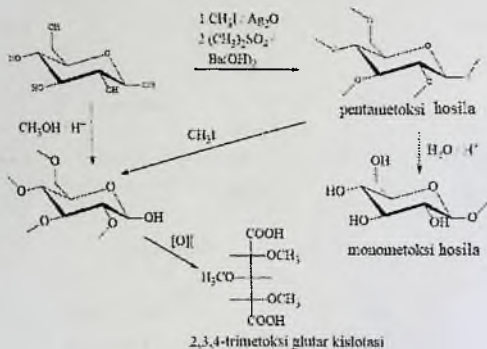
Monosaxaridlar konsentrlangan ishqorlar ta'sirida parchalanadi va eritmaning rangi qo'ng'ir tusga kiradi.

Monosaxaridlarga ishqoriy, ishqoriy-er metallarning alkagolyatlari ta'sir ettirilganda qand molekulasidagi -OH guruhning vodorod atomi metall ionlariga almashinib saxaratlar hosil qiladi.

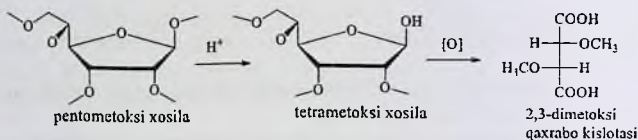


Metillash reaksiyalari turli sharoitlarda o'tadi va bu reaksiya halqali uglevod molekulasining nafaqat halqa o'lchami, balki glikozid -OH guruhi tabiatini aniqlashda ham qo'llaniladi. 2,3,4-trimetoksiglutar kislotasining hosil bo'lishi uglevod molekulasidagi ikkinchi, uchinchi va to'rtinchi uglevod atomlari halqalanish jarayonida ishtirok etmasligi va

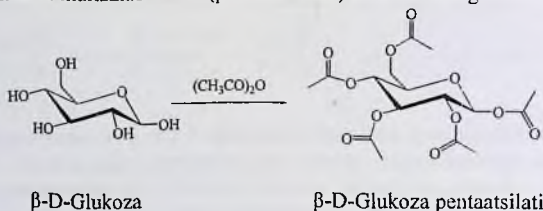
halqadagi kislorodli ko'prikcha C – 1 va C – 5 orasida bo'lishi halqa olti a'zoli ekanligidan (piranoz) dalolat beradi.



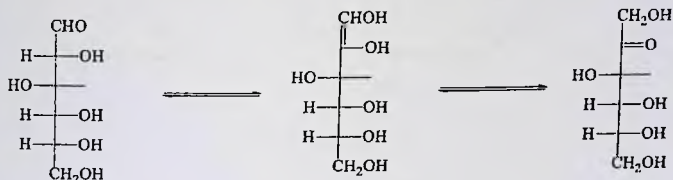
Quyidagi reaksiya natijasida 2,3-dimetoksiqaxrabo kislotsi hosil bo'lishi halqadagi kislorod ko'prikcha C – 1 va C – 4 orasida bo'lishi halqa besh a'zoli (furan) ekanligidan dalolat beradi:



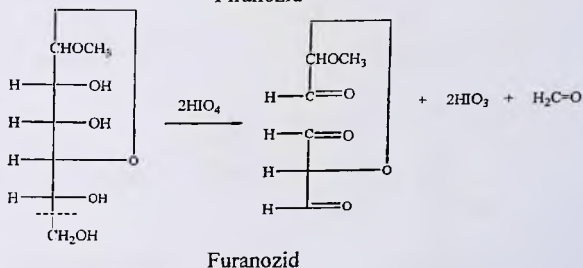
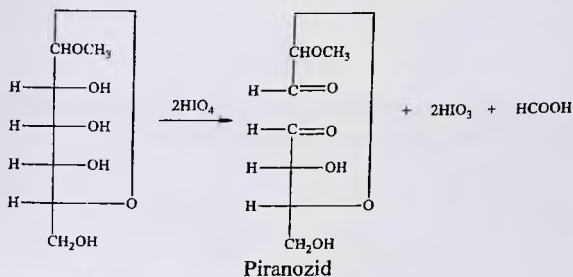
Monosaxaridlarni yoki saxaratlarning atsillovchi reagentlar bilan ta'sirlanishi murakkab efirlar (pentaatsilatlar) hosil bo'lishiga olib keladi.



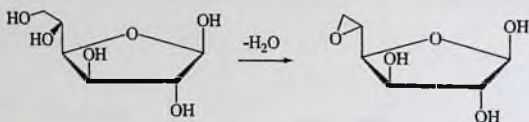
Periodat oksidlanish usuli. Bu usulda periodat kislotasi HIO_4 ta'sirida $-OH$ guruhi tutgan, yonma-yon turgan har bir juft uglerod atomlari orasidagi bog' uziladi, har bir oxirgi $-CH_2OH$ guruh H_2CO_3 -ga aylanadi, har bir $-CHOH$ guruhi $HCOOH$ -ga aylanadi:



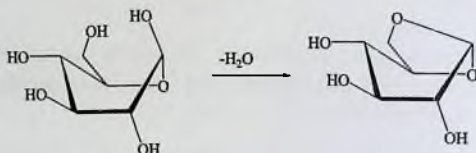
Bunda periodat HIO_4 kislotasi HIO_3 -gacha qaytariladi va yod kislotasining miqdori o'zgarishi bo'yicha uglevoddagi gidroksil guruhlar sonini aniqlash mumkin.



Suv tortib oluvchi reagentlar ta'sirida uglevodlarning anhidridlari olinadi. Qand anhidridlari glukozanlar deb nomlanadi va glukozanlar qatorida eng barqarorlari 1-6 anhidridlar hisoblanadi:

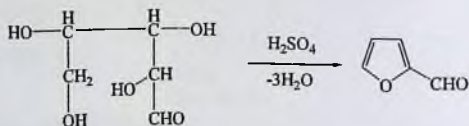


Angidro-5,6-



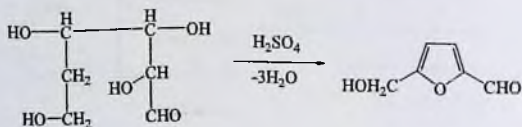
Angidro -1,6-

Degidrotatsiya reaksiyasi orqali barcha geksozalarni hosil bo'lgan halqa tuzilishi bo'yicha pentozalardan farqlash mumkin:



Pentoza

Furfurol

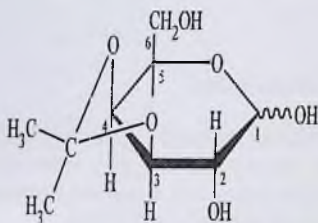


Geksoza

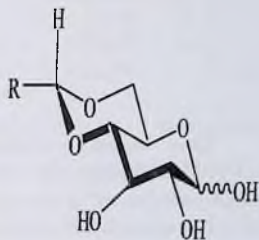
α -Oksimetilfurfurol

Uglevodlardagi asimmetrik uglerod atomlari bilan ulangan OH-guruhlarning joylashishini aniqlashda bor kislotasi yoki mis gidroksidi bilan reaksiya olib boriladi. Bundan tashqari monosaxaridlarning maxsus xususiyatlaridan biri aldegid va ketonlar bilan reaksiyalari hisoblanadi. Ular ham yuqorida keltirilgan maqsadga olib keladi, chunki uglevod molekulasidagi spirt tabiatiga ega bo'lgan gidroksillar bir vaqtning o'zida bir nechta reaksiyalarda ishtirok etishi mumkin (odatda ikkita). Masalan, monosaxaridlarga xos bo'lgan karbonil tutgan reagentlar (atsetaldegid, benzaldegid, atseton) bilan reaksiyalari halqali atsetallar yoki ketallar hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Ularning tuzilishi uglevod molekulasidagi gidroksil guruhlarning bir-biriga nisbatan fazoviy joylashishiga bog'liq. Odatda bunday reaksiyalarda sis-joylashgan gidroksi guruhlari ishtirok etadi.

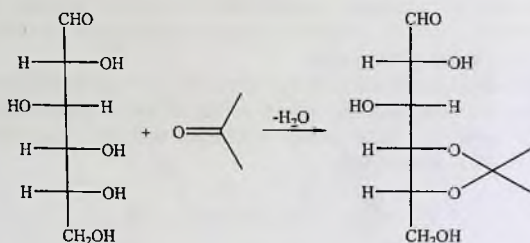
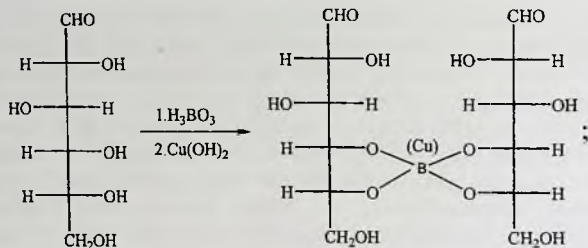
Monosaxaridlar eritmada tautomer holatda bo'lishini hisobga olsak, unda bunday reaksiyalarda turli xil halkali atsetallar yoki ketallar hosil bo'lishi mumkin, lekin asosiy hosiladan tashqari yonaki hosilalar miqdori keskin kam bo'ladi.



D-Galaktoza -3,4-ketal

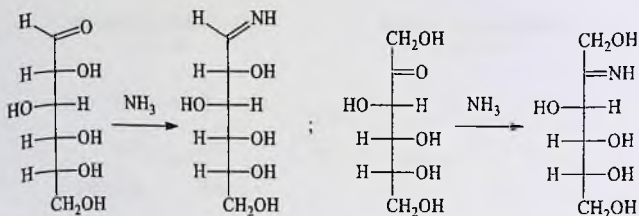


D-Glukoza-4,6-asetal

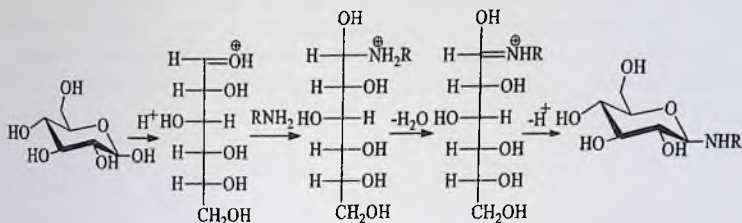


Izopropilidenli hosila

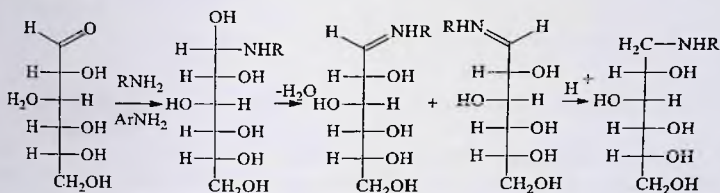
Xona haroratida monosaxaridning karbonil guruhidagi kislorod nukleofilga almashinishi mumkin. Iminlarning ($\text{C} = \text{N}-$) hosil bo'lishi rangli reaksiya bo'lib ular uglevodlar uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi va yupqa qatlamli xromatogrammalarni ochishda qo'llaniladi.



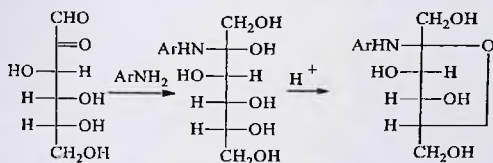
Monosaxaridlarning ammiak va aminlar bilan reaksiyasi
N –glikozaminlarga olib keladi:



Amadori qayta guruhlanishi:



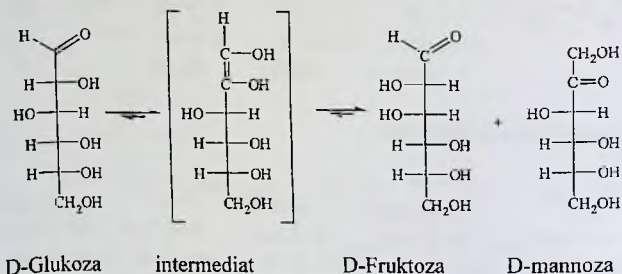
D-Glukoza sin- anti- 1-alkilamino -1-dezoksi- D-fruktoza



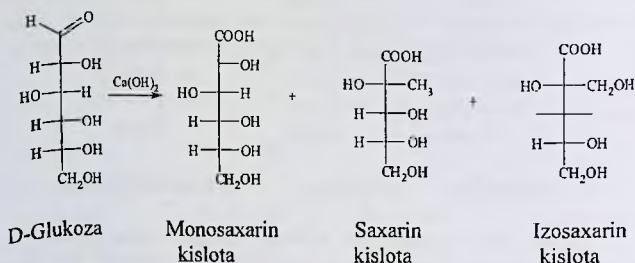
D-Fruktoza 2-arilamino- 2-dezoksi-D-glukoza

Kuchli asos va kislotalar ta'sirida monosaxaridlar (aldoza va ketozalar) reaksiya sharoitiga qarab izomerlanishga uchraydi. Yumshoq ishqoriy sharoitlarda odatda epimerlanish ro'y beradi, ya'ni karbonil guruhiga nisbatan 2-holatda joylashgan uglerod atomi konfiguratsiyasi o'zgaradi va aldozaning ketozaga o'tish tautomer holati kuzatiladi.

Masalan, D-glukozani bir necha kun mobaynida natriy gidroksidning 0,01M eritmasida saqlansa, eritmada 28% D- fruktoza, 3% D-mannoza va D-glukozani aniqlash mumkin, ya'ni ularning aralashmasi hosil bo'ladi. Ikkala izomerlanish jarayoni D-glukozaning enol shakli bo'lgan intermediat orqali o'tadi. Aralashma keto-enol tautomeriya oqibatida hosil bo'ladi va bunda reaksiya faqat zanjir shaklli monosaxarid orqali sodir bo'ladi.



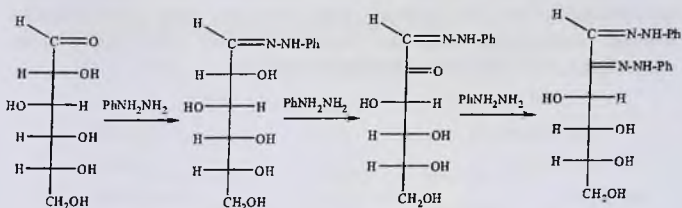
Konsentrlangan ishqoriy sharoitlarda monosaxaridlar chuqur qayta guruhlanish natijasida qand kislotalariga o'tadi. Masalan, D-glukozani 0,15 M kalsiy gidroksidi eritmasi bilan ishlanganda, u bir necha xil qand kislotalariga aylanadi. Bu jarayon ko'p bosqichli bo'lib, unda stereotanlovchanlik kuzatilmaydi.



Monosaxaridlarga xos bo'lgan xususiyatlardan yana biri ozazonlar hosil qilish reaksiyasi hisoblanadi. Uglevodlar (aldoza va ketoza)

molekulasida bir vaqtning o'zida karbonil va gidroksil guruhlarini borligi fenilgidrazin bilan bu reaksiyaning borishini ta'minlaydi. Reaksiyaning birinchi bosqichida monosaxarid karbonil guruhi fenilgidrazinning bir molekulasiga bilan oddiy azometin kondensatsiyasiga uchraydi va natijada fenilgidrazon hosil bo'ladi, lekin jarayon bu bosqichda to'xtamaydi.

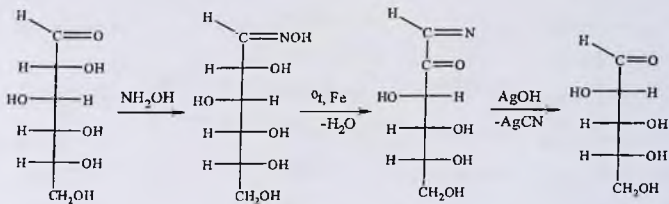
Ikkinchi bosqich yana bir molekula fenilgidrazon molekulasiga ta'sirida qo'shni gidroksil guruh karbonil guruhigacha oksidlanadi, so'ng yangi karbonil guruh fenilgidrazinning uchinchi molekulasiga bilan kondensatsiyaga uchraydi va bis-fenilgidrazonlar yoki ozazonlar hosil qiladi. Olingan mahsulot rangli bo'lib, yaxshi kristallanadi va shuning uchun bu reaksiya monosaxaridlar identifikatsiyasida qo'llaniladi.



D-Glukoza

Ozazon

Monosaxaridlarning gidroksilamin bilan reaksiyasi ikki bosqichda o'tadi va natijada aldoksim yoki ketoksimlar hosil bo'ladi. Reaksiyaning xususiy tomoni shundaki, unda monosaxaridning uglerod zanjiri qisqarishi mumkin.

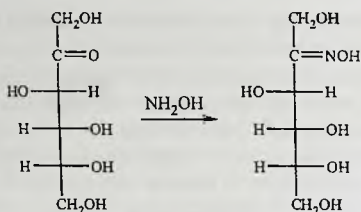


Geksoza

Aldoksim

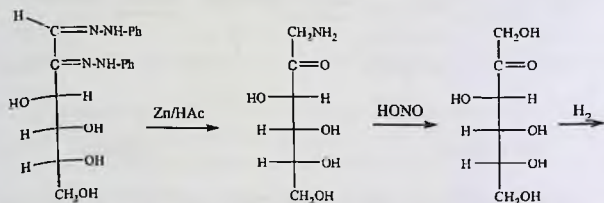
Oksinitril

Pentoza



Ketoksim

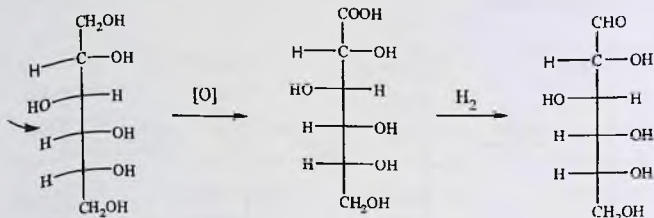
Ozazonlarning sirka kislotasi muhitida rux changi bilan qaytarilishi, so'ng nitrit kislotasi bilan reaksiyasi qator mahsulotlardan tashqari aldozalarga ham olib keladi. Shunday qilib ketozalardan aldozalarga o'tish imkoniyati borligi ko'rsatilgan.



Ozazon

Ozamin

Ketoza

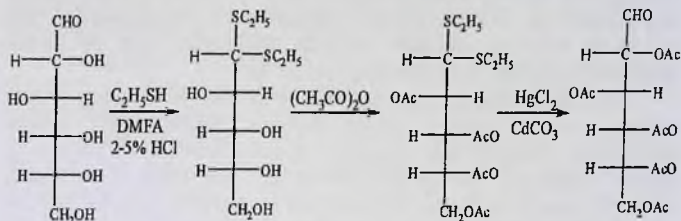


Geksit

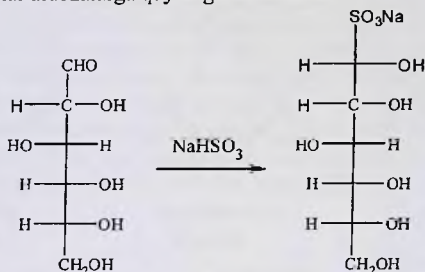
On kislotasi

Aldoza

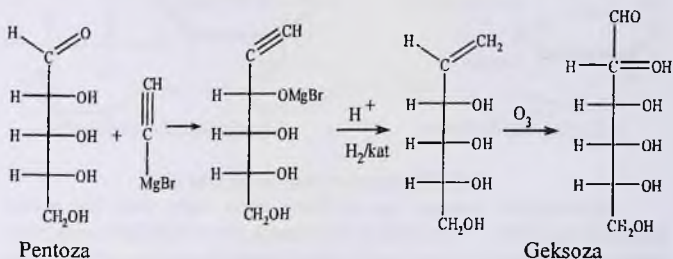
Monosaxaridlarning merkaptanlar bilan reaksiyasi merkaptan muhitida suyultirilgan xlorid kislotasi ishtirokida boradi:



Bisulfitlar aldozalarga quyidagicha birikadi:

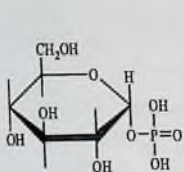


Monosaxaridlarning Grinyar reaktivi bilan reaksiyaga kirishishi uglevod molekulasini uglerod zanjirining uzayishiga olib keladi:

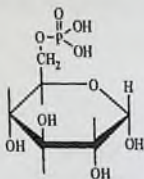


Monosaxaridlarda birinchi glikozid gidroksili bilan ikkinchi glikozid gidroksili yoki spirt gidroksili bilan ham reaksiyaga kirishishi mumkin. (Bir monosaxaridning birinchi glikozid gidroksili bilan ikkinchi monosaxaridning ikkinchi glikozid gidroksili yoki spirt gidroksili o'zaro reaksiyaga kirishishi mumkin.) Natijada disaxaridlar, agar bir nechta monosaxarid biriksa, polisaxaridlar hosil bo'ladi.

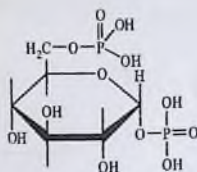
Monosaxaridlarning noorganik kislotalar bilan hosil qilgan efirlari orasida ularning fosforli efirlari biologik jihatdan juda muhim hisoblanadi. Ularning eng muhimlari glukoza, fruktoza va ribozaning mono- hamda difosfoefirlaridir. Ribozaning hatto uchta fosfat kislota qoldig'i tutuvchi birikmasi 5-fosforibozil-1-pirofosfat ham ma'lum, bu mahsulot nukleotidlar biosintezida muhim rol o'ynaydi.



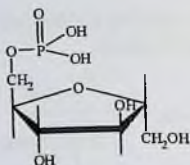
α -D-Glukoza-1-fosfat



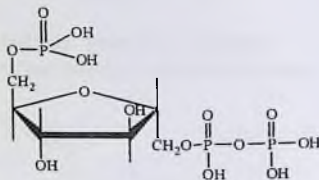
α -D-Glukoza-6-fosfat



α -D-Glukoza-1,6-difosfat



β -D-Fruktoza-6-fosfat



5-Fosforibozil-1-pirofosfat

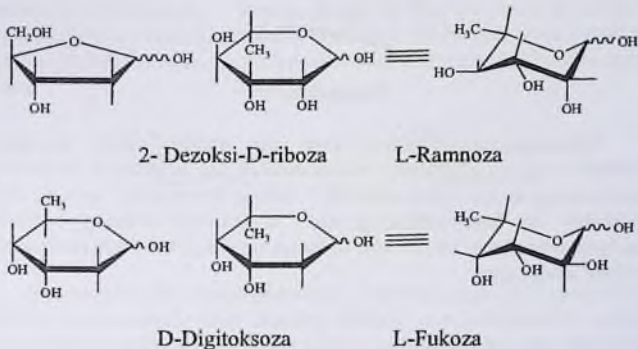
2.3. Monosaxaridlar hosilalari

Monosaxarid asosiga ega bo'lgan, lekin bitta yoki bir nechta gidroksil guruhlar o'rniga boshqa funksional guruh kiritilgan birikmalar monosaxarid hosilalari hisoblanadi. Monosaxarid hosilalari turlari xilma-xil bo'lganligi uchun ularni ikki guruhga bo'lish maqsadga muvofiq.

Bunda birinchi guruhga barcha spirt gidroksillari bo'yicha olingan hosilalar kirsa, ikkinchi guruhga yarimatsetal gidroksili bo'yicha olingan hosilalar kiradi. Oxirgi guruhdagi birikmalar o'ziga xos tabiatga ega bo'lganligi sababli glikozidlar deb ham nomlanadi.

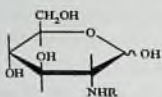
Spirt gidroksili almashingan barcha monosaxaridlarning nomlanishi "dezoksi" qo'shimchasi bilan boshlanadi, so'ng almashingan funktsiya nomi keltiriladi (faqat vodorod atomining nomi keltirilmaydi).

Dezoksisaxaridlar. Dezoksisaxaridlar monosaxaridlar tarkibidagi bir yoki bir necha gidroksil guruhlarining vodorod atomlari bilan almashingan hosilalaridir. Monosaxaridlarning bu hosilalari monosaxaridlarga o'xshab tabiatda keng tarqalgan bo'lib ular glikozidlar, oligo- va polisaxaridlar komponenti hisoblanadi. Dezoksisaxaridlarning muhim vakili 2-dezoksi-D-riboza bo'lib, u dezoksiribonuklein kislota tarkibiga kiradi. Bular orasida har xil 6-dezoksigeeksozalar keng tarqalgan bo'lib, hayvon va o'simliklar glikozidlarida va polisaxaridlarda glikolipidlar va antibiotiklar tarkibida uchraydi. Bu moddalarga fukoza (6-dezoksi-L-galaktoza), ramnoza (6-dezoksi-L-galaktoza) va boshqalar kiradi. Ayrim yurak glikozidlari 2,6-dezoksigeeksoza va ularning 3-O-metilefirini saqlaydi. Ba'zi o'ziga xos reaksiyalar 2-dezoksisaxaridlarda bo'ladi, masalan, ular osonlik bilan O-glikozidlar hosil qiladi.

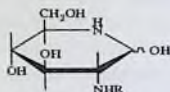


Aminosaxaridlar. Tabiatda aminosaxarlar erkin holda kam uchraydi. Odatda ular turli polisaxaridlar tarkibiga monomer zanjirlari sifatida kiradi va bunday tabiiy polimerlar keng tarqalganligi uchun

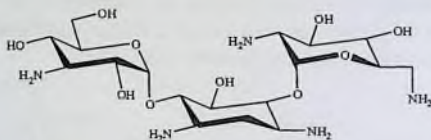
monoaminosaxarlarni alohida ko'rib chiqish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Monoaminosaxarning eng muhimlari glukoza va galaktozalarning 2-aminohosilalari hisoblanadi. Ulardagi amino guruh erkin, atsillangan yoki sulfolangan holda bo'lishi mumkin. Tabiiy aminosaxarlarning boy manbai sifatida turli xil antibiotiklarni ishlab chiquvchi *Streptomyces* mog'or zamburug'lari oilasi ekanligi aniqlangan. Masalan, bu zamburug'lar "kanamitsin V" antibiotigini sintez qiladi. Bu antibiotik tarkibiga 2,6-diamino-2,6-didezoksi-D-glukoza va 3-amino-3-dezoksi-D-glukoza kiradi³.



2-diamino-2-didezoksi-
-D-glukoza



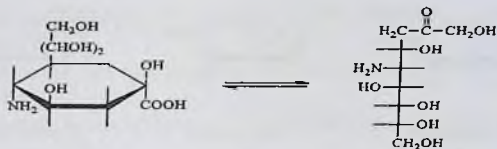
5-imino-2-amino-2-dezoksi-
-D-glukoza



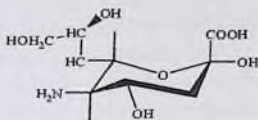
Kanamitsin V

Monoaminosaxaridlarning yana bir muhim vakili neyramin kislotasi va uning hosilalari – sial kislotalari deb nomlanadi. Neyramin kislotasining asosiy monosaxaridli tarkibi ketononoza bo'ladi. Sial kislotalari esa ketononozaning azot va kislorod atomlari bo'yicha atsillangan hosilalari bo'lib, ular umurtqa suyuqligi tarkibida erkin holda bo'lishi aniqlangan.

³ M. Miljković, *Carbohydrates. Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects*, Springer, New York, 2010, 543 p.

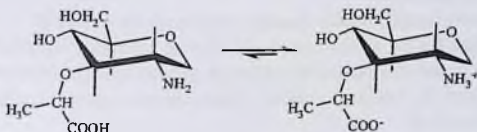


D-Neyramin kislotalari

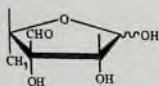


Neyramin kislotalari asiklik shaklidagi katta uglerod zanjiri borligiga qaramay, uning halqali shakli xuddi geksozalarnikiga o'xshagan piranoza ko'rinishida bo'ladi.

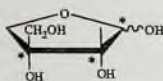
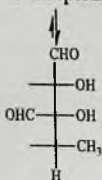
Sut kislotalari bilan D-glukozaning aminohosilalaridagi uchinchi gidroksil guruhi atsillangan shakli muram kislotalari nomi bilan yuritiladi. Muram kislotalarining N-atsetillangan hosilalari bakteriya hujayrasi membrana tarkibiga kiradi. Kislota tarkibidagi amino- va karbonil funksional guruhlarining borligi uning tsvitter-ion holatda bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. O'zining karboksil funksiyasi orqali muram kislotalari aminokislotalar, peptidlar bilan bog'lanib peptidoglikanlar hosil qiladi.



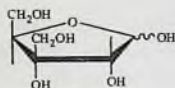
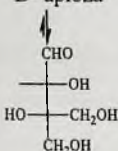
Tarmoqlangan monosaxaridlar. Tarmoqlangan monosaxaridlar tabiatda kam uchraydi, lekin ularning tuzilishi noyob hisoblanib, ayrim antibiotiklarda tarkibiy komponent sifatida uchraydi. Masalan, streptoza streptomitsin antibiotigi tarkibida, apioza glikozid sifatida petrushka o'simligida, gamameloza gall kislotalarining diefiri ko'rinishida ayrim dorivor o'simliklarda aniqlangan.



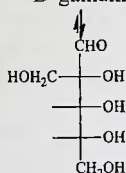
L- streptoza



D- apioza



D-gamameloza



Tuzilish jihatdan apioza molekulasi qiziq: bu molekula zanjirli shaklda bitta asimmetrik markazga ega bo'lsa, halqali shaklga o'tganda uchta asimmetrik markazga ega bo'ladi. Demak, u halqali shaklda sakkizta stereoisomer hosil qilishi mumkin.

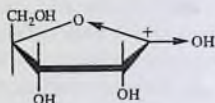
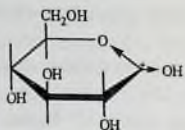
Nazorat savollari:

1. Monosaxaridlarni qanday nomlanadi?
2. D-va L-qatorga kiruvchi izomerlar qaysi usullarga asosan aniqlanadi?
3. Tautomerlanishning qanday turlari bor?
4. Aldegid va gidroksil guruhlari o'rtasida yarim atsetal bog' qanday hollarda hosil bo'ladi?
5. Qaysi giroksil guruhlarda yarim atsetal bog'ning hosil bo'lishi energetik jihatdan afzal?
6. Glukozaning halqali shakli qanday nomlanadi va yoziladi?
7. Halqali shakllar bo'yicha Xeuvors taklifining mohiyati nimadan iborat?
8. α - va β -anomerlarni bir-biridan ajratish qanday amalga oshiriladi?
9. Mutarotatsiya hodisasi nima? Pentozalarda qaysi mutarotatsiya hodisasi kuzatiladi?
10. Asiklik shakldagi uglevodlardan qaysilari ko'proq uchraydi?
11. Aldogeksozalarda izomerlar soni qachon 32 tani tashkil etadi?
12. "Glikozid gidroksili" tushunchasi nimani ifoda etadi?
13. Konformatsion izomerlar qachon paydo bo'ladi? Qaysi konformatsion shakl barqaror hisoblanadi?
14. Eritroza va treozu uchun qaysi konformatsion holatlar xarakterli?
15. Aldoza va ketozalarning konfiguratsion izomerlari antipodlari qanchani tashkil etadi?

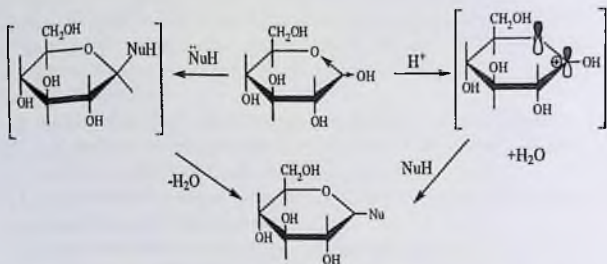
16. Mis-ammiak kompleksini olishda tekislik burchagi qiymatining ta'siri qanday?
17. Treo-izomerlar ON-guruhlarining periodat oksidlanishi nima uchun oson va tez bo'ladi?
18. Nukleozid va dezoksiribozalar furanoz halqa qaysi konformatsiyada bo'ladi va nima uchun?
19. Siklogeksan uchun konformer holatlarni izohlang.
20. D-glukopiranoza α -anomerining konformatsiyasida oksimetil va gidroksil guruhlar qanday joylashgan bo'ladi?
21. D-glukopiranoza β -anomerining konformatsiyasida oksimetil va gidroksil guruhlar qanday joylashgan bo'ladi?
22. α -D-izozaning C – 1 va C – 2 konformerlaridagi farq nimada?
23. β -D-izozaning C – 1 va C – 2 konformerlaridagi farq nimada?
24. Glukoza, mannoza, alloza va altrozaning oksidlanishida ON guruhlarining joylashishi qanday ta'sir qiladi?
25. Glukopiranozaning C – 2 gidroksil guruhi qachon tanlovchan reaksiyaga kirishadi (atsillash, tozillash)?
26. Allokonfiguratsiyali α -oksid hosilaning nukleofil hujumi qaysi uglerod atomiga va qay tarzda yo'nalgan bo'ladi?
27. Qaysi gidroksil guruhlarining reaksiya qobiliyati kuchli bo'ladi?
28. Spirtlarning gidroksillarini benzoillashda qaysi gidroksillar oson benzoillanadi?

III BOB. GLIKOZIDLAR

Monosaxaridlar hosilalari qatori o'zining ahamiyati va tabiatda tarqalish darajasi bo'yicha glikozidlar birinchi o'rinda turadi. Monosaxarid molekulasidagi yarim asetal gidroksil boshqa bir funksional guruhga almashingan hosila glikozid deb nomlanadi, hosil bo'lgan bog' esa glikozid bog'i deyiladi. Monosaxaridlardagi spirt guruhlaridan farqli o'laroq yarim atsetalli gidroksil guruhi almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, chunki monosaxarid (piranoz yoki furanoz shaklida bo'lishidan qat'iy nazar) molekulasidagi faqat C – 1 atomiga ulangan ikkita kislorod atomlarigina shu uglerod atomida kuchli musbat zaryad hosil qila olishiga asos bo'la oladi.



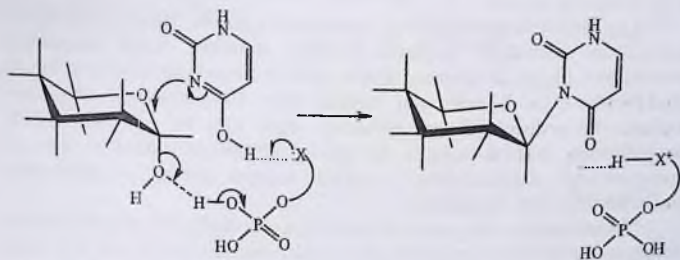
Natijada halqali shaklga ega bo'lgan monosaxaridlar oldida ikki imkoniyat ochiladi. Birinchidan, C₁-OH bog'i bo'yicha dissotsilanish yengillashadi va karbokation hosil bo'ladi (kislotali gidroliz, termoliz) va uning kation markazi endosiklik kislorod atomining bo'linmagan elektron jufti bilan ta'sirlanishi natijasida barqarorlashadi; ikkinchidan, uglerod atomidagi musbat zaryad nukleofil reagentlarning hujum qilishiga qulay imkoniyat yaratadi.



Boshqacha aytganda furanoza va piranozalardagi yarim atsetal gidroksil S_{N1} yoki S_{N2} mexanizmlari bo'yicha oson nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalari qonuniyatlariga tayangan holda agar reaksiya monomolekulyar S_{N1} mexanizm bo'yicha borsa, diastereomerlar aralashmasi (α - va β -glikozid shakllari) hosil bo'lishi kuzatiladi. Diastereomerlar aralashmasi hosil bo'lishining sababi karbokation fragmentining oraliq holati bir tekislikda bo'lishidir. Agar jarayon sinxron bimolekulyar yo'nalish (S_{N2} - mexanizm) bo'yicha borsa, unda reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotning fazoviy tuzilishi olingan monosaxaridning birlamchi konfiguratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Natijada α -shakldan β -glikozid hosil bo'ladi va β -shakldan α -glikozid hosil bo'ladi. Buning sababi shundaki, nukleofil reagentining hujumi C – O bog'ining orqa tomonidan boshlanadi va reaksiyon markaz konfiguratsiyasi aylanishi bilan tugaydi, lekin monosaxaridning eritmada hamisha α - va β -shaklli tautomer holatda bo'lishi hisobga olinsa, glikozidlanish reaksiyalari qaysi bir mexanizm bo'yicha ketmasin doimo izomerlar aralashmasini olish mumkin. Bunda faqat izomerlararo nisbat olingan reagent tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq bo'ladi.

Tirik hujayrada jarayon fermentlar yordamida boradi, ular faqat bitta mexanizm orqali reaksiyaga kirishadi va bitta izomer shakli hosil bo'lishiga olib keladi.



Bunday fermentativ reaksiyani modellash mumkin: bunda reagent va ferment (koferment) bitta molekuladan iborat bo'ladi, zanjir uchidagi fosfor kislota qoldig'i, gidroksil guruh ajralishini katalizlaydi, ikkinchi uchida nukleofil qoldiq (masalan azotli asos) uglerod atomiga elektrofil

hujum qiladi. Katalitik (kislotali) va nukleofil fragmentlarning elektrofil markaziga sinxron ta'siri tegishli β -glikozidga olib keladi.

Ko'pgina monosaxaridlarda α -izomer reaksiya qobiliyati bo'yicha reaksiya markazga sterik yaqinligi sababli β -izomerdan kuchliroq hisoblanadi. Shuning uchun ko'pgina tabiiy glikozidlar β -izomerda bo'ladi.

Barcha glikozidlar eritmasida tautomer o'tishlar ma'lum emas, chunki glikozidlardagi yarim atsetal gidroksil yo'qligi ularning karbonil guruhiga aylanishiga yo'l qo'ymaydi va shuning uchun ular asiklik shaklga o'ta olmaydilar, demak eritmada ular tautomeriya holatiga uchramaydi. Glikozidlarga yana bir xos xususiyat bu nordon muhitda oson gidrolizga uchrashi hisoblanadi.

3.1. Glikozidlarning sinflanishi

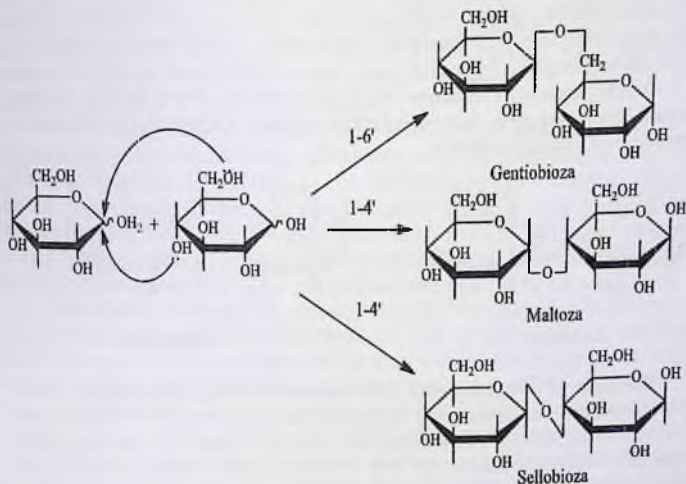
Halqali monosaxaridlardagi yarim atsetal gidroksilli almashingan qism aglikon deb nomlanadi. Ana shu aglikon qismining turi bo'yicha glikozidlar sinflanadi. Agar aglikonlar spirt yoki fenol tabiatiga ega bo'lsalar, ularni O-glikozidlar, oltingugurt tutgan nukleofillar (masalan, merkaptanlar) bo'lsa — S-glikozidlar deyiladi. Glikozidlar olinish reaksiyasi davomida karboanion hosil bo'lsa, unda reaksiya mahsuloti C-glikozid hisoblanadi. Bulardan tashqari tabiatda monosaxarid yarim atsetal gidroksili turli azotli asoslarga almashinganda N-glikozidlar to'g'risida gap boradi.

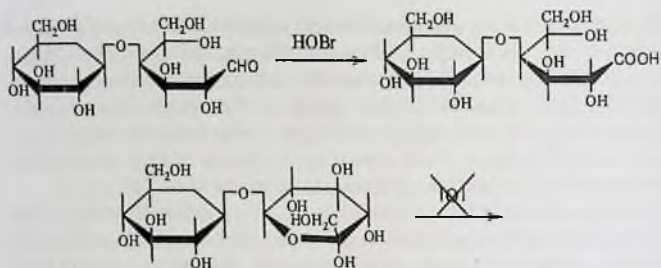
O-glikozidlar tabiatda keng tarqalgan va ularda aglikonlar oddiy va juda ham murakkab tuzilishli bo'lishi mumkin (katta biopolimer sistemalar). O-glikozidlarning hosil bo'lishi monosaxaridlarning halqali shakllarida oson boradi, shu sababli ular disaxaridlarga, oligosaxaridlarga va polisaxaridlarga aylanadi. Agar ular bir xil monosaxarid zanjirlaridan tashkil topgan bo'lsa — gomodent, tuzilishi har xil monosaxarid zanjirlaridan tashkil topgan bo'lsa — geterodent polisaxaridlar deb nomlanadi.

Disaxaridlar. Bu guruh tabiiy birikmalar ikkita bir xil yoki turlicha tuzilgan halqali monosaxaridlardan tashkil topgan bo'lib, bir biri bilan glikozid bog'i orqali ulangan bo'ladi. Disaxaridlar molekulasining tuzilishini o'rganishda eng asosiysi glikozid bog'i tabiatini aniqlash hisoblanadi. Glikozid bog'ining α - yoki β -konfiguratsiyasi, aglikon rolidagi monosaxarid molekulasining qaysi gidroksili bu bog'ni hosil qilishda ishtirok etishini aniqlash muhim ahamiyatga ega. Tabiatda glikozid bog'lar ko'pincha $1 \rightarrow 4$ yo'nalishi bo'yicha aniqlangan, $1 \rightarrow 6$

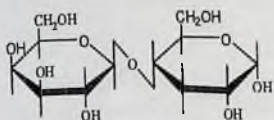
glikozid bog' bir muncha kam uchraydi va undan ham kam uchraydigan yo'nalish bu $1 \rightarrow 3$ bog' hisoblanadi. Shunday glikozid bog' tutgan disaxaridlar qaytariluvchan disaxaridlar deb nomlanadi. Buning sababi ularning aglikon qismida erkin yarim atsetal guruhi mavjudligidir. Molekuladagi yarim atsetal gidroksil aglikonning tautomer o'zgarishiga, ya'ni zanjirli holatiga o'tadi. Oxirgi holat o'zining aldegid guruhi bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishga imkon beradi.

Agar disaxariddagi glikozid bog' $1 \rightarrow 1$ yo'nalishida bo'lsa, ya'ni monosaxarid-aglikon glikozid bog' hosil qilishi uchun o'zini yarim atsetalli gidroksili orqali borsa, bunday disaxaridlar qaytarilmas hisoblanadi, chunki tautomer zanjirli holatga o'ta olmaganligi sababli, aldegid guruhi hosil bo'lmaydi va natijada oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari sodir bo'lishi kuzatilmaydi.

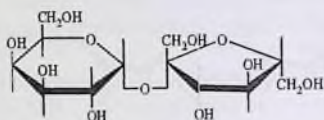




Geterodet disaxaridlarning tipik namoyondalaridan biri laktoza (sut qandi) bo'lsa, ikkinchisi saxaroza (shakar) hisoblanadi. Bu qandlar nomlanishining o'zi qanchalik ularni tabiatda tarqalgani va organizmga zarur ekanligidan dalolat beradi. Laktoza (4-O- α -D-galaktopiranozil-D-glukopiranoza) 1 $\rightarrow$ 4 yo'nalishda monosaxarid galaktoza va aglikon-glukozadan iborat bo'lgan disaxarid. Saxaroza (1-O- α -D-glukopiranozil- β -D-fruktofuranozid) glukoza va fruktozalardan iborat bo'lib, undagi glikozid bog' 1 α $\rightarrow$ 1 β . Shuning uchun laktoza qaytariluvchi disaxarid, saxaroza esa -qaytarilmasdir.



Laktoza



Saxaroza

Maltoza. Parchalanganda ikki molekula α -D-glukopiranoza 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 ham kraxmal gidrolizi tufayli maltoza paydo bo'ladi.

Maltoza molekulasida α - 1,4 glikozid bog' bilan birikkan, glikozid bog' hosil qilishda ishtirok etgan anomer uglerod atomi α -konfiguratsiyaga ega, erkin glukozid gidroksil tutgan anomer uglerod atomi esa α - (α -maltoza), yoki β - (β -maltoza) konfiguratsiyasiga ega bo'lishi mumkin. Maltoza Felling suyuqligini qaytaradi, "kumush

ko'zgu" reaksiyasini beradi, fenilgidrazin bilan fenilgidrazon hosil qiladi. Bu maltozaning halqa okso-tautomeriyaga uchrashi bilan tushuntiriladi. Maltozani kimyoviy nomlashda glukozid bog' hosil qilishda glukozid gidroksil bilan ishtirok etgan birinchi glukoz molekulasini, ikkinchi glukoz molekulasining C — H dagi o'rinbosari deb qaraladi, hamda uning nomi oxiridagi "ozo" qo'shimchasi "ozil" qo'shimchasiga almashtiriladi. Ikkinchi glukoz molekulasini nomidagi "ozo" qo'shimchasi esa saqlanib qoladi. Nihoyat, shuni ham eslatib o'tish kerakki, disaxaridning to'liq holda har ikkala anomer uglerod atomining konfiguratsiyasi ko'rsatilishi kerak.

Laktoza - sut shakari. Sut tarkibida uchraydigan bu disaxarid bir molekula α -D-glukoza va bir molekula β -D-galaktozadan tarkib topgan. Felling suyuqligini qaytaradi, chaqaloqlarda ichak florasining shakllanishida muhim ahamiyatga ega, ovqat hazm bo'lishini bajaradi. Oziq-ovqat hazm bo'lish traktidagi mikroorganizm *Laktobacillus* bufedas rivojlanishiga, sut asosiy shakari-laktozani parchalaydi va sut hamda sirka kislotasiga aylantiradi, ular patogen bakteriyalar, ayniqsa, tif tayoqchalarining ko'payishini to'xtatadi.

XX asrning 50-yillarida R.Kun va hamkasblari tomonidan ona suti tarkibidagi oligosaxaridlarning strukturasi ochildi. Ularning tarkibi D-glukoza, D-galaktoza, L-fukoza va N-atsetilglukozaminlardan iborat bo'lib, eng xarakterli fragmenti laktoza qoldig'i hisoblanadi. Sutning eng katta oligosaxaridi — lakto-N-fukopentazadir. Bir litr ona suti tarkibida 70 gr laktoza va 3 gr amintutuvchi oligosaxaridlar borligi aniqlangan. Mol sutida aminoshakar tutgan oligosaxaridlar 100 marta kam uchraydi.

Sellobioza. Biologik ahamiyatga ega bo'lib, muhim polisaxarid — klatchatkaning parchalanishidan hosil bo'ladi va gidrolizlanganda ikki molekula glukoz hosil qiladi. Sellobioza o'zaro β -1,4 glukozid bog' orqali birikkan ikki molekula D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Maltozadan farqli ravishda glukozid bog'i hosil bo'lishida ishtirok etgan anomer uglerod atomi β - konfiguratsiyasiga ega.

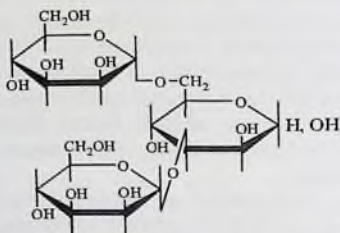
Maltoza va sellobioza orasidagi konfiguratsion farq ular orasidagi konformatsion farqqa ham sababchi bo'ladi. Maltozadagi α -glukozid bog' — aksial joylashgan holda, sellobiozadagi β -glukozid bog'i ekvatorial joylashgan.

Saxaroza - shakarqamish va qand lavlagi disaxaridi. Saxaroza α -D-glukoza-(1→2)- β -D-fruktoza barcha o'simliklarda uchraydi (urug'ida, bargida, mevasida, tomirida va h.k.), saxarozaning qand lavlagidagi miqdori 17-19%. Shakar olishda qand lavlagi maydalanadi, qaynoq suv

bilan ishlanadi va olingan sharbat ko'p marta ohakli sut, CO_2 va oltinugurt gazlari bilan qayta ishlanadi. Tozalangan sharbat bug'latiladi, natijada quyuv qiyom hosil bo'ladi, tarkibida 60-65% quruq moddalar bo'ladi. Qiyom yana oltinugurt gazi bilan qayta ishlanadi, vakuum ostida gel hosil bo'lguncha quyultiriladi – bu saxaroza va patoka kristallari aralashmasidir, shundan so'ng saxarozani sentrifugalab ajratiladi. Patoka qayta ishlanib, qo'shimcha saxaroza olinadi. Saxaroza shakar qamishidan (tarkibida 13-15% saxaroza bor) avval sharbat olishdan boshlanadi, keyin ishqor bilan tozalanadi va bug'latiladi. Kristallanadigan tozalanmagan shakar sentrifugalab ajratiladi. Oq qandga aylantirishda shakar eritmasi ohak va karbonat angidrid bilan tozalanadi va saxaroza kristallanguncha quyultiriladi. Sotuvdagi oq shakar tarkibida 99,75% shakar bo'ladi. Saxaroza gidrolizlanganda hosil bo'ladigan glukoza va fruktoza aralashmasi invert shakar deb ataladi. Ari asali asosan invert shakardan tashkil topgan.

3.2. Oligosaxaridlar

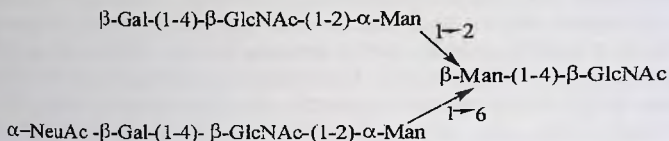
Oligosaxaridlar mono- va polisaxaridlar oraliqida joylashgan bo'lib, ko'pincha 10-20 monosaxarid qoldiqlari tutgan uglevod zanjirlaridan iborat. Oligosaxarid zahira sifatida xizmat qilsa ham, odatda, erkin holda tabiatda kam uchraydi. So'ngi vaqtlarda oligosaxaridlar proteinlar tarkibida (glikoproteinlar) determinant (taniladigan) qism rolini o'ynashi aniqlangan. Oligosaxaridlar to'g'ri chiziqli va tarmoqlangan bo'lishi mumkin. Tarmoqlangan oligosaxaridlarga asosiy chiziqli zanjirga bitta yoki undan ko'p monosaxaridlar boshqa gidroksil guruhi bilan ulanganlari kiradi. Masalan, α -D-mannozil-(1 $\rightarrow$ 6)[α -D-mannozil -(1 $\rightarrow$ 3)]-D-mannoza fragmenti.



α -D-mannozil

-(1 $\rightarrow$ 6)[α -D-mannozil -(1 $\rightarrow$ 3)]-D-mannoza

Oligosaxaridlarning tuzilishini qisqa yozishda glikozil qoldiqlarining yozilishi, qaytarilmaydigan oxiridan birin-ketin monosaxarid qoldiqlari belgilashga asoslangan harflardan boshlanadi. Agar murakkab tarmoqlangan oligosaxarid bo'lsa, quyidagi aniq shakl orqali yoziladi:



Oligosaxaridlar kislotalar ta'sirida monosaxaridlargacha gidrolizlanadi. O-glikozidlar gidroliz reaksiyasi glikozil-kation hosil bo'lishi orqali boradi⁴. Qaytariluvchi oligosaxaridlar karbonilli birikmalarga xos reaksiyalar beradi, aldon kislotasigacha oksidlanadi, poliollargacha qaytariladi va ozazonlarni hosil qiladi. Monosaxaridlarga o'xshab suvli eritmalarda qaytariluvchi oligosaxaridlarga mutarotatsiya hodisasi va boshqa reaksiyalar xosdir.

Oligosaxaridlar aralashmasini ajratishda xromatografik usullar qo'llaniladi. Kislotali oligosaxaridlar neytral vakillaridan ion-almashinish xromatografiyasi yoki elektroforez bilan qog'ozda ajratiladi. Neytral oligosaxaridlarni ajratish qog'oz xromatografiyasi va yupqa qatlamli xromatografiya (silikagel) yordamida o'tkaziladi. Hozirgi kunda oligosaxaridlar aralashmasini individual komponentlarga ajratish yuqori samarali suyuqlik xromatografiya (YuSSX) usuli orqali olib boriladi.

Oqsil va nuklein kislotalar kimyosida birlamchi tuzilishni o'rganish, aminokislotalar ketma-ketligini aniqlash yoki nuklein asoslarda chiziqli biopolimerlar tartibi bo'lsa, uglevod biopolimerida bunday masala ancha murakkablashadi. Oligosaxarid tuzilishini aniqlashda monosaxarid tarkibini aniqlash, monosaxarid qoldiqlarini va tarmoq oligosaxarid zanjiri monosaxaridlarning bir-biriga birikkan joyini, monosaxarid zanjir halqalari qiymati, glikozid bog'i konfiguratsiyasini aniqlash kerak bo'ladi. Oligosaxaridlarning monosaxarid tarkibini aniqlash uchun kislotali gidroliz o'tkaziladi yoki ko'pincha saxarid metanolizlanadi va

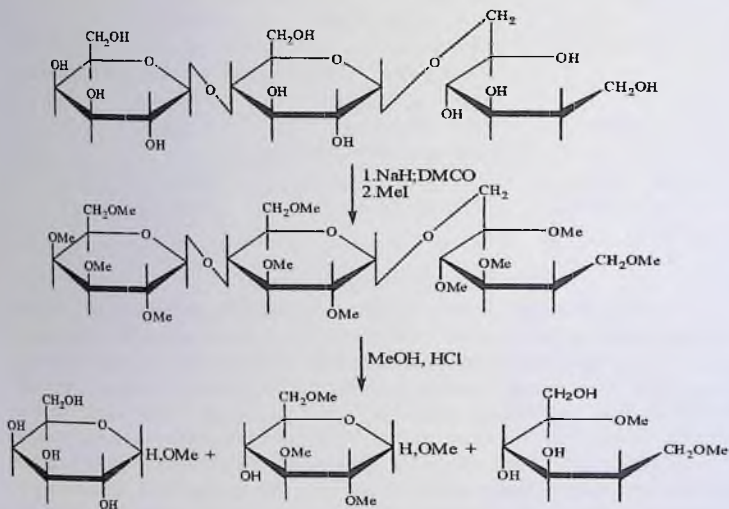
⁴ M. Miljković, *Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects*, Springer, New York, 2010, 543 p

hosil bo'lgan mahsulot tahlil qilinadi. Kislotali gidrolizat mahsulotlari tahlili qog'oz elektroforezi yoki xromatografiya orqali o'tkaziladi. Ko'pincha hosil bo'lgan mahsulotni individual ajratish ion-al'mashuvchi smolalarda taqsimlash xromatografiyasi usuli bilan suv-spirtli aralashmalar yoki qandlarning borat komplekslari yordamida o'tkaziladi. Bunda neytral, amino- va dezoksisaxarid qoldiqlaridan hosil bo'lgan glikozid bog'larning gidroliz tezligi turlicha bo'ladi. Eng oson gidrolizlanadigan uglevodlar bu sial kislotalarining qoldiqlari: N-atsetilneyramin, N-glikolilneyramin kislotalardir, eng qiyin uziladigan bog'lar bu aminosaxaridlar va uron kislotalari asosida hosil bo'lganlaridir. Furanozidlar piranozidlarga qaraganda tezroq gidrolizga uchraydi. Keltirilgan reaksiyalar natijasida oligosaxaridlar gidrolizi to'la o'tmasligi yoki hosil bo'lgan monosaxaridlar kislotali destruksiya uchrash tahlil natijalarining noto'g'ri bo'lishiga olib kelishi mumkin. Gazsimon vodorod xlorid ishtirokida o'tkazilgan metanoliz ancha aniq natijalar beradi, chunki bunda kislotali destruksiya chidamli metilglikozidlar hosil bo'ladi. Metanoliz mahsulotlarining sifat va miqdor tarkibi trimetilsilil yoki trifloratsetil hosilalar shaklida gaz suyuqlik xromatografiyasi usuli orqali aniqlanadi.

Monosaxarid qoldiqlarining bir-biri bilan tutashgan o'rnini aniqlashga ko'pincha oligosaxaridni to'la metillash bilan keyin gidrolizlash va hosil bo'lgan mahsulotlarni tahlillash orqali erishiladi. Metillash, asosan, S.I.Xakamori uslubida o'tkaziladi. Bunda gidroksil guruh bilan bir qatorda N-atsetilgeksozamin atsetamid guruhlari ham modifikatsiyaga uchraydi. Reaksiyaning to'la o'tgani IQ-spektroskopiya orqali gidroksil guruhlari yutilish sohasi yo'qolganligi bo'yicha qoraladi. So'ng oligosaxaridlar kislotali gidrolizlanadi yoki metanolizlanadi, natijada erkin gidroksil guruh tutgan metillangan monosaxaridlar hosil bo'lib ular glikozid bog'i hosil bo'lishida qatnashganligi aniqlanadi. Tahlil natijalariga qarab oligosaxarid asosini aniqlash mumkin, agar monosaxarid metanolizdan keyin hosil bo'lgan metillangan hosilalarida bittadan ortiq erkin gidroksil guruhi aniqlansa, bunda zanjir tarkibida tarmoqlar borligi to'g'risida fikr yuritiladi. Shu yo'l bilan bir qatorda oxirgi monosaxarid qoldiqlari ham aniqlanadi.

Oligosaxarid zanjirining qaytarilmaydigan uchlarida qoldiq erkin gidroksil guruhlari tutmaydi. Qaytariladigan uchlaridagi monosaxarid metillangan poliol shaklida bo'lganligi uchun osongina aniqlanadi. Shunday qilib, trisaxaridlarni metillash bilan molekuladagi monosaxarid zanjirlari ketma-ketligini tez aniqlashga va tahlil qilishga olib keladi.

Qisman metillangan metilglikozid standartlar bilan hosil bo'lgan mahsulotlar gaz suyuqlik xromatografiyasi orqali identifikatsiyalanadi. Olingan mahsulotning natriy borgidrid bilan qaytarilishi va so'ng atsetillanishi natijasida hosil bo'lgan alditatsetatlarni xromato-mass spektrometriya usuli orqali tahlil qilish hozirgi kunda keng qo'llaniladi. Bundan tashqari, mass-spektrometrik usul orqali gidrolizdan keyingi mahsulotlar to'la deyterometillanish jarayoni sodir bo'lganligini tasdiqlash murkin. Bunda mass-spektrometrik tahlil deyterometil guruh tutgan joyni aniq ko'rinishini ta'minlaydi, chunki ular olingan qisman metillangan metilglikozidlardagi erkin gidroksil guruhlarini joylashishini aniq ko'rsatadi.



Geterooligosaxarid molekulasidagi zanjirlar ketma-ketligi asosan ekzoglikozidazalar (fermentlar) yordamida aniqlanadi. Bunda ferment molekulaning qaytarilmaydigan uchidan bittadan monosaxarid qoldig'ini uzadi. Quyidagi jadvalda oligosaxaridlar tuzilishining tahlilida qo'llaniladigan glikozidazalar, ularning o'ziga xosligi va ferment manbai berilgan, bu asosan hayvon glikoproteinlari misolida tushuntirilgan.

1-Jadval

Qandlar tuzilishini aniqlashda qo'llaniluvchi glikozidazalar

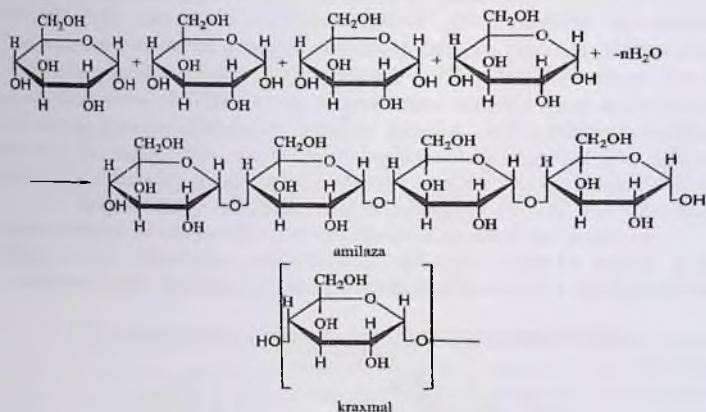
Glikozidazalar	Manba	O'ziga xosligi
Neyraminidaza	Clostridium perfringens Vibrio cholera	α -NeuNAc-(2 $\rightarrow$ 6)-D-GalNAc α -NeuNAc-[(2 $\rightarrow$ 5(6))-D-Gal
β -Galaktozidaza	Clostridium perfringens Kanavaliya dukak uni	β -D-Gal[1 $\rightarrow$ 4(30)]-DGleNAc
β -Mannozidaza	Tovuq tuxumi	Aniqlanmagan
α -Mannozidaza	Kanavaliya dukkak uni Ashergillus niger	α -D-Man-[1 $\rightarrow$ 2(63)]-D-Man
α -Fukozidaza	Clostridium perfringens Ashergillus perfringens bodom emulsini	α -L-Fuc(1 $\rightarrow$ 2)-D-Gal α -L-Fuc[(1 $\rightarrow$ 3(4))-D-Gal
β -N-atsetilglukoz-amindaza	Clostridium perfringens Kanavaliya dukkak uni	Keng
α -Galaktozidaza	Ashergillus niger	Keng
α -N-atsetilgalaktoz-amindaza	Ashergillus niger	Keng

3.3. Polisaxaridlar

Polisaxaridlarga ham O-glikozidlar sifatida qarash kerak, chunki ulardagi glikozid bog' monosaxaridlararo bog' tabiatiga ega. Shuning uchun ular disaxaridlardan faqat monosaxarid zanjirlari soni bilan farqlanadi. Ko'pchilik polisaxaridlarning polimerlanish darajasi yuqori bo'ladi. Polisaxaridlar O-glikozid tabiatiga ega bo'lganligi uchun monosaxaridlargacha oson gidrolizga uchraydi. Bir xil monosaxaridlardan tashkil topgan polisaxaridlar gomopolisaxaridlar (glikanlar), turli xil monosaxaridlardan tashkil topganlari esa geteropolisaxaridlar deb nomlanadi. Glikozid bog' polisaxaridlarda disaxaridlarnikidan farq qilmaydi. Ular glikozid markazini α - va β -konfiguratsiyasidan tashqari 1 $\rightarrow$ 4; 1 $\rightarrow$ 6; 1 $\rightarrow$ 3; 1 $\rightarrow$ 2 bog'lar orqali bir - biri bilan ulanadilar. Agar 1 $\rightarrow$ 1 glikozil-glikozid bog'i orqali monosaxaridlar ulansa u holda polimerlanish reaksiyasi amalga oshmaydi. Polisaxaridlar yuqori molekulyar birikmalar kimyosi hamda biokirnyo fanlarining asosiy ob'ekti bo'lgani uchun biz bu tabiiy birikmalar sinfiga taalluqli keng tarqalgan makromolekulalarning qisqagina asosiy xususiyatlarini yoritishga harakat qilamiz.

Polisaxaridlar yuqori molekulyar moddalar bo'lib, amorf tuzilishga ega. Ular suvda erimaydi, lekin ayrimlari kolloid eritma hosil qiladi. Ularning mazasi ham shirin emas, gidrolizga uchraganda glukoz, inulindan esa fruktoza hosil bo'ladi. Polisaxaridlarning ko'pchiligi, ayniqsa, geteropolisaxaridlar oqsillar bilan mustahkam kompleks holida uchraydi va ular glikoproteinlar yoki mukoproteinlar deb ataladi.

Polisaxaridlarning tarkibi har xil bo'lishiga qaramay, ular kimyoviy jihatdan ancha sodda tuzilgan. Ularning barchasida monosaxaridlar qoldig'i kislorod ko'prigi orqali tutashgan, ya'ni birinchi monosaxaridning glukozid gidroksili ikkinchi monosaxaridning spirt gidroksili bilan, uning glikozid gidroksili esa uchinchi monosaxaridning spirt gidroksili bilan tutashgan va hokazo 1→4, 1→3 yoki 1→6 bog'lar orqali birikkan. Shuning uchun ham polisaxaridlar molekulasida erkin glikozid gidroksili amalda uchramaydi. Buni kraxmal hosil bo'lishi misolida yaqqol ko'rish mumkin;



Polisaxaridlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi ammo ular spirt gidroksillari bo'yicha reaksiyaga kirishib, oddiy va murakkab eflar hosil qiladi.

Polisaxaridlarning ko'pchiligi kislotalar ishtirokida qaynatilsa yoki ularga ferment ta'sir ettirilsa, oson gidrolizlanadi. Bunda avval oligosaxaridlar, so'ngra monosaxaridlar hosil bo'ladi. Ular ishqor ta'sirida gidrolizlanmaydi.

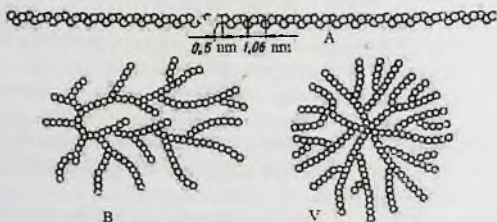
3.4. Gomopolisaxaridlarning eng muhim vakillari

Kraxmal. O'simliklar olamida eng keng tarqalgan polisaxaridlardan biri kraxmal fotosintez jarayonida hosil bo'lib, o'simliklar donida, ildiz mevalarda, tuganak mevalarda va boshqa qismlarida zahira oziq sifatida (donachalar holda) to'planadi. Uning miqdori bug'doyda 75%, guruchda 80%, kartoshka tuganaklarida 12—24%, barglarda 4% atrofida bo'ladi.

Kraxmal donachalari sovuq suvda erimaydi, lekin suv 60—80° gacha isitilsa, ular bo'kib yoriladi. Natijada kraxmal kleysteri deb ataladigan yopishqoq kolloid eritma hosil bo'ladi.

Kraxmal kimyoviy jihatdan sof modda emas. Uning asosiy qismi (96—97%)ni polisaxaridlar - amiloza va amilopektin tashkil etadi. Shuningdek, uning tarkibida mineral moddalar (asosan fosfat kislota), yuqori yog' kislotalar (stearinat, palmitat va boshqa kislotalar) uchraydi. Amiloza va amilopektin qaysi manbadan olinganiga qarab, har xil miqdorda bo'ladi. Masalan, kartoshka kraxmali tarkibida amiloza 19-22%, amilopektin 78-81%, bug'doyda amiloza 24%, amilopektin 76% ni tashkil etadi. Ularning molekulyar massasi ham farq qiladi. Amilozaning molekulyar massasi $2 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$, ayrim hollarda million daltonga etadi. Amilopektinning molekulyar massasi esa unga nisbatan ancha yuqori, ya'ni $1 \cdot 10^5$ — 10^6 , ayrim hollarda yuz millionga yaqinlashadi. Aftidan, ularning molekulyar massasi ajratib olish usuliga bog'liq. Agar ajratib olingan amiloza yoki amilopektin tabiiy holatda bo'lsa, ancha yuqori bo'ladi. Masalan, kartoshka kraxmalidan molekulyar massasi $17 \cdot 10^6$ dan $73 \cdot 10^6$ gacha bo'lgan fraksiyalar ajratib olingan.

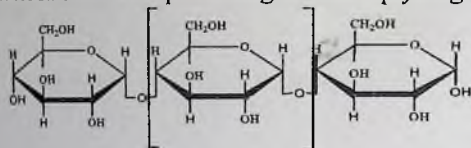
Amiloza va amilopektin strukturasi bilan ham bir-biridan keskin farq qiladi (1-rasm, A, B). Amilozaning molekulasini uzun zanjirli tuzilishga ega bo'lib, α -D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan.



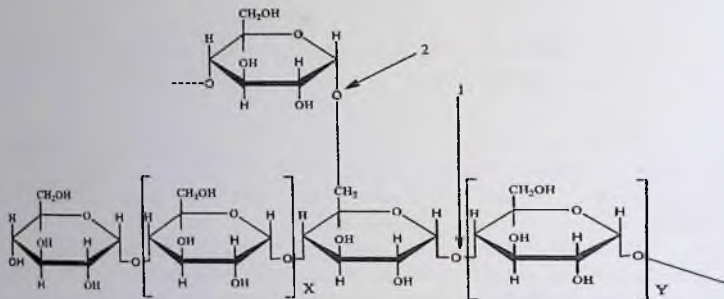
1-rasm. Polisaxaridlardan kraxmal va glikogenning tuzilishi:

A — amilaza; B — amilopektin; V — glikogen

Undagi glikozid bog'lar α -1 $\rightarrow$ 4 dan iborat. Amilopektin molekulasi ham α -D-glukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan, lekin undagi zanjir tarmoqlangan, ya'ni unda α -1 $\rightarrow$ 4 bog'lardan tashqari α -1 $\rightarrow$ 6 bog'lar ham mavjud. Yon tarmoqlar ko'p bo'lishiga qaramay, ancha qisqa bo'ladi. Undagi monosaxaridlar qoldig'i ko'pincha 12 tadan iborat bo'ladi. Amiloza bilan amilopektinning tuzilishi quyidagicha:



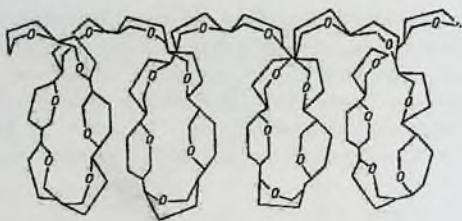
amiloza



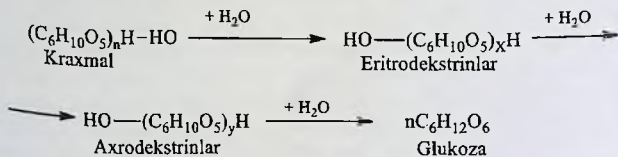
Aminopektin molekulasi strukturasi

1. 1 $\rightarrow$ 4 glukozid bog'i; 2. 1 $\rightarrow$ 6 glukozid bog'i

Kraxmal kislota ishtirokida asta-sekin qizdirilsa, dastlab qisman gidrolizga uchrab, molekulyar massasi bilan bir-biridan farq qiladigan qator polisaxaridlar — dekstrinlar hosil qiladi. Kraxmal yod ta'sirida ko'k rangga bo'yaladi. Agar u sekin-asta gidrolizlansa, hosil bo'lgan mahsulotlar yod bilan aralashtirilganda dastlab binafsha, qizg'ish-binafsha, qizil va nihoyat rangsiz bo'lib qoladi. Uning tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



2-rasm. Amiloza molekulasining tuzilishi



Bu yerda: $n > x > y$

Kraxmal oziq-ovqat sanoatida, spirt, elim ishlab chiqarishda va boshqa sohalarida ko'p ishlatiladi.

Glikogen ba'zan hayvon kraxmali deb ham ataladi. U ham kraxmalga o'xshash yuqori molekulali polisaxarid bo'lib, odam va hayvonlar organizmida zahira oziq sifatida to'planadi. Uning jigardagi miqdori ho'l massasiga nisbatan 5%, muskullarda 2% dan iborat bo'lishi mumkin, lekin organizmning oziqlanish darajasiga qarab bu miqdor o'zgarib turadi. Glikogen tuzilishi jihatdan amilopektinga o'xshash, lekin uning molekulas amilopektinga nisbatan ham ko'proq tarmoqlangan. Molekulyar massasi $10 \cdot 10^6$ — $50 \cdot 10^6$ dalton va undan ham yuqori bo'lib, issiq suvda ancha yaxshi eriydi, yod ta'sirida qizg'ish-qo'ng'ir rangga kiradi. Glikogen ham gidrolizga uchraganda dastlab dekstrinlar, so'ng α -D-glukoza hosil bo'ladi. Uni jigar yoki muskul to'qimasidan oson ajratib NaON yoki KON ning issiq eritmasida eritiladi, so'ng spirtida cho'ktirib ajratiladi.

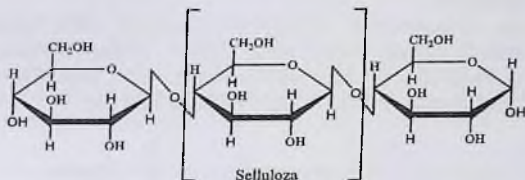
Keyingi vaqtdagi tekshirishlar zamburug'larda, achitqilarda va makkajo'xori donida ham glikogen bo'lishini ko'rsatdi.

Dekstran. Bu ham yuqori molekularli α -D-glukoza qoldiqlaridan tashkil topgan polisaxarid bo'lib, molekulyar massasi kraxmal va glikogennikidan ham yuqori, ya'ni 12-306—1-109 dalton atrofida. U ba'zi bakteriyalarda (masalan, *Leuconostoc mesenteroides*) sintezlanadi.

Dekstranning tuzilishida α -1 $\rightarrow$ 6 glikozid bog'lar zanjirning asosiy o'zagini tashkil etadi, tarmoqlanishlar esa α -1 $\rightarrow$ 4 va α -1 $\rightarrow$ 3 bog'lardan iborat. Dekstran epixlorgidrin bilan ishlanganda to'rga o'xshash tuzilishga ega bo'lgan modda-sefadeks hosil bo'ladi, u yuqori molekularli moddalarni ajratishda «molekulyar elak» sifatida ishlatiladi. Uning chala gidrolizlanish mahsuloti (masalan, makrodeks) ning suvdagi eritmasi tibbiyotda qon zardobi o'rnida ishlatiladi.

Kletchatka, ya'ni selluloza o'simliklar olamida eng ko'p tarqalgan organik moddadir. Uning barglardagi miqdori 15—30% ni, yog'ochda 50—70% va hokazoni tashkil etadi. Paxta tolasi asosan sellulozadan iborat.

Selluloza molekulasining tuzilishi amilozaga o'xshash uzun zanjirli bo'lib, tarmoqlanmagan. Lekin tarkibi β -D-glukopiranoza qoldiklaridan iborat. Undagi bog'i β -1 $\rightarrow$ 4 xarakterida, ya'ni kletchatka β -poliglikozid. Shuning uchun ham ularning xossalari bir-biridan keskin farq qiladi. Sellulozaning tuzilishini quyidagi umumiy formula bilan ifodalash mumkin:



Sellulozaning molekulyar massasi ham amilozanikidan ancha yuqori bo'lib, $1,0 \cdot 10^7$ — $2 \cdot 10^7$ daltonni tashkil etadi. U ko'pchilik erituvchilarda erimaydi, ammo mis (II)-gidroksidning ammiakli eritmasida yoki kaltsiy rodanidning konsentrlangan eritmasida qizdirib, ma'lum darajada eritish mumkin.

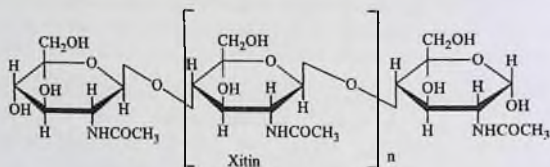
Sellulozani konsentrlangan kislotalar ta'sirida to'liq gidrolizlash mumkin, bunda β -D-glukoza hosil bo'ladi. Agar u chala gidrolizlansa, sellobiozaga aylanadi. Uni gidrolizga uchratadigan ferment — sellulaza faqat tuban organizmlarda bo'ladi, ularning faoliyati tufayli kletchatka kavsh qaytaruvchi hayvonlarning ko'p kamerali oshqozonida hazm bo'ladi. U odamning yo'g'on ichagida ham qisman parchalanadi.

Selluloza o'simliklar hujayrasining qobig'ini tashkil etadigan asosiy modda. Ma'lumki, hujayra qobig'i juda ham pishiq bo'lishi kerak, ayniqsa, suv o'simliklarida pishiq bo'lib, muhitning gipertonik yoki gipotonik ta'sirlariga bardosh berishi zarur. Daraxtlar tanasida kletchatka yanada katta vazifani bajaradi, ya'ni u hujayra qobig'i mustahkamligini ta'minlashi bilan birga, ularning og'ir tanasini tik tutib turishini ta'minlaydi. Shuning uchun ham barcha o'simliklarning hujayralari atrofida selluloza tolalari juda zich holda ixcham joylashgan kristallardan iborat bo'ladi. Bu tolalarning mustahkamligini ta'minlashda gemiselluloza, pektin, lignin va ekstensin (oqsil) kabi yuqori molekulyar moddalar ham alohida rol o'ynaydi.

Selluloza ham, boshqa polisaxaridlar singari, erkin gidroksidlari bo'yicha oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi. Uning birikmalari portlovchi moddalar, sun'iy ipak, sellofan, selluloid, fotoplyonka va boshqalar ishlab chiqarishda ko'p ishlatiladi.

Sellulozaning hosilalaridan karboksimetilselluloza (KMTs) va dietilaminoetilselluloza (DEAE-selluloza) ion almashtirgichli xromatografiyada aminokislotalar, peptidlar, oqsillar, nuklein kislotalar va nukleotidlarni bir-biridan ajratishda kation yoki anion almashtirgich sifatida ishlatiladi.

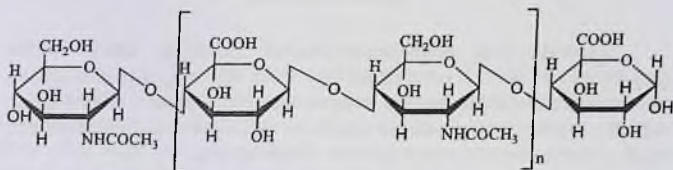
Xitin. U hashorotlar va qisqichbaqasimonlar qattiq qobig'ining asosiy qismini tashkil etadi. Uning tuzilishi qisman sellulozanikiga o'xshaydi. Faqat xitin tarkibida sellulozadagi glukoza qoldig'i o'rniga N-atsetil- β -glukozamin struktura birligi vazifasini bajaradi:



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

3.5. Geteropolisaxaridlarning ayrim vakillari

Gialuronat kislota hayvonlar to'qimasining muhim hujayralararo moddasidir. Ayniqsa, u terida, ko'zning shishasimon moddasida, paylarda, ba'zi bakteriyalarning kapsularida ko'p uchraydi. Uning tarkibi N-asetil-V-D-glukozamin va D-glyukuronat kislota qoldiqlaridan tashkil topgan, bo'lib 1:1 nisbatlarda β -1 $\rightarrow$ 3 va β -1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog'lar orqali birikadi:



gialuronat kislota

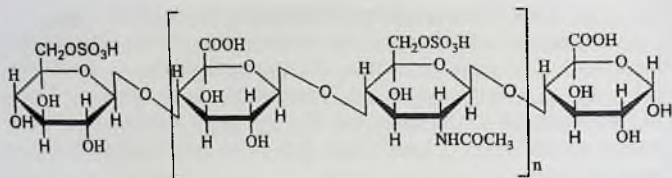
Gialuronat kislota ning molekulyar massasi $1 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^6$ atrofida. U gialuronidaza fermenti ishtirokida tarkibiy qismlarga parchalanadi. Uning hujayralarga zaruriy moddalar o'tishini boshqarishdagi funksiyasi ham xuddi ana shu fermentning faoliyatiga bog'liq.

Xondroitin sulfat kislota ham gialuronat kislota bilan birga hujayralararo moddalarni tashkil etadi. U ko'proq tog'ayda, paylarda, suyak to'qimasida, ko'zning muguz pardasida uchraydi, masalan, uning burun bo'shlig'ini ajratuvchi tog'aydagi miqdori 20—40% ni tashkil etadi.

Xondroitin sulfat kislota oqsil-kollagen bilan mustahkam kompleks hosil qilganligi uchun uni toza holda ajratib olish juda qiyin. Aftidan, ajratib olishda uning molekulari bo'laklarga parchalanib ketadi, shuning uchun ham uning molekulyar massasi aytarli yuqori emas (50000 atrofida).

Uning toza holda ajratib olingan preparati oq modda, gidrolizlanganda glukouronat kislota va N-atsetilgalaktozamin-sulfat hosil bo'ladi. Bular molekulada o'zaro β -1 $\rightarrow$ 3 va β -1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog'lar orqali birikkan:

Hayvonlar organizmida tarkibi bir xil, lekin tuzilishiga ko'ra bir-biridan farq qiladigan xondroitin sulfatlar ham uchraydi, masalan, N-atsetilglukozamindagi sulfat kislota qoldig'i 4-uglerod atomiga birikkan holatda bo'lishi mumkin, u xondroitin sulfat A deb ataladi.



xondroitin sulfat kislotasi

Geparin ham glikozaminoglikanlar guruhiga kiradi. uning molekulasida α -1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog' bilan bog'langan D-glukozamin va uron kislotalardan tashkil topgan disaxarid yotadi. Geparinning tuzilishida uron kislotalardan D-glyukuron va L-iduron kislotalar ishtirok etadi. Geparin birinchi marta jigardan ajratib olingan.

Geparin proteinlar bilan birikkan holda organizm to'qimalari (yurak, muskul, jigar)da uchraydi, u muhim antikoagulyant (qon quyilib qolishiga qarshi modda) sifatida tibbiyot amaliyotida keng qo'llaniladi. Qon tomir devorlari tarkibiga kiradi.

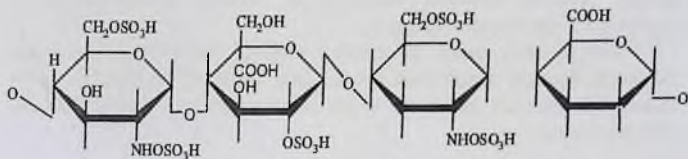
Disaxarid fragmentlari o'zaro α -1 $\rightarrow$ 4 va β -1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog'lari orqali birikkan. Geparinning makromolekulasida L-iduron kislota bilan tugagan disaxarid qismidan keyin 1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog', D-glyukuron kislota bilan tutashgan disaxarid qismidan keyin esa β -1 $\rightarrow$ 4 glikozid bog' orqali ulanadi.

Glukozamin qoldiqlarining ko'pchiligida aminoguruh sulfatlangan, ma'lum qismida esa atsetillangan. Bundan tashqari, sulfoguruh ba'zi bir L-iduron kislota qoldiqlarining C-2 holatida, glukozamin qoldiqlarining C-6 holatida bo'ladi. D-Glyukuron kislota qoldiqlari sulfatlanmagan. Hisoblashlarga ko'ra, har bir disaxarid qismiga taxminan 2,5-3 ta sulfat kislota qoldig'i to'g'ri keladi. Geparinning molekulyar massasi 15000—20000 atrofida.

Geparin xondroitin sulfat kabi oqsillar va β -D-ksiloza bilan tugaydigan tetrasaxaridli qism orqali bog'langan bo'ladi (proteoglikan).

Geparinning ahamiyati g'oyat katta, u qon tomirlarida qonning quyilib 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 ishtirok etadi. Bu esa ateroskleroz kasalligida alohida ahamiyatga ega.



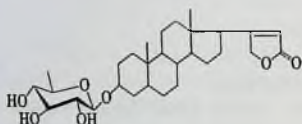
Geparin

3.6. O- va S-glikozidlar

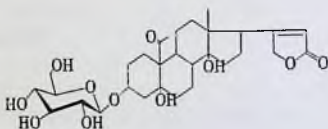
Ko'pincha halqali monosaxaridlar spirtlar (yoki fenollar) bilan ta'sirlashganda tuzilishi turlicha bo'lgan O-glikozidlar hosil bo'ladi. O-glikozidlar hosil bo'lish reaksiyasi fermentlarsiz ham oson ketganligi uchun ular o'simlik organizmida juda keng tarqalgan. Glikozid molekulasida uglevod qismi mono-, di-, tri-, tetra- va oligosaxaridlardan tashkil topgan bo'lsa, aglikon qismi spirtlar, fenollar, merkaptanlar, fenolokislotalar, kumarinlar, ksantonlar, antraxinonlar, flavanoidlar, aminoqandlar, benzofenonlar, stilbenlar, terpenlar, xalkonlar, auronlar, geterohalqali birikmalar va alkaloidlardan tashkil topgan. Glikozid bog'ining turi C-C, C-O-C, C-S-C, C-N-C bo'lishi mumkin. Glikozidlarni sof holda ajratib olish yumshoq sharoitni talab qiladi. Agar ajratib olish jarayoni o'zgarsa (kislotali muhit, haroratning oshib borishi), gidroliz natijasida uglevod va aglikon qismlar alohida ajralib chiqadi va natijada glikozid bog'ining tabiati to'g'risida fikr yuritish qiyinlashadi. Turli xil quyi molekulyar aglikon tutgan glikozidlarga misol sifatida yurak glikozidlarini keltirish mumkin, chunki bu turdagi tabiiy birikmalar keng tarqalgan va ular tibbiyot amaliyotida uzoq vaqtlardan beri qo'llanib kelinmoqda. Yurak glikozidlari o'simliklarning 11 oilasida aniqlangan. Ulardagi uglevod qism monosaxarid yoki oligosaxaridlardan iborat, ular β -glikozid bog' orqali steroid tabiatiga ega bo'lgan aglikon qismi bilan bog'langan. Bu tabiiy birikmalar guruhi yurak mushaklariga tanlovchan ta'sir etganligi uchun ular yurak glikozidlari deb nomlanadi. Yurak glikozidlari kichik dozada yurak mushaklarini qo'zg'atadi, katta dozada yurak zaifi hisoblanadi. Digoksin, digitoksin, selanid, korelborin, oleandrin, konvallotoksin, simarin, strofantidin va boshqalar eng keng tarqalganlari va tibbiyot amaliyotida qo'llanilayotganlar qatoriga kiradi. Ulardagi aglikon qismining asosiy tuzilishi tsiklopentanpergidrofenantren hisoblanadi, qand qismida esa,

asosan glukoza, fruktoza, ramnoza va maxsus monosaxaridlar - digitoksoza, simarozalar uchraydi.

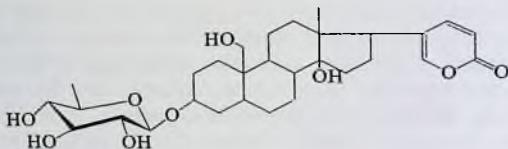
Barcha tabiiy yurak glikozidlari tuzilishi bo'yicha ikki guruhga bo'linadi: birinchi guruh besh a'zoli halqa tutganlari kardenolidlar deb nomlanadi, ikkinchi guruh olti a'zoli halqa tutganlari - bufodienolidlar deb nomlanadi.



Kardenolid digitoksigenin



Kardenolid strofantidin

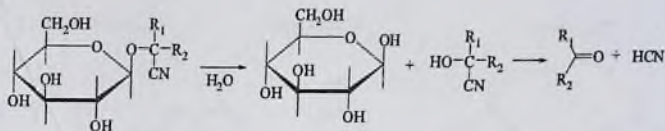


Bufodienolid gellebrigenol

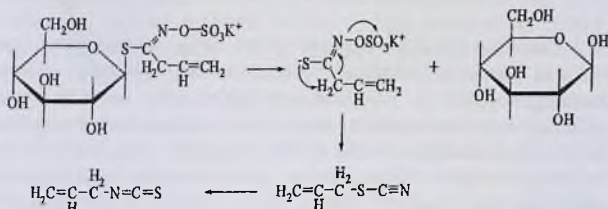
Yurak glikozidlarining qand qismini monozidlar, biozidlar, treozidlar va hokazolar bo'yicha ham sinflash mumkin. Ko'pchilik yurak glikozidlari suvda va organik eritmalardan - efir, xloroform, petroley efirida yaxshi erimaydi. Ular metil va etil spirtlarida yaxshi eriydi. Bu moddalarning suvdagi eruvchanligi molekula uglevod qismining uzunligiga bog'liq-uglevod qism qanchalik uzun bo'lsa, eruvchanlik shuncha ortib boradi. Shuning uchun yurak glikozidlari spirt-suv aralashmasida yaxshi erisa, ularning aglikonlari spirtida yaxshi eriydi.

O-glikozidlarning yana bir guruhi bu sianogen glikozidlari hisoblanadi. Ularning aglikon qismi α -sianigidrin guruhidan tashkil topgan. Sianogen glikozidlar fermentativ gidroliz natijasida HCN (sianid kislotasi)ni ajratadi. Ayrim o'simliklar danaklarining ta'mi "achchiq bodom" hidini tarqatishi ular tarkibida sianogen glikozidlar borligidan dalolat beradi.

Sianogen glikozidlarning fermentativ gidrolizi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

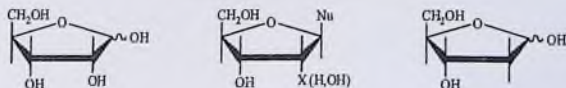


S-glikozidlar tabiatda ko'p tarqalmagan, ularning eng yaxshi o'rganilgan guruhi bu glukozinoletlar (shirach moyi glukozidlari) guruhi hisoblanadi. Bu dorivor moddalar fermentlar ta'sirida oson gidrolizga uchrab izototsionatlar, tiotsionatlar ajratib chiqaradi. Glukozinoletlar tutgan o'simliklarni chorva mollari iste'mol qilsa, albatta zaharlanadi.



3.7. N-glikozidlar

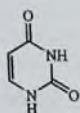
N-glikozidlar tirik organizm uchun muhim rol o'ynaydi. Ayrim tabiiy birikmalar – nuklein kislotalar, ko'pchilik kofermentlar, makroerglarning asosida N-glikozid bog' yotadi. N-glikozid bog'isiz birorta tirik hujayra bo'lmaydi. N-glikozidlarning shunchalik ko'p tarqalganligiga qaramay ular tuzilishi nuqtai nazaridan lokal tabiiy birikmalar sinfini tashkil etadi, chunki N-glikozidlar asosiy massasining aglikonlar soni bir nechta purin va pirimidin asoslardan tashkil topgan bo'lsa, monosaxarid qismi atigi ikkita – riboza va dezoksiribozalardan iborat. Ular DNK va RNK molekulari tuzilishidagi asosiy fragmentlar bo'lib nukleozidlar nomi bilan ma'lum. Nukleozidlarda D-riboza va D-dezoksiribozalar furanoz shaklida bo'lib, N-glikozid bog' orqali purin va pirimidin tabiatiga ega bo'lgan geterohalqali aglikonlar bilan ulangan. Bunda glikozid bog'i β -konfiguratsiyaga ega.



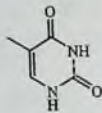
D- riboza

Nukleozid

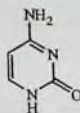
D-dezoksiriboza



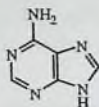
Uratsil



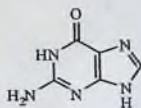
Timin



Sitozin



Adenin



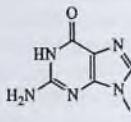
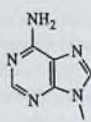
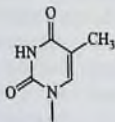
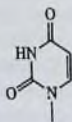
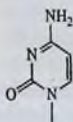
Guanin

Pirimidin asoslari

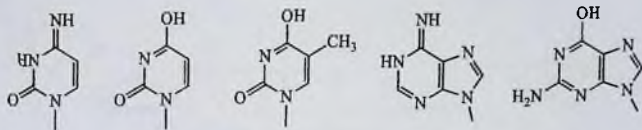
Purin asoslari

Pirimidin guruhiga kiruvchi uratsil, timin, sitozin, purin guruhiga kiruvchi adenin va guaninlar nukleozidlarning aglikonlari hisoblanadi. Keltirilgan purin va pirimidin asoslarida $-NH_2$ va $-OH$ funksional guruhlar borligi eritmalarida ularni laktim-laktam tautomeriya holatida bo'lishiga sababchidir. Oraliq muvozanat neytral sharoitda piridon shakl tomonga surilgan bo'lsa, tuzlar gidroksipiridin tuzilishga egadir. Aminopiridinli fragment ham amin-enamin tautomeriya holatiga uchraydi. Bunda muvozanat amino- shakl tomonga siljigan bo'ladi. Shunday qilib nukleozidlarni "normal" va "noyob" guruhlariga bo'lish mumkin. "Normal" guruhdagi geterohalqalar karbonil va amin funksiyalarga ega bo'lib, "noyob" guruhdagi geterohalqalar esa gidroksil va imin funksiyalidir.

"Normal" tautomerlar:



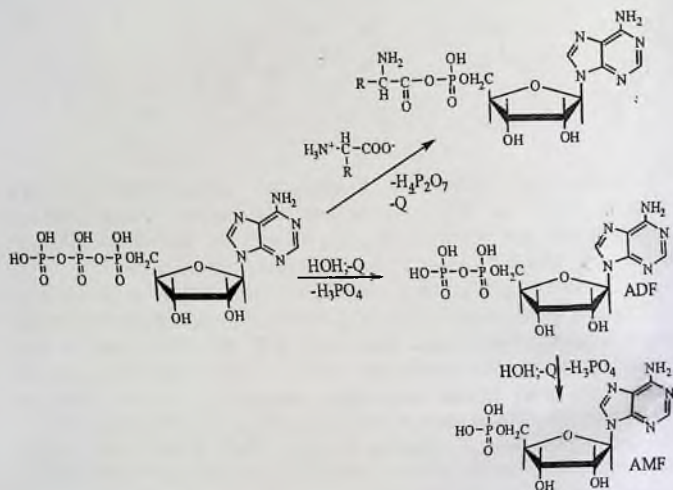
"Noyob" tautomerlar:



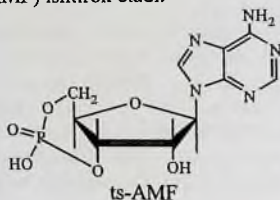
Keltirilgan nukleozidlar kimyosi va nukleotidlarga aylanishi, ularning DNK va RNK molekularidagi asosiy rollari “Nuklein kislotalar kimyosi” fanining predmeti va ob’ekti hisoblanadi. Shuning uchun ular “Nuklein kislotalar” bo’limlarida ko’rib chiqiladi.

Turli xil N-glikozidlar hayvon va o’simlik dunyosida bir xil keng tarqalgan. Ularning tuzilishi yuqorida keltirilgan nukleozidlar tuzilishiga yaqin bo’lsa-da, bajaradigan funksiyasi DNK va RNK-larnikidan farq qiladi. Masalan, adenozintrifosfat (ATF) – tirik hujayraning asosiy makroergik, yoki boshqa so’z bilan aytganda – in vivo energiya akkumulyatori rolini o’ynovchi molekula. Bu labil birikmaning muhim bir xususiyati bor: ribozaning birinchi spirt guruhi uch marta fosforillangan. Shuning uchun u uchfosfat guruhiga ega bo’lib, fosfor atomlari bunda yuqori darajada elektrofollangan hisoblanadi. ATF molekulasidagi fosforillangan qism o’zining tuzilishi bo’yicha fosfor anhidridiga (P_2O_5) o’xshaydi. Fosfor anhidridi uchun yuqori darajada ekzotermik gidroliz reaksiyasi xos. ATF-ning nukleofil reagentlar bilan ta’sirlanishi uning molekulasini sinteziga sarf etilgan energiyaning ajralib chiqishi (ekzotermik) bilan boradi, ya’ni energiya bu molekulada xuddi zahiradagidek bo’ladi.

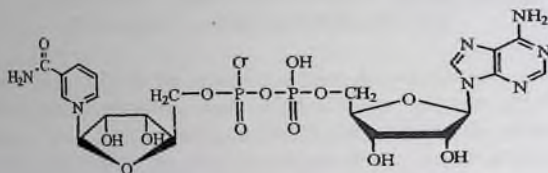
Tirik organizmdagi qator metabolik reaksiyalarda ATF in vivo reaksiyalarida reaksiya energiyani tashib beruvchi asosiy intermediat hisoblanadi. ATF gidrolizining birinchi bosqichida oxirgi fosfat guruhining uzilishi 30 kDj/mol energiya ajralib chiqishiga olib keladi. Hosil bo’lgan adenozindifosfat (ADF) yana birmuncha energiya ajratib adenozinmonofosfatgacha (AMF) gidrolizlanishi mumkin. Bulardan tashqari fosfat guruhlari osongina (ekzotermik) boshqa nukleofillarga masalan, aminokislotalarga almashinishi mumkin.



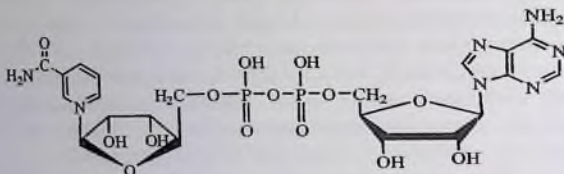
Reaksiya natijasida atsilfosfatlar hosil bo'ladi, ular kimyoviy tabiati bo'yicha anhidridlar hisoblanadi. Bunday anhidridlar energiya ajratib osonlik bilan boshqa biokimyoviy reaksiyalarga kirisha oladilar. Asab mediatorlari va qator gormonlar faoliyatida vositachi sifatida AMP-ning halqali izomeri (ts-AMP) ishtirok etadi.



Yana shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, N-glikozidlar qatoriga eng keng tarqalgan oksidlanish-qaytarilish kofermentlari NAD^+ (NADN -qaytarilgan shakli) kiradi. Bu kofermentlar kimyoviy tuzilishi bo'yicha diglikozidlar hisoblanadi. Turli xil N-glikozidlarning barcha molekullari tarkibiga adenozin kiradi, shuning uchun bu tabiiy birikmalar alohida sinfga ajratilgan.



NAD⁺



NADN

Nazorat savollari:

1. Diastereomerlarning α - va β -glikozid shakllari hosil bo'lishi nukleofil almashinish reaksiyasining qaysi mexanizmi bo'yicha boradi?
2. Qachon va qaysi hollarda α -shakldan β -shakl va β -shakldan α -shakl hosil bo'lishi kuzatiladi?
3. Eritnada α - va β -izomerlarning bo'lishi va uning reaksiya natijasida qaysi biri qancha miqdorda hosil bo'lishi qanday omillarga bog'liq?
4. Tabiiy glikozidlar, asosan, ko'proq qaysi izomer shaklida bo'ladi?
5. Aglikon nima?
6. O-glikozidlar orqali qanday birikmalar hosil bo'ladi?
7. Glikozid bog'lar, asosan, qaysi yo'nalishda bog'lanadi?
8. Nima uchun laktoza qaytariluvchi, saxaroza esa qaytarilmas disaxarid hisoblanadi?
9. Geparinning asosini nima tashkil etadi?
10. Geparin oqsillar bilan qanday bog'lanadi?
11. Geparin inson organizmida qanday funksiyani bajaradi?
12. Geparinda sulfoguruhlar, asosan, qaysi qismlarda joylashgan bo'ladi?
13. O-glikozidlar qanday hosil bo'ladi?

IV BOB. UGLEVODLARNI AJRATISH VA ULARNING SIFAT TAHLILI

Mono-, di-, oligo- va polisaxaridlarni bir-biridan ajratishda turli xil xromatografik usullar qo'llaniladi. Agar monosaxaridlarni individual holda ajratib olish va identifikatsiyalash uchun faqat qog'ozdagi xromatografiya usuli etarli bo'lsa, oligo- va polisaxaridlarni organik birikmalarda yaxshi erimasligi sababli bu usul to'g'ri kelmaydi.

Monosaxaridlarni bir-biridan ajratib olish uchun aralashmadagi moddalarning kimyoviy tarkibiga qarab erituvchilardan tashkil topgan xromatografik sistemalar tayyorlanadi va tanlanadi. Odatda uglevodlar uchun n-butanol:sirka kislotasi:suv (5:2:1), n-butanol:etanol:suv (4:1:5) yoki n-propanol:etilatsetat:suv (7:1:2) sistemalari qo'llaniladi.

Qand kislotalari uchun qulay sistemalar n-butanol:sirka kislotasi:suv (4:1:5), n-propanol:metilbenzoat:chumoli kislotasi:suv (7:3:2:5), laktonlar uchun – n-butanol:etanol:suv (4:1:2) hisoblanadi.

Disaxaridlar n-butanol:etanol:suv (4:1:5), qandlar angidridlari – n-butanol:piridin:suv (3:2:1) yoki etilatsetat:piridin:suv (25:8:7) sistemalarda bo'linadi.

Aminoqandlarning bo'linishida, ko'pincha, ishqoriy sistemalar qo'llaniladi. Bunday sistemalarda aminoqandlar, oddiy aminoqandlarga nisbatan sekinroq yuradi. Shunday sistemalardan biri suv bilan to'yintirilgan kolidin hisoblanadi va bu sistemada glukozaamin galaktozaamin-dan oson ajraladi.

Aldozalarni ketozalardan va ularni metillangan hosilalaridan ajratish uchun n-butanol:etanol:ammiak:suv (4:10:1:49) yoki n-butanol:etanol:suv (5:1:4) sistemalar qo'llaniladi.

Oligo- va polisaxaridlar tahlilida, odatda, yuqori samarali suyuqlik xromatografiya (YuSSX) usuli qo'llaniladi. Bunday moddalarni ajratishda va individual holatda olishda xromatografik sorbentni tanlash muhim hisoblanadi. Ko'pincha sorbent sifatida qutbsiz faza bilan bog'langan zarrachalari 5-10 mkm bo'lgan silikagel yoki oktadetsilsilillar (Sferisorb ODS-2, Nukleosil 100-C₁₈, Vydac C₁₈, Bondpak C₁₈ va boshqalar), qutbli aminopropilsilil sorbentlar: Lichrosorb NH₂, μ -Bondpak NH₂ dan foydalaniladi.

Ayrim hollarda polisaxaridlar aralashmasida oqsil bo'lishi mumkin. Oqsilni 5-10% uchxlorsirka kislotasi eritmasi bilan koagulyatsiya qilib ajratib tashlanadi, polisaxaridni esa spirt bilan cho'ktiriladi. Svaga usuli bu usulga qaraganda ancha yumshoq hisoblanadi. Bunda polisaxaridli

aralashma xloroform-amil spirti aralashmasi bilan yuviladi, oqsil xloroform - suv fazalari orasida yig'iladi.

Yuqori molekulali polisaxaridlarni ajratishda ularning tabiati katta rol o'ynaydi. Masalan, nordon va neytral polisaxaridlar DEAE-sellulozasida va boshqa maxsus sellulozalarda bir-biridan oson ajraladi. Hozirgi kunda yuqori molekulyar polisaxaridlarni elektroforez usuli bilan ham ajratish usuli ishlab chiqilgan. Ajratib oluvchi erituvchilar sifatida suv, suv:spirt aralashmasi yoki suv:organik eritmalar qo'llaniladi.

Nordon (sulfatlangan) polisaxaridlarni ajratishda, odatda, suyultirilgan mineral kislotalar ishlatiladi.

Konsentrlangan qizdirilgan ishqor eritmaları bilan polisaxaridlarni ajratib olish yaxshi natija bermaydi. Ajratib olingan mahsulot oqsillar va gidrolizga uchragan aralashmalar bilan qo'shilgan bo'ladi va polisaxarid qisman depolimerlanishga uchraydi.

Neytral polisaxaridlarni tuzlar eritmaları, masalan, ammoniy sulfat eritmasi bilan cho'ktiriladi. Algin va pekto kislotalari bariy yoki kaltsiy gidroksidlari ta'sirida cho'ktiriladi. Bu usul nordon polisaxaridlarni neytral polisaxaridlardan ajratishda qo'llaniladi.

4.1. Murakkab qandlarning tuzilishini aniqlash

Murakkab qandlar tuzilishini aniqlashda quyidagi algoritim bo'yicha izlanishlar olib boriladi: avvalo murakkab qand kislotali yoki ishqoriy gidroliz qilinadi.

Kislotali gidroliz xlorid kislotasini (sulfat kislotasini ham olsa bo'ladi) 1-7% suvli yoki suv-spirtli eritmasi bilan 90-100 °C da bir necha muddat qizdiriladi. Shunda glikozid bog'lar uziladi. Ma'lum bo'lishicha furanoza shakliga ega bo'lgan polisaxaridlar O-glikozid bog'larining gidrolizlanish tezligi piranoza shakliga ega bo'lganlarnikidan tez borar ekan. Gidroliz mahsulotlari qog'oz xromatografiya (QX) yoki gaz-suyuqlik xromatografiya (GSX) usullari bilan standartlarga solishtirilgan holda identifikatsiya qilinadi.

Ishqoriy gidroliz glikozid bog'lar tartibini aniqlashda qo'llaniladi. Masalan, 1-2 glikozid bog'i 1-3, 1-6 bog'larga nisbatan tez, 1-3 glikozid bog' 1-4, 1-6 bog'larga nisbatan ancha qiyin gidrolizlanadi.

Polisaxaridlardagi monosaxaridlar oksid halqasining o'Ichami 0,1% HCl ta'siridagi gidroliz jarayoni orqali aniqlanadi. Odatda furanozidlarning O-glikozid bog'lari 2-10 daqiqada to'la gidrolizlanadi.

Fermentativ gidroliz glikozid bog'larining konfiguratsiyasini aniqlashda qo'llaniladi:

- α -glikozid bog'lar uchun achitqi maltozasi qo'llaniladi;
- β -glikozid bog'lar uchun bodom β -glikozidazasi ishlatiladi;
- glukoamilaza α -D-1-3, 1-4 va 1-6 bog'larni maxsus gidrolizlovchi ferment ishlatiladi;

- ramnodiastaza faqat 1-6 glikozid bog'larni gidrolizlaydi.

Polisaxaridlar kimyosida metillash usuli qator imkoniyatlarga ega. Bu usul oksid halqa o'lchamini, qandlar glikozid bog'lar tartibini, oligo- va polisaxaridlarda tarmoqlanish va polimerlanish darajasini aniqlash imkonini beradi. Bu usulda polisaxaridlardagi barcha -OH guruhlar dimetilsulfoksid yoki metil yodit ta'sirida -OCH₃ guruhga o'tkaziladi. Ma'lum bo'lgan usullardan eng ko'p ishlatiladigani potash ishtirokida dimetilsulfoksid bilan metillash hisoblanadi.

Pudri nomi bilan yuritiladigan usul kumush oksidi ishtirokida metil yodit orqali metillash hisoblanadi. Ko'pincha bu usul to'liq metillanmagan polisaxaridlarni oxirigacha yumshoq sharoitda metillashda ishlatiladi.

Kun usulida dimetilsulfoksid yoki metil yodit bilan metillash usullarini birlashtirilgan holda reaksion muhit gomogen bo'lishi uchun dimetilformamid yoki dimetilsulfoksid ishlatiladi. Polisaxarid metillan-gandan so'ng gidrolizlanadi va gidroliz mahsulotlari (metoksiqandlar, erkin OH guruh tutgan qandlar v.b.) xromatografik, spektral va peryodat usuli bilan tahlil qilinadi.

Qandlardagi anomer markaz konfiguratsiyasini va oksid halqaning o'lchami polyarimetriya usuli orqali yoki molekulyar refraksiyani hisoblash bilan aniqlanadi. Oligosaxaridlarning absolyut konfiguratsiyasi va kristallardagi konformatsiyasi rentgen tuzilish tahlil usuli orqali aniqlanadi.

4.2. Oligo- va polisaxaridlarga sifat reaksiyalar

Oligo- va polisaxaridlar barcha uglevodlarga xos sifat reaksiyalarni beradi. Ayrim reaksiyalar polisaxaridlarni guruhlariga (kraxmal, pektinlar, inulin v.b.) ajratishga imkon beradi. Buning uchun 1-3 ml ajratmaga:

- toluidin ko'k indikatorining 0,125% suvli yoki suv:spirtli eritmasidan 1-2 tomchi qo'shiladi, aralashma ko'kdan qizil rangga o'tadi (polisaxaridda erkin -COOH guruhlari borligidan dalolat);

- mutsikarmin indikatorining eritmasidan 1-4 tomchi aralashmaga qo'shilganda qizil-qirmizi rang hosil bo'ladi (neytral va nordon polisaxaridlar borligidan dalolat);

- *o*- yoki *p*-aminofenolning yangi kislotali spirtida tayyorlangan eritmasidan 1-3 tomchi aralashmaga qo'shiladi va 100°C gacha qizdiriladi yorqin rang paydo bo'ladi (inulin, aldozalar va ketozalar);

- 1% yod eritmasidan 1-2 tomchi aralashmaga qo'shiladi, ko'k-binafsha rang paydo bo'ladi (kraxmal);

- xlorid kislotasining konsentrlangan eritmasidan 1-3 ml aralashmaga qo'shiladi, aralashmada koagulyatsiya kuzatiladi va ko'k-sariq rang paydo bo'ladi (shilliqlar);

- 95% li etil spirtidan 3-4 ml aralashmaga qo'shiladi, aralashmada koagulyatsiya kuzatiladi va so'ng cho'kma hosil bo'ladi (polisaxaridlar);

- α -naftolning 20% li spirtli eritmasidan bir necha tomchi aralashmaga qo'shiladi, so'ng konsentrlangan sulfat kislotasi eritmasidan ham bir necha tomchi qo'shiladi, pushti-binafsha rang paydo bo'ladi (inulin, kraxmal), agar jigarrang paydo bo'lsa, demak disaxaridlar bo'ladi;

- anilinfitalat reaktividan 1-3 tomchi aralashmaga qo'shiladi va rang o'zgarishi sodir bo'ladi (glikoproteidlar, aminoqandlar).

Polisaxaridlarning asosiy xarakteristikalaridan biri mass-spektrometriya, osmometriya, viskozimetriya, sedimentatsiya va boshqa usullar bilan aniqlanuvchi o'rtacha molekulyar massa hisoblanadi. Yana bir ko'rsatgich polisaxarid zanjirining o'rtacha birligi (qaytarilmaydigan oxirgi guruh soni) va tarmoqlanish darajasi ham muhim rol o'ynaydi.

Agar polisaxarid zanjir birligi polimerlanish darajasiga teng bo'lsa, u holda polisaxarid chiziqsimon tuzilishga ega bo'ladi.

Agar polimerlanish darajasini "*n*" harfi bilan, qaytarilmaydigan oxirgi guruhlar sonini "*m*" bilan belgilansa u holda ularning nisbati n/m zanjirining o'rtacha birligi hisoblanadi.

Mono-, oligo- va polisaxaridlar tuzilishini aniqlashda va o'rganishda hozirgi zamon spektral usullarining o'rni beqiyos. Infraqizil spektroskopiya (IQ) usuli yordamida qandlar halqasining o'lchamini va glikozid bog'lar turini (α - yoki β -) aniqlash mumkin. Masalan: α -qatorga mansub polisaxaridlar 840 sm^{-1} sohasida intensiv yutilish bersa, β -qator – 890 sm^{-1} da beradi. α 1-4 glikozid bog'lar (kraxmal, glikogen) 930 sm^{-1} va 760 sm^{-1} sohalarida yutilish bersa, α 1-6 bog' yutilish sohasi undan farq qilib 920 sm^{-1} va 785 sm^{-1} sohalarda intensiv yutilish beradi.

Tartibli tuzilgan polisaxaridlarni YaMR - spektroskopiya usuli bilan o'rganish, bir tomondan ularning geteropolisaxaridlardan farqini aniqlash imkonini bersa, ikkinchi tomondan polisaxaridlarni qisman permetillangan (atsetatlar) hosilalari tuzilishini ham osongina yecha oladi.

Barcha spektral usullardan eng ko'p ma'lumot beruvchi usul bu mass-va xromato-mass-spektroskopiya usullari hisoblanadi. Buning uchun polisaxaridlarni silil efrilariga o'tkaziladi. Bunday hosilalarning spektrlarida polisaxaridlarni xarakterlovchi bog' turini ko'rsatuvchi maxsus fragmentlar aniqlangan. Masalan: 1-2 glikozid bog'i uchun 259 m/z ionning intensiv cho'qqisi xarakterlidir, 1-3 bog'i uchun -243 m/z va 1-6 bog'iga - 377 m/z to'g'ri keladi. Ion massasi 245 ga teng bo'lgan fragmentlar odatda furanoza halqasiga ishora qiladi, piranoz halqaga esa 317 m/z to'g'ri keladi.

Polisaxaridlar yuqori va turli xil fiziologik faollikka ega bo'lib, ular emulgatorlar, dispers sistemalarda stabilizatorlar, binar birikmalarda gel hosil qiluvchi sifatida qo'llaniladi. Tibbiyotda kapsulalar tayorlashda, ba'zi dorivor preparatlarning ta'sirini uzaytirishda (prolongator) va dorivor preparatlarning immobilizatsiyasida matritsa sifatida qo'llaniladi.

Mono-, oligo- va polisaxaridlarning biologik faolligi va ularning turli sanoat sohalarida qo'llanishi borasida ko'plab ilmiy izlanishlar olib borilgan bo'lsa-da, hali polisaxaridlar strukturasining biologik faollikka bog'liqligini ko'rsatib beruvchi omillar to'liq o'rganilmagan.

Nazorat savollari

1. Monosaxaridlarning bir-biridan ajralishida qaysi xromatografiya usuli yetarli hisoblanadi?
2. Polisaxaridlarni metillash orqali qanday ma'lumotlar olish mumkin?
3. Qaysi reaksiyalar oligo- va polisaxaridlar uchun xos sifat reaksiyalari hisoblanadi?
4. Polisaxaridlarning tuzilishi bilan polimerlanish darajasi o'rtasida qanday bog'liqlik mavjud?
5. Polisaxaridlarning glikozid bog'lari tabiatini qaysi spektral usul yordamida o'rganish mumkin?
6. Yurak glikozidlarining suvda eruvchanligi nimalarga bog'liq?
7. Sianogen glikozidlar fermentativ gidroliz qilinganda qaysi kislota ajralib chiqadi?
8. N-glikozidlar nima uchun lokal tabiiy birikmalar sinfiga kiritiladi?
9. Nukleozidlarini "noyob" va "normal" guruhlarining funksiyalari qanday bo'ladi?
10. ATF gidrolizlanishi natijasida nimalar hosil bo'ladi?
11. NAD^+ qaysi glikozidlar hisoblanadi?
12. Glikozid molekulasidagi uglevod va aglikon qismlar nimalardan tashkil topgan?

13. Polisaxaridlarni asosan qanday gidrolizlash mumkin?
14. Kraxmalning hosil bo'lishi qanday amalga oshiriladi?
15. Amiloza va amilopektinning tuzilishlari bir-biridan qanday farq qiladi?
16. Dekstrinlar qanday hosil qilinadi?
17. Glikoglitinning tuzilishini tushuntiring?
18. Tibbiyotda qon zardobi o'rnida dekstranning qaysi mahsuloti ishlatiladi?
19. Selluloza kislotalar ta'sirida to'liq gidrolizlansa nima hosil bo'ladi?
20. Sellulozaning o'simliklardagi asosiy funksiyasi nimalardan iborat?
21. Xitinning tuzilishi qanday bo'ladi?
22. Geteropolisaxaridlarda gialuronat kislota tuzilishi qanday bo'ladi?
23. Xondroitin sulfatni nima uchun toza holda ajratib olish qiyin?
24. Maltoza "kumush ko'zgu" reaksiyasiga kirishadimi?
25. Maltozaning organizmdagi vazifasi nimalardan iborat?
26. Sellulioza hosil bo'lishida glikozid bog'ining uglerod atomi qanday konfiguratsiyaga ega?
27. Saxarozaning tarkibi nimalardan iborat va ular qanday bog'langan bo'ladi?
28. Proteinlar tarkibida oligosaxaridlar qanday vazifani bajaradi?
29. Tarmoqlangan oligosaxaridlar tarkibiga qaysi birikmalar kiradi?
30. Oligosaxaridlarning tuzilishini yozish qanday amalga oshiriladi?
31. Oligosaxaridlar asosan qaysi usullar yordamida individual komponentlarga ajratiladi?
32. Oligosaxarid tuzilishini aniqlash qaysi usulda olib boriladi?
33. Eng oson gidrolizlanadigan uglevodlar qaysilar?
34. Oligosaxaridni to'la metillash orqali qanday ma'lumot olinadi?
35. IQ-spektroskopiya orqali metillangan oligosaxarid to'g'risida qanday ma'lumot olish mumkin?
36. Uglevodlarni deyterometillash bilan qanday ma'lumot olish mumkin?

IKKINCHI QISM

LIPIDLAR. BIOMEMBRANALAR KIMYOSI

Lipidlar (yunoncha "*lipos*"- yogʻ, moy) – quyi molekularli organik moddalar boʻlib xloroform, efir, benzol kabi qutbsiz erituvchilar orqali oʻsimlik, hayvon va mikroorganizmlar hujayralaridan ajratib olinadi. Uzoq vaqt davomida hujayralar faoliyatida lipidlarga kamtargina joy ajratilgan edi – metabolik yoqilgʻi zahiralarni saqlash, ayrim himoya reaksiyalarda ishtirok etish va boshqalar. Lekin oxirgi yillarda biologik membranalar komponentlari sifatida lipidlar muhim ahamiyatga ega ekanligi koʻrsatilgan. Odamzod qadimdan lipidlarni hayvon yogʻi va oʻsimlik moylari sifatida ishlatar edi. Qadimgi Misrda sigir sutidan yogʻ olishni, Assiriya esa qaynab turgan suv bilan maydalangan urugʻlarga ishlov berib, moy olishni bilishar edi. Koʻpchilik mamlakatlarda odamlar yogʻlarni nafaqat oziq-ovqat mahsulotlari sifatida, balki yosharish uchun, tibbiy va kosmetika vositalarini tayyorlashda ishlatganlar. Oʻrta Yer dengizi mintaqasi aholisi uchun yogʻlarning asosiy manbai zaytun moyi. Shimoliy Yevropa aholisi uchun kanop moyi va sut boʻlgan. XVIII asrda sovun ishlab chiqarishning rivojlanishi bilan yogʻlarni texnik qayta ishlash boshlandi. Oxirgi yuz yillikda yogʻlar yuvish vositalari, oziq-ovqat emulgatorlari, lak-boʻyoq sanoatlarida va boshqalarda qoʻllanilgan. Xususan, moy boʻyoqlar tayyorlash uchun yogʻlar qoʻllanilishi rassomchilik tarixida katta ahamiyatga ega boʻlib, keyingi avlodlarga jahon sanʼat asarlarini saqlab qolish imkoniyatini yaratdi.

A.Lavuaze birinchi boʻlib yogʻlarning element tarkibini tahlil qilib, yogʻ va moylar tarkibida asosan uglerod va vodorod borligini koʻrsatdi. Uning taxmini boʻyicha qandlar va kraxmal "yogʻ oksidlari" boʻlgan. oʻsimliklarda esa karbonat anhidrid suv bilan birikib, yogʻ hosil qiladi va natijada kislorod ajralib chiqadi. Lipidlar kimyosi boʻyicha birinchi boʻlib K.Sheele tadqiqotlar olib borib, glitserinni ochdi va glitserin hayvon yogʻlari va oʻsimlik moylari tarkibida borligini koʻrsatib berdi.

1811 yilda M.Shevryol choʻchqa yogʻidan olingan sovunga kislotali ishlov berish vaqtida moy kislotasini kristall holatida ajratib olgan va keyinchalik moy kislotasidan stearin kislotagacha boʻlgan koʻp sonli turli moy kislotalarni tavsiflagan. 1812 yilda u xolesterinni (oʻt qopining toshlarida) ochib, hamma yogʻlarni ikki sinfga – sovunlanadigan va sovunlanmaydigan yogʻlarga ajratib, sovunlanadigan lipidlar yogʻ kislotasi va glitserindan tashkil topgan murakkab efir ekanligini koʻrsatdi.

M.Shevryol organik erituvchilarda turli eruvchanligiga asoslangan moy kislotalarning ajratib olish usullarini amaliyotga kiritgan. Ushbu izlanish natijalari "Yog'li jismlarni kimyoviy o'rganish" nomli kitobida (1823 y.) chop etilgan.

M.Shevryolning izlanishlarini davom ettirgan P.Bertlo birinchi bo'lib 1854 yilda glitserin va moy kislotadan yog' sintezini amalga oshirdi. U xolesterin spirt ekanligini ko'rsatdi; aynan shu vaqtda nemis shifokori Yu.Fogel odam arteriyasining ateromatoz blyashkalarida xolesterin borligini aniqladi va tez orada Sh.Vyurts ham uchbrom-propanni moy kislotalarning kumush tuzlari bilan qizdirish natijasida sintetik yog'larni olishga muvaffaq bo'ldi. Ushbu davrlarda tabiiy manbalardan birinchi bor fosfolipid va glikolipidlar ajratib olindi. Avval M.Gobbli (1847 y.), keyin F.A.Xoppe-Zayler (1877 y.) tovuq tuxumi va miyadan lipid ajratib oldilar va uni letsitin deb nomlashgan (yunoncha «lekitos» – tuxum sarig'i).

1884 yilda ingliz shifokori Dj.Tudikum "Miyaning kimyoviy tarkibi bo'yicha qo'rsatma" kitobida fosfolipidlarning universal biologik ahamiyati to'g'risida tasavvurlarni rivojlantiradi. Xususan, uning yozishicha "Fosfatidlar hayvon yoki o'simlik bioplazmalarining kimyoviy negizini tashkil etadi. Ular kuchli qarama-qarshi xossalarga ega bo'lish natijasida turli xil funksiyalarni bajarish qobiliyatiga ega. Keyingi izlanishlarda ularning fizik xossalari orasidagi kolloidlar hosil qilish qobiliyati katta ahamiyatga egadir, ushbu qobiliyatsiz miya yashay olmaydi va har bir bioplazma kolloid holatiga bog'liq". Miyadan Dj.Tudikum azot va fosfor tutgan lipid fraksiyani ajratib olib, uni kefalin deb nomladi va mahsulotning gidrolizida etanolamin borligini aniqladi. U birinchi bo'lib ikkita sfingolipid – sfingomielin va serebrozidlarni tavsiflagan. Keyinchalik lipidlar kimyosi rivojlanishi sekinlashdi, shu vaqtidagi lipidlar to'g'risidagi fan Schmierchemie ("iflos kimyo") deb nomlangani tasodif emas, chunki ularni individual holatda ajratib olish va tozalash qiyin bo'lgan. XX asrning 50- yillaridan boshlab xromatografiya usullari rivojlanishi ko'plab lipid moddalarni toza holda ajratib olish va tuzilishini o'rganishga sabab bo'ldi. Xususan, 1960-1964 yillarda R.Kun va E.Klenk laboratoriyalarida miyaning to'rtta asosiy gangliozidlarning GMI, GDla, GDlb, GTlh to'liq tuzilishi aniqlandi (30-yillar oxirida E.Klenk sfingolipidoz bilan kasallanganlarning miyasini o'rganish natijasida gangliozidlarni aniqlagan edi). Lipidlar kimyosi rivojining yangi bosqichi biologik membranalarni o'rganish bilan bog'liq.

V BOB. LIPIDLAR

Lipidlar uglevod, oqsil va nuklein kislotalar bilan bir qatorda tirik hujayra va to'qimalarni shakllantiradigan to'rtta asosiy sinflardan biridir.

"Lipid" tushunchasini ta'riflash ancha qiyin, chunki ushbu tushuncha ko'rib chiqilayotgan materialga bog'liq bo'ladi. Odatda bu sinfga organik erituvchilarda eriydigan va suvda erimaydigan tabiiy birikmalar kiradi. Biroq, bu belgi ancha keng bo'lib, bu ta'rifga turli tuzilishga va har xil biologik funksiyalarga ega bo'lgan tabiiy birikmalar kiradi. Ularni sovuqlanadigan, ya'ni ishqoriy gidrolizda yog' kislotalar hosil qiladigan va sovuqlanmaydigan – gidrolizga uchramaydigan lipidlarga bo'lish mumkin. Shuning uchun lipidlarni ta'riflashda ularni yog' kislotalar hosilalari deb qaralsa, ham kimyoviy ham biologik nuqtai nazardan maqsadga muvofiq bo'lar edi. Demak, lipidlar to'g'risidagi bilimlarni ikki guruhga bo'lishimiz mumkin: xilma-xil yog' kislotalar va yog' kislotalar hosilalari bo'lgan lipidlar. Lipidlarning ratsional sinflanishi ularni uchta guruhga bo'lishni taqozo qiladi: birinchi guruh- oksidlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan metabolitlar; ikkinchi guruh-yog' kislotalar glitseridlari bo'lib, lipidlar sinfining an'anaviy vakillari – yog'lar va yog'simon moddalardir; uchinchi guruhga - glitseridlardan farq qiladigan yog'simon moddalar kiradi.

5.1. Lipidlarning sinflanishi

So'nggi yillarda lipidlar kimyosi va biokimyosida qator muvaffaqiyatlarga erishildi. Biroq, lipidlarning aniq tasniflanishi yo'qligiga qaramay ular biologik faol tabiiy birikmalar sinfiga mansub. Hozirgi kunda lipidlarga nafaqat gidrofob xarakterga ega bo'lgan yuqori yog' kislota, spirt va aldegidlar hosilalarini, balki terpen, steroid, vitamin va pigmentlarni ham kiritish mumkin. Odatda, lipidlarning sinflanishi ularning eruvchanligiga asoslanadi, lekin bu lipidlarning tuzilishini ko'rsatib bera olmaydi. Agar hayvon yoki o'simlik to'qimalariga bir yoki bir necha organik erituvchilar bilan ketma-ket ishlov berilsa, eritmaga o'tgan moddalar lipidlar deb ataladi. Lipid fraksiyasi turli xil moddalarni o'z ichiga olib, ular quyidagicha tasniflanadi:

I. Yog' kislotalari

II. Tarkibida glitserin tutgan lipidlar

a) neytral yog'lar

1) mono-, di- va triatsilglitseridlar

2) glitserinning oddiy efirlari

- 3) glikozilglitseridlar
- b) fosfoglitseridlar
 - 1) fosfatidlar
 - 2) difosfatidilglitseridlar va fosfoinozotidlar
- III. Tarkibida glitserin bo'lmagan lipidlar
 - a) sfingolipidlar
 - 1) tseramidlar
 - 2) sfingomielinlar
 - 3) glikosfingolipidlar
 - b) alifatik spirtlar va mumlar
 - v) terpenlar
 - g) steroidlar
- IV. Boshqa sinf moddalari bilan bog'langan lipidlar
 - a) lipoproteidlar
 - b) proteolipidlar
 - v) fosfatidopeptidlar
 - g) lipoaminokislotalar
 - d) lipopolisaxaridlar

Lipidlarning yagona sinflanishi yo'qligi, ularning tuzilish komponentlari xilma-xilligiga bog'liq. Lipidlar tarkibida bir-biri bilan turli kimyoviy bog' (murakkab efir, oddiy efir, glikozid, amid, fosfodiefir, fosfonoefir va boshqa) hosil qiladigan oliy yog' kislotalar, spirtlar, aldegidlar, turli poliollar, uglevodlar, azot asoslari, aminodiollar, xolesterin, aminokislotalar, fosfat va fosfon kislotalar va boshqa birikmalar aniqlangan. Agar ushbu komponentlarning zanjir uzunligi, to'yinmaganlik darajasi, har xil funksional guruhlar va qo'sh bog'ning turli konfiguratsiyalari inobatga olinsa, lipidlar tuzilishining turlicha bo'lishi mumkinligi tushunarli bo'ladi.

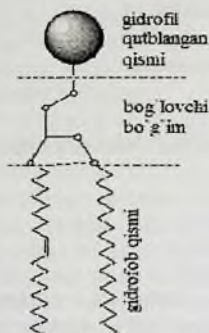
5.2. Lipid molekullari tuzilishining umumiy prinsiplari

Kimyoviy tuzilishi bo'yicha lipidlar xilma-xil bo'ladi. Ularning tarkibiga spirtlar, yog' kislotalar, azot asoslari, fosfat kislota, uglevodlar va ba'zida lipidlarga terpenlar, sterinlarni ham kiritish mumkin.

Shunga qaramasdan, biologik membranalar lipidlarining tuzilishlari bir xil turda bo'ladi. Lipid molekulasida tarkibiga bir tomondan suvga moyilligi kam bo'lgan uzun uglevodorod qoldiqlari, ya'ni gidrofob (lipofil) radikallar kirsa, ikkinchi tomondan – qutbli bosh qismlar deb nom olgan ixtam gidrofil guruhlar kiradi. Bunday amfifil (ikki xil xususiyatga ega bo'lgan) molekullar agregatsiyalanishga moyil bo'ladi.

Bunda molekulaning lipofil qismlari gidrofob fazaga o'tib qutbsiz sohalarni hosil qilsalar, qutbli qismlari esa gidrofob faza va suv orasidagi chegarani shakllantiradilar. Hosil bo'ladigan lipid agregatlarning tuzilishi ular tarkibiga kiradigan komponentlar tabiatiga uzviy bog'liq.

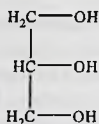
Lipidlar birlamchi sinflanishini aniqlaydigan omil sifatida molekulaning gidrofil va gidrofob qismlarni bog'lovchi tarkibiy qismdir.



3-rasm. Lipid molekulasini tuzilishining umumiy sxemasi

Bunday bog'lovchi bo'g'im ko'prigi sifatida ikki yoki uch gidroksil tutgan alifatik spirtlar xizmat qiladi.

Glitserin asosida tuzilgan lipidlar. Tabiatda uchraydigan lipidlarning yarmidan ko'pi gliserolipidlar bo'lib, ularning hammasi uch atomli spirt - glitserinning (1,2,3-propantriol) hosilalaridir.



Gliserolipid molekulasining gidrofob qismini glitserinning ikki gidroksil guruhi bilan murakkab efir bog'lari orqali ulangan oliy moy kislotalar hosil qiladi. Qutbli gliserolipidlarda uchinchi gidroksil guruhi gidrofil bosh qismi bilan bog'langan (4-rasm).

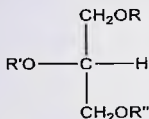


4-rasm. Glitserin asosidagi qutbli lipidlarning umumiy tuzilishi.

Lipidlarga tabiiy biologik faol oliy yog' kislota, spirt, aldegidlarning hosilalari tegishli deb hisoblash maqsadga muvofiqdir. Bunga asosanib, lipidlar uchta asosiy guruhlariga bo'linadi.

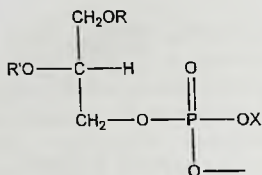
1) Neytral lipidlarga gidrofob xossaga ega bo'lgan oliy yog' kislotalar, spirt va aldegidlarning hosilalari: triatsilglitseridlar (RO -atsil), neytral plazmalogenlar ($R-OCH=CH-R'$), alkildiatsilglitserinlar (RO -alkil), glikozilglitseridlar (RO -glikozil qoldig'i) kiradi.

2)

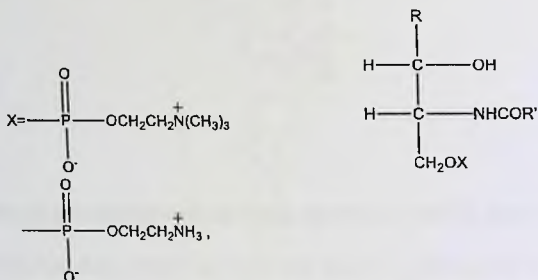


Shuningdek, ushbu guruhga diol lipidlar, xolesterinning oddiy va murakkab efirlari va har xil glikolipidlar kiradi.

3) Fosfolipidlar o'zida gidrofob komponentlar (R , R') bilan birga fosfat yoki fosfon kislotalar, ular bilan bog'langan azot asoslari, aminokislotalar, poliollar kabi gidrofil (X) qoldiqlarini tutadi:

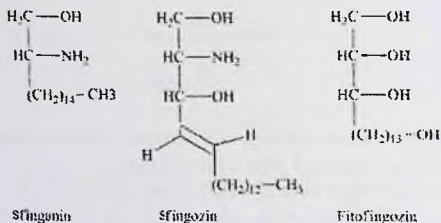


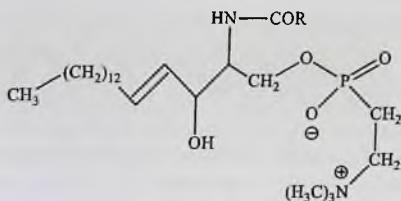
4) Sfingolipidlar uzun zanjirli aminodiollarni tutgan lipidlar (sfingozin asoslari) bo'lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



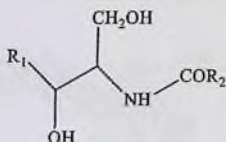
Mono- yoki oligosaxaridlar qoldiqlari.

Uzun zanjirli aminospiirtlar sfingonin, sfingozin, fitosfingozinlar muhim va qiziqarli lipid guruhi – sfingolipidlarni tashkil qiladi. Ushbu aminospiirtlar diol bo'lib, alkil zanjirida 12-22 tagacha uglerod atomlari mavjud. Hayvon sfingozinlari asosiy zanjirida olefin bog'iga, o'simlik sfingozinlari esa – qo'shimcha spirt guruhiga ega.





Sfingomielinlar R – yogʻ kislota radikali.



Seramidlarda (R_1 – alkil, alkenil C_{13} - C_{17} ; R_2 – alkil, alkenil C_{15} - C_{25})

Yogʻ kislotalari aminoguruh boʻyicha sfingozin asosi bilan taʼsirlashib, unga xos almashingan amid hosil qiladi, fosfat kislota esa birlamchi spirt guruhini eterifikatsiyalaydi, qolgan spirt guruhlari (bitta yoki ikkita) – odatda erkin boʻladi. Seramidlarda barcha spirt guruhlari erkin qoladi. Fosfat guruhi barcha fosfolipidlardagidek keyingi eterifikatsiyalanishi, samarali gidrofil guruhini hosil qiladi.

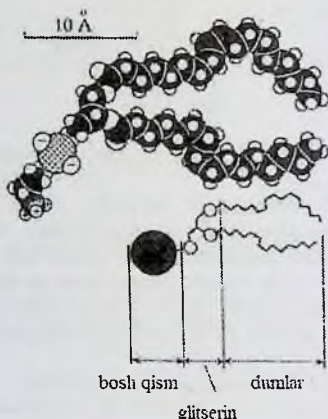
5.3. Lipidlarning fazoviy tuzilishi

Oliy yogʻ kislotalar monokristallarining rentgen-struktura analizi maʼlumotlariga koʻra, toʻyingan uglevodorod zanjirlari ilonizi strukturaga ega boʻlib, uglerod atomlari bir-biridan bir xil masofada va ikkita parallel qatorda joylashgan. C-O bogʻlar orasidagi burchak tetraedr burchagidan ($109^{\circ}28'$) oshib, $HO-114^{\circ}$ chegarasida turadi. Zanjirning bir metilen zvenoga koʻpayishi uning umumiy uzunligini 0,127 nm uzaytiradi. Monokristall holdagi triatsilglitserinlar molekularidagi yogʻ kislotali zanjirlari ham tetraedrik ilonizi konformatsiyaga ega. Molekula sterjen shaklida boʻlib, ikkita yogʻ kislota zanjirlari bir chiziqda, uchinchi zanjirning bosh qismi esa toʻgʻri burchak boʻyicha undan oʻtib, keyin asosiy oʻq chiziqlariga parallel joylashadi (5-rasm).



5-rasm. Moy kislota molekulasining alkil komponenti tuzilish sxemasi.

Hozirgi kunda fosfolipidlar fazoviy tuzilishi har xil agregat holatda rentgen-struktura analizi, neytronlar difraksiyasi va ^1H , va ^{13}C yadrolarida YaMR usullari yordamida har tomonlama o'rganilgan.



6-rasm. Lipid molekulasining fazoviy tuzilishi.

Nazariy tahlil natijalari fosfolipid molekullari uchun membranadagi optimal joylashishga to'g'ri keladigan mumkin bo'lgan konformatsiyalar soni juda chegaralanganligini ko'rsatdi; molekulalardagi yog' kislota zanjirlarning nisbiy joylashishi glitserin qoldig'ining konformatsiyasi bilan belgilanadi.

Diatsilgliserofosfolipidlar konformatsiyasi shunday bo'lishi kerakki, uglevodorod zanjirlari parallel joylanishi hamda ular orasidagi optimal gidrofob ta'sirlashish uchun imkoniyat bo'lishi kerak.

Dilauroilfosfatidiletanolamin (Dj.Shipli xodimlari bilan, 1974) va dimiristoilfosfatidilxolinlarning (R. Pirson va I.Pasher, 1979) rentgen-struktura analizi natijalari ularning monokristallarida molekulaning diatsilglitserin qismi umuman bir xil konformatsiyaga ega ekanligini ko'rsatdi. Ushbu lipidlarda glitserin qoldig'i, shuningdek, sn-1-atsil zanjiridagi murakkab efir guruhlari uglerod atomlari ilonizi konformatsiyani tashkil etib, bitta to'g'ri chiziqda yotadi. Atsil SN-2-zanjir esa glitserin asosidan to'g'ri burchak bo'yicha o'tib, ikkinchi uglerod atomi atrofida keskin burilib, Sn-1-atsil qoldig'iga parallel bo'lib joylashadi (6-rasm). Shuning evaziga Sn-2-zanjir kaltalashgandek bo'lib, uning metil guruhiga nisbatan uchta metilen zvenoga teng keladigan $\sim 0,37 \text{ nm}$ ga siljiydi.



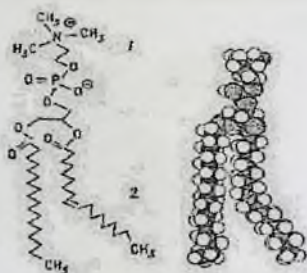
7-rasm. Fosfolipidning fazoviy tuzilishi.

Fazoviy strukturaning yana bir xususiyati bu qutbli qismning O-C-C-N fragmenti gosh-konformatsiyada bo'lib, bunda musbat zaryadlangan ammoniy guruhi va fosfat anionning kislorod atomi bir tomonga qaragan. Nihoyat, fosfodiefir bog' gosh, gosh-konformatsiyaga ega, shuning uchun fosfoxolin guruhi glitserin qoldig'iga nisbatan perpendikulyar joylashgan. Fosfatidiletanolamin va fosfatidilxolinlar molekulalarining umumiy fazoviy tuzilishi tamaki naychasini (trubkasini) eslatadi (7-rasm).

Bunday konformatsiya agregatsiyalangan tizimlardagi (tabiiy membranalar, kristallar, multqatlamlar, mitsellalar, hattoki mitsella detergentlar bilan aralashgan) ko'pchilik tabiiy fosfolipidlar uchun universal hisoblanadi. Masalan, aynan shu turdagi konformatsiya YaMR

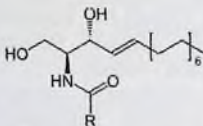
spektrlarining ma'lumotlariga ko'ra fosfatidilserin, fosfatidilglitserin va fosfatidilinozitol uchun xosdir.

Qutbli bosh qismi kichik bo'lgan lipidlarda yog' kislotalari zanjiri boshqa konformatsiyaga ega bo'lishi mumkin. Masalan, dimiristoilfosfatid kislota molekulasida glitserin qoldig'i fazalar ajralish sirtiga parallel qaratilgan, biroq sn-2-zanjir to'g'ri bo'lib, sn-1 zanjir ikkinchi uglerod atomi atrofida buriladi (8-rasm). Kichik qutbli bosh qismga ega bo'lgan dilauroilglitserin molekulasidagi yog' kislota zanjirlari va glitserin qoldig'ining o'zaro yo'nalishi shunga o'xshash bo'ladi.



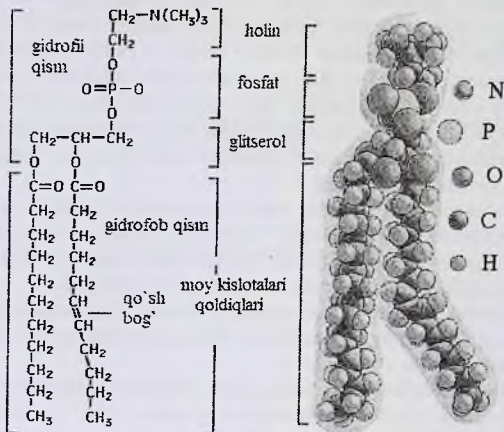
8-rasm. Fosfolipid molekulasining fazoviy tuzilishi.

Oddiy sfingolipidlarning ham fazoviy tuzilishi batafsil o'rganilgan; xususan, 9-rasmda tseramidning ehtimoli katta va qulay konformatsiyasi berilgan. Ikkita uglevodorod zanjirini bog'lab turuvchi qattiq amid guruhi sfingozin uglevodorod zanjiri o'rtasiga perpendikulyar joylashgan. Buning natijasida sfingozin asosining S₂ atomidagi vodorod atomi amid bog'i tekisligida yotadi.



9-rasm. Seramid molekulasining konformatsiyasi

Molekulaning ikki uglevodorod zanjirining o'zaro yaqin ta'sirlashuvi faqat ulardan biri burilgan holdagina vujudga keladi. Bu talab yog' kislota zanjirining α -uglerod atomidagi ikkilamchi gosh-gosh-konformatsiya hisobiga o'tishi mumkin. Glikosfingolipidlar orasida faqat [3-V-galaktosil-K-(2-V-gidroksioktadeka-noil)-V-digidrosfingozin (serebrozid) molekulasi monokristalli rentgen-struktura analizi usulida fazoviy tuzilishi aniqlangan (10-rasm).⁵



10-rasm. Lipidning fosfatidilglukozillangan molekulasi: [3- *sn*-fosfatidil-1'-(2'-D-glukozaminil)-*sn*-glitserin]

Bugungi kunda yanada murakkab glikolipidlar fazoviy tuzilishini o'rganishga harakat qilinmoqda⁵.

5.4. Lipidlarni ajratib olish

Lipidlarni tabiiy manbalaridan ajratib olish murakkab jarayon bo'lib, quyidagi asosiy bosqichlarni o'z ichiga olgan: ekstraksiya - sinflarga

⁵ Bruce Alberts, Dennis Bray, Karen Hopkin, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. Essential Cell Biology (Fourth Edition), Third Avenue. New York, 2014, 863 p.

(neytral va fosfor tutgan lipidlarga) fraksiyalash, neytral va fosfor tutgan lipidlarning har bir turini gidrofob komponentning tuzilishiga (zanjir uzunligi va to'yinganlik darajasi) ko'ra alohida ajratish.

Ma'lumki, turli organizmlar hujayralarida lipidlarning asosiy qismi oqsil bilan kompleks - lipoproteidlar ko'rinishida bo'lib, ular har xil organik erituvchilar (petrolei efiri, xloroform, dietil efiri yoki erituvchilar aralashmasi) bilan ekstraksiya jarayonida parchalanib ketadi. Ekstraksiya jarayonida lipidlar tuzilishi o'zgarishiga ta'sir etadigan temperatura, quyosh nuri, havo kislorodi, lipolitik fermentlar ta'siri kabi omillarga ham ahamiyat berish kerak. Lipidlar ko'pgina noliipid komponentlarni (uglevodlar, aminokislotalar, peptidlar, mochevina va boshq.) eritishi, shuningdek, ular bilan birga kompleks hosil qilishi natijasida lipid ekstraktlarining ifloslanishiga olib keladi. Shuning uchun lipid ekstraktlarini mineral tuzlarga to'yintirilgan suv bilan bir necha marta yuvish tavsiya etiladi.

To'qimalarning umumiy lipid ekstraktlarida, odatda, neytral lipidlar va fosfolipidlar bo'lib, ularni cho'ktirish uchun atseton bilan ishlov beriladi yoki turli adsorbentli kolonkalarda xromatografiya yordamida neytral lipidlar va fosfolipidlarni fraksiyalab ajratiladi.

Neytral lipidlar va fosfolipidlarni alohida birikmalarga fraksiyalash ularning fizik kimyoviy xossalari bilan bog'liqdir va bu jarayon juda murakkab vazifa hisoblanadi.

Neytral lipidlarni fraksiyalash. Neytral lipidlarni ayrim turdagi birikmalarga (xolesterin efirlari, mono-, di- va triglitseridlar, alkilglitseridlar, neytral plazmalogenlar) ajratish va har bir guruhni to'yinmaganlik darajasi va gidrofob komponentning uzunligi bo'yicha fraksiyalash turli xil xromatografik usullar yordamida o'tkazish mumkin.

Silikagel asosida fraksiyalash usuli eng qulay hisoblanadi, chunki ushbu adsorbentlarda izomerlanish, gidroliz va boshqa kimyoviy o'zgarishlar chegaralangan. Xromatografiyalashda neytral lipidlar o'zining qutbliligiga ko'ra quyidagi ketma-ketlikda ajralib chiqadi: uglevodorodlar, xolesterin efirlari, triglitseridlar, yuqori yog' kislotalari, xolesterin, diglitseridlar, monoglitseridlar.

Hozirgi vaqtda neytral lipidlarni ajratish va tuzilishini tahlil qilish uchun yupqa qatlamli xromatografiya va gaz-suyuqlik xromatografiyasidan foydalaniladi. Masalan, yupqa qatlamli xromatografiyalashda neytral plazmalogenlar, triglitseridlar va alkildiglitseridlar ajralib chiqadi.

Glitseridlarni to'yinmaganlik darajasi bo'yicha ajratishda kumush nitrat shimdirilgan silikagelda yupqa qatlamli xromatografiya usuli qo'llaniladi. Bu usul triglitseridlar aralashmasini ajratishda katta samara beradi, shuningdek, neytral plazmalogenlarning *sis*- va *trans*-izomerlarini ajratish mumkin.

Tabiiy glitseridlarni yog' kislota qoldiqlarining zanjir uzunligi (ya'ni molekulyar massasi) bo'yicha ajratishning aniq usuli bo'lgan gaz-suyuqlik xromatografiyasida triglitseridlarning zanjir uzunligi bir-biridan bitta uglerod atomiga farq qilganini ham aniqlash mumkin. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi yordamida qator o'simlik moylari va qattiq yog'lar triglitseridlari fraksiyalangan.

Fosfolipidlarni fraksiyalash. Fosfolipidlarni sinflarga ajratish usullaridan biri ularni turli erituvchilardan fraksion cho'ktirishdan iborat. Masalan, "kefalin" va "letsitin" fraksiyalarini ajratish quyidagicha olib boriladi:



"Letsitin" va "kefalin" fraksiyalari fosfolipid konsentratlari bo'lib, ularda fosfatidilxolin va fosfatidiletanolaminlarning miqdori ko'proqdir.

"Kefalin" fraksiyasini fosfatidiletanolamin, fosfatidilserin va inozitfosfatidlarga ajralishi ularning spirt-xloroform aralashmasidagi eruvchanligi farqiga asoslangan. Xloroformdagi fraksiyaga spirt qo'shilganda avval inozitfosfatidlar, keyin fosfatidilserinlar cho'kadi,

fosfatidiletanolaminlar esa eritmada qoladi. "Letsitin" fraksiyasini ajratishda letsitinning kadmiy xlorid bilan kompleks hosil qilishiga asoslangan.

Hozirgi vaqtda fosfolipidlarni ajratishda xromatografiya usullari keng qo'llanilmoqda.

Nazorat savollari:

1. Lipidlarning ratsional sinflanishini tavsiflang;
2. Lipidlarni tabiiy manbalardan ajratib olish qanday asosiy bosqichlarni o'z ichiga olgan?
3. Neytral lipidlarning xossalarini izohlang;
4. Biologik membrana lipidlarining tuzilishini izohlang;
5. To'qimalarning lipidli ekstraktlaridan neytral lipidlar va fosfolipidlar qanday ajratib olinadi?
6. Fosfolipidlarning fazoviy tuzilishini tushuntiring;
7. Lipid molekulasining konformatsion tuzilishini izohlang.
8. Fosfatidlar fosfatid kislota hosilalari bo'lib, unda fosfat kislotaning OH-guruhi aminospirt (xolin, kolamin) yoki aminokislota bilan efir hosil qiladi. Quyidagi fosfatidlar formulasini yozing: a) lesitin (fosfatidilxolin); b) kefalin (fosfatidilkolamin) va v) serinfosfatid (fosfatidilserin).
9. Sfingomielin sfingozin aminospirtining hosilasi hisoblanadi, ushbu formulani izohlang:



10. Sfingomielinda sfingozin aminogruppasi palmitin, stearin yoki boshqa yog' kislota bilan peptid bog'iga o'xshash bog'langan, sfingozinning birlamchi spirt guruhi esa fosfat kislota va xolin bilan lesitindagi o'xshash bog' hosil qiladi. Sfingomielin formulasini yozing.

VI BOB. LIPIDLARNING TUZILISH KOMPONENTLARI

Oliy yog' kislotalar

Oliy yog' kislotalar lipidlarning asosiy gidrofob komponentlari bo'lib, ular murakkab efirlar yoki amidlar ko'rinishida bo'ladi. Hozirgi vaqtda lipidlarning yog' kislotali tarkibi o'rganilib, zanjir uzunligi, qo'sh bog'lar soni va holati, ularning konfiguratsiyasi va ayrim funksional guruhlar bilan farq qiladigan turli yog' kislotalarda mavjudligi ko'rsatilgan.

Tabiatda 500 dan ortiq yog' kislotalar borligi aniqlanib, bu sinf vakillari kam miqdorda bo'lsa-da, o'simlik va hayvon organizmlarida keng tarqalgan. Ko'p tarqalgan asosiy yog' kislotalar vazifalari aniqlangan bo'lib, kam uchraydigan yog' kislotalar biologik ahamiyati hali yaxshi o'rganilmagan.

Tabiiy yog' kislotalar quyidagi tuzilish qonuniyatlari bilan ta'riflanadi:

1) Oliy yog' kislotalar tarmoqlanmagan uglerod zanjiriga ega va undagi uglerod atomlari soni juft bo'ladi.

2) Uglerod zanjirining o'lchami katta bo'lishiga qaramasdan ($C_2 - C_{80}$), asosiy yog' kislotalarning uglerod soni C_{16} , C_{18} , C_{20} va C_{22} .

3) To'yinmagan yog' kislotalar bitta yoki bir necha qo'sh bog'larning sis-konfiguratsiyasiga ega. Olefin fragmentining trans-konfiguratsiyasi faqat nodir yog' kislotalar va ularning hosilalarida uchraydi.

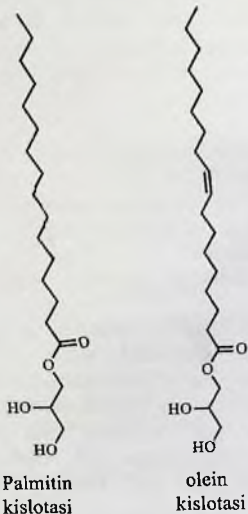
4) Polito'yinmagan yog' kislotalarda qo'sh bog'lar bitta metilen zveno bilan ajralgan, tutashgan polien yog' kislotalar esa juda kam.

5) Yog' kislotalarning asosiy uglerod zanjiriga ko'pincha turli xil kislorod funksiyalari kiritiladi.

Lipidlar tuzilishining xilma-xilligi ular tarkibida turli xil yog' kislotalar mavjudligiga bog'liq. Hozirgi vaqtda bir-biridan uglerod zanjirining uzunligi va tarmoqlanish darajasi, qo'sh bog'ning soni va holati, boshqa funksional guruhlarning mavjudligi va miqdori bo'yicha farq qiladigan 500 dan ortiq yog' kislotalar ma'lum. Oliy o'simlik va umurtqaliklarning lipid tarkibiga kiradigan yog' kislotalar odatda juft sonli uglerod atomiga ega, molekulasida asosan 16 dan 20 gacha uglerod atomi bor kislotalar uchraydi.

Tabiiy yog' kislotalarning oddiy vakillari umumiy formulasi $CH_3(CH_2)_nCOOH$, uzun tarmoqlanmagan zanjirga ega bo'lgan to'yingan yog' kislotalar I-jadvalda keltirilgan. Ularning orasida yog' kislotalar

sintetazasi ta'sirida hosil bo'ladigan birlamchi mahsulot, hamda stearin, laurin, miristin va boshqa kislotalar biosintezi uchun boshlang'ich material hisoblangan palmitin kislota alohida o'rin egallaydi.



Yog' kislotalarning tuzilishi

6.1. Asosiy tabiiy yog' kislotalar

1-jadval

Asosiy tabiiy yog' kislotalarining tuzilishi va nomlanishi

Mod elgisi*	Tuzilishi	Sistematik nomlanishi	Trivial nomlanishi
To'yingan kislotalar			
C _{12:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	n-dodekan	Laurin
C _{14:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	n-tetradekan	Miristin
C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	n-geksadekan	Palmitin
C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	n-oktadekan	Stearin
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	n-eykozan	Araxin
C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	n-dokozan	Begen

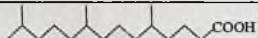
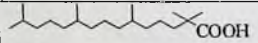
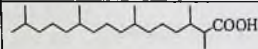
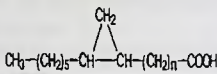
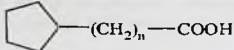
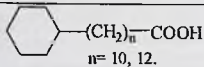
C _{24:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	n-tetrakozan	ignotserin
Monoen kislotalar			
C _{14:1}	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	sis-tetradetsen-9	Miristolein
C _{16:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	sis-geksadetsen-9	Palmitolein
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	sis-oktadetsen-9	Olein
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	sis-oktadetsen-11	Vaksen
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	trans-oktadetsen-11	trans-vaksen
C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH(CH ₂) ₄ COOH	sis-oktadetsen-6	Petroselin
C _{22:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	sis-dokozen-13	Eruk
Polien kislotalar			
C _{18:2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COOH	sis, sis-oktadeka - dien-9,12	Linol
C _{18:3}	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COOH	sis, sis, sis-oktadekatrien-9,12,15	Linolen
C _{20:3}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₅ COOH	sis, sis, sis-eykozatrien-8,9,14	Digomo-γ-linolen
C _{20:4}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ (CH ₂) ₂ COOH	sis, sis, sis, sis-eykozatrien-5,8,9,14	Araxidon

*Raqamlar zanjirdagi uglerod atomlar va qo'sh bog'larning sonlarini belgilaydi.

2-jadval

To'yingan yog' kislotalari

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Miristin kislotasi (14:0)	H ₃ C—(CH ₂) ₁₂ —COOH	Tabiiy moy va yog'larda keng tarqalgan. O'simlik va hayvon yog'larning asosiy komponenti.
Palmitin kislotasi (16:0)	H ₃ C—(CH ₂) ₁₄ —COOH	
Stearin kislotasi (18:0)	H ₃ C—(CH ₂) ₁₆ —COOH	
Araxin kislotasi	H ₃ C—(CH ₂) ₁₈ —COOH	
		Sabzavot va baliq

(20:0)		moyida topilgan
Begen kislotalari (22:0)	$H_3C-(CH_2)_{20}-COOH$	Yer yong'og' yog'ida, sholg'om va gorchisa urug'larida bor
Lignotserin kislotalari (24:0)	$H_3C-(CH_2)_{22}-COOH$	O'simlik va dengiz hayvonlari yog'ida aniqlangan
4,8,12- trimetiltridekan kislota (13:0)		<i>Pseudoxynassa</i> va <i>Desmopsis</i> <i>anchorata</i> dengiz gubkalarida topilgan
3-metilgep- tadekan kislotalari (17:0)		
5,9,13-trimetil- tetradekan kislotalari (14:0)		
2,2,6,10,14-pen- tametilpentadeka n kislotalari (15:0)		
2,3,7,11,15- pentametilgeksad ekan kislotalari (16:0)		Losos balig'ining yog'i tarkibiga kiradi
Halqaopropan yog' kislotalari		
Halqaopentan yog' kislotalari: digidrogidrokarp (nq10), digidroxalmugr (nq12)		<i>Solieriaceae</i> oiladosh qizil suv o'tlar lipidlarida aniqlangan
Halqaogeksan yog' kislotalari		Sariyog' va ayrim mikroorganizm lipid- larida topilgan

Yog' kislotalarini sinflashda ularning tuzilishini inobatga olib, ularni birinchidan, ularni uglerod zanjirining tuzilishi va o'lchami; ikkinchi

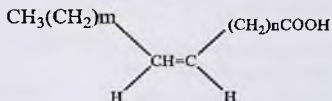
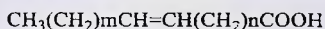
bosqichda ularning to'yinmaganlik darajasiga; uchinchi dan oksigenlangan yog' kislotalar guruhiga ajratib bo'lish mumkin.

Yog' kislotalarini nomlashda amaliy va nazariy kimyoning halqaro itifoqi (International Union Practice and Applied Chemistry, IUPAC) nomenklaturasi tarkibiga kiruvchi tarixiy, ratsional, ilmiy va boshqa nomlashlarga ko'ra nomlanadi, biroq tabiiy birikmalar kimyosida tarixiy-trivial nomlashdan va asosiy tuzilishini ko'rsatib beradigan qisqa belgilardan keng foydalaniladi. Bunda raqamlar bilan tartib bo'yicha quyidagilar belgilanadi: asosiy zanjirdagi uglerod atomlarining soni, ikki nuqtadan keyin qo'sh yoki uch bog'lar soni, undan keyin esa qavs ichida qo'shbog'larning holati va tabiati ko'rsatiladi (A-atsetilen, Z-sis-konfiguratsiya, E-trans-konfiguratsiya).

To'yingan yog' kislotalar o'simlik va hayvon organizmlarida keng tarqalgan. Ularni normal uglerod zanjirli (ushbu guruhning asosiy birikmalari), tarmoqlangan uglerod skeletli va karbohalqali fragmentli kislotalarga bo'lish mumkin. Ayrim halqali yog' kislotalari uglerod skeletida asimmetrik markazi mavjud bo'lgani uchun optik faollikka ega.

Tabiatda uchraydigan to'yinmagan yog' kislotalar ham tuzilishi bo'yicha xilma-xildir. Qo'shbog'lar soniga ko'ra kislotalar monoen, dien, trien, tetraen, polito'yinmagan va h.k. bo'lib, umumiy polien yog' kislotalar deb nomlanadi. Tabiatda keng tarqalgan asosiy monoen yog' kislotalarda qo'sh bog'lar konfiguratsiyasi sis- va polien kislotalarida sis-metilen ajralgan holda bo'ladi. Barcha to'yinmagan metilen ajralgan yog' kislotalar qo'sh bog'ning holati nokarboksil oxiriga nisbatan bog'liq holda uch turga bo'linadi: olein, linol, linolen kislotalar.

Sut emizuvchi va qator bakteriyalarda palmitin va stearin kislotalardan ikkita keng tarqalgan monoen (monoto'yinmagan) palmitoolein va olein yog' kislotalari biosintez bo'ladi. Barcha tabiiy monoen yog' kislotalar sis-izomerlardir:



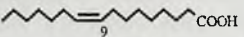
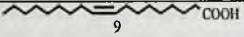
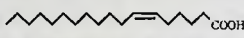
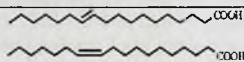
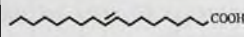
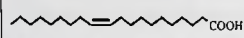
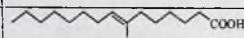
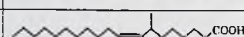
Olein va linol kislotalar ko'p miqdorda va har joyda uchraydi, lekin tabiatda kam uchraydigan va oz miqdorda bo'ladigan to'yinmagan yog'

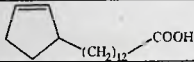
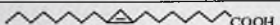
kislotalar juda ko'p. Ushbu kislotalar quyidagi guruhlarga bo'linadi: monoen kislotalar, metilenajralgan polien kislotalar, atsetilen-allen yog' kislotalari.

Monoen yog' kislotalarda odatda qo'shbog' sis-konfiguratsiyaga ega bo'lib, uning joylanishi C_9 da bo'ladi. Ushbu guruhning asosiy yog' kislotalari olein kislotalaridir. U barcha o'simlik moylarida bo'lib, zaytun yog'ida – 81%, bodom yog'ida- 70% gacha, er yong'oq yog'ida 66%gacha bor. Uglerod skeleti har xil tuzilgan 100 dan ortiq monoen yog' kislotalari ma'lum: tarmoqlangan, halqali, qo'shbog' holati bo'yicha izomerlangan yog' kislotalari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

To'yinmagan yog' kislotalar

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Palmitoolein kislotalari 16:1 (9Z)		Ayrim hayvon, dengiz hayvonlari yog'lari (27% gacha).
Olein kislotalari 18:1 (9Z)		Barcha o'simlik moylarida
Petrozelin kislotalari 18:1 (6Z)		Soyabongullilar va araliya oiladosh o'simliklar yog'ida (kashnichda-53 %)
Vaktsen kislotalari 18:1 (11Z va 11E)		Sariyog'da trans-izomeri mavjud, bakteriya lipidlari tarkibiga sis-izomeri kiradi
Elaidin kislotalari 18:1 (9E)		Kavsh qaytaruvchi hayvonlar yog'ida kam miqdorda
Eruk kislotalari 22:1 (13Z)		Krestgullilar oiladosh o'simliklar urug'ining yog'ida ko'p
7-metil 16:1 (7E)		Kit yog'ining tarkibiga kiradi
7-metil 16:1 (8Z)		Dengiz gubkalarida (bulutlarida)
14-metil 16:1 (8Z)		

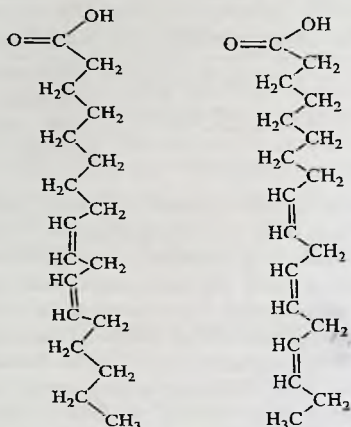
Xalmugr kislotalari		<i>Hydnocarpus</i> <i>Wigtonia</i> urug'ining yog'ida
Malval kislotalari		<i>Malvaceae</i> , <i>Bombaceae</i> , <i>Tihaceae</i> oiladosh o'simliklar urug'ining yog'ida mavjud
Strekul kislotalari		

Ushbu kislotalar qatorida uglerod zanjirining juftlik qoidasi o'z aksini topadi – odatda bular C_{16} - C_{22} kislotalardir. O'simlik moylarida linol va linolen kislotalar keng tarqalgan. Linol kislota dien kislotalardan eng muhimi bo'lib, o'simlik yog'larida (soya, paxta, pista, uzum va boshq.) 50% dan ortiq uchraydi. Linol kislota nasha o'simligida (65%), ko'knorida (71%), yong'oqda (78%), pistada (72%), maxsarda (saflo) (84%) va soya (60%) yog'larida ko'p. Linolen kislota lallemansiya (57%), zig'ir (44%), perill (70%) moylarining asosiy yog' kislotasidir. Linolen yog' kislotalari qator o'simlik yog'larda (kunjut) bo'lib, oliy umurtqalilar va odam organizmida sintez qilinmaydi. U ovqat orqali organizmga kiradi.

Ushbu kislotalar normal yog' almashinishiga zarur bo'lganligi sababli, ular o'rni bosilmaydigan kislotalar hisoblanadi.

Hayvon yog'larida va o'simlik lipidlari tarkibida polien yog' kislotalari yetarli miqdorda bo'lishi aniqlangan. Barcha tabiiy polien kislotalar tutashmagan bo'ladi: ularning uglevodorod zanjirlarida sis-qo'shbog'lar, odatda, bir metilen guruhi bilan ajratilgan. Natijada kislotalar molekulalarida bir yoki bir necha qaytariladigan $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ guruhlar mavjud, shuning uchun ular divinilmetan qatori kislotalar deb ataladi. Ular quyidagi umumiy formulaga ega:

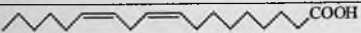
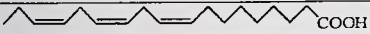




To'yinmagan yog' kislotalar

Metilen ajralgan polien kislotalar. Metilenajralgan polien kislotalar to'yinmagan yog' kislotalar katta guruhini tashkil etib, ularning molekulasi katta to'yinmaganlik darajasiga ega: asosiy uglerod zanjirida sakkizta olefin fragmentlar tutgan kislotalar ma'lum. Araxidon kislota polien kislotalardan bo'lib, yuqori biologik faollikka ega. Araxidon kislota asosiy manbalari jigar, miya, buyrak, oshqozon osti bezi, mushaklar, o'pka fosfolipidlaridir. Mikobakteriyalarda uzun zanjirli polien yog' kislotalar aniqlanib, ularning qo'shbog'lari ikkita metilen zvenolari bilan ajratilgan, masalan, flein kislota (4-jadval).

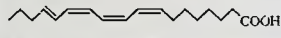
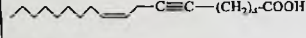
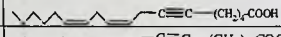
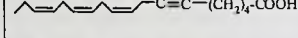
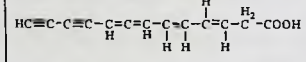
Metilenajralgan polien kislotalar

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Linol kislotasi 18:2 (9Z, 12Z)		Keng tarqalgan (matnda berilgan)
Linolen kislotasi 18:3 (9Z, 12Z, 15Z)		
Araxidon kislotasi 20:4 (5Z, 8Z, 11Z, 14Z)		Faqat hayvon yog'larida uch-raydi
Kislota 28:8 (4Z, 7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z, 22Z, 25Z)		Ayrim dengizda yashovchi organizmlarning tur-larida topilgan
Flein kislotasi 36:5 (4Z, 8Z, 12Z, 16Z, 20Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ 	Mikobakteriyalar da topilgan

Prostaglandin va leykotrien biosintezi araxidon va digomo-γ-linolen kislotalardan amalga oshadi.

Yuqorida qayd etilgan hayvon va o'simlik lipidlarining asosiy komponentlari bo'lgan to'yinmagan kislotalardan tashqari tabiatda kam tarqalgan kislotalarning boshqa xillari ham aniqlangan: bular tutashgan polien, asetilen, allen va ikkala turdagi qo'sh bog' tutgan kislotalardir (5-jadval).

Tutashgan va allen-atsetilen yog' kislotalari

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Eleostearin kislotalari 18:3 (9Z, 11E, 13E)		Tung moyining asosiy komponenti
Punicie acid		<i>Trichosanthes bracteata</i> T. <i>nervifolia</i> moyining asosiy komponenti
Kislota 18:4 (8Z, 10Z, 12Z, 14E)		<i>Ixora chinensis</i> moyining asosiy komponenti
Atsetilen bog' tutgan kislotalar: 18:2(6A, 9Z)		<i>Russta</i> turi jigar ekstraktining lipid fraksiyasidan ajratib olingan
18:3 (6A, 9Z, 12Z)		
18:4 (6A, 9Z, 12Z, 15Z))		
Mikomitsin		<i>Streptomyces mitakaensis</i> ishlab chiqaradigan antibiotik

Oksigenlangan yog' kislotalar Yog' kislotalarning oksigenlangan hosilalari katta guruhni tashkil qiladi. Bu esa kislotalarning ko'p sonligi uglerod zanjirining modifikatsiyasiga kiradigan kislorod atomi funksiyalari turlicha bo'lishi va kislotalarning tuzilishi xilma-xilligi omilidir. Yog' kislotalarning modifikatsiyasi gidroksil, efir, karbonil, ikkinchi karboksil, epoksid guruhi, furan va tetragidrofuran halqali, peroksid ko'priklar orqali o'tadi. Barcha oksigenlangan yog' kislotalar yuqorida qayd etilgan yog' kislotalardan ikkilamchi metabolik jarayonlar natijasida hosil bo'ladi. Ularning ko'pchiligi o'zining noyob biologik faolligi bilan ajralib turadi (6-jadval).

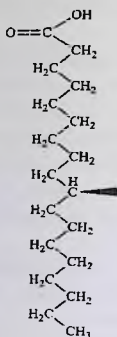
Oksigenlangan yogʻ kislotalar

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Ritsinol 12-gidroksi-18:1 (9Z)		Kanakunjut moyining (90%) asosiy kislotali komponenti
10-gidroksi-10:1 (8E)		<i>Cantharellus tubatiformus</i> iste'mol qilish mumkin bo'lgan zamburug'lardan olinadi
13-gidroksi-14:3 (2E, 4E, 8E)		<i>Valsa ambiens</i> ekin filtratidan, o'sish regulatori
(12S)-gidroksi-20:5 (5Z, 8Z, 10Z, 14Z, 17Z)		Kuchli ingibirlovchi faollikka ega bo'lgan qizil dengiz suv o'tlaridan olinadi.
8,16-digidroksi-16:0		Bodringning (<i>Cucumis sativus</i>) asosiy lipid komponenti
8,13-digidroksi-18:2 (9Z, 11E)		Virusga qarshi faollikka ega bo'lgan <i>Fitoboletus</i> zamburug'laridan olinadi
Tetragidroksi-eykozanoidlar (izoprenoid)	Culbensis acid: $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_2OH$, $R_4=CH_3$ Malaysic acid: $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=CH_2OH$ Barteric acid: $R_1=R_2=R_3=CH_3$, $R_4=H$.	<i>Xylaria</i> zamburug'idan olinadi
Mikobakteriyalarning mikol kislotalari	$R = C_{21}H_{43}$ yoki $C_{23}H_{47}$	

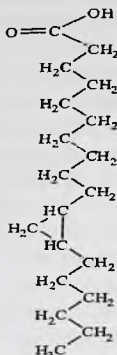
7-okso-18:1 (11Z)		<i>Gardenia lucida</i> urug'i yog'idan olinadi
9-okso-18:1 (11Z)		<i>Lagerstroemia speciosa</i> urug'i yog'idan olinadi
Vernol kislotasi		<i>Vernolia anthelminthien</i> urug'i yog'idan olinadi
18-gidroksi-sis-9,10-epoksi-18:0 kislotasi		<i>Quercus petraeva</i> bargidan olinadi
Furan yog' kislotalari	$R = H, CH_3$ $m = 2, 4$ $n = 6, 8, 10$	Baliq lipidlarida, <i>Aganeus bisporus</i> zamburug'larda, <i>Isochrisis</i> sp. suv o'tlarida, odam qoni zardobida, ayrim o'simliklarda topilgan.
Tetragidrofuran yog' kislotalari	$n = 5, 7-14$	Odam qoni zardobida uchraydi
Plakortidlar	$R = CH_3, C_2H_5$	<i>Placortis</i> gubkalardan olinadi
Polikarbon yog' kislotalar		<i>Fascaplysinipsis reticulate</i> gubkalardan olinadi

Uglerod atomlari to'g'ri zanjirli to'yingan va to'yinmagan kislotalar qatorida tabiatda tarmoqlangan zanjirli yog' kislotalar ham uchraydi. Masalan, bunday yog'lar qatoriga birinchi bor sil tayoqchalaridan ajratib olingan, tabiatda tarqalgan tabiiy tuberkulostearat kislota kiradi.

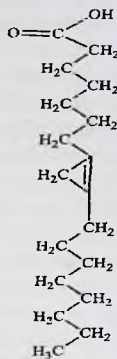
Ba'zi bakteriya va o'simliklarda halqaopropan halqa tutgan yog' kislotalari topilgan, bular laktobatsil va strekul kislotalardir. Bunday kislotalar biosintezi S-adenozil-metionindan monoen kislotalar qo'shbo'g'iga metilen guruhining ko'chishi bilan boradi.



Tuberkulostearin



Laktobatsill



Streptokislotalar

Tabiiy lipidlarda bakterial hujayraning lipidlar tarkibiga kiruvchi gidrosikislotalar ham uchraydi. Ularning vakillari 2(3)-gidrok-sipalmitin, 2 (3)-gidroksistearin va 2-gidrosilignotserin (tserebron) kislotalardir.

6.2. Lipidlarning yog' kislotali tarkibi

O'simlik, umurtqalilar va bakteriyalar lipidlari yog' kislotali tarkibining farqi, ushbu organizmlarda oliy yog' kislotalar turli xil biosintez yo'llari bilan hosil bo'lganligiga asoslangan.

Ma'lumki, o'simliklar olein, linol va linolen kislotalarni sintez qiladigan fermentlarga ega. Hayvonlar faqat olein kislota sintez qila oladi. Biroq, hayvonlarda zanjirni uzaytiradigan fermentlar mavjud bo'lib, ular ovqat bilan kirgan linol va linolen kislotalarni polien kislotalarga, masalan, araxidon hamda $C_{22.4}$ va $C_{22.6}$ tarkibli kislotalarga aylantiradi.

Bakteriyalarda kislotalar biosintezi ikki mexanizm bo'yicha olib boriladi:

1) to'yingan yog' kislotalarni oksidlash yo'li bilan olein kislota hosil qilish;

2) anaerob yo'li bo'yicha kalta zanjirli kislotalarni degidrolanishi orqali.

O'simlik fosfolipidlarda to'yinmagan kislotalar ko'proq uchraydi (50% va undan yuqori), to'yinganlardan, asosan, palmitin kislota ko'proq bo'ladi.

Hayvon hujayrasi fosfolipidlarida C_{12} – C_{26} tarkibli to'yingan yog' kislotalar mavjud bo'lib, ulardan, asosan, stearin va palmitin kislotalari ko'p uchraydi. To'yinmagan kislotalardan C_{22} – C_{24} tarkibli olein, linol va linolen, araxidon va boshqa polien kislotalar keng tarqalgan.

Grammusbat bakteriyalar lipidlarda tarmoqlangan kislotalar bo'lsa, grammanfiy bakteriyalarida esa asosan to'g'ri zanjirli to'yingan va mono-to'yinmagan kislotalar mavjud. Bakterial lipidlarda polito'yinmagan kislotalar uchramasligi ma'lum.

Hayvon to'qimalaridagi neytral lipid va fosfolipidlarni taqqoslaganda, neytral lipidlarda palmitin, fosfolipidlarda esa stearin kislotaning ko'p miqdorda mavjudligi aniqlangan.

Triglitsridlarda olein kislota miqdori fosfolipidlardagi miqdorga qaraganda nisbatan ko'p.

Linolen kislota turidagi yog' kislotalar dengiz organizmlarining fosfolipidlariga xos, linol kislota esa quruqlik hayvonlarga xos. Sut emizuvchilarda araxidon kislota miqdori fosfolipidlarda triglitsridlardagiga qaraganda yuqori.

Hayvonlarning har xil organlari va to'qimalarida lipidlarning yog' kislotali tarkibida sifat va miqdoriy farqlar ko'rinadi. Masalan, miya lipidlariga polito'yinmagan kislotalarning miqdori ko'pligi xosdir.

Fosfolipidlar ayrim sinflari yog' kislotali tarkibini solishtirganda ba'zi qonuniyatlar aniqlandi. Masalan, fosfatidiletanolaminlarda to'yingan kislotalardan stearin kislota, fosfatidilxolinlarda esa palmitin kislota miqdori yuqori bo'ladi.

Polien yog' kislotalar miqdori fosfatidiletanolaminlarda fosfatidilxolinlardagiga qaraganda ko'proq bo'lsa, inozitfosfatidlarda stearin kislota 50-80% miqdorida, kardiolipinda – linolen kislota 60-70% miqdorida uchraydi.

Sfingomielinlarning asosiy yog' kislotalari – bu palmitin, stearin, lignotserin, tserebron, nervon, C_{22} - C_{26} tarkibli monoen kislotalar va C_{24} - C_{26} tarkibli dien kislotalardir.

Serebrozidlarga turli xil yog' kislotalar xos bo'lib, ular bir-biridan zanjir uzunligi (C_{16} - C_{26}), to'yinmaganlik darajasi va oksiguruhlar mavjudligi bilan ajralib turadi. Miya serebrozidlari C_{24} tarkibli: serebron, nervon, oksinervon, lignoserin, Δ^{15} - va Δ^{17} -n- α -oksitetrakozen kislotalar, shuningdek, begen, palmitin va stearin kislotalarni tutadi.

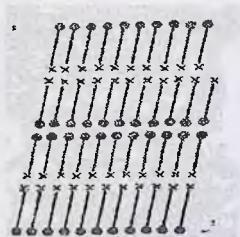
6.3. Oliy yog' kislotalarning tuzilishi va izomeriyasi

Normal zanjirli oliy yog' kislotalar kristallarining tuzilishi rentgen struktura analizi yordamida o'rganilganda, monokristallarda to'yingan uglevodorod zanjiridagi uglerod atomlari bir-biridan bir xil masofada joylashib, ikkita parallel qatorda yotishi aniqlangan. Qo'shni atomlarni bog'lovchi chiziqlar esa ilonizi chiziqlarni hosil qilar ekan. Uglevodorod zanjirining bunday ilonizi konfiguratsiyasi eng turg'un bo'lib, tormozlangan konformatsiyaning bir turi deb qaraladi. Bundan tashqari, rentgen struktura analizi yordamida oliy yog' kislotalar kristallari ko'p qatlamli tuzilishga ega ekanligi aniqlandi.

Kichik molekulali kislotalar suvda yaxshi eriydi, zanjir uzaygan sari eruvchanlik kamayib, C_{10} va yuqori tartibli kislotalar suvda erimaydi. Oliy yog' kislotalar suv sirtida monomolekulyar parda hosil qilib, ularning gidrofil guruhlar ($COOH$) suv sirtiga, gidrofob qismi esa (uglevodorod zanjirlari) – suv sirtiga perpendikulyar holatda teskari tarafga qaragan. Oliy yog' kislotalar kuchsiz kislotalar bo'lib, ularning suvda dissotsilanishi kam darajada ($pH \sim 5$) bo'ladi.



11- rasm. Uglevodorod zanjirining ilonizi konformatsiyasining sxematik ko'rinishi

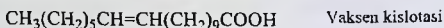
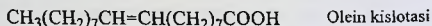


12-rasm. Yog' kislotalarining bimolekulyar qatlami.
• -karboksil guruhi; x – metil guruhi

Kichik molekulali yog' kislotalar spirtlarda yaxshi eriydi, yuqoridagilarning eruvchanligi esa – chegaralangan. Sis-izomerlarining trans-izomerlariga qaraganda eruvchanligi ko'proq. Oliy yog' kislotalar gomologik qatorida fizik xossalarning o'zgarishida aniq qonuniyatlar ko'rinadi. Masalan, yog' kislotalarning suyuqlanish harorati zanjirdagi uglerod atomlar soniga, to'yinganlik darajasiga, qo'shbog'ning holati va

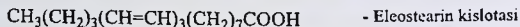
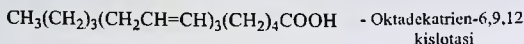
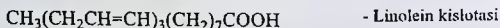
konfiguratsiyasiga bog'liq. Odatda, zanjir uzayishi suyuqlanish haroratning ko'tarilishiga olib keladi. Toq sonli uglerod atomlariga ega bo'lgan yog' kislotalari juft sonli yog' kislotalariga nisbatan pastroq haroratida suyuqlanadi. Uglevodorod zanjiriga qo'sh bog' kiritilishi suyuqlanish temperaturaning keskin pasayishiga olib keladi. Qo'sh bog'-ning konfiguratsiyasi va uning karboksil guruhiga nisbatan holati suyuqlanish haroratiga ta'sir qiladi; trans-izomerlarning suyuqlanish harorati sis-izomerlarga qaraganda yuqoriroq. Masalan, olein kislota 14°C -da, elaidin kislota esa (trans-izomeri) — $51,5^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi.

Tuzilish (struktura) izomeriyasi. To'yinmagan oliy yog' kislotalar orasida qo'sh bog' holatining izomeriyasi keng tarqalgan. Masalan, S_{18} tarkibli monoen kislota tabiatda uch xil tuzilishdagi izomerlari ma'lum:



C_{18} dien kislotalari ikkita izomer ko'rinishida uchraydi bular: oktadekadien-9,12 (linol) va oktadekadien-6,9 kislotalari.

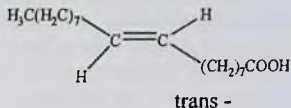
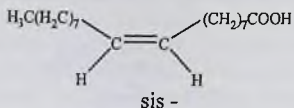
Tabiiy manbalaridan trien oliy yog' kislotasining uchta izomeri: linolen, eleostearin, oktadekatrien-6,9,12 (γ -linolen) kislotalari ajratib olingan.



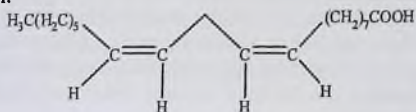
Tabiatda C_{16} mono-, di-, tri- va tetraen kislotalari bir necha tuzilish izomerlari holida mavjud bo'lib, C_{20} kislotalari uchun ham ikkitadan beshtagacha qo'sh bog'li tuzilish izomerlari ma'lum.

Fazoiy izomeriya. Geometrik (sis-trans) izomeriya. Oktadetsen-9 kislota uchun ikkita izomerlari ma'lum: sis-(olein kislota) va trans-

(elaidin kislotalari):



Oktadekadien-9,12 kislotalarida nazariy jihatdan to'rtta izomer bo'lishi mumkin: sis, sis-, sis,trans-, trans,sis- va trans, trans-oktadekadien-9,12 kislotalari. Tabiatda esa sis, sis-oktadekadien-9,12 kislota uchraydi.



Oktadekatrien-9,12,15 kislotalarining sakkizta mumkin bo'lgan izomerlaridan ikkitasi ma'lum: sis,sis,sis- (linolen kislota) va trans,trans,trans- (linolenelaidin kislota).

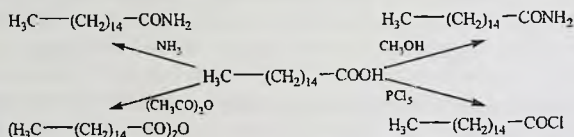
Optik izomeriya. Oliy yog' kislotalarning tarmoqlanmagan uglerod zanjirining mavjudligi ushbu birikmalar qatorida optik izomerlari yo'qligini ta'minlaydi. Optik faollik asimmetrik uglerod atomiga ega bo'lgan metil- (tuberkulostearin) va oksialmashingan (dioksistearin, ritsinol va boshqa) kislotalarda mavjud.

6.4. Yog' kislotalarning kimyoviy xossalari

Oliy yog' kislotalarning xossalari alifatik karbon kislota xossalari bilan deyarli farq qilmaydi. Birgina farqi reaksiya sharoiti va reaksiya aralashmalar muhitini aniqlashdan iborat, chunki yog' kislotalari erituvchilarga, ayniqsa, erituvchilar aralashmasidagi holati ularning bifilligi tufayli ancha murakkab. Karboksil funksional guruhi (shuningdek, gidroksikislotalarda spirt guruhi ham) molekulaning gidrofilligini, uglevodorod zanjiri esa gidrofobligini (lipofilligini) aniqlab beradi. Shu bois yog' kislotalar fazalar bo'linish chegarasida (gidrofil-lipofil suyuqlik, suyuqlik-havo, qattiq faza- suyuqlik), suyuq dispers sistemalar (emulsiya, ko'piklar) va absorbsiyani ta'minlaydi.

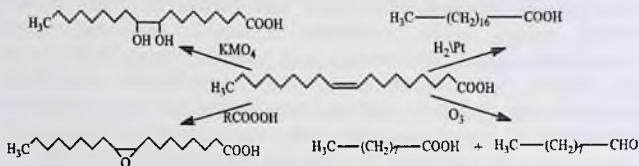
Molekuladagi karboksil asosiy funksional guruh bo'lib, yog' kislotalarga xos reaksiya qobiliyatini aniqlab beradi. Birinchidan, barcha organizmlar uchun muhim bo'lgan eterifikasiyalash reaksiyasi bo'lib, uni

batafsil keyingi bo'limlarda ko'rib chiqamiz. Qolgan yog' kislotalar hosilalarini (tuzlar, amidlar, anhidridlar va h.k.) standart reaksiyalar usuli bilan olish mumkin.



Ma'lum ma'noda, yog' kislotalarning o'ziga xos reaksiyalari to'yinmagan qatorga o'tishdan boshlanadi. Qo'shbog'ning tipik reaksiyalardan: to'yingan kislotalargacha gidrogenlash, galogenlar birikishi, kaliy permanganat bilan oksidlash, epoksidlash va h.k. tashqari, yog' kislotalarga xos bo'lgan kislorod bilan oksidlash reaksiyalarini ko'rsatish mumkin.

To'yinmagan yog' kislotalarning kislorod bilan oksidlanishi (in vitro hollarda) "autooksidlanish" deyiladi. Ushbu reaksiya oddiy sharoitda sekin o'tadi. Uning natijasini – yog'larning ta'mi taxir bo'lib qolishini turmushda ko'rganmiz. Autooksidlanish reaksiyasi fotoliz ta'sirida tezlashadi (shuning uchun yog' mahsulotlarni qorong'i joyda saqlash kerak), nur kvanti yutilganda kislorod faol singlet holatga o'tadi. Yog' kislotalarning kislorod bilan in vitro reaksiyasi o'simlik va hayvon olamida keng tarqalgan lipoksigenaza fermenti katalizlaydi. Yog' kislotalari autooksidlanish reaksiyasini osonlashtirib beradigan strukturaviy omillardan biri bu uglevodorod zanjiridagi qo'sh bog'larning soni va holati bo'lib, metilen ajralgan polien kislotalar juda oson oksidlanadilar.



Ushbu reaksiyalar mexanizmi – zanjirli radikal o‘rin olish (autooksidlanish), **en** mexanizmli birikish (singlet kislorod) yoki fermentativ katalizdagi ketma-ket radikal-ion jarayonidir (fermentda temir atomi mavjud). Barcha hollarda reaksiyaning asosiy mahsuloti to‘yinmagan kislotalar peroksidlari bo‘ladi. Ushbu reaksiyalar bir-biridan o‘rni va stereosektivligi bilan farq qiladi. Ferment-katalizlangan reaksiyalar maxsus bo‘lib, kam maxsusligi esa initsiirlanmagan autooksidlanish reaksiyalaridir.

6.5. Oliy yog‘ kislotalar tuzilishini o‘rganish usullari

Alifatik qatoridagi oliy yog‘ kislotalarning tuzilishini aniqlashda ham umumiy, ham individual usullardan foydalaniladi. Kimyoviy usullar yordamida yog‘ kislotalarning molekulyar formulasini, turlarini, funksional guruhlar sonini, qo‘sh yoki uch bog‘larning holatini aniqlash mumkin.

Palladiy yoki platina katalizatori ishtirokida gidrogenlash. Ushbu usul bilan (reaksiyada yutilgan vodorod miqdori bo‘yicha) ma‘lum bo‘lgan to‘yingan kislotalarni hosil qilish orqali oliy yog‘ kislotalarning to‘yinmagan bog‘lari sonini aniqlash mumkin. Masalan, olein, linol va linolen kislotalar gidrogenlanganda 1,2 va 3 mol vodorod yutilib stearin kislota hosil bo‘ladi; C_{20} , C_{22} va C_{24} tarkibli to‘yinmagan kislotalar gidrogenlanganda araxin, begen va lignotserin kislotalar hosil bo‘ladi.

Qo‘shbog‘lar soni to‘g‘risidagi qisman axborotni turli darajadagi to‘yinmagan yog‘ kislotalarni gidrogenlash tezligini solishtirish yo‘li bilan aniqlasa bo‘ladi. Masalan, olein, linol, linolen kislotalarning gidrogenlanish tezliklari 1:12:25 nisbatda bo‘ladi.

Polibromhosilalarni olish. Monoen va polien kislotalarga brom ta‘sir ettirilganda, toza holda ajratilishi oson bo‘lgan turg‘un polibromto‘yingan kislotalar hosil bo‘ladi. Sis-shakldagi polibrom to‘yingan kislotalarni kristall holida olish mumkin.

Ushbu tajribani qattiq nazorat qilib o‘tkazish (bromlash yoki yodlash) yutilgan galogen miqdori, shuningdek molekuladagi qo‘shbog‘lar soni to‘g‘risida aniq ma‘lumot beradi.

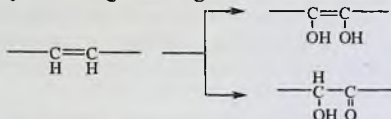
Olein, linol, linolen, araxidon va boshqa kislotalar molekularining qo‘shbog‘lar soni to‘g‘risidagi ma‘lumot ushbu yo‘l bilan aniqlangan.

Oksidlanib parchalanish. Hozirgi vaqtda oliy yog‘ kislotalarni gaz-suyuqlik va yupqa qatlamli xromatografiya yordamida tahlil qilish usullari keng ko‘lamda ishlatilishi, to‘yinmagan yog‘ kislotalarni

parchalanishiga asoslanib tuzilishini o'rganish usulni chegaralab qo'ydi. Shunga qaramay bu usul yordamida tuzilishi antiqa bo'lgan kislotalar tuzilishini aniqlash mumkin.

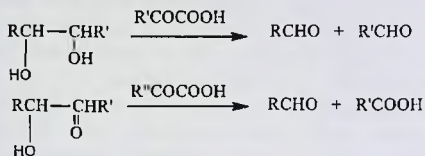
To'yinmagan yog' kislotalarning parchalash usuli yordamida tuzilishini aniqlash molekulaning qo'shbog'lar bo'yicha uzilishini va hosil bo'lgan bo'laklarni identifikatsiyasini o'z ichiga oladi.

Kaliy permanganat bilan oksidlash. Kaliy permanganat bilan oksidlash reaksiyasi muhit pH-ga bog'liq bo'lib, oksidlanish polioksikislotalar yoki molekulaning qo'shbog'lar bo'yicha parchalanishiga olib kelishi mumkin. Ishqoriy muhitda to'yinmagan kislotalari polioksikislotalar yoki ketol guruhi tutgan karbon kislotalarni hosil qiladi.



Neytral va nordon muhitlarda kaliy permanganat bilan oksidlash qo'shbog'ning parchalanishiga va mono- va dikarbon kislotalar hosil bo'lishiga olib keladi.

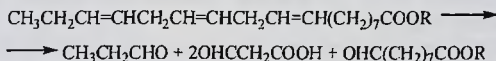
Kislota peroksidlari bilan oksidlash. Kislota peroksidlari bilan oksidlashdan glikol va keton guruhlari tutgan yog' kislotalar tuzilishini aniqlash uchun foydalaniladi.



Ushbu kislotalar bilan oksidlash natijasida qator yonaki mahsulotlar hosil bo'lishi asosiy mahsulotlarni aniqlashda qiyinchilik tug'diradi. α , β -glikol guruhlarni aniqlashda qo'rg'oshin atsetat, nitrat va sulfat kislotalar hamda boshqa oksidlovchilar ham ishlatiladi:

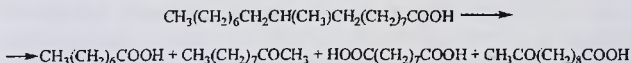


Ozonlash. Ozonlash to'yinmagan birikmalar, xususan, polito'yinmagan kislotalar tuzilishini aniqlashda keng ishlatiladi. Masalan, linolen kislota efiri ozonlanishida propion aldegid, formilsirka kislota va 8-formilkapril kislota efiri ajratib olingan:



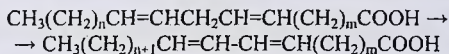
Polien kislotalarda to'yinmagan bog'lar holatini aniqlashda oksidlashning barcha usullaridan foydalaniladi.

Tarmoqlangan to'yingan yog' kislota molekulasida xromat kislota bilan oksidlanganda tarmoqlangan joyidan parchalanadi va uning tuzilishini aniqlash mumkin bo'ladi.



Hozirgi vaqtda olingan mahsulotlarni aniqlashda oksidlash usullari bilan birgalikda mass-spektroskopiya va gaz-suyuqlik xromatografiya usullari keng qo'llaniladi.

Ultrabinafsha (UB) spektroskopiya. Ushbu usul polien va poliin kislotalar hamda ularning ishqoriy izomerlanish mahsulotlari tadqiqotida keng qo'llaniladi. UB-spektrlar faqat kon'yugirlangan tizimlar uchun xarakterli yutish chiziqlarini ko'rsatadi bular: tutashgan qo'shbo'g'lar, qo'shbo'g'li xromoforlarning tutashishi ($>C=O$; $-COO-$ va boshq.). Shuning uchun metilen ajralgan polien kislotalarni aniqlash uchun ularni ishqoriy izomerlash yo'li bilan tutashgan kislotalarga aylantiriladi. Ushbu holda qo'shbo'g'ning siljishi karboksil guruhi tomon yo'nalgan bo'ladi (alkil qoldig'ining donor va karboksil guruhining akseptor effektlari).



Olingan to'yinmagan kislotalar UB-spektrlari o'ziga xos yutish chiziqlariga (linol – 233 va 268 nm, linolen – 233, 268 va 315 nm, araxidon – 233, 268, 315 va 346 nm) hamda shu sohalarida xarakterli jadal yutishga ega.

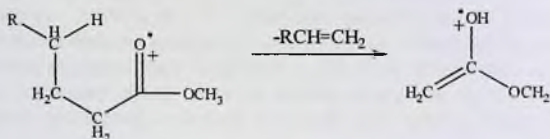
Infraqizil (IQ) spektroskopiya. Oliy yog' kislotalar tadqiqoti uchun IQ-spektroskopiyaning imkoniyatlari juda keng. Ushbu usul nafaqat maxsus guruhlar, balki sis- va trans-izomerlarni ajratishda hamda COOH-guruhi yutish chiziqlariga qo'shni guruhlarning va qo'shbog'larning ta'siri va ularning molekuladagi holatini ko'rsatib berish imkoniyatiga ega.

Kislotalar qattiq holatda kristall yupqa qatlam ko'rinishida olingan spektrlardan kislota yoki efirining zanjir uzunligini, polimorf shakllarini farqlash, shuningdek qo'shbog'larning joyini aniqlash mumkin.

Polimorfizm bilan bog'langan farqlar $C=O$ guruhining tebranishlariga xos 1695 cm^{-1} va metilen guruhining deformatsion tebranishlariga xos chiziqlarni 1430 cm^{-1} sohalarida ko'rish mumkin. $1350-1180\text{ cm}^{-1}$ sohadagi tebranish chiziqlarining aniq holati kristall shakliga bog'liq..

714 va 725 cm^{-1} —dagi dublet oliy yog' kislotalarning ortorombik tuzilishiga xos, 719 cm^{-1} yagona chiziq esa kristall yacheykaning geksgonal yoki uchburchak mikrotuzilishiga xos.

Mass-spektrometriya. Ushbu usul yog' kislotalarning tuzilishi, sifat va miqdorini aniqlashda qo'llaniladi. Buning uchun karbon kislotalarni, odatda, uchuvchan efirlariga aylantiriladi. $C_6 - C_{26}$ to'g'ri zanjirli karbon kislota metil efirlarining mass-spektrida kuzatiladigan cho'qqining asosiy ioni karboksil guruhiga nisbatan β -bog'ning uzilishi va vodorodning γ -atomi tomon siljishi, Mak-Lafferti bo'yicha qayta shakllash $m/e\ 74$ ion hosil bo'lishi bilan bog'liq.



$m/e\ 74$

Oliy yog' kislotalar metil efirlari spektrlarida kuzatiladigan asosiy cho'qqilar kislorod tutgan qoldiqlarga xos bo'lib, ulardan $R \equiv O^+$ tuzilishiga javob beradigan $(M-31)(M-34)^2$ ionlari muhim ahamiyatga egadir. $m/e\ 59$ bo'lgan $(\text{COOCH}_3)^2$ ionlarning spektrlari kamroq jadallikka ega. Bundan tashqari $[(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3]^+$ ion parchalari ham hosil bo'lishi mumkin ($n = 2,6,10$).

Olein, linol va linolen kislotalarining metil efirlari mass-spektrlari chiziqlarining o'zari bilan farq qiladi.

Kislota aralashmasini aniqlashda mass-spektrometriya usuli bilan bir vaqtda gaz-suyuqlik xromatografiya usulini qo'llashi yuqori samara beradi.

Oliy yog' kislotalar tuzilishini aniqlashda samarali usullardan biri yadro magnit rezonansi hisoblanib, to'yinmaganlik darajasini (olein, kon'yugirlangan, 1,4-dien), oxirgi atsetilen va olefin guruhlari, qo'shbog' konfiguratsiyasi, zanjirdagi tarmoqlanishlar, halqaopropan va halqaopropen halqalar mavjudligi,oksi-, epoksi-, efir guruhlari, ketonlar, enollar va h.k. aniqlashda yordam beradi.

6.6. Oliy yog' kislotalar sintezi

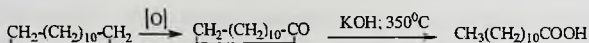
So'ngi vaqtlarda alifatik qatoridagi tabiiy yog' kislotalarning sinteziga katta ahamiyat berilmoqda. Bu ularni sanoatda ishlatilishining ortib borayotgan hajmi, tabiatda kam uchraydigan qator tabiiy kislotalarga bo'lgan ehtiyoj hamda ularning biosintezi va metabolizmini o'rganishga asoslangan.

To'yingan yog' kislotalarining sintezi. To'yingan yog' kislotalar sintezida qo'llaniladigan usullar ikki guruhga bo'linadi:

- 1) uglerod zanjiri uzunligi o'zgarmasdan qolishi;
- 2) uglerod zanjirining uzayishi.

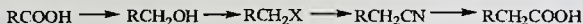
Birinchi guruh: tabiiy birikmalarni kimyoviy modifikatsiyalash, xususan, spirt va aldegidlar oksidlanishi hamda to'yinmagan kislotalarni gidrogenlashni o'z ichiga oladi. Toza tabiiy moddalarni ajratib olish bilan bog'liq qiyinchiliklar ushbu usullar qo'llanishini chegaralab qo'yadi. Bunga C_{18} tarkibli to'yinmagan kislota gidrogenlab, stearat kislota olishni misol qilib ko'rsatish mumkin.

Sanoatda qo'llaniladigan oliy yog' kislotalar aralashmasini olish uchun marganes yoki kobalt tuzlari bilan katalizlangan parafinlarning suyuq fazali oksidlash usuli ishlatiladi. Butadienni oligomerlash va keyinchalik halqaoalkanlarni katalitik gidrogenlash orqali olingan halqaoparafinlarning suyuq fazada oksidlanishida ularga xos halqaoalkanlar hosil bo'ladi. Halqaoalkanlarning ishqoriy parchalanishida uglerod atomlari bir xil sonli monokarbon kislotalar hosil bo'ladi. Ushbu usul bilan laurin kislota olinadi.

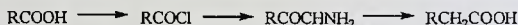


To'yingan oliy yog' kislotalari sintezida zanjirni uzaytirishda qo'llaniladigan asosiy usullar quyidagilar:

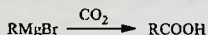
1) Nitrillar olish bosqichi orqali;



2) Arndt-Eystert reaksiyasi;



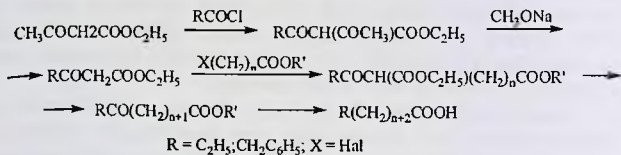
3) Grinyar reagentlarini karboksillash;



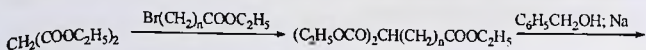
4) Kadmiy yoki ruh organik birikmalarni qo'llash. Dikarbon kislota monoefirlarining galogenangidridlari bilan dialkilkadmiy yoki dialkilruh kondensatsiyalanganda ketokislotalar hosil bo'lib, ularning qaytarilishi to'yingan kislotalarga olib keladi.

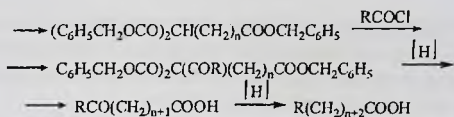


5) Atsetosirka efiri bilan kondensatsiyalanish reaksiyasi;

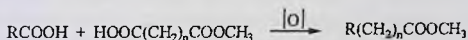


6) Malon efiri bilan kondensatsiyalanish reaksiyasi. Yog' kislotalar galogenangidridlari va ω-bromefirlari bilan malon efiri ketma-ket kondensatsiyalanishi orqali yog' kislotalarning zanjiri uzayib boradi



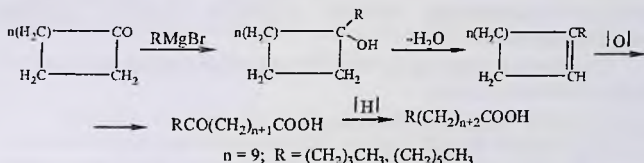


7) Anodli oksidlash. Ikkita kislotalar aralashmasining anodli oksidlanishi to'g'ri va tarmoqlangan zanjirli to'yingan kislotalar sintezining universal usuli hisoblanadi. Ushbu usul bilan zanjir uzunligi C_8-C_{18} va undan yuqori bo'lgan kislotalar sintez qilingan.



8) Telomerlanish reaksiyasi. Ushbu reaksiya bo'yicha bor bo'lgan xomashyo asosida (etilen va uning hosilalari, quyi molekulyar spirtlar) yuqori mono- va bifunksional birikmalarni bevosita olish mumkin. Telomerlanish reaksiyasi bo'yicha olingan ω -galogenalmashgan kislotalar to'yingan va to'yinmagan kislotalarni olishda qo'llaniladi.

9) Halqali birikmalar asosida reaksiyalar. Tarkibi C_{16} , C_{18} bo'lgan to'yingan yog' kislotalar Grinyar reaktivi yordamida halqa-o-alkanlardan olinishi mumkin:



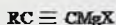
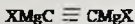
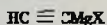
Alkilmagniybromid halqaoalkanlar bilan ta'sirlashganda 1-alkilhalqaoalkanol-1 uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Ushbu spirtlar degidratlanish natijasida 1-alkilhalqaoalken-1, xrom angidridi bilan oksidlanganda ketokislotalar hosil bo'ladi. Ketokislotalarni qaytarib, ularga mos to'yingan kislotalar olinadi.

To'yinmagan yog' kislotalar sintezi. To'yinmagan yog' kislotalar sintezida ularning yuqori kimyoviy faolligini inobatga olish kerak: kislorod ta'siriga sezgirliigi, harorat, yorug'lik, qo'shbog'larning siljib, kon'yugirlangan tizimlar hosil qilishi va h.k. Alifatik qator qo'shbog'lari *sis*-konfiguratsiyasiga ega bo'lgan to'yinmagan kislotalarni olish uchun

ushbu birikmalarni fazoviy yo'nalgan sintez usullarini tanlash kerak.

Tabiiy fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polien kislotalar sintezida atsetilen va uning hosilalari ishlatiladi, chunki uchbog'ning stereospetsifik qaytarilishi natijasida *s*-olefinlar hosil bo'ladi.

Iotsich reaksiyasi yordamida to'yinmagan yog' kislotalar sintezi. Iotsich komplekslari quyidagi tuzilishga va yuqori reaksiyon qobiliyatga ega.



Bu qobiliyat C-MgX bog'ining qutblanishiga sabab bo'ladigan asetilen bog'ning elektronaktseptor xossalari bilan tushuntiriladi. Iotsich komplekslarining alkilgalogenidlar bilan reaksiyasi uglerod zanjirining uzayishiga hamda uchbog'ni kiritish, shuningdek, atsetilen kislota va uning efirlarini bevosita olinishida ishlatiladi.

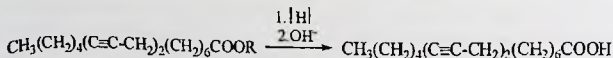
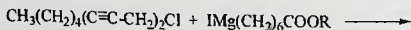
Kondensatsiyalanish faqat allil ($=CH-CH_2X$) yoki propargil ($\equiv C-CH_2X$) galogenlar uchun muvaffaqiyatli o'tadi; C_4 va C_5 tarkibli alifatik galogenidlar uchun juda qiyin, C_8 tarkibli birikmalar uchun esa, umuman, ketmaydi.

Iotsich komplekslari bilan reaksiyalar alifatik qatordagi polito'yinmagan yog' kislotalar sintezida ishlatiladi: linol, linolen, γ -linolen, araxidon, dokozaetraen-7,10,13,16 va boshqalar.

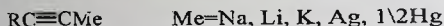
Yog' kislotalarning uglerod zanjirining uzayishi quyidagi bosqichlardan o'tadi:

- 1) turli qoldiqlarga zanjir uzayishi yo'li bilan metilen ajralgan (1,4-polien) birikmalar sintezi;
- 2) karboksil guruhi kiritilishi;
- 3) 1,4-polien tizimlar hosil bo'lishi bilan tanlangan gidrogenlash.

Grinyar-Vyurs usuli bo'yicha to'yinmagan kislotalar sintezi. Ushbu usul to'yingan karbon kislotalar efirlarining magniyorganik hosilalari bilan propargil galogenid tutgan birikmalar o'zaro ta'sirlashib, hosil bo'lgan kislotalarni gidrogenlashga asoslanadi. Masalan, linol kislota 7-yodgeptan kislotadan olingan magniyiod hosilasi bilan 1-xlorundekadiin-2,5 reaksiyasi orqali sintez qilingan.

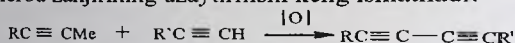


Metall atsetilenidlar yordamida to'yinmagan kislotalarning uglerod zanjirini uzaytirish. Atsetilen va uning monohosilalari metallar ta'sirida reaksiya qobiliyati yuqori birikmalar hosil qiladi:



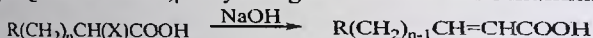
Polien kislotalar sintezida asosan natriy va litiyli hosilalar ishlatiladi. Biroq, bu usulning ishlatilishi chegaralangan. 6 ta uglerod atomidan ortiq normal tuzilishga ega bo'lgan galogenalkinlar metall atsetilenidlar bilan juda qiyin reaksiyaga kirishadi.

Alkin-1 metall va brommagniy hosilalarini oksidlab, to'yinmagan kislotalar olish. Poliatsetilen sintezida Glazer va Zalkind tomonidan ishlab chiqilgan alkin-1 va metall atsetilenidlarining oksidlanishiga asoslangan uglerod zanjirining uzaytirilishi keng ishlatiladi.

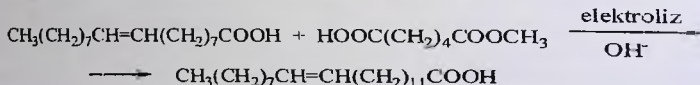


Ushbu reaksiyada oksidlovchi bo'lib bir va ikki valentli mis xlorid va bromidlari, qizil qon tuzi, kislorod va boshqalar ishlatiladi.

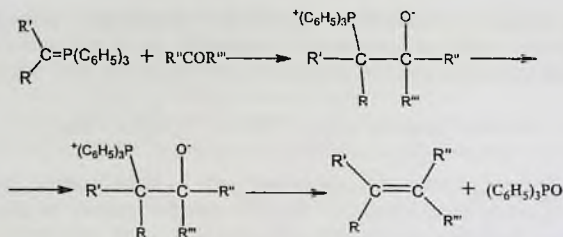
Geterohalqalarni eliminlash va parchalash reaksiyalari yordamida atsetilen va etilen birikmalar sintezi. Atsetilen va etilen bog'larni eliminlash reaksiyasi yordamida kiritish mumkin: degidrogalogenlash, degalogenlash va boshqalar. Masalan, α -galogenkislota efrirlarini degidrogalogenlash bilan α, β -to'yinmagan kislotalar olish mumkin.



Elektroliz yordamida to'yinmagan kislotalar sintezi (Kolbe usuli). Ushbu usul bo'yicha mono- va dikarbon kislotalar aralashmasi elektrolizga uchraydi. Eruk kislota sintezida olein va adipin kislotalar monometil efrirlari birgalikda elektrolizga uchraydi:



Vittig reaksiyasi bo'yicha polien kislotalar sintezi. Vittig reaksiyasi tabiiy birikmalar va ular analoglar sintezida keng qo'llaniladi. Reaksiyada karbonil tutgan birikmalar bilan alkilidentrifetilfosforanlar ta'sirlashib, oraliq halqaik birikma hosil qiladi.



Ushbu reaksiyada qo'sh bog'ning aniq joyga kiritilishi bilan birgalikda uglerod zanjirining uzayishi kuzatiladi. O'rindoshlarni almashtirib, turli uglevodorod va funksional guruhli birikmalar olish mumkin. Biroq, Vittig reaksiyasi bo'yicha, odatda, trans-konfiguratsiyali stereoizomer olefinlar hosil bo'ladi. Reaksiyaning fazoviy yo'nalishiga erituvchi ta'sir qiladi. Reaksiya past haroratda dimetilformamid yoki dimetilsulfoksidda o'tkazilganda sis-shaklidagi izomerlar hosil bo'ladi.

6.7. Yog' kislotalar metabolitlari

To'yinmagan yog' kislotalar *in vivo* oksidlanish jarayonida (ayniqsa, bir necha olefin fragmentiga ega bo'lganlar) uchta asosiy reaksiya o'ziga e'tiborni tortadi: birinchisi – spirt va karboksil guruhlarning ichki molekulyar ta'sirlashuvi hisobiga laktonlarning hosil bo'lishi; ikkinchisi – yog' kislota molekulasida bir necha spirt guruhlari (yoki spirt guruhining olefin guruhi bilan kombinatsiyasi) mavjud bo'lganda aksariyat hollarda ichki molekulyar ta'sirlar hisobiga halqali oddiy efirlar (odatda, besh va olti halqali) hosil bo'lish jarayonlari; uchinchisi – ayrim holatlarda polien yog' kislotalarning oksidlanish reaksiyalarida halqaopropan, halqaopentan va halqaogeksan fragmentlari ichki molekulyar halqalanish orqali hosil bo'lishi kuzatiladi. Ushbu ferment katalizlagan reaksiyalar turli tabiiy manbalarda keng tarqalgan. Bunday reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan mahsulotlardan oksilipinlar eng muhimi hisoblanib, ular orasida atsetogenin, tromboksan, leykotrien, karbohalqaik oksilipin guruhlari katta ahamiyatga ega.

Yog' kislotalarning keng tarqalgan metabolik reaksiyalardan tashqari, olefin bog'ining joyi o'zgarishi bilan boradigan oksidlanish yoki gidroksillanish jarayonlarni; epoksidlanish reaksiyalari, har xil fragmentlarni qaytarish, shuningdek dekarboksillanish jarayonlarini ko'rsatib o'tish kerak.

Atsetogeninlar. Atsetogeninlar molekulasida lakton halqali doimiy fragment bo'lib, ko'pincha, γ -laktonlar xizmat qiladi. Uglerod zanjirining to'yinmaganlik darajasi katta emas, qo'shbo'g'lar, odatda, lakton halqasida uchraydi. Molekulada doim gidroksil guruhi hamda halqalik efir fragmentlari mavjud. Uglerod zanjirining uzunligi C_{17} -dan C_{37} -gacha o'zgarib boradi. Yog' kislotalar uchun xarakterli bo'lgan uglerod atomlarining juft sonli qoidasi atsetogeninlar uchun amal qilmaydi va bu ularning metabolitik jarayonlari bilan kechadigan molekulaga uglerodning toq sonli radikallari kiritilishi yoki oksidlanib dekarboksillanish natijasida bitta uglerod atomining yo'qotilishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

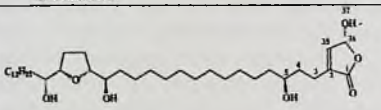
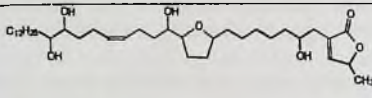
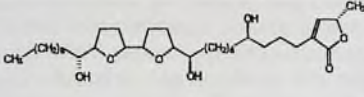
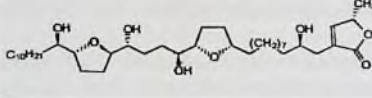
Yog' kislotalar metabolitlarining ushbu sinfi nisbatan yangi, lekin ko'p sonli atsetogeninlarni *Annonaceae* o'simligi oilasidan ajratib olish mumkin. Ular tipik tuzilishga ega, yuqori va muhim biologik xususiyatdan -- immunoregulyator, insektitsid va antiparazitar faollikka ega. Ayniqsa, saraton kasalligiga kuchli ta'siri qayd etilgan (7-jadval).

Birinchi atsetogeninlar 1982 yilda ajratib olingan va hozirgi kunga kelib ularning 300 dan ortiq turlari ma'lum. Ular *Annonaceae* o'simligi oiladoshlilarning 30-ta turidan ajratib olingan va faqat shu o'simlikda uchraydi.

Annonaceae o'simligi atsetogeninlarining asosiy alkil zanjiri lakton halqasining karboksil uglerod atomidan hisoblanib ancha katta -- C_{30} - C_{32} atomi bo'lib, turli kislorod tutgan funksional guruhlariga ega: ulardan doimiy bo'lgani gidroksil va tetragidrofuran, va kam uchraydigan -- karbonil va epoksid guruhlardir. Odatda, atsetogeninlarni tetragidrofuran halqalarining soni (ko'pincha bitta yoki ikkita), ushbu halqalarning zanjirdagi o'zaro joylashishi (agar ikkita bo'lsa) va terminal γ -lakton fragmentining (odatda to'yinmagan bo'lib, metil yoki atsetonil o'rindoshlarga ega) tuzilishi bo'yicha ajratadilar.

Yuqorida qayd etilgan atsetogeninlarni tuzilishini nisbatan tipik deb hisoblasha bo'ladi. Biroq, alkil zanjiri tuzilishi (tarmoqlangan bo'lishi), lakton fragmentining o'lchami (γ -lakton o'miga δ -lakton bo'lishi), tetragidrofuraning o'miga piran halqasi mavjud bo'lgan notipik atsetogeninlar ham uchraydi. Bunda umumiy yo'nalishi natijasida ularning qator biologik faolligi ko'rsatkichlari ortib borishi kuzatiladi. Atsetogenin tuzilishdagi ushbu metabolitlar manbalari nafaqat *Annonaceae*, balki uning boshqa oiladoshlilarida ham mavjud.

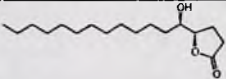
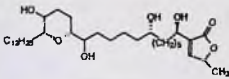
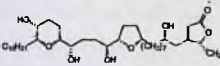
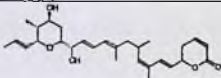
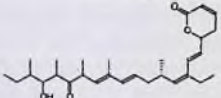
Oksigenlangan yog' kislotalari

Struktura	Manbalari va xossalari
	<i>Uvaria Ton Kinnesis</i> ildizidan. Gematoma, gastrokartsinoma, leykemiyaqa qarshi kuchli tsitotoksik faolligi ko'rsatilgan.
	<i>Annona coriaceae</i> ildizidan. Burun kartsinomasiga qarshi kuchli tsitotoksik faolligi aniqlangan.
	<i>Annona Squamosa</i> ildizidan. O'pka kartsinomasiga qarshi kuchli sitotoksik faolligi ko'rsatilgan.
	<i>Annona glabra</i> barglaridan saraton hujayralariga nisbatan sitotoksik kuchli sitotoksik faolligi bor.

Atsetogeninlarning yuqori sitotoksikligi birinchi navbatda karboksil uglerod atomi musbat zaryadga egaligi va yaqqol elektrofil xarakterga ega bo'lgan to'yinmagan lakton halqasi mavjudligidandir (8-jadval).

Lakton funksional guruhi biror nukleofil bilan o'zaro ta'sirlashganda (masalan N) γ -gidroksi- to'yinmagan kislotaning o'ziga xos amidi hosil bo'ladi, biroq, faollashgan olefin bog'i bo'yicha nukleofil birikish va allil gidrosilining nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari ketma-ket yoki bir vaqtda borishi ham mumkin. Demak, to'yinmagan γ -lakton fragmenti nukleofil reagentlar bilan ikki marta reaksiyaga kirishib, DNK qo'sh spiralini "tikib" ulashi, yoki bir necha nukleofil funksiyaga ega bo'lgan fermentlarning boshqa reaksiyalarida ishtirok etishi murakin. δ -Lakton funksional guruhi ham shu kabi reaksiyalarga kirishadi.

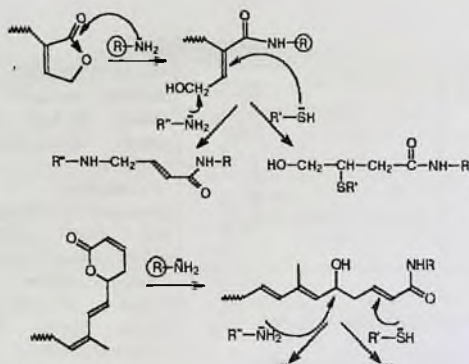
Atsetogeninlar

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Murikatatsin		<i>Annona myricata</i> mevalaridan olinadi. Biologik faolligi keng sohada, shuningdek, shishlarga qarshi faol.
Piranitsin		<i>Goniiothalamus gigantens</i> (Annonaceae) ildizidan. Oshqozon osti bezi shishga qarshi adriamitsindan 10 marta faol
Mukotsin		<i>Rollinia mucosa</i> (Annonaceae) bargidan. Oshqozon osti bezi shishga qarshi adriamitsindan 10000 marta faol
Ratyadon (Ratjadon)		<i>Sorangium cellulosum</i> . Kuchli tsitotoksik vosita
Kallistatin		<i>Callyspongia truncata</i> dengiz gubkalaridan. Yuqori tsitotoksik faollikka ega.

Atsetogenin molekulalarining spirt va tetragidrofuran fragmentlari ikkilamchi ta'sirlashuvi hisobiga (vodorod bog'lar, donor-aktseptor ta'sirlashuvlar) substrat bilan (DNK, oqsillar, fermentlar) reaksiyaga kirishadi va natijada molekulaning tanlovchanligi ta'minlanib, tsitotoksik ta'sirining umumiy samaradorligi oshadi.

Atsetogeninga kimyoviy tabiati va hosil bo'lish usuli bo'yicha o'xshash araxidon kislotaning metabolitlaridan alkil zanjirida 20 uglerod atomi, uchta tutashgan olefin bog'lar, C⁵ uglerod atomida gidroksil yoki epoksid funksional guruhiga ega bo'lgan leykotrienlar (LT) guruhini ajratib ko'rsatish mumkin.

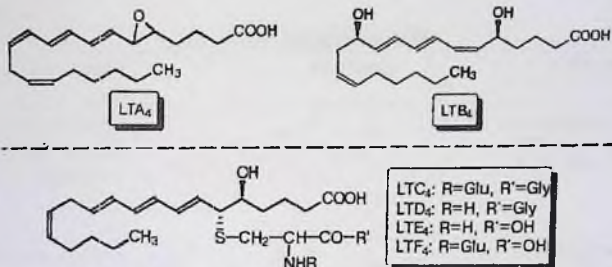
Ushbu shartli funksional guruhlardan tashqari leykotrien molekula-sida tutashishidan hosil bo'lgan qo'shbo'g'lar, qo'shimcha spirt guruhlari va peptid fragmentlari bo'lishi mumkin.



R, R', R'' – nuklein kislota, oqsillar, yoki ularga xos fragmentlarning polimer zanjirlari

Leykotrienlar alkil zanjirining to'yinmaganlik darajasi yuqori hamda allil, gidroksil va epoksid guruhlar mavjudligi bu birikmalarni beqarorlikka olib keladi. Leykotrienlar, asosan, hayvon to'qimalarida keng tarqalgan, o'simliklarda esa kamroq. Ular to'qimalarda to'planmaydi, balki biror kuchli ta'sirga javoban hosil bo'lib, shamollash jarayonlarida ishtirok etadilar va allergik reaksiyalarning mediatorlari hisoblanadilar. Peptid leykotrienlar uchun oshqozon-ichak yo'li, bronxlar, qon tomirlarining silliq mushaklariga nisbatan miotrop faollik xarakterlidir.

Tromboksanlar (TX) araxidon kislotasining biologik faol metabolitlaridan eng beqaror birikmalaridir. *In vivo* usulda dastlab A_2 turdagi tromboksan hosil bo'lib, suvli muhitida u darhol gidrolizlanadi ($37^\circ C$ da yarim emirilish davri 32 sek.) va B_2 turdagi barqaror tromboksanga aylanadi.

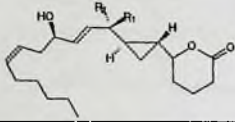
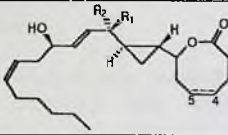
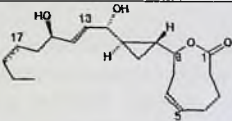


Karbohalqali oksilipinlar. Karbohalqali oksilipinlar yog' kislotasi metabolitlari sinfi bo'lib, alkil zanjirining karbohalqalanish bilan boradigan oksidlanish jarayonida hosil bo'ladi. Ushbu metabolitlar doimo kislorod tutgan (spirt) va karbohalqalik (tsiklopropan) fragmentiga ega. Shuningdek, ularda karboksil va spirt funksional guruhlari o'zaro ta'siri natijasida lakton halqasi shakllanadi. Oksilipinlar hosil bo'lishida ishtirok etadigan dastlabki kislotalar C₁₆-C₂₀ polien kislotalar bo'lib, bunday aylanishlarga, ayniqsa, "enzimlarda mashhur" bo'lgan araxidon kislotadir. Oksilipinlar xilma-xilligi va ayniqsa, turli dengiz organizmlarda ko'p miqdorda to'planishi bilan ajralib turadi. Tsiklopentan fragmentli oksilipinlarning konsentratsiyasi odatda kam miqdorda bo'ladi.

Karbohalqalik oksilipinlarning tuzilish xususiyatlari halqaalkan fragmentining o'lchami, alkil zanjirining holati va bitta molekuladagi halqalar soniga bog'liq.

Marjon polip (korall), qizil suv o'tlari va dengiz gubkalardan ajratib olingan tsiklopropan oksilipinlar odatda C₆-C₉ atomlarida halqaopropan fragmentiga ega va lakton shaklida (tabiiy manbalar sharoitida) uchraydi (9-jadval). Muayyan sharoitda (pH > 7,0) oksikislota shaklini ajratib olishda u o'z-o'zidan laktonlanadi. Lakton halqaining o'lchami spirt va karboksil guruhlarning o'zaro joylashishi bilan belgilanadi. Ushbu metabolitlar vakillari lakton va gidroksi-allil funksiyalar hisobiga yuqori tsitotoksik va viruslarga qarshi faollikni namoyon etadi.

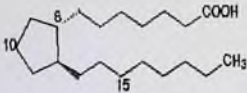
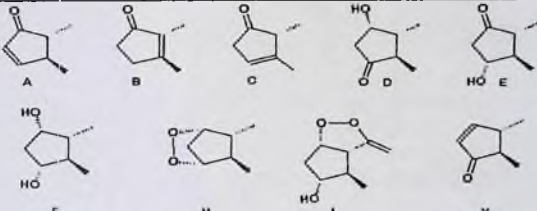
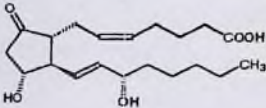
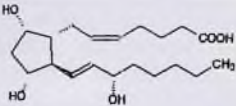
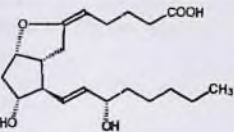
Halqaopropan oksilipinlar

Nomlanishi	Tuzilishi	Manba va xossalari
Constanolactones A: $R_1=H, R_2=OH$ B: $R_1=OH, R_2=H$		<i>Constantinea simplex</i> qizil suv o'tlaridan
Solandelactones A: $R_1=H, R_2=OH$ B: $R_1=OH, R_2=H$ E: $A + \Delta^{4,5}$ F: $B + \Delta^{4,5}$		Koreya suv bo'yi-dagi <i>Solanderia secunda</i> gidroidlardan
Halicholactone ($\Delta^{13,14}$) Neohalicholactone ($\Delta^{13,14} + \Delta^{17,18}$)		<i>Halichondria okadai</i> dengiz gubkalaridan

Halqaopentan oksilipinlar turli dengiz organizmlarda, oliy o'simliklarda uchraydi, xilma-xilligi bilan ajralib tirik organizmlarning muhim bioregulyatorlaridan hisoblanadi. Umuman olganda, oksilipinlarning ushbu sinfini halqaopentanoidlar deb ta'riflash va ulardan prostan kislotasi (C_{20}) hosilalarini, prostaglandin va prostanoidlarni ajratib ko'rsatish mumkin.

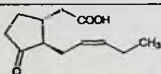
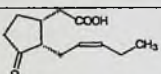
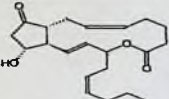
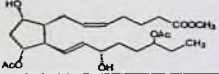
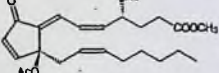
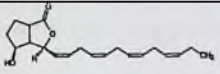
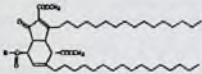
Prostaglandinlar (PG) – prostan kislotaning oksigenlangan va to'yinmagan hosilalaridir. Ular sut emizuvchilar barcha hujayralarida (birinchi bor vezikulyar bezdan ajratib olingan) juda kichkina ($10^{-8} - 10^{-9} \%$) konsentratsiyalarda uchraydi. Prostaglandinlar o'zining kam turg'unligi va fiziologik xususiyati bois hujayralarda to'planib qolmaydi, birgina 2% prostaglandin saqlagan gorgon marjonari (Plexanra homomalla) bundan istisno. Prostaglandinlar turli fiziologik faollikka ega: ular organizm gomeostazini me'yorlashtirib turadi, og'riq retseptorlarga ta'sir etadi, immunitetni va tug'ish faolligini boshqaradi, bundan tashqari tana harorati ko'tarilishida, trankvilizatorlar samaradorligini oshirishda, oshqozon osti bezi fermentlarini stimullashda, oshqozonosti bezining sekresiyasini kamaytirishda ishtirok etadilar.

Prostaglandinlar

Tuzilishi	Xossalari
	Prostan kislotasi
	
	Tug'ruq jarayonini tezlashtiruvchi vosita
	Progesteron sekresiyasini kamaytiradi
	Trombotsitlar agregatsiyasini ingibirlaydi, arteriyalarni kengaytiradi

Prostaglandinlar halqaopentan fragmentining (A, D, C, E, F, H, I, J) funktsionallash xarakteri bo'yicha sinflanadi. Ularning yonaki alkil zanjirlarida S_{15} atomida gidroksil guruhi va turli holatdagi qo'shbog'lar mavjud. Prostaglandinlarning ayrim vakillari 10-jadvalda keltirilgan.

Turli halqaopentan oksilipinlari

Nomlanishi	Tuzilishi	Manbaa va xossalari
(-)-Jasmon kislotasi		<i>Gelidium latifolium</i> qizil suv o'tlari
Izojasmon kislotasi		
PGE ₃ laktoni		<i>Tethys fimbria</i> -dan
Metil-11,18-diatsetoksi-PGF _{2a}		<i>Lobophyton depressum</i> yumshoq marjonlaridan
Klavulon 1		<i>Clavularia viridis</i> yumshoq marjonlaridan (tuzilishi bo'yicha yaqin bo'lgan 10-dan ortiq birikmalar klavulon umumiy nomini olgan)
Batsilariolidlar (Bacillariolides)		<i>Pseudonitzschia multiseries</i> (<i>Nitzschia pungens</i>) diatom suv o'tlaridan
A-F manzamenonlar	 R=OH, OCH ₃ , OC ₂ H ₅ , NH ₂ , OC ₄ H ₉ , N-Val.	<i>Plakortis</i> turidagi okinava gubkalaridan

Har xil halqaopentan oksilipinlari turli manbalarda, asosan, dengiz organizmlarida topilgan. Ba'zilar yuqorida ta'riflangan prostaglandinlarning (spirt guruhi bo'yicha atsilangan, turli efirlar yoki S₁₂ dagi karboksil va gidroksil guruhlarining o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan makro-lakton shakllari) hosilalari, boshqa sinfi esa oksilipinlarning mustaqil guruhchalarini tashkil qiladi.

Bu o'rinda tarkibidagi uglerod zanjiri qisqaroq (C_{12}) jasmon kislota va o'sish gormonining funksiyasini bajaradigan qizil suv o'tlari, shuningdek, o'simliklarning yer osti qismida uchraydigan uning stereoizomeri izojasmon kislotalar alohida ahamiyatga ega.

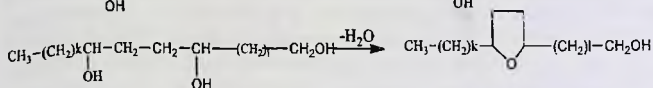
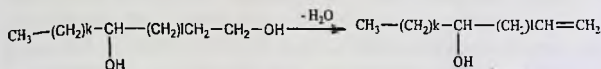
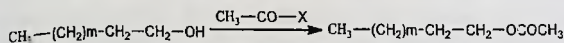
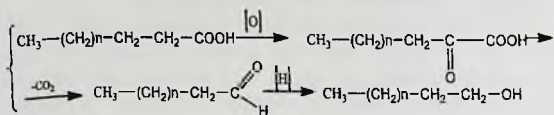
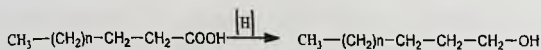
Odatda, jasmon va izojasmon kislotalar aralashgan holda bo'lib, jasmon kislota suv o'tlarida, izojasmon kislota esa kuchli biologik faollikka ega va o'simliklarning yer osti qismida uchraydi. Karbohalqali oksilipinlarning strukturaviy alomatini yaqinda aniqlangan manzame-nonlar guruhida ko'rish mumkin (11-jadval).

Yuqori yog' spirtlar va aldegidlar. Yog' spirtlari va ularga tuzilishi o'xshash birikmalar, eterifikatsiya yoki yeliminlanish orqali hosil bo'ladigan birikmalar ham yog' kislotalari metabolitlarga tegishli, chunki ular kislotalarning qaytarilish reaksiyalar yoki oksidlovchi dekarboksillanish usuli yordamida hosil bo'lishi mumkin. Karboksil guruh birlamchi spirt guruhigacha to'g'ridan-to'g'ri qaytarilganda, asosiy zanjirdagi uglerod atomlari soni saqlanib qoladi. Uglerod atomlari kam sonli yog' spirtlari ($n-1$) va yog' kislotalar dastlab α -gidroksillanish yoki karbonillanish bilan boradigan dekarboksillanish jarayonida hosil bo'ladilar.

Karboksil guruhining to'g'ridan-to'g'ri qaytarilish jarayoni katta energiya va samarali katalizni talab qiladi; vaholanki, ikkinchi yo'l energiya jihatidan afzalroq va bosqichma-bosqich o'tadi, ehtimol shuning uchun foydalidir.

Keyingi bosqichlarda spirtlar atsetatlar hosil qilib, atsillanadilar, degidratlanib, uzun zanjirli olefinlarni hosil qiladilar, ichki molekulyar eterifikatsiyalanib (alkil zanjirdagi ikki yoki undan ortiq gidroksil funksiya mavjud bo'lganda), molekuladagi tetragidrofuran yoki piran fragmentlarni hosil qiladilar.

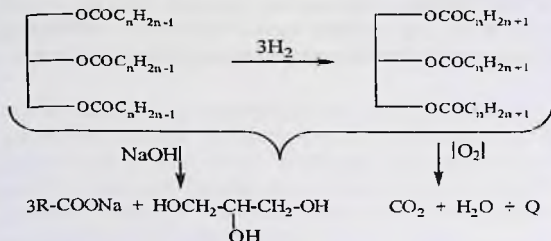
Tirik organizmlarda yog' spirtlar va ularning hosilalari mustaqil ravishda aniq biologik funksiyalarni bajaradi, ularning ko'pchiligi feromonlar bo'lib, yog' spirtlari orasida nematotsid, antifungitsid va o'sishni boshqaruvchi faollikka ega bo'lgan birikmalar aniqlangan (12-jadval).



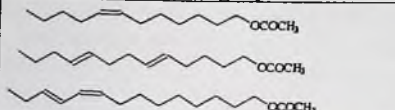
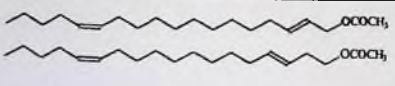
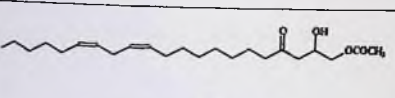
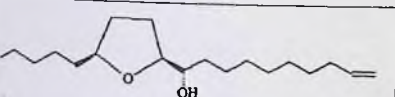
6.8. Yog'lar va yog' kislotalarining hosilalari

Murakkab efirlarning karbon kislotalardan hosil bo'lishi o'ziga xos jarayondir. Yog' kislotalar uchun ham bu *in vivo* o'tadigan asosiy jarayon hisoblanadi. Ular yog'da, o'simlik va mikroorganizmlarda topilgan, ayniqsa, dengiz jonivorlari organizmlarida juda ko'p (dengiz yulduzlari, ignatanlilar, molyuskalar, baliqlarning ayrim turlarida) uchraydi.

Ushbu glitseridlarni hosil qilishda ishtirok etadigan spirtlar tarkibi oddiy yog' kislotalarnikiga o'xshaydi va ular biosintezining umumiylikini ko'rsatadi.



Yog' spirtlar va ularning hosilalari

	<i>Trichoptusia ni</i> , <i>Spodoptera litura</i> , <i>Sollittoralis</i> hasharotlarining jinsiy-feromonlari
	Leopard pashshaning (<i>Zeuzera pyrina</i>) jinsiy-feromonlari. O'rmon zararkunandasi
	Hindiston dorivor butasidan <i>Lowsonia inermis</i> Lina-dan. Samarali o'sishni boshqaruvchi faollikka ega.
	Avstraliya qo'ng'ir suv o'tlaridan <i>Noyheia Anomala</i> .

Lipidlar tarkibidagi gidrofob komponentlar qatoriga yog' kislotalardan tashqari neytral va fosfolipidlar tarkibidagi uzun zanjirli yog' spirtlarni hamda plazmalogenlar tarkibidagi aldegidlarni ham kiritish mumkin.

Lipidlarning tarkibiy qismi bo'lgan oliy yog' spirtlarning sifat va miqdorini aniqlashda turli usullar ishlatiladi. Ularning barchasi glitserin alkil efirlarini ishqoriy gidroliz yordamida ajratib olish, neytral va murakkab lipidlar fraksiyasini LiAlH_4 bilan qaytarish va yupqa qatlamli xromatografiya yordamida glitserinning alkil- va alken-1-il efirlar aralashmasini ajratib olishga asoslangan.

Ushbu usullar yordamida har xil tabiiy manbalardan ajratib olingan alkil turdagi neytral va murakkab lipidlar sinflaridagi spirt komponentlarining tarkibi o'rganilgan. Glitserin bilan oddiy efir bog' hosil bo'lishida, asosan, uglerod atomining juft sonli va tarmoqlanmagan zanjirli to'yingan va to'yinmagan spirtlar ishtirok etishi ko'rsatilgan. Ushbu spirtlarning asosiy vakillari – geksadetsil, oktadetsil va oktadetsen-9-ol (olein) spirtlardir. Alkil lipidlar tarkibida zanjir uzunligi $\text{C}_4\text{--C}_{22}$ bo'lgan spirtlar, shuningdek, uglerod atomlari toq sonli, tarmoqlangan va polien spirtlar ham uchraydi.

Plazmalogenlardagi aldegid tarkibini o'rganish uchun vinil efir guruhi bo'yicha plazmalogenni parchalab, aldegidlar ajratib olinadi. Hozirgi vaqtda plazmalogenlarning tarkibini o'rganishda gaz-suyuqlik xromatografiyasidan foydalaniladi. Ushbu usullar plazmalogenlarning asosiy aldegid komponentlari to'yingan (16-18 uglerod atomi) yoki to'yinmagan ($C_{18:1}$) zanjirlariga ega ekanligini ko'rsatdi.

Poliollar. Lipidlarning xilma-xilligi ularning tarkibida turli polispirtilar (glitserin, diollar, mioinozit, monosaxaridlar) mavjudligi bilan xarakterlanadi.

13-jadval

Lipidlarning tipik uglevod komponentlari

Monosaxarid	Monosaxarid tutgan glikolipid sinfi
D-Galaktoza	Mono- va diglikozilglitseridlar, sfingoglikolipidlar, ba'zi o'simlik va bakterial glikolipidlar
D-Gluchoza	Fosfatidilglukoza va boshqa bakterial glikolipidlar, sfingoglikolipidlar
D-Mannoza	Mannofosfoinozitidlar va boshqa bakterial glikolipidlar
D-Arabinoza D-Fruktoza	Kislota turg'un bakteriya va o'simliklarning glikolipidlari
D-Glukozamin	Kelib-chiqishi bakterial bo'lgan fosfoglikolipidlar
N-Atsetil-D-galaktozamin N-Atsetilneyramin (sial) kislota	Sfingoglikolipidlar (gangliozidlar)
D-Glyukuron kislota	Kislota barqaror bakteriyalar glikolipidlari
6-Dezoksi-D-Gluchoza (xinozo)	Sulfolipidlar
6-Dezoksitaloza -D-Rannoza 2-O-Metil-D-rannoza	Bakterial glikolipidlar

Glitserin. Glitserin barcha sinfdagi lipidlar tarkibida keng tarqalgan. Lipid gidrolizatida glitserin qog'oz va yupqa qatlamli xromatografiya usullari orqali aniqlanadi. Glitserinning uchuvchan hosilalarini (atsetatlar, silil efirlari) ajratib olishda gaz-suyuqlik xromatografiyasidan foydalaniladi va adsorbtion xromatografiya usuli yordamida boshqa poliollardan ajratib olinadi. Biologik manbalardagi (o'simlik, hayvon, bakterial) neytral va fosfor tutgan lipidlar tarkibida etilenglikol, 1,2- va

1,3-propandiollar, 1,2-, 1,4-, 2,3-, 2,4-butandiollar mavjudligi ko'rsatildi. Ularni ajratib olish uchun gaz-suyuqlik xromatografiyasidan foydalaniladi va mass-spektrometriya usuli yordamida identifikatsiya qilinadi.

Mioinozit. Mioinozit olti atomli halqalik spirt geksaoxihalqaogekssanning (mioinozit yoki i-inozit deb nom olgan) optik faol bo'lmagan shaklidir.

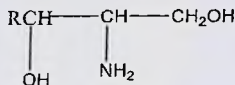
Mioinozit o'simlik va hayvon to'qimalaridagi lipidlarning tuzilish komponenti bo'lib, erkin holda geksafosfat (fitin) yoki o-metil efirlari (sekvoytol, bornezit) ko'rinishlarida bo'ladi.

Mioinoziti olish uchun inozit tutgan lipidlar gidrolizlanib, ion almashinish xromatografiyasi yordamida ajratiladi va qog'oz xromatografiyasida aniqlanadi.

Glikolipidlar tarkibida monosaxaridlarning barcha asosiy sinflarining vakillari mavjud: glukozalar, aminosaxaridlar, dezoksiqandlar, uron kislotalar va boshq. Glikolipidlarning uglevod tarkibi tabiiy manbalar bilan xarakterlanadi. Hayvon va o'simlik glikolipidlari bakterial glikolipidlardan uglevod tarkibining tartibiligi bilan ajralib turadi. 13-jadvalda glikolipidlarda eng ko'p uchraydigan uglevodlar keltirilgan.

Aminospirt va aminokislotalar tutgan lipidlar. Tabiiy fosfolipidlarning xilma-xilligi ularning molekulasida turli gidrofil komponentlar mavjudligiga bog'liq, masalan: aminospirtlar (etanolamin, N-atsetiletanolamin, N-metiletanolamin, N, N-dimetiletanolamin, xolin, β -metilxolin) va aminokislotalar (L-serin, L-treonin, L-alanin, L-lizin, L-ornitin). Ushbu komponentlar oqsillar bilan ion ta'sirlashuv qobiliyatiga ega bo'lib, membranalarning eng muhim strukturaviy elementlaridir.

Sfingolipidlar tarkibida uzun zanjirli alifatik aminospirtlar ham aniqlangan



Tabiiy biologik muhim birikmalarning yana bir guruhini lipopeptidlar tashkil etadi. Ular molekulasining lipid va polipeptid fragmentlari o'zaro kovalent bog'langan. Lipid qismi tomonidan bunga N-almashgan amid bog'i deb qarash mumkin: ya'ni bunda polipeptidning ohirgi aminoguruhi va yog' kislotaning karboksil guruhlari amid fragmentini hosil qiladi. Polipeptid zanjirida aminokislota

qoldiqlari 4-16-gacha bo'lishi mumkin, agar aminokislota qoldiqlari ko'p bo'lsa, birikmalar lipoproteinlar deb sinflanadilar.

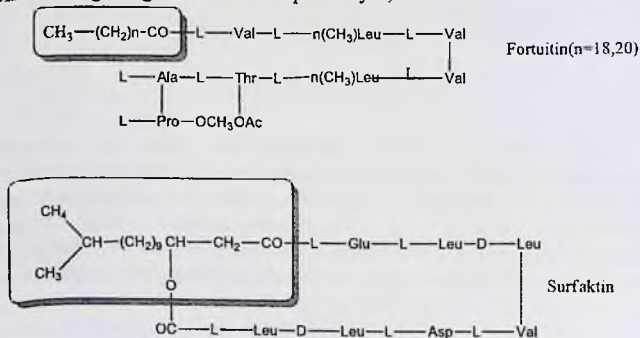
Polipeptid zanjir proteinogen aminokislotalardan tashkil topib, ular L- va D-konfigurasiyaga, shuningdek, qo'shimcha funksional guruhlarga ega. Zanjirli strukturadan tashqari lipopeptidlar halqaoeptid va depsi-peptid strukturalar hosil qiladilar.

Lipopeptid va lipoproteinlar orasida ham, polipeptid va oqsillar orasidagi chegara bo'lmaganidek, deyarli kimyoviy farqi yo'q.

Lipopeptiddan lipoproteinlarga o'tish ular molekulyar massaning ortishi ayrim fizik-kimyoviy tavsiflari (eruvchanlik, qovushqoqlik va boshq.) va biologik funksiyalaridan aniqlanadi.

Lipoproteinlar lipid biqatlami sirtida yoki "suyuq-mozaika modeliga" ko'ra ichiga kirib, hujayra membranalar tuzilishini tashkil qiladi, quyi molekulyar lipopeptidlar esa hujayralar tomonidan ushlanib qololmay, tashqi muhitga chiqib ketadi va ular aniq funktsiya ya'ni bakteritsid funksiyalarni bajaradi.

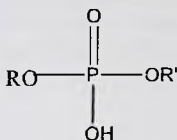
Yog' kislotalar hosilalarining katta guruhini mumlar tashkil qilib, ular tarmoqlanmagan yog' kislota va yog' spirtlarining murakkab efilrlaridir. Ushbu "yog'" efilrlar tarkibiga palmitin, tserotin va manotserin kislotalar, shuningdek, tsetil va tseril spirtlari kiradi. Yuqorida qayd etilgan barcha spirtlar tarmoqlanmagan birlamchi spirtlar. Mumlarni hosil qilishda, ba'zan, eykozanol-2 va oktadekanol-2 kabi ikkilamchi spirtlar ishtirok etadi. Hayvon mumlari tarkibiga (lanolin) yog' kislota va halqaik spirt xolesteroldan hosil bo'lgan murakkab efilrlar kiradi. Xolesterol va noyob yog' kislotalar (furan yog' kislotalari) murakkab efilrlari dengiz organizmlarida ko'p uchraydi,



shuningdek, odam qon zardobi tarkibiga kiradi. Kislota chidamli bakteriyalar, xususan, sil va moxov mikobakteriyalari tashqi muhitga turg'unlikni ta'minlaydigan mum qobiq bilan himoyalangan. Ushbu qobiq mikol kislota va yuqorida keltirilgan ikkilamchi spirtlarning (C_{18} - C_{20}) efirlaridir. Yupqa qatlam bilan meva, poya, barglarini o'rab turadigan o'simlik mumlari ularni namligini yo'qotishidan saqlab turadi.

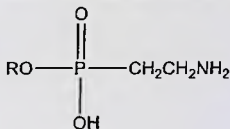
Kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha mumlar yog'larga yaqin bo'lib, ulardan ancha sustroq, ayniqsa, gidrolizga barqaror. Mumlar umuman ishqoriy muhitda gidrolizga uchramaydilar. Ularga yog'larga xos oksidlanishdagi "tahirlik" ham xarakterli emas. Mumlarning gidrofoblighi glitserid, fosfolipid va boshqa yog'simon birikmalarga nisbatan yaqqol ko'rinadi va lipid biqatlamlarga o'xshab sirt faol pardalar hamda makrostrukturalar hosil qilmaydilar.

Noorganik kislotalar tutgan lipidlar. Tabiiy fosfolipidlarning ko'pchiligi fosfat kislotaaning diefirlari bo'lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



Keyingi vaqtda fosfolipidlarda fosfon kislota hosilalari mavjudligi aniqlangan.

Sulfoglikolipidlar tarkibida esa sulfon kislota topilgan.



Nazorat savollari:

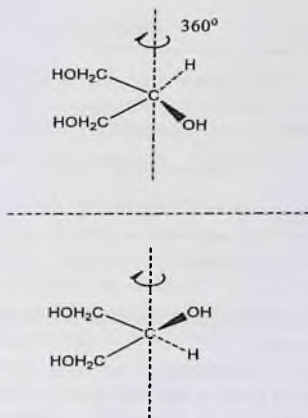
1. Yog'lar (triatsilglitserinlar) tuzilishining umumiy prinsiplarini tushuntiring.
2. Qattiq va suyuq yog'larning farqi nimada?
3. Yog'lar saqlanganda qanday kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi va yog'lar sifatiga qanday ta'sir etadi?
4. Yog' kislotalari uglerod zanjirining uzayishidagi asosiy bosqichlar qanday?
5. Lipopeptid molekulasida lipid va polipeptid fragmentlari o'zaro qanday bog'langan?
6. Karbohalqali oksilipinlar qaysi sinf vakillariga kiradi?
7. Hozirgi vaqtda plazmalogenlarning tarkibini o'rganishda qanday usullar foydalaniladi?
8. Glitserinning uchuvchan hosilalarini ajratib olishda qanday usullar qo'llaniladi?
9. O'simlik va hayvon yog'larining farqini asoslang.
10. Tabiiy fosfolipidlarning umumiy formulasi qanday?

VII BOB. LIPIDLARNING STEREOKIMYOSI VA NOMLANISHI

Tabiiy lipidlar tuzilishining murakkabligi ularning turli xil izomerlari mavjudligidandir. Lipidlarning barcha sinflarida tuzilish izomeriyasi keng tarqalgan bo'lib, poliol molekulasida turli o'rinbosarlar holat izomeriyasi, qo'shbog'lar holati va konfiguratsiyasi hamda gidrofob komponentlaridagi o'rinbosarlar holatiga bog'liq.

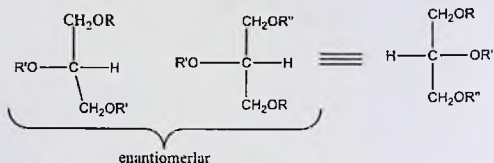
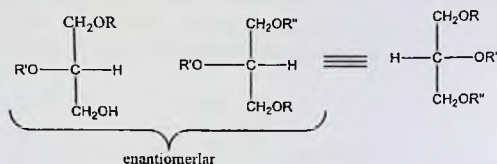
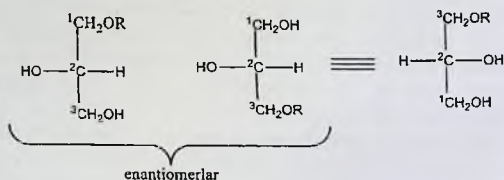
Lipidlarning to'yinmagan gidrofob komponentlari (yog' kislotalar, aldegidlar, spirtlar, uzun zanjirli aminodiollar) geometrik izomeriyaga ega. Tabiiy lipidlar barcha sinflarida optik izomeriya mavjud. Glitserin hosilalarida optik izomeriya glitserin molekulasidagi hamda gidrofil o'rinbosarlar qoldiqlaridagi (aminokislota, inozit, uglevod, glitserin hosilalarining o'rindoshlari va boshq.) qo'shimcha asimmetrik markazlar mavjudligiga bog'liq. Sfingolipidlarda eritro- va treo-izomerlar mavjudligi ko'rsatilgan.

Glitserin hosilalari qatorida stereokimyoviy o'zaro bog'lanishlar muhim ahamiyatga ega. Ma'lumki, glitserin molekulasida simmetriya o'qiga ega va ko'zguli tasviri bilan bir-birini ustiga yotish mumkinligi tufayli molekula optik faollikka ega emas. Bunday molekular nodisimmetrik yoki axiral (avvalgi atamalar bo'yicha simmetrik) deb nomlanadi.



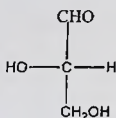
Glitserin molekulasida C_2 atomi ikkita bir xil o'rinbosar ($-CH_2OH$) bilan bog'langan va psevdosimmetrik yoki mezo atom deb nomlanadi.

Glitserinning asimmetrik almashgan hosilalarida simmetriya yo'qolib, molekula disimmetrik, ya'ni xiralikka ega bo'ladi va enantiomer ko'rinishida bo'lishi mumkin. Zamonaviy atamada bunday molekular proxiral deyiladi. Demak, glitserinning asimmetrik mono-, di- va uchalmashgan hosilalari asimmetrik markazga ega (zamonaviy atama bo'yicha disimmetrik markaz yoki xiral markaz). Glitserinning optik faol mono- di- va uchalmashgan hosilalarining quyidagi proyeksion formulalarini keltirish mumkin.

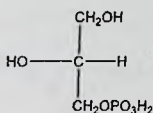


Glitserinning almashgan stereoizomerlarini belgilashda turli nomenklaturalar mavjud.

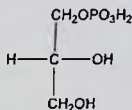
Bayer va Fisher nomenklaturasi bo'yicha glitserinning α -monoalmashgan hosilalarini glitserin aldegidi qatoriga kiritish mumkin. Bunga ko'ra gliserofosfat kislotani (A formulasi) L-glitserin- α -(yoki 3)- fosfat deyish kerak.



L-glitserin aldegidi



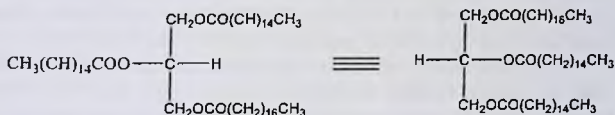
A



A'

Biroq, ushbu nomenklaturaning chegaralanishi shundaki, uchglitserid enantiomerlarini belgilashda foydalanib bo'lmaydi, chunki α -holat glitserinning ham birinchi, ham uchinchi uglerod atomiga tegishli.

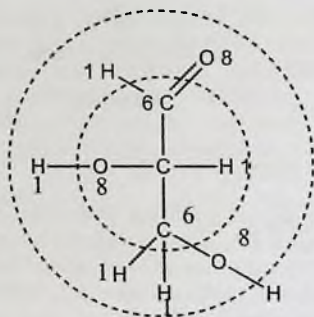
Bayer va Fisher nomenklaturasidan D/L indeksli nomenklaturadan foydalanish ancha qulay hisoblanadi. D/L indeksleri bilan birgalikda uglerod atomlari raqamlanib, birlamchi gidroksil guruhi almashgan uglerod atomiga eng kichik son beriladi (α -monoalmashganlar uchun). Ushbu nomenklatura bo'yicha gliserofosfat kislotasi D-glitserin-1-fosfat deb nomlanishi kerak va yuqoridagi (A') formula ko'rinishida bo'ladi.



Ushbu tizim bo'yicha uchglitseridning nomi L-1,2-dipalmitoil-3-stearoilglitserin yoki D-2,3-dipalmitoil-1-stearoilglitserin.

Asimmetrik markazda konfiguratsiya o'zgarib borganida, nomenklatura bo'yicha konfiguratsiyani belgilash o'zgaradigan hodisaga formal inversiya deyiladi.

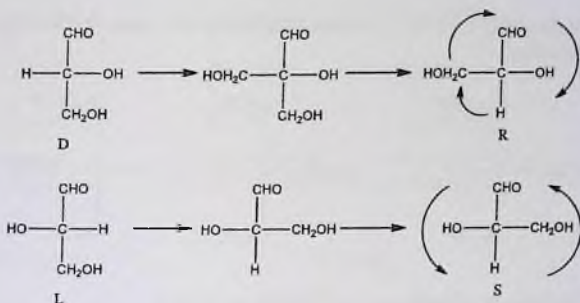
R/S nomenklaturasida (Kan-Ingold-Prelog qoidasi) stereokimyoviy belgilar molekulaning fazoviy modeliga bevosita bog'liq. Ushbu nomenklatura bo'yicha asimmetrik markaz atrofida o'rindoshlarni kattalik tartibida joylashtirib, bu tartib o'rindoshlar tarkibiga kiradigan elementlar tartib raqami bilan aniqlanadi. Masalan, glitserin aldegidida o'rindoshlar kattaligi quyidagicha aniqlanadi:



Birinchi qavat elementlarining tartib raqamlari 8, 6, 6, 1. CHO va CH_2OH guruhlarda birinchi qavat atomlari bir xil, va ushbu guruhlarning kattaligini aniqlash uchun ikkinchi qavat atomlari hisoblanadi. Bu nomenklatura bo'yicha qo'sh bog'li atomlar ikkita atom o'rnida hisoblanadi. Shunda ikkinchi qavat atomlar sonining yig'indisi CHO guruhi uchun $8+8+1=17$, CH_2OH uchun esa $8+1+1=10$. Demak, kattalikning kamayib borishi quyidagicha: $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{O} > \text{H}$.

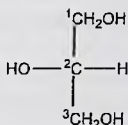
Asimmetrik atom modelida eng kichik o'rindosh kuzatuvchidan uzoq joylashgan tetraedr cho'qqisida bo'ladi, qolgan uchta o'rindosh kattaligi kamayib borishi soat mili bo'yicha R-konfiguratsiya, yoki aksi S-konfiguratsiyaga ega bo'ladi.

Konfiguratsiyani nafaqat model, balki Fisher proyeksion formulalar bo'yicha aniqlash uchun «konversiya qoidasi» kiritilgan. Qoida bo'yicha konfiguratsiyani Fisher proyeksion formulasida aniqlash uchun konfiguratsiyasini o'zgartirmasdan juft sonli joy almashish yordamida formulani quyidagicha ko'rinishga olib kelish kerak: kichik o'rindosh pastdan joy olsa, shunda kattaligi kamayib boradigan o'rindoshlar joylashish tartibi R-yoki S-konfiguratsiyani ko'rsatadi. Masalan, glitserin aldegidi enantiomerlari uchun ikkita joy almashtirish kerak:



D/L tizimga nisbatan R/S tizim ko'p kamchiliklardan holi bo'lib, universal xarakterga ega. Biroq, glitserin hosilalari uchun bu tizim muhim tuzilishli va biokimyoviy o'zaro ta'sirlashuvlarni ochib bermaydi.

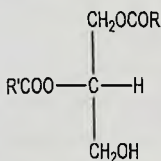
1968 yilda biokimyoviy nomenklatura bo'yicha komissiya IUPAK-IUB lipidlarni Xirshmanning stereospetsifik raqamlashga asoslangan yangi universal nomenklaturasi bo'yicha takliflar kiritdi. Sn (stereospecific numbering) belgisi ishlatiladigan ushbu nomenklatura bo'yicha Fisher proyeksiyasidagi gidroksil guruhi C_2 uglerod atomidan chapda joylashgan bo'lsa, C_2 atomi ustida joylashgan uglerod atomiga 1 raqami, pastdagisiga esa 3 raqami beriladi:



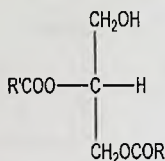
Ushbu nomenklatura bo'yicha asimmetrik markaz konfiguratsiyasining o'zgarishiga olib bormaydigan barcha aylanishlarda glitserin skeletining har bir uglerod atomi uchun qat'iy raqamlanish saqlanib qoladi.

Stereospetsifik nomenklaturaning kamchiligi shundaki, bunda bir-biriga qarshi fazoviy konfiguratsiyalar (optik antipod) umumiy usullar bilan ifodalanmaydi. Bu tizimda C_1 va C_3 uglerod atomlarida o'rinbosarlar joylanishi ko'rsatiladi. Masalan, sn-glisero-3-fosfat va sn-glisero-1-fosfat optik antipodlardir.

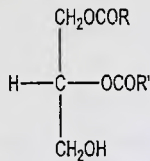
Shuningdek, 1,2- va 2,3-diatsil- sn-glitslerinlar xam optik antipod hisoblanadilar.



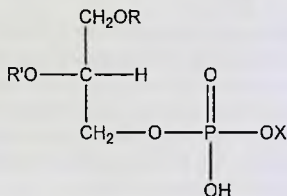
1,2-diatsil - sn - glitslerin



2,3-diatsil - sn - glitslerin



sn-Tizimi bo'yicha barcha tabiiy fosfoglitsleridlar sn-glisero -3-fosfat hosilalari bo'lib quyidagi umumiy formulaga ega:

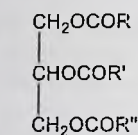


R = atsil, alkil, 1-alkenil; R' = atsil, alkil

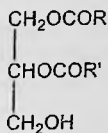
Hozigi vaqtda ushbu nomenklatura lipidlar kimyosi sohasida eng qulay hisoblanib, tadqiqotchilar tomonidan keng qo'llaniladi.

7.1. Neytral lipidlar

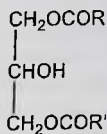
Tabiiy glitsleridlar. Glitsleridlar – glitslerin va yuqori yog' kislotalar efirlari bo'lib, yog' kislotali qoldiqlarining soni va holatiga ko'ra quyidagi turlarga bo'linadilar:



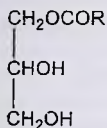
triglitserid
(trialkilglitserid)



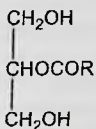
1,2,(2,3)-diglitserid
[1,2,(2,3)-dialkilglitserin]



1,3-diglitserid (1,3-
dialkilglitserid)



1(3)-monoglitserid
[1(3)-monoalkilglitserin]



2-monoglitserid
(2-alkilglitserin)

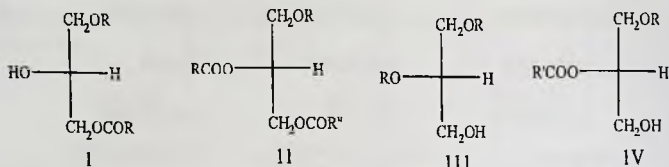
R, R', R''- yuqori yog' kislota qoldiqlari

Tabiiy manbalarda, asosan, uchglitseridlar mavjud, mono- va diglitseridlar kam miqdorda uchraydi. Ko'p ishlatiladigan o'simlik moylari va hayvon yog'lari to'yingan va to'yinmagan yog' kislota qoldiqlariga ega uchglitseridlar aralashmasidan iborat.

To'yinmaganlik darajasiga ko'ra uchglitseridlar to'rt turga bo'linadilar: uch to'yingan (GS_3), monoto'yingan (GSU_2), dito'yingan (GS_2U), to'yinmagan (GU_3), bunda G – glitserin qoldig'i, S – to'yingan kislota qoldig'i, U – to'yinmagan kislota qoldig'i.

Oddiy efir bog'li neytral lipidlar. Oddiy efir bog'li neytral lipidlarni ularning tarkibidagi gidrofob komponentlari bo'yicha ikkita biologik jihatdan bog'langan guruhlariga bo'lish mumkin: alifatik qatordagi yuqori spirt hosilalari (alkil lipidlar) va oliy yog' aldegidlar hosilalari (1-alkenilefir lipidlar yoki neytral plazmalogenlar).

Alkil neytral lipidlar. Alkil neytral lipidlar quyidagi turlarga bo'linadi:



I) glitserinning alkil efirlari (1-O-geksadetsil, 1-O-oktadetsil va 1-O-(oktadetsen-9-il);

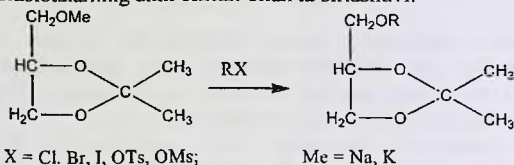
II) glitserin alkil efirlarining diatsil hosilalari (1-O-alkil-2,3-diatsilglitserin);

III) 1,2-O-dialkilglitserin;

IV) 1-O-alkil-2-atsilglitserin.

Alkil neytral lipidlarning sintezi. Glitserin va uning hosilalari molekulasiga alkil guruhlarni kiritish uchun bir necha usullar ishlab chiqilgan:

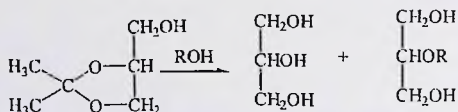
1) Almashigan glitseratlar alkilgalogenidlar, *n*-toluol- yoki metansulfokislotalarning alkil efirlari bilan ta'sirlashuvi:



2) Glitsidol va alifatik spirtlarning kislotali va ishqoriy katalizator ishtirokidagi ta'sirlashuvda glitserinning 1- va 2-alkilefirlar izomerlarining aralashmasi hosil bo'ladi.

Glitseridlar sintezida ishlatiladigan himoya guruhlardan foydalanib, alkil lipidlarning turli vakillarini olish mumkin.

Glitserin molekulasining 1 holatiga alkil qoldig'ini kiritish uchun izopropilidenglitserinni alkillash va keyingi bosqichda himoya guruhlarni chiqarish yo'li bilan olib boriladi.



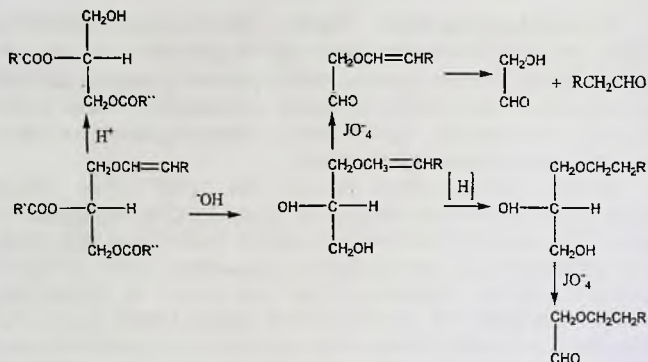
Neytral plazmalogenlar. Barcha plazmalogenlar lipidlarning alohida sinfga ajralib chiqishi ularda vinil efir guruhlari $-O-CH=CH-$ mavjudligidadir. Ushbu guruhlar tufayli plazmalogenlarning gidrolitik parchalanishida uzun zanjirli aldegidlar – plazmallar – hosil bo'ladi. Vinilefir guruhlarning harakatchanligi plazmalogenlarni qo'shbog' tutgan boshqa lipidlardan ajratib turadi.

Neytral plazmalogenlar birinchi bor 1960 yilda "dengiz yulduzlarida", keyinchalik sut yog'ida, tuxum sarig'ida, shuningdek sut emizuvchilarning turli organ va to'qimalarida (bosh va orqa miya, yurak, yog' to'qimalari va boshq.) borligi aniqlangan. Ushbu birikmalar kislotali gidrolizga uchraganda o'ziga xos aldegid va diglitseridlar, ishqoriy gidrolizda esa glitserin alkenil efirlari hamda yuqori yog' kislotalarni hosil qiladi. Alkenil efirlar guruhining o'rnini aniqlash uchun glitserin alkil efirlarini keyingi o'zgarishlarga uchratib, alkenil efir guruhi birlamchi spirt gidrosili yonida joylashganligi aniqlandi.

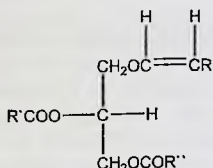
Neytral plazmalogenlar tuzilishi qator kimyoviy o'zgarishlar asosida aniqlangan:

Plazmalogenlar stereokimyosida alkenil efir guruhida qo'sh bog'ning konfiguratsiyasi muhim hisoblanadi. Plazmalogenlarda qo'sh bog'ning sis-konfiguratsiyasi IQ- va YaMR-spektroskopiya usullari bilan isbotlangan ($1260, 1110, 1660\text{ sm}^{-1}$ sohalarida yutilish chiziqlari mavjudligi (yakka chiziq) va $1200, 930\text{ sm}^{-1}$ yutilish chizig'i mavjud emasligi). Tabiiy plazmalogenlarda $-OCN$ -guruhi $\delta = 5,87 - 5,93\text{ mln}^{-1}$ signallari dublet ko'rinishiga ega - $J = 6,5\text{ Gs}$; trans-izomerlarda aynan shunday signal kuchsiz maydonga siljigan ($\delta = 6,20 - 6,28\text{ mln}^{-1}$, $J = 12 - 13\text{ Gs}$) bo'ladi.

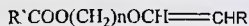
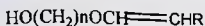
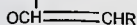
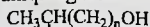
Neytral plazmalogenlar asimmetrik markazining konfiguratsiyasi gidrogenlangan tabiiy plazmalogen va sintetik 1-O-alkil-2,3-diatsil-sn-glitslerinlarning optik xarakteristikalarini taqqoslash yo'li bilan aniqlangan.



Shunday qilib, neytral plazmalogenlar sis-1-O-(alken-1-il)-2,3-diatsil- sn-glitserin ekanligi ko'rsatilgan:

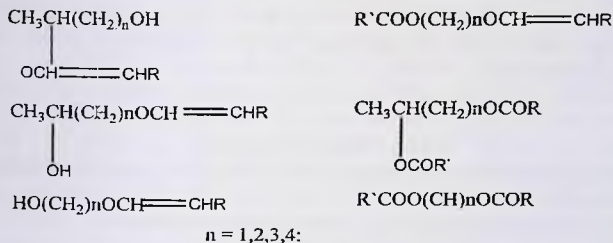


Neytral diol lipidlar. Turli o'simliklar urug'larida, sut emizuvchi hayvonlar yog'ida, dengiz hayvonlari va achitqilarda $\text{C}_3 - \text{C}_4$ tarkibli diollarning 1-alkenilefir va atsil hosilalari ma'lum va ularga "diol lipidlar" umumiy nomi berilgan. Dengiz organizmlarida diol alkil efirlari ham aniqlangan.



$n = 1, 2, 3, 4:$

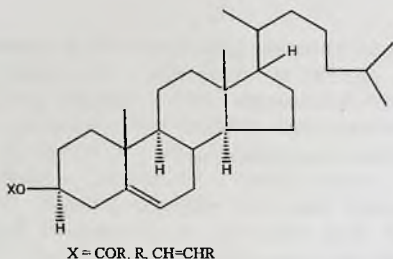
Yog' kislotalar bilan spirt komponenti sifatida glitserin o'rniga ikki atomli spirtlar (diollar) ta'sirlashganda – diol lipidlar guruhi hosil bo'ladi. Lipidlar shakllanishda ishtirok etadigan glikollar bir necha metilen zveno bilan ajralgan birlamchi spirt guruhiga ega, ularning lipid xossalari esa glitseringa o'xshab, neytral yoki fosfatid bo'lishi mumkin. Diol lipidlar odatda hayvon to'qimalarida, o'simlik urug'larida, mikroorganizmlarda juda kam miqdorda uchraydi. Ularning kichik konsentratsiyasi ham hujayralar proliferatsiyasini kuchli orttirishi mumkinligi bois jigar qayta tiklanishi, o'simlik urug'lari tez yetilishi aniqlangan. Ushbu lipidlarning fiziologik reaksiyalaridan membranalar o'tkazuvchanligi ortishi va eritrotsitlar gemolizi inisirlashini qayd etish mumkin.



R, R', -COR (yog' kislotali qoldiqlari); $n = 2-4$

Diol lipidlar kimyoviy xossalari bo'yicha glitseridlardan kam farq qilib, ularni gaz-suyuqlik hamda yupqa qatlamli xromatografiya yordamida aniqlash mumkin.

Xolesterin efirlari. Xolesterin hayvon to'qimalarining muhim tarkibiy qismi bo'lib, miyada uning miqdori 7 %-ni tashkil qiladi. Xolesterinning asosiy qismi atsil, alkil va alkenil efir hosilalari ko'rinishida bog'langan holda bo'ladi:



Oliy yogʻ kislotalar efirlari keng tarqalgan boʻlib, qon plazmasidagi xolesterin umumiy miqdorining 70%-ni, buyrakosti bezida esa – 90%-ni tashkil etadi

Xolesterin efirlari tarkibida toʻyingan yogʻ kislotalar (palmitat va stearat) bilan birga toʻyinmagan kislotalar aniqlangan (olein, linol, linolen va boshq.).

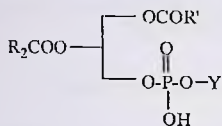
Nazorat savollari:

1. Uchglitseridlar toʻyinmaganlik darajasiga koʻra nechta turiga boʻlinadi?
2. Neytral plazmalogenlar va ularning manbalarini ayting.
3. Xolesterin molekulalari qanday tarkibga ega?
4. Oʻsimlik moylarining kimyoviy tarkibi nimadan iborat?
5. Neytral diol lipidlarning tabiiy manbalarini ayting.
6. Alkil neytral lipidlarni sintez qilishning qanday usullarini bilasiz, javobingizni izohlang.
7. Konversiya qoidasini izohlang.
8. Eritro- va treo-izomerlarni izohlang.
9. Yogʻlarni hazm qilish jarayoni ularni emulsiyalashdan boshlanadi. Yogʻ emulsiyaning hosil boʻlishini tushuntiring.
10. Oʻt kislotalar asosida xolan kislota boʻladi. Xolat kislota 3,7,12-uchoksixolan kislota, dezoksixolat kislota esa – 3,12-dioksixolan kislotalardir. Xolat va dezoksixolat kislotalar formulasini yozing.

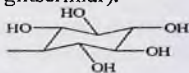
VIII BOB. FOSFOLIPIDLAR

Fosfoglitseridlar glitserinni karbon (yog‘) va mineral (fosfat) kislotalar bilan eterifikatsiyalash reaksiyasi orqali hosil bo‘ladi (13-rasm). Hosil bo‘lgan fosfatidlar kislotali xarakterga ega, chunki fosfat kislota ko‘p asoslidir. Fosfat kislota ning keyingi eterifikatsiyalash reaksiyalariga kirish imkoniyati shu sababli saqlanib qoladi, ya‘ni kamida yana bitta murakkab efir bog‘ini fosfat kislotali guruh bo‘yicha hosil qilishi mumkin. Ikkinchi spirt komponenti sifatida bi- yoki polifunksional gidroksibirikmalar – β -etanolamin, xolin, serin, glitserinning yana bir molekulasini, mioinozitol ishtirok etadi. Tabiiyki, ikkinchi spirt komponentlari qiziqish uyg‘otadi. Birinchidan, ayrimlari aminlar bo‘lib, fosfat kislota bilan ichki tuzlar hosil qiladi, ikkinchidan esa yaqqol namoyon bo‘lgan gidrofillikka ega.

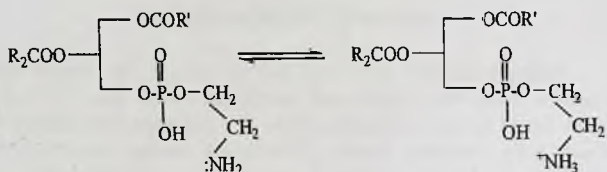
Fosfoglitseridlarning to‘liq tuzilishi tahlil qilinganda, tabiiy birikmalarining ushbu sinf vakillarining eng yorqin xossalaridan – suyuq fazada erituvchilarga nisbatan bifilligi aniqlangan. Uzun zanjirli alkil radikali yog‘ kislotali fragmenti yaqqol lipofillikka ega, fosfat kislota esa ikkinchi spirt komponenti qoldig‘i bilan ion jufti yoki spirt funksional guruhi ko‘pligi hisobiga kuchli gidrofillikni namoyon qiladi. Fosfoglitseridlarning bunday fizik-kimyoviy xususiyati ularning tartibli agregatlanishiga va fazalar (suv-lipid) bo‘linish chegarasi, hamda suvda lipid qo‘sh qavat shakli ko‘rinishidagi lipid qatlami energetik qulay holatini ta‘minlaydi. Biologik membranalarning molekulyar tuzilishi, ya‘ni lipid bioqatlamlari orqali hosil bo‘lishi ushbu mexanizmga asoslangan (13-rasm).



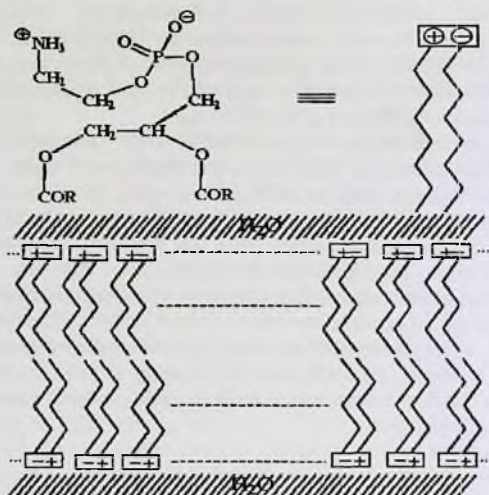
Y = –H (fosfatid kislota);
 –CH₂–CH₂–NH₂ (kefalinlar);
 –CH₂–CH₂–N'(CH₃) (letsitinlar);
 –CH₂–CH–COOH–NH₂ (fosfatidil-serinlar);
 –CH₂–CH(OH)–CH₂OH–CH₂ (fosfatidil-glitserinlar).



(fosfatidilinozitolar).

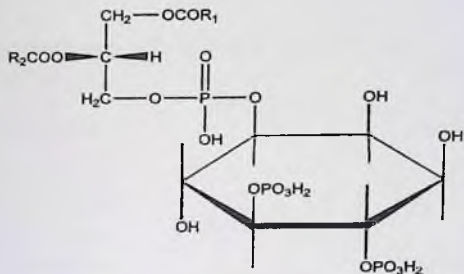


Fosfoglitseridlarning hosil bo'lishi

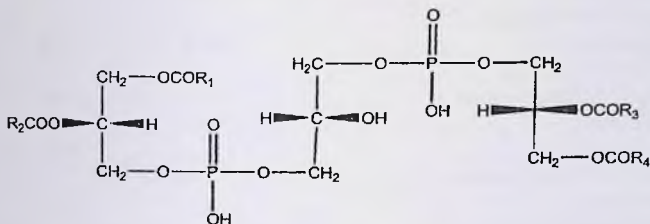


13-Rasm. Lipid biqatlamining hosil bo'lish mexanizmi.

Ba'zida glitserid qatoridagi fosfolipidlarda molekulaning gidrofil qismi ancha murakkab bo'lgan vakillari ham uchraydi: masalan, fosfatidil-inozitlar bitta yoki ikkita fosfat guruhlar bilan qo'shimcha eterifikatsiyalanishi mumkin; mitoxondriya va ayrim bakteriyalarda aniqlangan kardiolipin uchta glitserid fragmenti va ikkita fosfat zvenolardan tashkil topgan.

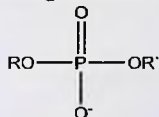


1-fosfatidilmioinozit-4,5-difosfat



Kardiolipin

Fosfolipidlar hayvon, o'simlik va bakterial organizmlarda uchrab, muhim biologik jarayonlarda ishtirok etadi. Fosfolipidlarga umumiy formulasi bo'lgan fosfat kislotaning nosimmetrik diefirlari deb qarash



mumkin, bunda R – glitserin, diol, aminodiollarning asil-, alkil- va alkenilefir hosilalari; R' – azot asoslari, aminokislota, mioinozit, glitserin va boshqalar (14-jadval).

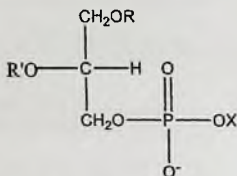
Tabiiy gliserofosfolipidlarning turlari

Nomlanishi	X gidrofil o'rinbosar	Gidrofob o'rinbosarlar	
		R	R'
Fosfatid kislotasi	N	Atsil-, alkil-	Atsil-, alkil-
Fosfatidil kislotasi	N	sis-alken-1-il	Atsil-
Fosfatidilxolinlar (letsitinlar)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Atsil, alkil- alkil-	Atsil-, alkil-atsil-
Fosfatidilxolinlar (letsitin- plazmalogenlar)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	sis-alken-1-il	atsil-
Fosfatidil-N,N- dimetiletanolaminlar	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	atsil-	Atsil
Fosfatidil-N- metiletanolaminlar	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3^+$	atsil-	atsil-
Fosfatidiletanolaminlar (kefalinlar)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	Atsil-, alkil- alkil-	Atsil-, atsil- alkil-
Fosfatidaletanolaminlar (kefalinlar- plazmalogenlar)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	sis-alken-1-il	Atsil
N-atsil- fosfatidiletanolaminlar	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOR}^+$	atsil-	atsil-
N-atsil- fosfatidaletanolaminlar	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3^+$	sis-alken-1-il	atsil-
β -metilletsitinlar	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	atsil-	atsil-
Fosfatidilserinlar	CH_2CHCOOH $+\text{NH}_3$	atsil-	atsil-
Fosfatidilserinlar	CH_2CHCOOH $+\text{NH}_3$	sis-alken-1-il	Atsil
Fosfatidiltreoninlar	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCOOH}$ $+\text{NH}_3$	atsil-	atsil-
Fosfatidilglitserinlar	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	atsil-, alkil-	atsil-, alkil-
Fosfatidilglitserinlar	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	sis-alken-1-il	atsil-

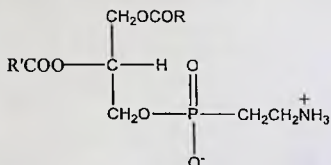
Fosfatidilglitserin va aminokislotalarning O-efirlari (lipoaminokislotalar)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCHRNH}_2$	atsil-	atsil-
Fosfatidilgliserofosfatlar	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$	atsil-	atsil-
Difosfatidilglitserin (kardiolipinlar)	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OPOCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \quad \text{CHOCOR}' \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OCOR}'' \end{array} $	atsil-	atsil-
Glikofosfolipidlar	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ disaxarid- disaxarid- diglitserid	atsil-N	atsil-N
Fosfatidilmioinozitlar (monofosfoinozitlar)	mioinozit qoldiqlari	atsil-	atsil-
Fosfatidalmioinozitlar	mioinozit qoldiqlari	sis-alken-1-il	atsil-
Fosfatidilmioinozit-4-fosfatlar (difosfoinozidlar)	4-fosfat-mioinozit qoldiqlari	atsil-	atsil-
Fosfatidilmioinozit-4,5-difosfatlar (trifosfoinozidlar)	4,5-fosfat- mioinozit qoldiqlari	atsil-	atsil-
Fosfatidilmioinozitdimannoizidlar	mioinozitdimannoz il	atsil-	atsil-

Barcha fosfolipidlarni ularning tarkibiga kiruvchi poliol bo'yicha gliserofosfolipid, diol fosfolipid va sfingolipidlarga bo'lish maqsadga muvofiq.

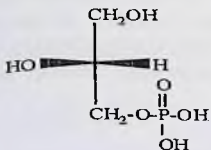
Gliserofosfolipidlar lipidlarning boshqa sinflariga o'xshab turli gidrofob va gidrofil komponentlariga ega. Ularning sinflanishi tarkibidagi gidrofil komponentiga asoslanib, gliserofosfolipidlar fosfatid ($\text{R}=\text{atsil}$) yoki fosfatidal $\text{R}=\text{CH}=\text{CH}$ R' kislotalarining hosilalari deb qaraladi.



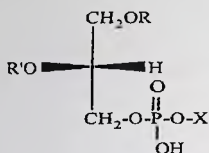
Tabiiy manbalardan fosfon kislota qoldig'i tutgan fosfonolipidlar ajratib olingan:



Fosfolipidlar biologik membranalarining asosiy komponentlari bo'lib, tuzilishi bo'yicha ular fosfat kislota va ikkita ko'p atomli spirt – glitserin va sfingozin efirlari ko'rinishida bo'ladi. Gliserofosfolipidlarda (yoki fosfogliseridlarda) fosfat kislota qoldig'i glitserinning birlamchi gidroksil guruhlaridan bittasiga o'rin almashadi va barcha fosfogliseridlarning umumiy struktura fragmenti bo'lib bitta asimmetrik uglerod atomini tutgan glitserofosfatni tashkil etadi. Shuning uchun u D-glitsero-1 -fosfat yoki L-glitsero-3-fosfat bo'lishi mumkin. Tabiiy fosfoglitseridlar tarkibidagi gliserofosfat kislota izomeri L-qatoriga tegishli bo'lib, sn-glitsero-3-fosfat kislota deb nomlanadi. Glitserofosfatda qolgan ikkita gidroksil guruhlari glitseringa oddiy yoki murakkab efir bog'lar bilan bog'langan uglevodorod radikallariga o'rin almashadi.



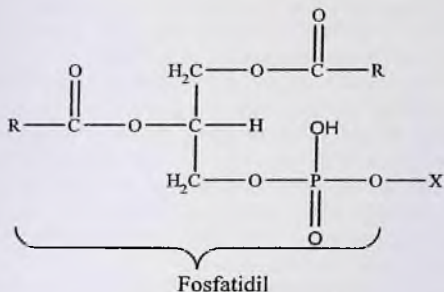
sn-uchglitserofosfokislota



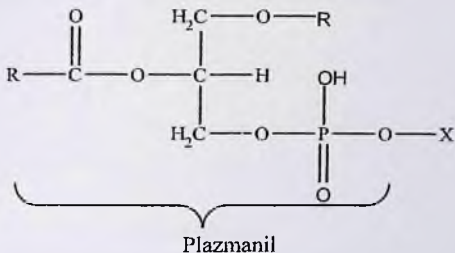
uchglitserofosfolipid

Glitserofosfolipidlar Tabiatda glitserofosfolipidlarning diatsil shakllari (R—yog' kislotalar qoldiqlari) eng ko'p tarqalgan. Ular hayvon, o'simlik va bakterial hujayralardagi ko'pchilik membranalarining zaruriy komponentlaridir.

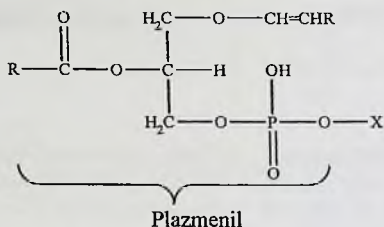
Diatsilglitserofosfolipidlar



Alkilatsilfosfolipidlar



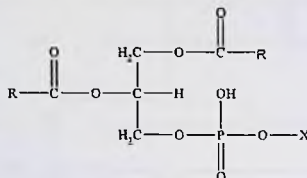
Plazmalogenlar



Alkil turdagi fosfolipidlar (R—yuqori spirt qoldiqlari) hayvon organizmlarining turli ichki organ va to'qimalari tarkibida mavjudligi aniqlangan, shuningdek, molyuskalarning turli xillarida, dengiz chig'anoq'ida, sakkizoyoqliklarda va boshqalar. Bir qator shishlarda alkoksifosfolipidlar ko'p miqdorda borligi aniqlangan.

Plazmalogen nomini olgan yuqori moy kislotalar hosilalari bo'lgan va alken-1-il-oddiy efir guruhiga ega gliserofosfolipidlar barcha hayvon ichki organ va to'qimalarida topilgan. Odam organizmida plazmalogen ancha yuqori konsentratsiyaga ega bo'lib, fosfolipidlar umumiy miqdorining 22%-ini tashkil etadi. Ayniqsa, asab to'qimalarida, bosh miyada (oq modda, miya qobig'i), yurak mushaklarida, buyrak ustida va spermada plazmalogen miqdori juda ko'p. Mikroorganizm va o'simliklarda plazmalogenlar kam miqdorda uchraydi.

Diatsilglitserofosfolipidlar. Ko'pchilik tabiiy ob'yektlarda ikkita uglevodorod zanjirli fosfolipidlardan tashqari bitta gidrofob qoldig'iga ega gliserofosfat hosilalari kam miqdorda mavjud. Ular endogen fosfolipazalar A_1 va A_2 ta'sirida hujayrada hosil bo'ladi va lizofosfolipidlar deb nomlanadi.



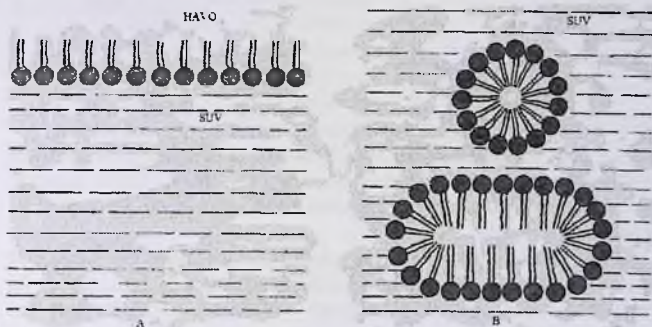
2-Lizofosfolipidlar

$X = -H$, xolin, etanolamin, serin, inozit kabilarning qoldiqlari

8.1. Fosfolipidlarning xossalari

Fosfolipidlarning fizik xossalari. Fosfolipid molekulari qator qiziqarli fizik xossalarga ega. Neytral lipidlardek fosfolipid kristallari bir necha polimorf shakldagi ko'rinishlarda bo'ladi. Polimorf shakllar qizdirish, sovutish, turli erituvchilardan kristallanish natijasida bir-biriga o'tishi mumkin.

Fosfolipidlar qizdirilganda ikki bosqichda suyuqlanadi: qattiq holatdan suyuq holatga o'tishda suyuq kristal holat deb ataluvchi yangi fazani hosil qiladi, ular ma'lum harorat oralig'ida dastlab xira suyuqlanma holatiga o'tib, undan so'ng haroratning ma'lum qiymatida tiniq suyuqlanmaga aylanadi. Bunday oraliq mahsulotga *suyuq kristall* deyiladi. Bu hodisa molekulaning uglevodorod qismi butun molekulaga nisbatan past haroratda suyuqlanishi bilan izohlanadi. "Kristall - suyuq kristall" o'tishiga xos harorat o'zgarishi fosfolipid molekulasidagi yog' kislota qoldiqlari tabiatiga bog'liq, sis-to'yinmagan yog' kislota qoldiqlarini molekulaga kiritish, shuningdek, kristallizatsiya suvi borligi ham o'tish haroratining pasayishiga olib keladi. Fosfolipid molekulasidagi qutbsiz (gidrofob) hamda qutbli (gidrofil) tarkibiy qismlar ularning suvli eritmalarida qanday bo'lishini aniqlab beradi. Havo-suv sirtida fosfolipidlar monomolekulyar qatlam hosil qilib, qutbli qismlari suvga, gidrofob uglevodorod zanjirlari esa – havoga yo'nalgan bo'ladi (14-rasm).



14-rasm. Fosfolipid-suv barqaror tizimi:

a) suv-havo chegarasida; b) suvda

Suvli eritmalarida hosil bo'ladigan har xil tartibli tuzilishli elementlar fosfolipidlar konsentratsiyasiga bog'liq. Kichik konsentratsiya - misellyar konsentratsiya ham deyiladi. Hosil bo'lgan mitsellalarning qutbli qismi tashqi, gidrofob qismi esa ichki qatlamlarni hosil qiladi.

Fosfolipidlar konsentratsiyasi ortib borishi bilan mitsellalar guruhlashib geksagonal suyuq kristall panjarali uzun silindrlar hosil qiladi. Undan yuqori konsentratsiyada esa suyuq kristallik fazaning ikkinchi turi - lamellyar (qatlamli) tuzilish hosil bo'ladi. Lipidlar biqatlamlaridan tarkib topgan agregatlar chegaralanib, suv bilan ajralib turadi. Geksagonal fazadan lamellyar fazaga o'tish nuqtasi fosfolipid tarkibi, harorati va suv fazasining ion tarkibiga ham bog'liq.

Birlamchi va ikkilamchi fosfat guruhini tutgan fosfolipidlar kuchli kislotalardir. Masalan, fosfatid kislota $pK_1=3,9$ va $pK_2=8,3$ teng, monofosfoinozitid va kardioplinlarda esa $pK=2$. Fosfolipidlar eritma muhitiga bog'liq ravishda, turli ion shaklida bo'ladi, $pH=7,5$ da fosfatidiletanolamin va fosfatidilserin manfiy zaryadga ega, fosfatidilxolin, lizofosfatidilxolin va sfingomielinlarning izoelektrik nuqtasi $pH=3,5-10$ sohasida joylashgan.

Fosfolipid molekularida turli ion guruhlar mavjud:

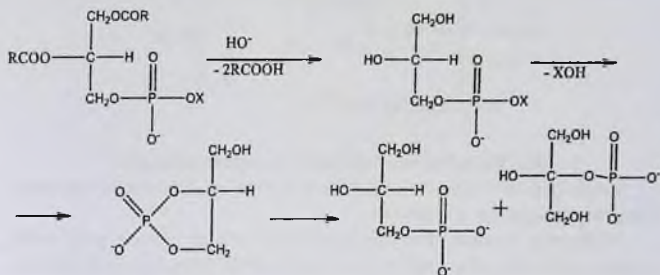
Ion guruhlari	Fosfolipidlar
PO_4^{2-}	Fosfatid kislota
PO_4^-	Monofosfoinozitid, kardioplin
$PO_4^-, N^+(CH_3)_3$	Fosfatidilxolin, sfingomielin, Lizofosfatidilxolin
PO_4^-, N^+H_3	Fosfatidiletanolamin
PO_4^-, N^+H_3, COO^-	Fosfatidilserin

Letsitin molekulari pH -ning keng sohasida svitter- ion turidagi strukturalar hosil qiladi. Fosfatidilserinda PO_4^- , N^+H_3 , COO^- guruhlar mavjudligi uning Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan xelat ionlar hosil qilishini ta'minlaydi.

Fosfolipidlarning kimyoviy xossalari Fosfolipidlar dietilfosfat kislota efriga xos kimyoviy xossalarni namoyon qiladi. $pH=7$ da fosfolipidlar barqaror bo'lib, kislotali va asosli muhitlarda juda tez gidrolizga uchraydi.

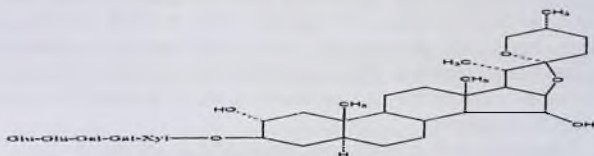
Fosfolipidlarning ishqoriy gidrolizida dastlab yog' kislotalar va almashingan gliserofosfatlar hosil bo'ladi. Biroq, almashingan gliserofosfatlardagi x gidrofil komponenti bilan bog'langan fosfoefir

bog'i beqaror bo'lib, u oraliq besh halqali fosfat kislotasi hosil qilib parchalanadi. Ushbu halqa ochilib, 1:1 nisbatdagi 2- va 3-gliserofosfatlar aralashmasi hosil bo'ladi.

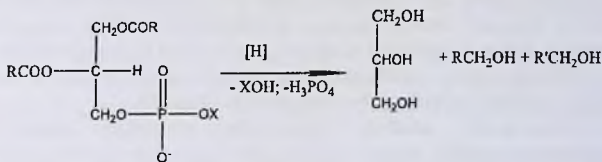


Kislotali muhitda 2- va 3-fosfatlar orasidagi muvozanat 3-fosfat tomonga siljiydi.

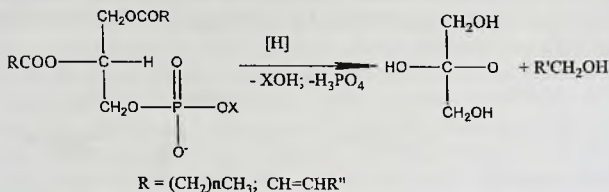
Diazometan ta'sirida fosfatid kislotasi va X qutbli komponenti orasidagi bog' parchalanib, fosfatid kislotasi dimetil efiri hosil bo'ladi.



Litiyaluminiygidrid ta'sirida diatsil fosfolipidlarning ikki fosfoefir va murakkab efir bog'lari uzilib tegishli yog' va spirtlarga qaytariladi:



Oddiy efir bog'i tutgan fosfolipidlarda esa litiyaluminiygidrid ta'sirida oddiy efir bog'i saqlanib, molekulaning qisman parchalanishi kuzatiladi:



8.2. Fosfolipidlar tuzilishini aniqlash usullari

Fosfolipidlar tuzilishini o'rganishda kimyoviy, fermentativ va fizik-kimyoviy tadqiqotlar qo'llaniladi.

Kimyoviy usullar. Fosfolipidlar tahlili uchun qisman yoki to'liq gidroliz yoki alkagoliz usullaridan foydalaniladi. Masalan, fosfolipidlarning yog' kislotali tarkibini aniqlash uchun metanoliz o'tkaziladi va yog' kislotalarning hosil bo'lgan metil efirlari gaz-suyuqlik xromatografiya yordamida aniqlanadi. Natriy gidroksidning spirtli eritmasi bilan o'tkazilgan ishqoriy gidroliz natijasida suvda eriydigan fosfoefirlarni qog'oz xromatografiyasi usulida ajratib olish va aniqlash mumkin.

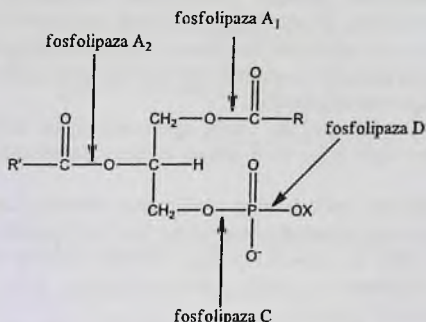
Fosfolipidlarda yog' kislotalari holatini aniqlash uchun atsetoliz usulini qo'llash mumkin. Fosfolipidlar sirka ангидриди ta'sirida hosil qilgan atsetatlarni gaz-suyuqlik yoki yupqa qatlamli xromatografiya usullari bilan tekshiriladi. Bunda ularning zanjir uzunligi, to'yinmaganlik darajasi bo'yicha hamda atsil guruhlarining har xil holatdagi izomerlarini ajratib olish mumkin.

Kimyoviy usullar yordamida fosfolipidlarda mavjud bo'lgan funksional guruhlarni aniqlash mumkin: masalan, atsilashni qo'llaganda (OH- va NH₂-guruhlarni), periodat oksidlashda (vitsinal glikol guruhlarni), 2,4-dinitroftorbenzol bilan reaksiyada (NH₂-guruhni) va h.k. Fosfolipidlarning tuz va kompleks hosil qilish xususiyati ularni turlarga bo'lish imkonini beradi. Masalan, fosfatidilxolinlar CdCl₂ bilan komplekslar, kislotali fosfolipidlar esa qo'rg'oshin bilan tuz hosil qiladilar.

Hozirgi kunda fosfolipidlarning sifat va miqdoriy tahlili uchun yupqa qatlamli xromatografiya usuli keng qo'llaniladi.

Fermentativ usullar. Fosfolipidlar tuzilishini o'rganishda fermentativ usullar mavjud bo'lib, ular yordamida fosfolipidlarning murakkab efir bog'lari maxsus parchalab o'rganish mumkin.

Fosfolipidlarning murakkab efir guruhlarini parchalaydigan bir necha fosfolipaza fermentlari ma'lum:



A_2 fosfolipazaning (fosfatidiatsilgidrolaza) tuzilishi ko'proq o'rganilgan bo'lib, u tirik organizmlarning turli to'qimalarida (jigar, buyrak, miya), ilon va ari zaharida, shuningdek, ayrim bakteriyalarda aniqlangan. A_2 fosfolipaza faqat 3-sn-glitserofosfat hosilalari markaziy uglerod atomining murakkab efir bog'ini parchalaydi, uning bu xususiyati tabiiy va sintetik fosfolipidlarning tuzilishining tahlilida qo'llaniladi.

Sut emizuvchilarning turli to'qimalaridagi A_1 fosfolipazasi (fosfatidsilgidrolaza) fosfoglitseridlarning murakkab efir bog'larini parchalaydi.

C-fosfolipaza (fosfatidilxolin-xolinfosfogidrolaza) fosfoefir bog'ni parchalab, 1,2-diatsil-sn-glitserin va X gidrofil komponentining monofosfatlarini hosil qiladi. Turli manbalardagi C fosfolipaza fermenti fosfolipidlarning har xil sinflarga nisbatan turli faollikni ko'rsatadi. Masalan, *Clostridium welchii* bakteriyalardagi C fosfolipazasi faqat fosfatidilxolinlarni gidrolizga uchratadi, *Bacillus cereus* bakteriyadagi fermentlar esa ko'pgina fosfolipidlarni parchalaydi.

Qator o'simliklar (sabzi, karam, qand lavlagi, ismaloq) xloroplastlarida ko'p miqdorda D-fosfolipazasi topilgan. Ushbu ferment fosfatid kislota va X gidrofil komponenti orasidagi fosforefir bog'ni parchalab, fosfatid kislota hosil bo'lishiga olib keladi.

Hozirgi vaqtda fermentativ usullar fosfolipidlar tuzilishlari tahlilida qulay va ishonchli hisoblanadi.

Fizik-kimyoviy usullar. Fosfolipidlar tadqiqotida IQ-spektroskopiya muhim o'rin tutadi. Uning yordamida fosfolipidlar sinfi haqidagi ma'lumotni, azot asoslarini farqlashni, fosfolipidlarning ion tuzilishini, molekulaning gidrofob va gidrofil qismlaridagi qator funksional guruhlar mavjudligini aniqlash mumkin.

Shu bilan bir qatorda YaMR spektroskopiyasi ham qo'llaniladi: fosfolipidlar oqsil bilan hosil qilgan komplekslarini aniqlashga imkon yaratadi.

Fosfolipidlar optik tozaligini aniqlashda ularning solishtirma aylanishi, yoki optik aylanish dispersiyasi usuli qo'llaniladi. Fosfolipidlar uchun 230-600 nm to'liq uzunligi sohasida chiziqlar olinib, ma'lum bo'lgan birikmaning optik xarakteristikalari bilan solishtiriladi (kimyoviy korrelyatsiya).

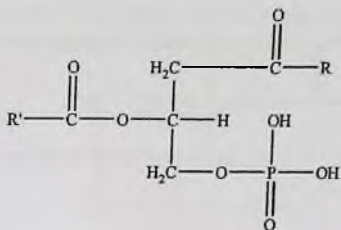
Fosfolipidlar sintezining umumiy prinsiplari

Fosfolipidlar tuzilishi ularning sintezini amalga oshirish yo'llarini aniqlab beradi. Fosfolipidlar sintezining asosiy muammolari quyidagicha:

- 1) fosforillash usulini tanlash;
- 2) qutbli va qutbsiz guruhlarni fosforillash ketma-ketligini aniqlash;
- 3) fosforillash agentini tanlash;
- 4) funksional guruhlarni himoyalash.

8.3. Fosfolipidlarning sinflari

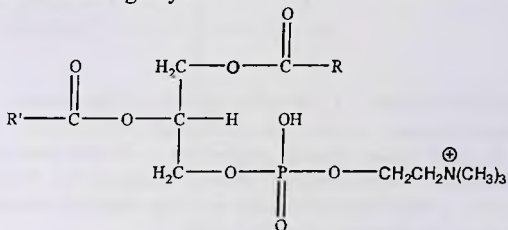
Fosfatid kislota ko'pgina tabiiy manbalarda mikro- organizmlar, o'simliklar, hayvon to'qimalarida topilgan. Odatda, uning miqdori kamroq bo'lgani bilan (fosfolipidlar umumiy miqdoridan 1-5%-ni tashkil etadi), u boshqa fosfolipidlar biosintezining boshlang'ich komponenti sifatida muhim rol o'ynaydi. Shuningdek, fosfatid kislota fosfolipidlar kimyoviy sintezi uchun ham boshlang'ich modda hisoblanadi; uni olish uchun tabiiy fosfolipidlarni fosfolipaza D (karamdan olinadi) bilan parchalash usuli qo'llaniladi.



1,2-diatsil-Sn- glitserofosfat kislota (fosfatid kislota)

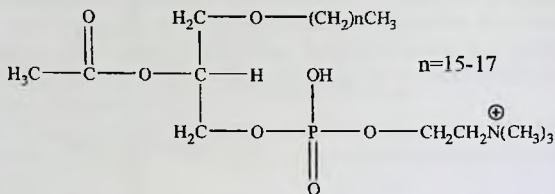
Glitserofosfolipidlarning eng muhim vakili *fosfatidilxolindir*. U umurtqalilar va oliy o'simliklar to'qimalarida keng tarqalgan bo'lib, uning miqdori fosfolipidlar umumiy yig'indisining 50%-ni tashkil etadi. Qiziqarli tomoni shundaki, bakterial hujayralarda fosfatidilxolin mavjud emas.

Kuchli asosli xolin guruhi (pH=13,0) va kislotali fosfat guruhi borligi uchun fosfatidilxolin pH-ning keng diapazonida svitter- ion ko'rinishiga ega. Fosfatidilxolinda gidrofob zanjir sifatida to'yingan va to'yinmagan 16-22 uglerod atomli yog' kislotalar bo'ladi, lekin asosiylari C₁₆- va C₁₈- kislotalardir. Tabiiy fosfatidilxolinlarda to'yingan kislotalar glitserin molekulasida asosan birinchi holatni, to'yinmaganlar esa ikkinchi holatni egallaydi.



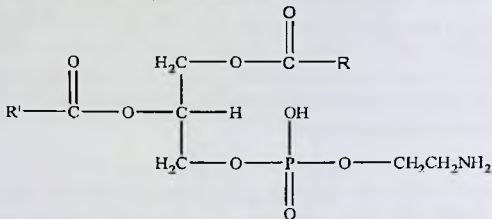
Fosfatidilxolin (1,2-diatsil-sn-glitserofosfoxolin)

Keyingi vaqtlarda trombositfaollashtiruvchi omil nomini olgan o'ziga xos tuzilishga ega xolintutgan gliserofosfolipidlar katta qiziqish uyg'otayapti.



U har tomonlama keng va kuchli biologik ta'sirga ega. 1nm konsentratsiyadan kam miqdorda bo'lgan trombotsitfaollashtiruvchi omil trombosit morfologiyasini o'zgartirib, ularning agregatsiyalanishiga va 5-gidroksitriptamin chiqib ketishiga olib keladi. Trombotsitfaollashtiruvchi omil kimyoviy mediator bo'lib, odam va umurtqalilarda qator allergik va shamollash reaksiyalar rivojlanishida ishtirok etadi deb tahmin qilinadi.

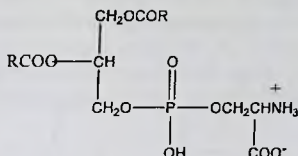
Hujayra membranalarining eng muhim fosfolipid komponentlariga *fosfatidiletanolamin* (kefalin) ham kiradi:



Fosfatidiletanolamin (1,2-diatsil-sn-glitserofosfoetanolamin) fosfatidilxolonga nisbatan hayvon va o'simliklar to'qimalarida kamroq uchrasa-da (fosfolipidlar umumiy miqdoridan 15-30%-ni tashkil qiladi), ko'p bakterial hujayralarning asosiy komponenti hisoblanadi. Umurtqalilar fosfatidiletanolaminining tarkibiga fosfatidilxolindagi kabi uzunligi bir xil bo'lgan moy kislotalar kiradi.

Bakterial fosfatidiletanolamin to'yingan va tarmoqlangan moy kislotalarning yuqori miqdori bilan ajralib turadi va shuning uchun turg'undir. Fosfatidiletanolaminning 1-alkil va 1-alkenil shakllari ham tabiatda keng tarqalgan bo'lib, bosh miya va ilikda, yurak mushagida, molyuskalar to'qimalarida va boshqa dengiz organizmlari hamda ayrim sodd organizmlarda mavjud.

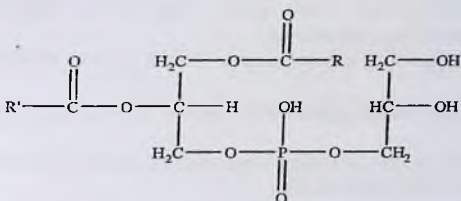
Fosfatidilserin birinchi bor 1948 yilda buqaning miyasidan ajratib olingan. Tabiiy fosfatidilserinlar 1,2-diasil-sn-glisero-3-fosforil-L-serin ekanligi aniqlangan.



Letsitin va kefalinlardan farqli o'laroq fosfatidilserin molekulasining serin qismida qo'shimcha asimmetrik markaz mavjud bo'lib, u molekulaga qo'shimcha to'rtta stereoizomer shaklda bo'lishini ta'minlaydi. Fosfatidilserin molekulasida ikkita kislotali va bitta asosli funksional guruhi mavjudligi ular kislotali xossalarini namoyon qilishini ta'minlaydi.

8.4. Poligitserofosfatidlar

Fosfatidilglitserin fosfatid kislota hosilasi bo'lib, uning qutbli guruhi tarkibiga glitserinning yana bir qoldig'i kirgan. Tarkibida moy kislotalari bor glitserofosfat qoldig'i fosfolipidlari uchun L-konfiguratsiya xos bo'lsa, glitserinning atsillanmagan qoldig'i qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega.

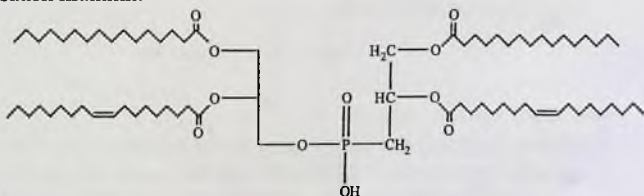


Fosfatidilglitserin (1,2-diatsil-sn-glisero-3-fosfo-1'-sn-glitserin)

Fosfatidilglitserin — bakteriyalarning eng ko'p tarqalgan fosfolipidlardandir (fosfolipidlar umumiy miqdoridan 70%-ni tashkil etadi). Fosfatidilglitserin (20-30%) o'simliklarda ko'p uchraydi (40-60%

xloroplastlarda), hayvon to'qimalarida esa kam miqdorda mavjud (asosan mitoxondriyalarda).

Glikoglitserolipidlar orasida, asosan, bakterial hujayralarda, fosfortutgan glikolipidlar kichik guruhi topilgan, misol tariqasida *Bacillus megaterium* hujayralaridagi fosfatidilglukozaminilglitserinni ko'rsatish mumkin.



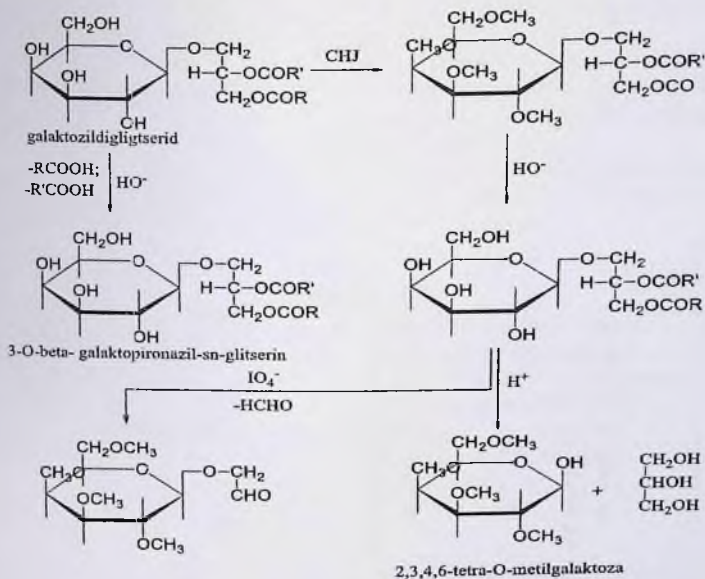
Fosfatidilglukozaminilglitserin

Nazorat savollari:

1. Fosfolipidlar kimyoviy sintezi uchun boshlang'ich modda qaysi modda?
2. Yog'simon moddalar – fosfatidlar – fosfatid kislotasi hosilalaridir. Fosfatid kislotasi o'zi glitserin hosilasi bo'lib, yog' kislotaning ikkita va fosfat kislotaning bitta qoldiqlaridan iborat. Fosfatid kislotaning formulasini yozing.
3. Fosfatidilserin sistematik nomenklaturada qanday nomlanadi?
4. Fosfolipidlarni sintez qilish uchun asosan nimalarga e'tibor qaratish kerakligini tushuntiring.
5. Fosfolipidlar asosan qanday fizik-kimyoviy usullarda tadqiq qilinadi?
6. Fosfolipidlarning tuzilishini qanday biologik usullarda o'rganish mumkin?
7. Fosfolipidlar tuzilishini o'rganishning qanday kimyoviy usullarini bilasiz. Javobingizni izohlang.
8. Fosfolipid molekulasidagi ion guruhlarini izohlang.
9. Fosfolipidlar sintezining umumiy prinsiplarini izohlang.
10. Fosfatidilserinning nechta stereoizomeri bor?

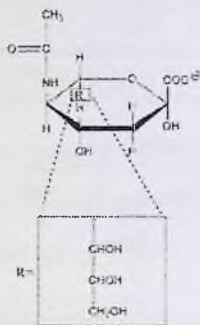
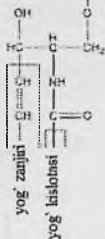
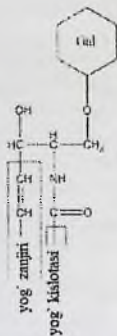
IX BOB. GLIKOLIPIDLAR

Glikolipidlar ikkita muhim sinf vakillari – lipid va uglevodlar – orasidagi birikmalarning hosilalaridir. Lipid va uglevod fragmentlariga ko'ra ushbu birikmalar glikolipidlar deyiladi. Bu atama lipidlarning katta va keng qamrovli guruhlariga tegishli bo'lib, ularda bir yoki bir necha uglevod qoldiqlaridan tashkil topgan gidrofil qutblangan bosh qismi lipid molekulasining gidrofob qismi bilan o'zaro glikozid bog'lari orqali bog'langan.



Mono- va digalaktozildiglitseridlarda glikozid bog'lar konformatsiyasini gidroliz yordamida aniqlash.

Mono- va digalaktozildiglitseridlarda glikozid bog'lar konformatsiyasi spetsifik fermentlar (α - va β -glikozidaza) orqali boradigan gidroliz yordamida aniqlangan.



(A) Glc, galaktosa beroksid (B) Gal gangliosid

(C) sialik asidi

182

Bakteriya va o'simliklarda glikolipidlar fosfolipidlarga o'xshash glitseringa, hayvonlar hujayrasida esa sfinglomielinlarga o'xshash sfingozinga asoslangan. Odam va hayvonlar organizmlarida ushbu lipidlarning polisaxarid fragmenti, hujayra qobig'idan tashqi muhit tomon o'girilgan bo'lib, bakteriyalarni aniqlashda va unga xos immun javobini beradi.

Glikolipidlar tuzilishi xilma-xilligi ularning lipid va uglevod fragmentlarining o'zgarishiga bog'liq. Ular glitserin, diol, sfingozin aminospirotlari hosilalari bo'lishi mumkin, uglevod qismini esa har xil tuzilishdagi monosaxarid, oligosaxarid va polisaxaridlar tashkil etadi va shu bilan immun qobiliyatini ta'minlaydi.

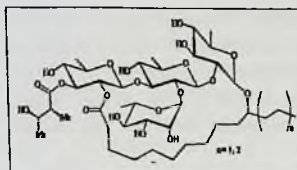
Galaktoserebrozid (A) neytral lipid hisoblanadi, chunki boshida turgan qand guruhi zaryadlanmagan. Ganglioizid (B) sial kislotaning bir yoki bir necha manfiy zaryadlangan qoldiqlarini o'z ichiga oladi. Odam hujayralarida asosan N-asetilneyramin kislotalar mavjud (C).

Quyida keltirilgan glikolipid sinfi vakillarining formulasidan (15-jadval) ular molekulasining lipid va uglevod qismlari O-glikozid va oddiy efir bog'lari orqali bog'langanligini ko'rish mumkin.

15- jadval

Glikolipidlar

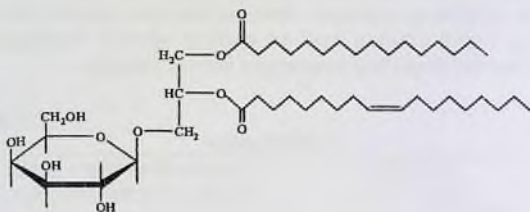
	Galaktoglitseridlar – yashil barglar, bug'doy doni, suv o'tlari, bakteriyalar, hayvonlar asab to'qimalari lipidlarida topilgan
	Serebrozidlar: Frenozin, Kerazin, Nervon
	Soyaserebrozid (soyacerebrozide) Glycine max, Tetragonia tetragonordes, Prunus jamasakura, Dimocarpus Fumatus -da topilgan



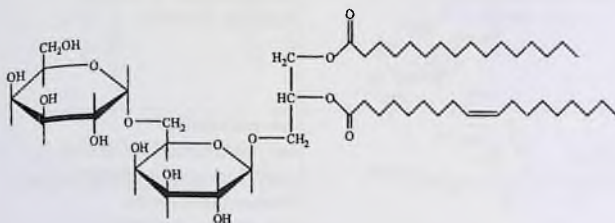
Calonyction aculeatum
L.House-dan kaloniktin,
o'sishni boshqarish faolligiga
ega

Glitseroglikolipidlar tabiatda, asosan, glikozildiatsilglitserinlar (glikozidiglitsridlar) ko'rinishida bo'lib, ularning mono-, di- va trisaxaridlar diasilglitserinlarning gidroksil guruhi bilan o'zaro glikozid bog'i orqali bog'langan.

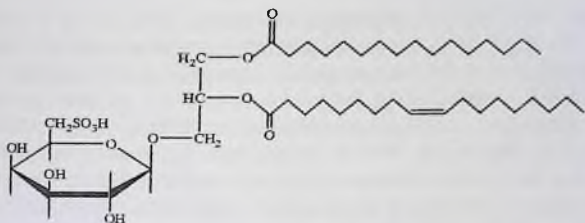
Monogalaktozildiatsilglitserin, digalaktozildiatsilglitserin va sulfoxinovozildiatsilglitserin qutbli guruhi bilan sulfatlanagan dezoksiqandlar ko'rinishida xloroplastlarning asosiy lipidlarini tashkil qiladi.



Lipidning glikozillangan molekulasi: monogalaktozildiasilglitserin
(3-O-β-D-galaktopiranozil-1-palmitoil-2-oleoil-sn-glitserin)



Digalaktozildiatsilglitserin (3-O-α-D-galaktopiranozil-(1'→6')-O-β-D-galaktopiranozil-1-palmitoil-2-oleoil-sn-glitserin)



Lipidning glikozillangan molekulası: Sulfoxinovozildiatsil glitserin
[6-sulfo- α -D-xinovopiranozil-(1'→3')- 1'-stearoil-2'-oleoil-sn-glitserin]

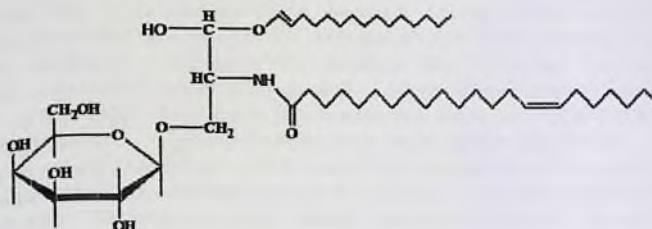
Glikosfingolipidlardagi uglevod tutgan qutbli bosh qismi seramidning oxirgi gidroksimetilen guruhi bilan glikozid bog'i orqali bog'langan bo'lib, birikmalarga glikoziltseramid deb qarash mumkin. Bunday lipidlar, asosan, plazmatik membranalarda, miya, qora taloq, eritrotsit, buyrak va jigarda uchraydi. Glikozil fragmenti bitta monoqand qoldig'i (galaktoza yoki glukoza) yoki D-galaktoza, D-glukoza, D-galaktozamin, D-glukozamin, L-fruktoza (6-dezoksi-L-galaktoza) va sial kislota tutgan murakkab oligosaxarid zanjiri shaklida bo'lishi mumkin.

Serebrozid nomini olgan monogeksoziltseramidlar glikosfingolipidlarning oddiy vakillaridan hisoblanadi. Ushbu lipidlar sinfining eng ko'p tarqalgan vakillari — galakto- va glukoserebrozidlardir. Serebrozidlar hayvon, o'simlik to'qimalari hamda mikroorganizmlarda uchraydi. Miyaning asosiy glikolipidlari galaktoserebroziddir.

Gangliozidlarga oligosaxarid zanjirida bir yoki bir necha sial kislotaning qoldig'i tutgan glikosfingolipidlar kiradi. Sial kislota deb mannozamin va pirouzum kislotalarning kondensatlanish mahsuloti bo'lgan neyramin kislotaning N-atsetil hosilalariga aytiladi. Gangliozidlarda N-atsetilneyramin kislota (NeuNAc) ko'p uchraydi. Sial kislotadan tashqari gangliozidlar tarkibiga yog' kislotalar (asosan 16-22 uglerod atomli to'yingan kislotalar), sfingozin asoslar (odatda, C_{18} - va C_{20} -sfingozinlar), geksozalar (glukoza va galaktoza) va gekozaminlar (odatda, N-atsetilgalaktozamin) kiradi. Gangliozidlarning oligosaxarid zanjiri 2-dan 10-gacha uglevod qoldiqlaridan tashkil topgan.

Birinchi bor gangliyalarda topilganligi uchun ular gangliozidlar deb nom olgan. Miya, ayniqsa, uning kulrang moddasi gangliozidlarga boydir. Keyinchalik ular boshqa to'qimalarda ham (buyrak, qorataloq, jigar, o'pka va boshq.) aniqlangan. Ko'p izlanishlarga qaramasdan

gangliozidlarning biologik ahamiyati shu vaqtga qadar to'liq o'rganilmagan. Biroq, gangliozidlar asosan, plazmatik membranalarda joylashib, hujayralarning kontakt tormozlanishi, adgeziyasi (yopishqoqligi) va elektroforetik harakatchanligi jarayonida qatnashishi ma'lum. So'nggi yillar tadqiqotlari gangliozidlar botulizm, stolbnyak, o'lat, difteriya tayoqchalari, shuningdek, strixnin, brutsin, tebain, serotonin toksinlarini tanlab bog'lashi hamda ularning retsepsiyasida ishtirok etishini ko'rsatdi. Gangliozidlar - asab hujayra membranalari orqali ionlar transportida faol ishtirok etadi degan fikrlar ham mavjud. Shuni ta'kidlash kerakki, hujayraning malignizatsiyasi, ya'ni hujayraning normal-yomon sifatli transformatsiyasi gangliozidlar tarkibi o'zgarishi bilan boradi. Virus bilan transformatsiyalangan hujayralarda hamda shish hujayralarida kalta oligosaxarid zanjirli gangliozidlar miqdori keskin ko'payadi, bu hodisa esa hujayra sirtqi xossalarning o'zgarishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.



Sfingozin hosilalari. Gallaktoserebrozid (nervon)
(1-β-D-galaktopironozil-N-nervonoilsfingozin)

O'simliklarda (bug'doy, jo'hori, qizil dengiz suv o'tlari va boshq.), keyinchalik sut emizuvchilar to'qimalarida uglevodning asosiy tarkibiy qismi galaktoza bo'lgan mono- va diglikozidglitseridlar aniqlangan.

Mono- va digalaktozidglitseridlarda glikozid bog'lar konfiguratsiyasi maxsus gidrolitik fermentlar α- va β-glikozidazalar yordamida aniqlangan. Mono- va digalaktozidglitseridlar sintezi uchun glikozillash usullari (Kenigs-Knorr reaksiyasi, ortoefir usuli) qo'llaniladi.

Nazorat savollari:

1. Glikolipidlar molekulasida tarkibi qanday moddalardan iborat?
2. Glikolipidlarning gidrofil va gidrofob qismi o'zaro qanday bog'langan?
3. Miyaning asosiy glikolipidlariga nimalar kiradi?
4. Glikolipidlar qanday hosil bo'ladi?
5. Galaktogliseridlar asosan qayerlarda uchraydi?
6. Glikolipidlar molekulasida lipid va uglevod qisimlari o'zaro qanday bog' orqali bog'lanadi.
7. Serebrozidlar asosan qayerda uchraydi?
8. Serebrozidlarga tavsif bering.
9. Ganglioizid molekularining tuzilishini izohlang.
10. Sial kislotaga tavsif bering.

X BOB. BIOLOGIK MEMBRANALAR

Har bir hujayra tirik organizmning faoliyatini boshqarib turadigan, modda va ionlarni o'z ichiga kirib chiqishini nazorat qiladigan membrana bilan o'ralgan. Hujayra membranasi, asosan, lipid va oqsillardan tashkil topgan murakkab, yuqori tartibli ikki o'lchamli tizimdir. Membranalar hujayra komponentlari – yadro, mitoxondriyalar, xloroplastlar, lizosoma va boshqa organellalarning ham muhim tarkibiy qismidir. Hujayra membrana tuzilishlariga nihoyatda boy bo'lib, ular tarmoqlangan, aniq tashkillashgan tizimni hosil qiladi (16-rasm).



16-rasm. Hujayra tuzilish sxemasi.

1665 yilda mikroskop ixtirochisi Robert Guk daraxt po'stlog'ining yupqa kesimlari tuzilishini tekshirgan vaqtda ko'ringan tutash kataklarni hujayra (cellulae) deb nomlagan. O'n ikki yildan keyin gollandiyalik olim, mikrobiologiya asoschisi A.Levenguk bakteriya, spermatozoid va eritrotsit hujayralarining umumiy tuzilishini ta'riflab berdi. 1839 yilda nemis anatomi T.Shvann hujayra nazariyasini 150 yildan so'ng taklif etdi.

Hujayra chegarasini belgilash uchun “membrana” atamasi ishlatilishiga 100 yildan oshdi. Membranalar bir tomondan hujayrani tashqi muhitdan asraydigan chegara bo‘lib, ikkinchi tomondan – suv va unda erigan ayrim moddalar o‘tadigan yarim o‘tkazgich to‘siq hamdir.

1851 yilda nemis fiziologi X.Fon Mol o'simliklar hujayrasining plazmolizini ta'riflab, hujayra devorlari membrana funksiyasini bajaradi, deb tahmin qildi. 1855 yilda botanik K.Fon Negeli hujayra chegarasini o'rganib, uni plazmatik membrana deb nomladi va u hujayra chegarasi haqiqatdan ham hujayraning osmotik xossalarga javob beradi deb taxmin qildi. 1877 yilda nemis botanigi V.Pfefferning "Osmos tadqiqotlari" ilmiy ishida hujayrada membranalar mavjudligini tasdiqlab berdi. XIX asrning 80- yillarida daniyalik olim X.De Friz o'simlik hujayralarining osmometrik tadqiqotlarini davom ettirib, protoplazmaning plazmalemma va tonoplast orasidagi shikastlanmagan qatlami membranaga xos funksiyani bajarishini aniqladi. Ushbu tadqiqotlar osmotik bosim fizik-kimyoviy nazariyalarini hamda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratishda gollandiyalik olim Ya.Vant-Goff va shved olimi S.Arreniuslar uchun asos bo'ldi.

1890 yilda nemis fizik kimyogari V.Ostvald bioelektrik jarayonlarda membranalarining o'rni borligiga ahamiyat bergan. 1895 va 1902 yillar orasida E.Overton ko'p sonli birikmalar uchun hujayra membranalarining o'tkazuvchanligini o'lchab, ushbu birikmalar lipidlarda eruvchanligi va membrana orqali o'tkazuvchanligi orasidagi bog'liqlikni ko'rsatgan. U membrana lipid tabiatiga ega bo'lib, xolesterin va boshqa lipidlarni o'z ichiga olgan deb tahmin qildi. Membranalar harakatchan lipoproteinlardan tashkil topgan degan zamonaviy tasavvurlar XX asrning 70-yillarida ta'riflangan.

Bioorganik kimyoning jadal rivojlanishi, membrana oqsil va lipidlar tuzilishining tadqiqotlari, ularning muhim funksiyalarini – turli metabolitlar transporti, energiya generatsiyasi, hujayralar o'zaro ta'siri va bo'linishi, shuningdek, asab qo'zg'alishining o'tishi va tashqi muhit signallari retsepsiyalarini o'rganishga asos bo'ldi.

10.1. Membranalarining asosiy turlari

Tirik hujayraning tashkil qilishi va funksiyasida membranalar asosiy o'rinni egallaydi. Biologik membranalar hujayrani tashqi muhitdan ajratadigan (plazmatik membranalar) va alohida qismlarga bo'ladigan to'rlardan iborat.

Plazmatik membranalar nafaqat qobiq vazifani, balki ular molekula va ionlarning hujayraga kirib kelish va undan chiqishini tartibga soluvchi vosita vazifasini bajaradi. Plazmatik membranalar o'ta elastik bo'lgani uchun hayvon membranalari o'z shaklini tez o'zgartira oladilar. O'simlik va bakteriya membranalarining plazmatik qobiqlari qattiq holdagi hujayra devorlari bilan o'ralganligi bois o'z shaklini o'zgartirishi qiyin bo'ladi.

Hujayra membranalar hayvon, o'simlik, zamburug'lar va oddiy hujayralarda bo'lib, unda genetik material – xromatin saqlanadi. Uni himoya qilish uchun yadro qobiq bilan o'ralgan. Bu qobiq ikkita membranadan tuzilgan bo'lib, tashqaridan (plazmadan) yadroga turli moddalarni o'tkazmaydigan kanallarga ega.

Mitoxondriyalar – hujayra organellaridan biri bo'lib qo'sh qavatli membrana bilan o'ralgan. Uning ichida ATF sintez bo'lib, u o'z navbatida energiya zahirasi vazifasini bajaradi. Ular ozuqa energiyasini turli xil energiyaga aylantirib beradi. Bitta hujayrada ipsimon yoki granula ko'rinishidagi bir necha ming mitoxondriyalar uchraydi.

Lizosomalar subhujayra zarrachalardan iborat bo'lib, membrana bilan o'ralgan. Oqsillar, nuklein kislotalar, polisaxaridlar va boshqa moddalarni tutgan liposomal fermentlar nafaqat o'ziga yot bo'lgan moddalarni, balki eski hujayra qoldiqlarini parchalab, tozalash qobiliyatiga ega.

Endoplazmatik to'rlar – hujayra ichki komponentlaridan biri hisoblanadi. Ular chuqur qatlamlar, pufakcha va kanallarga ega bo'lib, plazmatik membranaga yopishib turadi. Endoplazmatik membranalar Goldji apparati deb ataluvchi pufakchalar va sisternalardan iborat bo'lib, sintez qilingan yangi oqsillarni joylashtiradi va tashqariga chiqarib yuboradi. Bundan tashqari Goldji apparatida oqsillarga uglevodlar birlashtirilib, glikoproteidlar sintez jarayoni ham kechadi.

Mikroorganizmlar o'z hujayralarini himoyalash uchun bakterial devorlar deb nom olgan membranalar bilan o'ralgan. Grammusbat bakteriyalar uchun membrana bir qavatli, grammanfiylari uchun esa membrana qo'sh qavatdan iborat bo'ladi. Bunday devorlar ichki qatlami aminokislota va qandlardan iborat polimerdan (peptidoglikandlar), tashqisi esa qand va lipidlardan (lipopoligandlar) tashkil etgan. Qo'shimcha devorlar zamburug', suv o'simliklari va oliy o'simliklarining hujayra devorlarini plazmatik membrana parmalashga olib keluvchi bukilishdan himoya qiladi.

10.2. Membrana komponentlari

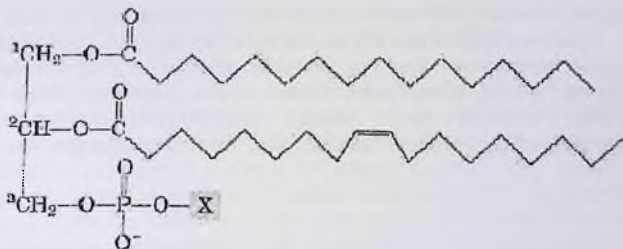
Biologik membranalar tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar – bu lipid va oqsillardir, uglevodlar esa ikkilamchi komponenti hisoblanadi. Biologik membranalarining oqsil: lipid nisbati har xil bo'ladi. Odatda membrana komponentlarida lipidlar miqdori 20-40% bo'lib, plazmatik membranalarda – 35-40%, sut emizuvchilarning yurak mitoxondrial

membranalarida 27-29% tashkil etadi. Lipidlarning ko'p miqdori mielinda uchraydi va quruq massa bo'yicha 80%-ini tashkil etadi.

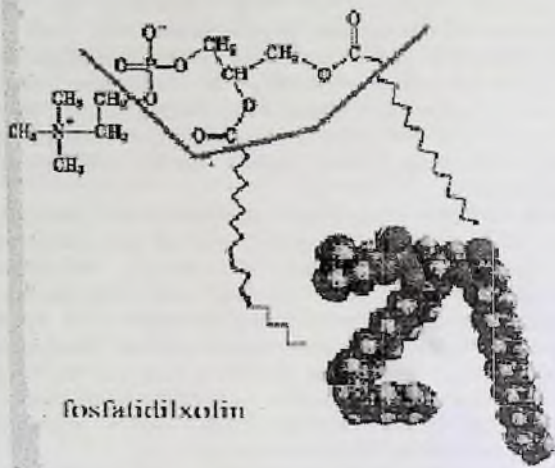
Membranalarda lipidlarning asosiy qismini fosfolipidlar tashkil qiladi (90%-dan mitoxondriyalarda to 50%-gacha mielinda). Membrananing har bir turi fosfolipid va oqsillarning muayyan nisbati va o'ziga xos fosfolipidlar bilan tavsiflanadi, ya'ni fosfolipid qutbli qismining tuzilishi va gidrofob qismlari har bir membrana uchun o'zgacha bo'ladi.

Gliserofosfolipid qatoridagi membranalarda fosfatidilxolin (masalan, mikrosomalarda 60%-gacha), mielinda esa fosfatidiletanolamin uchraydi. Kam miqdorda fosfatidilserin, fosfatidilinozit, poligliserofosfatlar uchrab, *kardiolipin* faqat mitoxondrial membranalar uchun xos. Mielin va plazmatik membranalarda ko'p miqdorda sfingolipidlar (sfingomielin va serebrozidlar) uchraydi. Membranalarda murakkab efir bog'li lipidlar bilan bir qatorda oddiy efir bog'li lipidlar mavjud. Masalan, ayrim plazmatik membranalarda plazmalogenlar (12%-ga yaqin) bo'lib, ularning yuqori miqdori eritrotsitlarda (fosfolipidlar miqdorining 2/3 qismi) aniqlangan.

Mitoxondriyalar, xloroplastlar va bakterial membranalarining lipid tarkibi ham har xil. Xloroplast lamellarida 50%-gacha lipidlar bo'lib, ularning 40%-i mono- va digalaktozidilglitseridlar, qolgan miqdori esa xlorofill, fosfatidilglitserin va sulfolipidlardan iborat.



Fosfolipid



17-rasm. Fosfatidilxolinning tuzilishi.

Biologik membranalarda turli fosfolipidlar mavjudligi membrananing tuzilishini tashkillanishida muhim o‘rin tutadi, bu oqsillar bilan bog‘lanishida o‘z aksini topadi va membrana funksiyalariga ta‘sir etadi.

Membrana lipidlari gidrofil qismining tarkibi har xil bo‘lgani kabi gidrofob komponentlari ham yog‘ kislotalar qoldiqlarining uglevodorod zanjirlari, spirtlar, aldegidlardan tashkil topgan. Membrana lipidlari tarkibida bir-biridan zanjir uzunligi, to‘yinmaganlik darajasi va tarmoqlanganligi bilan ajralib turadigan yog‘ kislotalar aniqlangan.

ichida joylashib, gidrofob qismiga o'zgarish kiritadi va shu bilan mitsellalar oqsil bilan bog'lanishiga ta'sir ko'rsatadi.

Xolesterin membranalarining tarkibiy qismi bo'lib, turli membranalarda miqdori o'zgarib turadi. Masalan, mielin va plazmatik membranalar uchun xolesterinning yuqori miqdori xos (fosfolipid: xolesterin mol miqdorda 1-ga teng), mitoxondriya, endoplazmatik va sitoplazmatik membranalarda xolesterinning miqdori kam bo'lib, xolesterinning miqdori membrana o'tkazuvchanligiga ta'sir qiladi (16-jadval). Lipidlarga qaraganda membrana oqsillari kam o'rganilgan. Ular shartli ravishda ikki turga bo'linadi: katalitik faollikka ega (fermentativ) va katalitik faollikka ega bo'lmagan strukturaviy oqsillar.

16-jadval

Ayrim membranalarining taxminiy kimyoviy tarkibi

t/r	Birikma nomi	Quruq membrana umumiy og'irligi, %					
		Mielin (buzoq)	Ko'z pardasining tayyoqchalari	Plazmatik membrana (odam) eritrotsiti	Mitoxondriyalar membranasini	E coli (tashqi va ichki membrana)	Xloroplastlar
1.	Oqsil	22	59	60	76	75	48
2.	Lipidlar (umumiy miqdori)	78	41	40	24	25	52
3.	Fosfatidilxolin	7,5	13	6,9	8,8		
4.	Fosfatidiletanolamin	11,7	6,5	6,5	8,4	18	
5.	Fosfatidilserin	7,1	2,5	3,1			
6.	Fosfatidilinozit	0,6	0,4	0,3	0,75		
7.	Fosfatidilglitserin					4	
8.	Kardioliipin		0,4		4,3	3	
9.	Sfingomielin	6,4	0,5	6,5			
10.	Glikolipid	22,0	9,5	izlari	izlari		23
11.	Xolesterin	17,0	2,0	9,2	0,24		
12.	Fosfolipidlar (umumiy miqdori)	33	27	24	22,5	25	4,7
13.	Fosfolipidlar (lipidlar umumiy miqdorining %)	42	66	60	94	90	9

Strukturaviy oqsillar membrana oqsillarining 40-50%-ini tashkil qilib, bir-biridan molekulyar massasi va aminokislota tarkibi bilan farq qiladigan oqsil to'plamidir. Strukturaviy oqsillar uchun qutbsiz yon zanjirga ega bo'lgan aminokislotalar xos bo'lib, ular fosfolipidlarning gidrofob qismlari bilan o'zaro ta'sirlashuvlarni ta'minlaydilar.

Strukturaviy oqsillarning biologik membrana funksiyasidagi o'rni oxirigacha o'rganilmagan, balki membrana tuzilishini ta'minlovchi va fermentativ jarayonlarga ta'sir etuvchi ahamiyatga ega.

Turli organizm hujayralariga xos bo'lgan quyidagi membranalar mavjud: mitoxondrial, yadroviy, sitoplazmatik, endoplazmatik retikulum, shuningdek, boshqa hujayra organellalari membranalari. Biologik membranalar energiyani bir shakldan boshqa shaklga o'tkazish (transformat-siyalash), asab impulslerini o'tkazish, modda va ionlarni tashish kabi murakkab biokimyoviy jarayonlarda ishtirok etganlari uchun har tomonlama chuqur tadqiq qilinadilar. Biologik membranalar tuzilishi va funksiyalari biokimyogar, biofizik va fiziologlar diqqat markazida turadi. Bu muammo esa kompleks tadqiqotlar natijasida o'z echimini topishi mumkin. Tadqiqotchilar lipoproteidlardan tuzilgan biologik membranalarga yuqori molekulyar yirik agregatlar deb qaraydilar.

Hujayra membranalarining asosini yuqori tartibli lipid ansamblaridan hosil bo'lgan lipid matriksi tashkil etadi. Membranalarining ko'pgina funksiyalari lipid fazasi ichiga o'rnashgan yoki uning sirtida joylashgan oqsillar bilan bog'liq. Undan tashqari membranalar tarkibiga uglevodlar, shuningdek, boshqa tabiatli birikmalar (karotinoidlar, porfirinlar) kiradi.

Suvli eritmalarda va suv-havo ajralish chegarasida lipidlar nokovalent ta'sirlashuvlar natijasida katta agregatlar yoki lipid "biopolimerlar"ni hosil qiladilar. Shuning uchun lipidlar oqsillar, nuklein kislotalar va uglevodlar bilan bir qatorda biologik makromolekulalarga bag'ishlangan boblarda ko'rib chiqiladi.

Lipidlar o'z-o'zini taxlashi natijasida hosil bo'ladigan assotsiatlar orasida monomolekulyar lipid pardalari (monoqatlamlar), mitsellalar va bimolekulyar lipid qatlamlar (biqatlamlar) ma'lum.

Nazorat savollari:

1. Hujayra membranalarning asosiy turlarini asoslab bering.
2. Plazmatik membranalar nima?
3. Mitoxondriyalarda qanday jarayon boradi?
4. Lizosomalar nima?
5. Endoplazmatik to'rlar qayerda joylashgan?
6. Membranalarning qaysi, to'yingan va monoto'yinmagan moy kislotalar mavjud.
7. Hujayra membranalarining vazifasi nimadan iborat?
8. ATF sintez qayerda amalga oshadi? ATF tuzilishini izohlang.
9. Membrana oqsillarinnig turlarini ayting.
10. Biologik membranalar tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar nimalardan iborat?

XI BOB. MONOQATLAMLAR

Lipid molekulalarining monoqatlamlari suv-havo yoki suv-moy fazalar ajralish chegarasida shakllanadi. Odatda uchuvchan erituvchidagi lipid eritmasidan bir tomchisi suv sirtiga joylashtirilib, monoqatlam olinadi. Erituvchi bug'lanib ketgandan so'ng molekulalarning bir qavat qalinlikdagi yupqa qatlamli parda hosil bo'ladi. Undagi qutbli (gidrofil) guruhlar suv tomonga, uglevodorod zanjirlari (gidrofob guruhlar) esa – havo tomonga yo'nalgan bo'ladi (19-rasm).

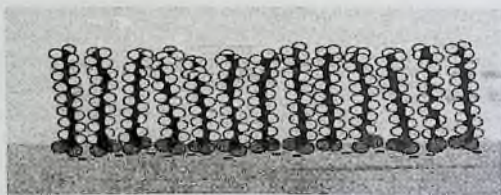
Cheklanishlar yo'qligida lipid pardasi suv-havo ajralish chegarasida mumkin qadar katta maydonni egallashga urinadilar va "ikki o'lchamli" gaz nomini olgan tizim ko'rinishida bo'ladi (19-rasm, a). Monoqatlamning bunday holatida lipid molekulalari suv sirtida erkin harakatlanib, bir-biri bilan ta'sirlashmaydi. Monoqatlam tobora siqilganda, uning joylashish zichligi ortadi va molekulalar o'zaro ta'sirlasha boshlaydi. Suv sirtida esa lipidlarning yaxlit plyonkasi hosil bo'lib, monoqatlamning cho'zilgan siyrak holati yoki "ikki o'lchamli suyuqlik" holatiga o'tadi (19-rasm, b). Monoqatlamning siqilishi oshgan sari molekulalar mumkin qadar zich joylashishga intiladi.

Molekulalar tartibga kelib monoqatlamda ularning qutbli qismi suv fazasi, uglevodorod zanjirlari esa havo tomon yo'nalgan bo'ladi (19-rasm, v). Lipid molekulalarining uglevodorod zanjirlari ma'lum harakatni saqlagan zich joylashgan yupqa qatlam (parda) kondensirlangan monoqatlam deyiladi. Agar bosim yanada oshirib borilsa, qattiq kondensatsiyalangan monoqatlam hosil bo'ladi. Agar bosim kollaps bosimi deb nomlangan nuqtadan oshib ketsa, yupqa qatlam buzilib, molekulalar monoqatlamlari bir-birining ustiga chiqib ketadi.

Lipid monoqatlamining xossalriga suv fazasidagi makromolekulalar ham sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi.

Bunday moddalar, xususan, oqsillarning lipid monoqatlami bilan o'zaro ta'sirlashuvi ularning monoqatlam sirtida adsorbilanishi va monoqatlam ichiga joylashishi bilan kechadi. Sirtqi bosim va potensial, shuningdek, molekulaga to'g'ri keladigan maydon o'zgarishlari bo'yicha monoqatlamdagi oqsil-lipid o'zaro ta'sirlashuvi omillarini o'rgansa bo'ladi.

- | | | |
|----|------|-----|
| a) | Havo | Suv |
| b) | Havo | Suv |
| v) | Havo | Suv |

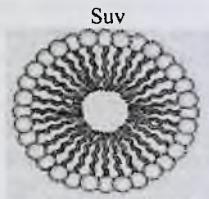


19-rasm. Suv / havo chegarasidagi lipid molekulari:
a) monoqatlamning “gaz” holati; b) “ikki o‘lchamli” suyuqlik holati;
v) “qattiq” kondensatsiyalangan monoqatlam.

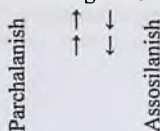
11.1. Mitsellalar

Katta hajmdagi erituvchi fazasida lipid molekulari hosil qilgan eng oddiy agregatlarga mitsellalar deyiladi.

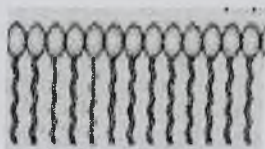
Erituvchining tabiatiga ko‘ra lipidlar oddiy yoki “teskari yo‘nalgan” mitsellalarni hosil qiladilar.



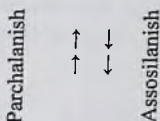
Klassik turdagi mitsella



Qutbli bosh qismi



Uglevodorod dum qismi



Qutbsiz erituvchi + suv izlari



"O'girilgan" mitsella

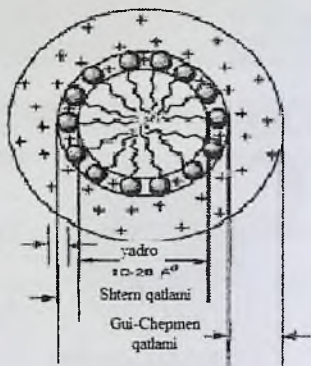
20-rasm. Suvda va qutbsiz erituvchilarda lipid mitsellalari.

Oddiy mitsellalarda lipid molekulalarining gidrofil qutbli bosh qismi suv fazasi tomon qaragan bo'lsa, qutbsiz uglevodorod zanjirlari esa suv muhitidan ajralgan holda gidrofob yadroni tashkil qiladi. Benzol, geksan va shu kabi erituvchilarda hosil bo'lgan teskari yo'nalgan mitsellalarda lipid molekulalari aks yo'nalishga ega: ularning gidrofob zanjirlari erituvchi tomon, qutbli bosh qismlari esa mitsellaning markaziy gidrofil sohasini shakllantiradi. Qutbsiz erituvchiga juda kam miqdorda suv qo'shilsa teskari yo'nalgan mitsellalarning hosil bo'lishi osonlashadi (20-rasm).

Lipidlar mitsellyar turdagi assotsiatlarning shakllanishga moyilligi ularning tuzilishi, ayniqsa, molekula qutbli va qutbsiz qismlarining o'lchami hamda nisbatiga bog'liq. Hajmi katta yoki zaryadlangan qutbli

bosh qismiga va nisbatan kichik uglevodorod zanjiriga ega bo'lgan lipidlar mitsellalarni suvda oson hosil qiladi.

Mitsella hosil qiluvchi lipidlarga oliy yog' kislota tuzlari va molekulasiga birgina uglevodorod zanjiri to'g'ri keladigan fosfolipid lizoformalari, shuningdek, digeksanoil- va dioktanoilfosfatidilxolinlar kabi qisqa uzunlikdagi uglevodorod zanjiriga ega bo'lgan fosfolipidlar kiradi. Gangliozidlar kabi molekulalarda katta qutbli bosh qismi mavjudligi, normal uzunlikdagi uglevodorod zanjiri mavjudligi ham suvda mitsella hosil bo'lishiga imkon tug'diradi (21-rasm).



21-rasm. Yog' kislotalari tuzlari mitsellasida molekulalar joylanishi

Yuqorida qayd etilgan moddalar uchun mitsella hosil bo'lishining kritik konsentratsiya qiymati boshqa lipidlarga nisbatan ancha yuqori, $10^{-3} - 10^{-5}$ M teng. Ular hosil qilgan mitsellalar 3-6 nm li diametrga, sferik yoki ellipsoidal shaklga ega va bitta mitsellaga bir necha o'ndan to yuzgacha lipid molekulalari to'g'ri keladi. Lipid konsentratsiyasi ortishi bilan mitsellalar yiriklashib, bitta mitsellaga 1000 tadan ko'p molekula to'g'ri keladigan uzun tayoqsimon zarrachalarga aylanadi (22-rasm).



A) sferik mitsellalar



B) ellipsoidal mitsellalar



C) silindrik mitsellalar

22-rasm. Lipidlar suvda hosil qiladigan turli xil mitsellalar

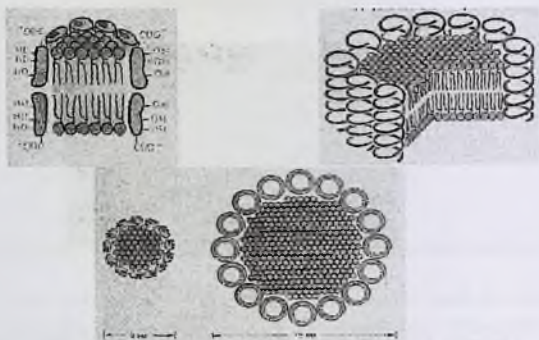
Qutbsiz erituvchilarda teskari yoʻnalgan mitsellalar hosil qiluvchi lipidlar uchun uglevodorod zanjirlari va qutbli guruhlar oʻlchamlarining nisbati oʻzgacha boʻladi. Bunday mitsellalarning shakllanishiga qutbli bosh qismining kichik hajmi, zaryadlarining neytralligi va molekulada katta uglevodorod zanjirlar mavjudligi yordam beradi. Masalan, tuxum fosfatidilxolini benzolda teskari yoʻnalgan mitsellalarni oson hosil qilsa, suv muhitida uning molekullari kompakt mitsellyar agregatlarni hosil

qila olmaydi. Agar lipidlar suv muhitida boshqa sirtqi faol moddalar bilan aralashgan bo'lsa, bunday lipidlarni mitsellyar holatiga o'tkazsa bo'ladi. Xususan, aralashgan lipid mitsellalar hosil bo'lishi detergent yordamida osonlashadi.

Odatda aralashgan detergent-lipid molekulalari 23-rasmda ko'rsatilgan tuzilishga ega. Biroq, o't kislotasi bilan fosfolipidlar aralashmasi hosil qiluvchi mitsellalarning molekulyar tuzilishi alohida qiziqish uyg'otadi. Ushbu mitsellalar disk shakliga ega bo'lib, markazida fosfolipid molekulalari, atrofida esa o't kislotasi molekulalari joylashgan. Disk qalinligi (4-5 nm) fosfolipid molekulasi uzunligidan 2 marta ortiq, uning diametri esa detergent-lipid nisbatiga bog'liq bo'lib, fosfolipid miqdori ko'payishi bilan kattalashadi.

O't kislotasi tuzlari apolipoproteinlar va fosfolipidlarning aralashgan mitsellalari

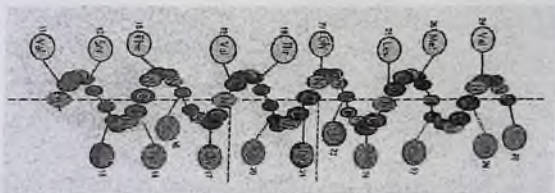
Fosfolipidlar va amfifillar hosil qiluvchi disklar



23-rasm. Disksimon mitsellyar agregatlar

Suv muhitida fosfolipidlarning disksimon mitsellalari nafaqat detergent yordamida, balki disk perimetri bo'yicha amfifil oqsil va peptidlar adsorbsiyasi hisobiga ham turg'unlashadi. Bunday samarali turg'unlikni qon zardobi lipoproteinlarining tarkibiga kiruvchi oqsillar – apolipoproteinlar beradi. Ushbu oqsillarning polipeptid zanjirida α -spiralla o'ralish qobiliyatiga ega bo'lgan ayrim (10-dan to 18-gacha

aminokislota qoldiklariga ega) joylari mavjud. Hosil bo'lgan tuzilmaning o'ziga xos xususiyati shundaki, gidrofob qoldiqlarning ko'pchiligi spiralning bir tomonida joylashgan bo'lib, zaryadlangan va kuchli qutblangan aminokislota qoldiqlari esa uning qarshisida joylashadi (24-rasm). Shunday qilib, aralashgan oqsil-lipid mitsellalarda polipeptid zanjiri α -spiral qismlarining gidrofob sohalari fosfolipid uglevodorod zanjirlari bilan ta'sirlasha turib, spiralning gidrofil sohalari esa suv muhitiga yo'nalgan bo'ladi.



24-rasm. A-P apolipoprotein polipeptid zanjiri ayrim qismining α -spirali

Lipid mitsellalarining muhim xossalaridan biri ularning solyubillash qobiliyati, ya'ni mitsella bo'lmagan muhitda ayni erituvchida erimaydigan moddalarni o'zida eritish xususiyati. Masalan, teskari yo'nalgan mitsellalar lipid molekulalarining qutbli bosh qismi bilan chegaralangan ichki hajmiga suvning anchagina miqdorini olishi mumkin. Teskari yo'nalgan mitsellalar ichiga suv bilan birga erigan noorganik tuzlar, erkin qandlar, hatto biopolimer molekulalari ham kirishi mumkin (25-rasm). Masalan, uglevodorod erituvchida fosfolipidlarning teskari yo'nalgan mitsellalariga tsitoxrom C, fosfolipaza A₂, rodopsin kabi oqsillar, *Rhodopseudomonas sphaeroids* reaksiyon markazlar oson kirib, ushbu sharoitda o'zining fazoviy strukturasi va funksional faolligini saqlab qoladilar. Ko'p miqdordagi suvda teskari yo'nalgan mitsellalarni suv-qutbsiz erituvchi chegarasidagi lipid monoqatlami yordamida turg'unlashgan "suv yog'da" turdagi mikroemulsiya tomchilari deb hisoblash mumkin.

Mikroemulsiyaning "yog' suvda" turi normal lipid mitsellalarda suvda yaxshi erimaydigan kam qutbli va qutbsiz moddalarni solyubillash natijasida hosil bo'ladi. Bunda lipid molekulalari monoqatlami solyubillangan modda mikrotomchilarining sirtida shakllanib, ularni

turg'unlashtiradi va muallaq holatida ushlab turadi. Ushbu yo'l bilan suv muhitida qutbsiz organik erituvchilarni, hamda yog' va moylarni oson emulsiyalash mumkin.



25-rasm. Lipid mitsellalarida turli moddalarni solyubillash usullari

Mikroemulsiya zarrachalarining o'lchami 5-100 nm gacha va undan ham ortiq bo'lishi mumkin. Masalan, ultratovush bilan ishlov berilgan fosfatidilxolin va trioleoilglitserin aralashmasining 1:1 nisbatidagi mikroemulsiya zarrachalarining o'rtacha diametri $\sim 27 \text{ nm}$, 1:10 nisbatida esa $\sim 230 \text{ nm}$ ni tashkil qiladi.

Tabiiy lipid emulsiyalarining klassik misoli qilib qon zardobi lipoproteinlarini ko'rsatish mumkin. Ularning asosiy funksiyasi issiq qonli hayvonlar organizmida fosfolipid, triatsilglitserin, xolesterin va uning efirlarini tashishdan iborat. Zardobda lipoproteinlarning to'rtta asosiy sinflari aniqlangan. Ular solishtirma zichligi ortgan tartibda quyidagi qatarga joylanadilar: xilomikronlar, o'ta kam zichlikdagi lipoproteinlar (LONP), kam zichlikdagi lipoproteinlar (LNP), yuqori zichlikdagi lipoproteinlar (LVP). Turli sinfdagi lipoproteinlarning miqdori odamlarda yoshiga, jinsiga, hayot tarziga va h.k.larga bog'liq bo'lib, organizmning ayrim patologik holatlarida o'zgaradi (infarkt miokardi, ateroskleroz va boshqa qon-tomir kasalliklar). Lipoprotein morfologiyasi mitsellasimon sferik zarrachalarga o'xshash bo'ladi (26-rasm). Lipoprotein tarkibiga kiruvchi asosiy komponentlar nisbiy miqdori farqlanishiga qaramasdan, barchasi bir xil tuzilgan (27-rasm):

Oqsil

Lipid



26-rasm. Qon zardobi lipoproteinlar zarrachasining modeli
Zarrachalar diametri ~200 nm



Qobig'i: FX 6
X 1
Apo-A}
Apo-V}<1

~ 60 nm

~ 22 nm

~ 10 nm



Qobig'i: FX 15
X 3
Apo-V}
Apo-S} 7



Qobig'i: FX 21
X 6
Apo-V 20



Qobig'i: FX 25
X 3
Apo-A}
Apo-V} 50

27-rasm. Odam qon zardobi lipoproteinlarining o'lchami va tarkibi (%)
FX-fosfatidilxolin; X-xolesterin; TG-triatsilglitserin, EX-xolesterin efirlari; Apo-A, Apo-V, Apo-S - A, V va S apolipoproteinlar.

Lipoprotein zarrachalarining ichki yadrosi qutbsiz neytral lipidlardan (triatsilglitserin va xolesterin efirlaridan) tashkil topgan, sirtida esa fosfolipidlar, xolesterin va amfifil apoproteinlar hosil qilgan monoqatlam bo'ladi.

Ovqat hazm qilish jarayonida ham mitsella hosil qilish muhim ahamiyatga ega. O'n ikki barmoqli ichakka o't pufagidan o'tadigan o't kislota tuzlari tufayli suvda erimaydigan ozuqa yog'lari mayin dispersli emulsiyaga aylanib, lipolitik fermentlar ta'sirida parchalanishi va ingichka ichakda gidroliz mahsulotlari so'rilishini osonlashtiradi.

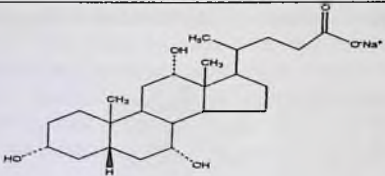
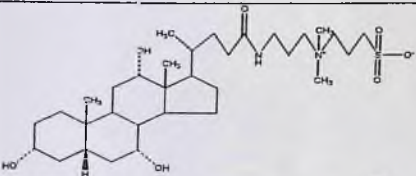
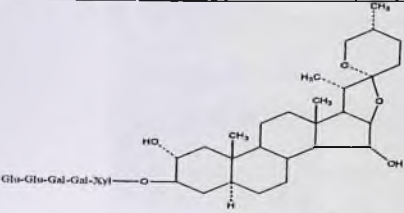
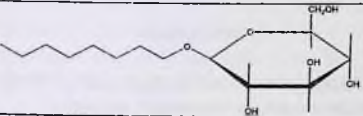
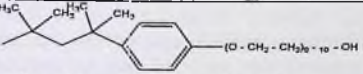
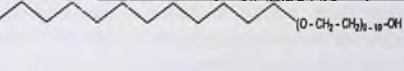
Biologik membranalar tadqiqotiga tegishli mitsellyar strukturalarni hosil qilish qonuniyatlarini bilish kerak bo'lgan yana bir sohani aytib o'tish mumkin. Membranalarni tarkibiy qismlarga parchalab, alohida membrana oqsillarini ajratib olish va model tizimlarda funksional faol komplekslarni qayta hosil qilish biologik membranalar mitsellyar strukturalarini hosil bo'lish qonuniyatlarini o'rganish imkonini yaratadi.

Hozirda ushbu muammoni yechish uchun eng afzal usullardan biri detergentlardan keng foydalanishdir. Hujayra membranadan ajratib olingan komponentlarga detergent ta'sir ettirilganda oqsil va lipidlarning solyubillashishi natijasida aralashgan mitsellalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Fraksiyalashning turli usullari yordamida solyubillashgan shakldagi membran oqsillarni individual holatigacha ajratish va tozalab olish mumkin. Mos fosfolipid ishtirokida detergent chiqarib yuborilishi tadqiqot qilinayotgan oqsilning u yoki bu funksiyasini sun'iy membranada qayta tiklash imkoniyatini beradi. 17-jadvalda membranalarni solyubillash va qayta tiklash uchun ko'p ishlatiladigan detergentlarning nomlari va tuzilish formulalari keltirilgan.

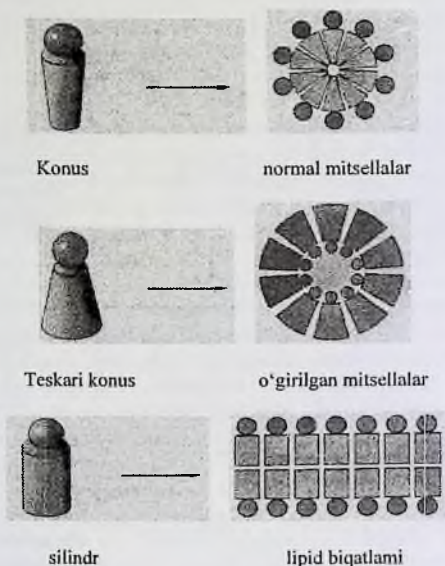
Hozirgi vaqtda membranalar tadqiqotida mitsellyar tizimlar qo'llanishining yana bir istiqbolli sohasi aniqlangan: detergentlar yordamida membrana peptid va oqsillar atrofidagi lipidlarni yetarlicha aniq modellashtirish imkonini bo'ldi. Mitsellalar eritmalar va chin membrana tizimlar oralig'ida joy olgani uchun bunday oqsillar haqida zamonaviy spektral usullar yordamida nozik strukturaviy axborot olish imkoniyatini ancha kengaytiradi.

**Membranalarni solyubillash va qayta tiklash uchun ko'p
ishlatiladigan detergentlar**

Tuzilish formulasi	Nomlanishi
	Natriy xolat (natriy 3α, 7α, 12α-trigidroksi-5β-xolanat)
	ChAPS (3-[(3-xolamidopropil)-dimetilammonio]-propansulfonat)
	Digitonin
	Oktilglukoziđ (oktil-β-D-glukopiranozid)
	Triton X-100 polietilenglikolning n-(tret-oktil)-fenil efiri
	Lubrol RX (polietilengli-kolning dodetsil efiri)

11.2. Biqatlamlar

Biqatlam yoki bimolekulyar lipid qatlami, suvda mitsellyar turdagi agregatlarni hosil qila olmaydigan, o'ziga termodinamik afzal shakldagi lipid assotsiatlaridir. Molekulalarning biqatlamga joylashish imkoniyati molekulaning qutbli va qutbsiz qismlar o'lchamlarining nisbati bilan aniqlanadi (28- rasm).

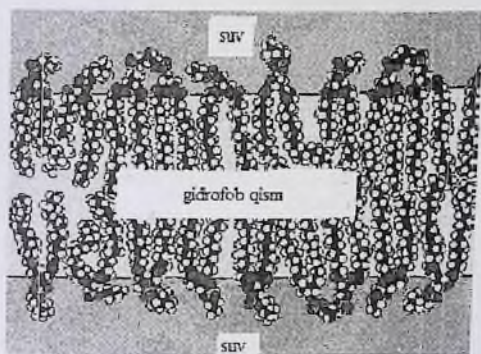


28-rasm. Normal, o'girilgan mitsellalar va bimolekulyar qatlam hosil qiladigan lipid molekulari shaklining sxematik tasviri.

Odatda, biqatlamlar lipidlardan shakllangan bo'lib, bunday lipidlarning qutbli qismi va uglevodorod zanjirlarining ko'ndalang kesimi egallagan maydonning farqi kichik bo'ladi. Aynan shunday o'lchamlarning nisbati biologik membranalarining asosi bo'lgan ko'pgina fosfolipidlarga xosdir. Biqatlamlarda agregirlangan lipid molekulari ikkita parallel qatorga joylashgan monoqatlam ko'rinishida bo'lib, ular

bir-biriga o'zlarining gidrofob tomonlari bilan o'girilgan. Lipid molekulalarining qutbli qismi biqatlamning ichki uglevodorod fazani suv muhitidan ajratib turadigan ikki gidrofil yuzani hosil qiladi (29-rasm).

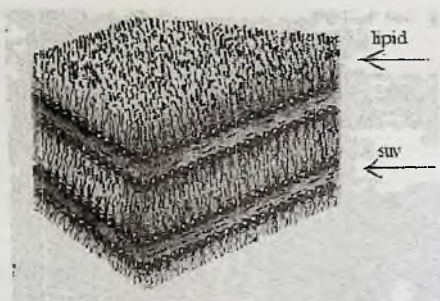
Biqatlam strukturalarni hosil qiladigan lipidlarning o'ziga xos belgisi, mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasining kichik qiymatidir ($\sim 10^{-10}$ M), ya'ni biqatlam bilan muvozanatda turgan assotsilamagan lipid molekulalarining ulushi juda kam bo'lib, amalda butun lipid yirik sirtqi molekulyar hosilalar tarkibida bo'ladi. Ularning struktura va morfologiyasi lipid-suv nisbatiga bog'liqdir. Bunday suv-lipid tizimlarining tadqiqotiga V.Luttsati katta hissa qo'shgan.



29-rasm. Biqatlamning ko'rinishi

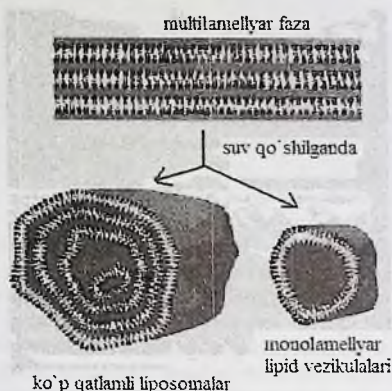
Suv miqdori kam holatda (fosfatidixolinda suv massasi 10%-gacha uchraydi) suv-lipid tizimi lamellyar (qatlamli) tuzilishga ega bo'lgan gomogen faza shakliga ega. Ular, bir-biridan suv qatlami bilan ajralib, parallel joylashgan cho'zilgan biqatlamlardan hosil bo'lgan (30-rasm).

Ma'lum sharoitda monolamellyar lipid pufakchalarini (yoki vezikulalar) hosil qilish mumkin; ular ichidagi suvli qismi tashqi muhitdan faqat bitta lipid biqatlami bilan ajratilgan. Biqatlamlar zanjiri o'ziga tutashib, bir yoki ko'p qatlamli vezikulyar strukturalarni hosil qilishi uning egiluvchanligi va elastikligi bilan ta'minlanadi va bu jarayonni harakatlantiruvchi kuch biqatlam tutashmagan hududlari chegaralarida energetik maqbul bo'lmagan suv bilan gidrofob ta'sirlarini uzishga intilishidir.



30-rasm. Cho'zilgan biqatlamlardan hosil bo'lgan suv-lipid tizimlarining multilamellar tuzilishi

Suv miqdori ko'paygan sari tizim ikki fazali holatga suvning mo'ligida maksimal gidratlangan lamellar faza qismlardan (fragmentlardan) iborat bo'ladi (31-rasm).



31-rasm. Suv miqdori ko'paytirilganda lipid biqatlamlarni hosil qiladigan strukturalar.

Lipid biqatlamining eni uglevodorod zanjirlarining uzunligiga bog'liq bo'lib, odatda 4-5 nm tashkil etadi. Undan uglevodorod zanjirdagi qo'shbog'lar va yon o'rinbosarlarga, ya'ni biqatlamdagi lipid molekulalarining zichligiga bog'liq bo'ladi. Uglevodorod zanjiridagi sis-konfiguratsiyali qo'shbog'lar, yonaki metil guruhlari va boshqa o'rinbosarlar mavjudligi, molekulalar joylashuv zichligining buzilishiga hamda biqatlam eni kamayishiga olib keladi.



Biqatlamlar haroratga bog'liq holda asosan ikkita kristallik (yoki gel) va suyuq kristallik holatlarida bo'lishi mumkin. Aksariyat hollarda bu o'tish holatlari "suyuq" va "qattiq" deb nomlanishining fizik ma'nosi, lipid molekulalari uglevodorod zanjiri suyuqlanish yoki muz holatiga o'tish nazarda tutiladi. Lipid molekulalari uglevodorod zanjirlarining suyuqlanishi yoki muzlashidan iborat bo'lgan ular orasidagi o'tishning fizik ma'nosidan kelib chiqqan holda, bunday holatlarni "qattiq" va "suyuq" deyishadi. Biqatlamlar kristallik holatdan suyuq kristall holatiga o'tishi (va aksi) ayni lipid uchun xos qat'iy aniq haroratda kechadi va gel-suyuq kristall fazaviy o'tish harorat deb nomlanadi. Lipid biqatlamlarida fazalararo o'tishlar tadqiqotiga D.Chepmen katta hissa qo'shgan.

18- jadval

Ayrim fosfolipidlarning fazaviy o'tish harorati

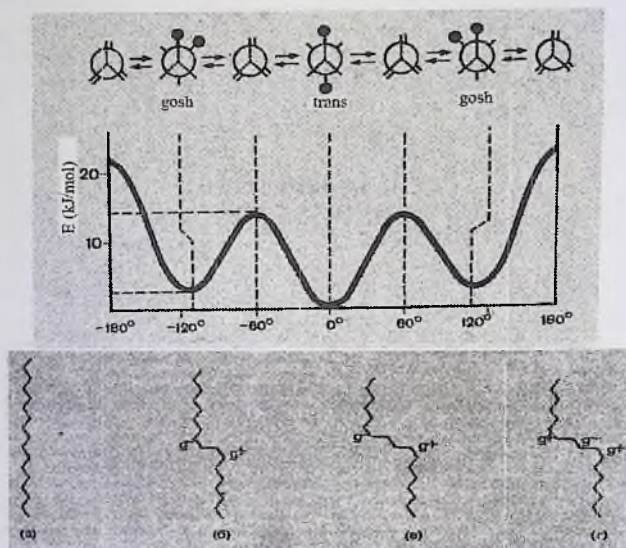
Asil zanjirning uzunligi	Fosfolipid nomi	T_p ($^{\circ}\text{S}$)
12	Dilauroilfosfatidilxolin	0
14	Dimiristoilfosfatidilxolin	23
16	Dipalmitoilfosfatidilxolin	41
18	Distearoilfosfatidilxolin	58
18	1-stearoil-2-oleoilfosfatidilxolin	2
18	Dioloilfosfatidilxolin	-22
14	Dimirostoilfosfatidiletanolamin	51
16	Dipalmitoilfosfatidiletanolamin	63
16	Dipalmitoilfosfatidilserin	51

Fazalararo o'tish harorati lipidlar uglevodorod zanjiri tuzilishiga, shuningdek, ular qutbli qismining tabiatiga ham bog'liq. Odatda lipid molekulasi uglevodorod zanjiri qanchalik uzun bo'lsa, fazoviy o'tish harorati ham yuqori bo'ladi (18-jadval).

To'yingan uglevodorod zanjir uzunligi 2 ta metilen guruhiga ortsa, lipidlar gomologik qatorida T_p 15-20°C ga ko'tariladi.

Lipid molekulasi uglevodorod zanjirlarining bittasiga sis-etilen bog'i kiritilganda fazalararo o'tish harorati keskin pasayadi. Ikkinchi uglevodorod zanjiriga sis-qo'sh bog'i kiritilishi esa T_p -ning yanada kamayishiga olib keladi. Shuningdek, T_p -ning pasayish darajasi zanjirdagi qo'shbog' holatiga bog'liq, ya'ni qo'sh bog' uglevodorod zanjirining to'qqizinchi yoki o'ninchi uglerod atomida joylashsa, ta'siri kattaroq bo'ladi. Lipid molekulalarining uglevodorod zanjiriga metil guruhi kiritilishi ham aynan shunday ta'sir ko'rsatadi: metil guruhi zanjirning o'rtasida joylashsa, T_p -ning pasayishi keskin bo'ladi, aksincha, tarmoqlanish zanjirning oxirgi qismida bo'lsa, T_n ning o'zgarishi kuzatilmaydi.

Membranadagi fazalararo o'tish mexanizmi haqidagi zamonaviy tasavvurlar biqatlam komponentlarining molekulyar harakatchanligini ko'rib chiqishga, ayniqsa, birinchi navbatda lipid molekulasi uglevodorod zanjirlarining harakatchanligiga asoslanadi. Molekula zanjirida ko'psonli C-C-bog'larning mavjudligi ulardagi gosh-trans-izomerlanish jarayonlari hisobiga uglevodorod zanjiri turli xil konformatsiyaga ega bo'lishi mumkin. Biroq, biqatlamdagi C-C-bog'larning erkin aylanishiga qo'shni zanjirlar yaqin joylashuvi to'sqinlik qilayotgani sababli, uglevodorod skeleti ayrim konformatsiyalarga ega emas. Shuning uchun gosh-trans-izomerlanish C-C-bog'larning qo'shni segmentlarda tutashgan $g^+ - t - g^-$ burilishlar ko'rinishida bo'ladi. Natijada uglevodorod zanjirida qator egik yoki siniq (kinkli) joylar paydo bo'lib, ularda ikkita gosh-rotamer bitta, ikkita, uchta va hokazo trans segmentlar bilan ajralgan (32-rasm). O'rta uzunlikdagi uglevodorod zanjiri (16-18 uglerod atomli) 5 ta gosh-rotamerga ega bo'lishi mumkin. Hosil bo'ladigan siniqlar (kinklar) zanjir bo'ylab doimiy ko'chib turadi va biqatlamda lipid molekulasi joylashishida nuqsonlar paydo bo'lishiga olib keladi.



32-rasm. Uglevodorod zanjirida tutashgan gosh-trans-izomerlanish natijasida siniqlarning (kinklar) shakllanishi:

(a) – zanjirning transoid konformatsiyasi;
 (b) – 2g1-kink; (v) – 2g2-kink; (g) – 3g2-kink

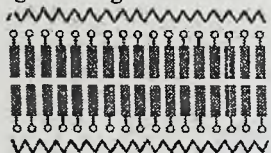
11.3. Biologik membranalarining molekulyar tashkillanishi

Biologik membranalar morfologik tasnifi, ularning xossalari va kimyoviy tarkibi bo'yicha katta material tartibga solingan. Shunday bo'lsa-da biologik membranalar molekulyar tuzilishi haqida aniq bir xulosaga kelinmagan.

Bir tomondan membrana oqsil va lipidlardan tashkil topgan mono-molekulyar qatlam (membrana qatlamli tuzilishining konsepsiyasi), ikkinchi tomondan membrana lipoproteid ustki molekulyar komplekslarining qaytariladigan subbirikmalar qatlamidan tashkil topgan (sub-birikmalar konsepsiyasi) deb qaraladi.

Model membranalar. Membrana qatlamli taxminiy tuzilishi, hujayra o'tkazuvchanligini o'rganish va elektronmikroskopik tadqiqotlar

natijasida 1935 yilda Danielli va Douson tomonidan taklif qilindi. Keyinchalik bu faraz Robertson tomonidan asoslanib, elementar membraning modeli yaratildi. Ushbu konsepsiya barcha membranalarining bir xil tashkil qilinish tamoyiliga asoslangan.

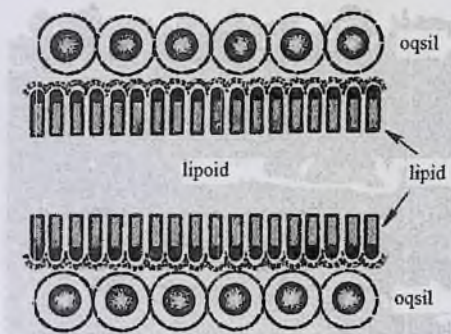


33-rasm. Elementar membraning tuzilish sxemasi

Elementar membrana “sendvich”ga (qatlamliga) o‘xshash tuzilgan (oqsil-lipid-oqsil) (33-rasm). Membraning markaziy qavati bimolekulyar lipid qatlamini egallab, ulardagi lipid molekulari membrana sirtiga perpendikulyar joylashadi. Lipid molekulasining qutbli qismi tashqariga, suv fazasi tomon, yog‘ kislotalari, spirt, aldegidlarning gidrofob qoldiqlari esa bimolekulyar qatlam ichiga yo‘naltirilgan. Lipid qatlami ikki tomondan oqsillarning uzluksiz monomolekulyar qatlami bilan qoplangan. Membrana tarkibiga kiruvchi oqsillar lipid sirti bo‘yicha cho‘zilgan shaklda bo‘lib, β -konformatsiyaga ega. Membraning ikki tomonidagi oqsillar bir xil bo‘lmasligi membraning asimmetrikligini ta‘minlaydi. Lipid va oqsillar ion guruhlarining o‘zaro ta‘siri natijasida membrana turg‘un holda bo‘ladi.

Membrana tuzilishi haqida bunday tasavvurlar uzoq vaqt davomida keng tarqalgan va sun‘iy model membranalar bilan muvofiq bo‘lib, hujayra membranalarini tadqiq qilishda qo‘llanilgan. Oxirgi yillarda membranalar ajratib olish va tadqiq qilish usullarining (elektron mikroskopiya, spektroskopiyaning turli xillari, membraning fragmentlarga bo‘linishi va taxlanish usullari, model membranalarini o‘rganish) rivojlanishi va takomillashganligi natijasida to‘plangan tajriba va dalillarni elementar membrana konsepsiyasi nuqtai nazaridan tushuntirib bo‘lmas edi. Oqsil va lipidlarning qatlamli tuzilishi, proteolitik fermentlarning membrana kuchsiz hujum qilishi haqidagi ma‘lumotlarga to‘g‘ri kelmaydi. Masalan, *Micrococcus lysodeikticus* bakteriyalar membrana oqsillari A subtilopeptidaza bilan juda sekin gidrolizlanadi, xuddi shu vaqtda pankreatik lipaza yoki fosfolipaza ta‘sirida membrana nisbatan parchalanadi. Ushbu hodisa lipidlarning membrana sirtida joylashganligi to‘g‘risida taxminni yuzaga chiqaradi.

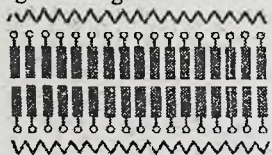
Ajratib olingan membrananing optik xossalarini qutblangan va infraqizil yorug'likda, shuningdek, yadro magnit rezonansi yordamidagi olingan natijalarga asosan, membrana oqsillari katta qismi (50%-gacha) α -spiral konformatsiyasiga ega, qolganlari esa tasodifiy o'ramlar holatida ekanligi ma'lum bo'lib, Danielli-Davson modeliga (1935 y.) zid keladi (34-rasm). Bundan tashqari, α -spiralli oqsillar tarkibida ko'p miqdorda "gidrofob" aminokislota qismlar mavjudligi va gidrofob qurshovda ekani, gidrofob ta'sirlashuvlar paydo bo'lishiga sharoit yaratiladi va elementar membrana modelidagi asosiy vazifani bajaradigan ion kuchlarining ishtirokini cheklaydi.



34-rasm. Danielli-Davson modeli

Keyinchalik Dj.Danielli V.Steyn bilan birgalikda (1956 y.) tavsiya qilgan modelni takomillashtirdi. Bu modelda lipid molekullari bilan aminokislota qoldiqlari qutbsiz yon zanjirlarning gidrofob ta'sirlarini hamda membrana orqali quyi molekulali moddalarning diffuziyasi hisobga olingan. Membrana sirtida oqsil yoyilgan konformatsiyada, uning alifatik zanjirlari qisman lipid biqatlamiga o'tadi deb taxmin qilingan (35-rasm). Membrananing ayrim qismlarida oqsil lipid oqsil biqatlamidan o'tib, kovakchalar hosil qiladi, bu kovakchalardan suvda eruvchan turli moddalar o'tishi mumkin.

natijasida 1935 yilda Danielli va Douson tomonidan taklif qilindi. Keyinchalik bu faraz Robertson tomonidan asoslanib, elementar membraning modeli yaratildi. Ushbu konsepsiya barcha membranalarning bir xil tashkil qilinish tamoyiliga asoslangan.

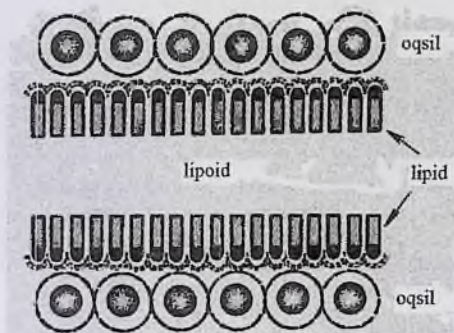


33-rasm. Elementar membraning tuzilish sxemasi

Elementar membrana “sendvich”ga (qatlamliga) o‘xshash tuzilgan (oqsil-lipid-oqsil) (33-rasm). Membraning markaziy qavati bimolekulyar lipid qatlamini egallab, ulardagi lipid molekulari membrana sirtiga perpendikulyar joylashadi. Lipid molekulasining qutbli qismi tashqariga, suv fazasi tomon, yog‘ kislotalari, spirt, aldegidlarning gidrofob qoldiqlari esa bimolekulyar qatlam ichiga yo‘naltirilgan. Lipid qatlami ikki tomondan oqsillarning uzluksiz monomolekulyar qatlami bilan qoplangan. Membrana tarkibiga kiruvchi oqsillar lipid sirti bo‘yicha cho‘zilgan shaklda bo‘lib, β -konformatsiyaga ega. Membraning ikki tomonidagi oqsillar bir xil bo‘lmasligi membraning asimmetrikligini ta‘minlaydi. Lipid va oqsillar ion guruhlarining o‘zaro ta‘siri natijasida membrana turg‘un holda bo‘ladi.

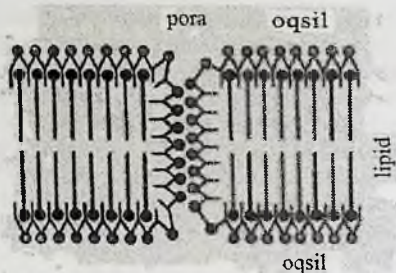
Membrana tuzilishi haqida bunday tasavvurlar uzoq vaqt davomida keng tarqalgan va sun‘iy model membranalari bilan muvofiq bo‘lib, hujayra membranalarni tadqiq qilishda qo‘llanilgan. Oxirgi yillarda membranalarni ajratib olish va tadqiq qilish usullarining (elektron mikroskopiya, spektroskopiyaning turli xillari, membraning fragmentlarga bo‘linishi va taxlanish usullari, model membranalarni o‘rganish) rivojlanishi va takomillashganligi natijasida to‘plangan tajriba va dalillarni elementar membrana konsepsiyasi nuqtai nazaridan tushuntirib bo‘lmas edi. Oqsil va lipidlarning qatlamli tuzilishi, proteolitik fermentlarning membranaga kuchsiz hujum qilishi haqidagi ma‘lumotlarga to‘g‘ri kelmaydi. Masalan, *Micrococcus lysodeikticus* bakteriyalar membrana oqsillari A subtilopeptidaza bilan juda sekin gidrolizlanadi, xuddi shu vaqtda pankreatik lipaza yoki fosfolipaza ta‘sirida membrana nisbatan parchalanadi. Ushbu hodisa lipidlarning membrana sirtida joylashganligi to‘g‘risida taxminni yuzaga chiqaradi.

Ajratib olingan membrananing optik xossalarini qutblangan va infraqizil yorug'likda, shuningdek, yadro magnit rezonansi yordamidagi olingan natijalarga asosan, membrana oqsillari katta qismi (50%-gacha) α -spiral konformatsiyasiga ega, qolganlari esa tasodifiy o'ramlar holatida ekanligi ma'lum bo'lib, Danielli-Davson modeliga (1935 y.) zid keladi (34-rasm). Bundan tashqari, α -spiralli oqsillar tarkibida ko'p miqdorda "gidrofob" aminokislota qismlar mavjudligi va gidrofob qurshovda ekani, gidrofob ta'sirlashuvlar paydo bo'lishiga sharoit yaratiladi va elementar membrana modelidagi asosiy vazifani bajaradigan ion kuchlarining ishtirokini cheklaydi.



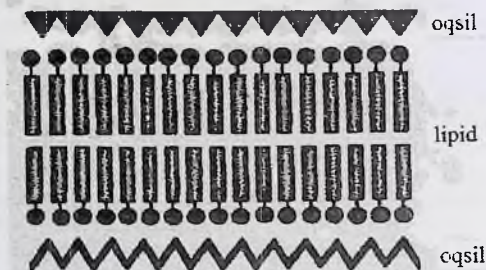
34-rasm. Danielli-Davson modeli

Keyinchalik Dj.Danielli V.Steyn bilan birgalikda (1956 y.) tavsiya qilgan modelni takomillashtirdi. Bu modelda lipid molekullari bilan aminokislota qoldiqlari qutbsiz yon zanjirlarning gidrofob ta'sirlarini hamda membrana orqali quyi molekuli moddalarining diffuziyasi hisobga olingan. Membrana sirtida oqsil yoyilgan konformatsiyada, uning alifatik zanjirlari qisman lipid biqatlamiga o'tadi deb taxmin qilingan (35-rasm). Membrananing ayrim qismlarida oqsil lipid oqsil biqatlamidan o'tib, kovakchalar hosil qiladi, bu kovakchalardan suvda eruvchan turli moddalar o'tishi mumkin.



35-rasm. Danielli-Steyn modeli

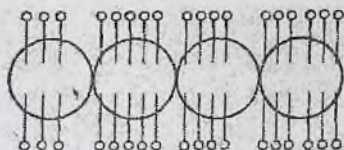
1959 yilda Dj.D.Robertson biologik membranalar morfologik o'xshashligiga asoslanib, barcha hujayra membranalari bir prinsipda tashkil topgan deb faraz qildi va unitar (bir xillik) konsepsiyani bildirdi. Umuman olganda, 1960 y. Dj.D.Robertson tavsiya qilgan modeli (36-rasm) Dj.Daniellining klassik modeliga o'xshash: lipid biqatlami membrananing asosi bo'lib, uning nolipid komponentlari (masalan, oqsil) lipidlar bilan elektrostatik yoki gidrofob ta'sirlashuv orqali bog'lanadi va biqatlam sirtida yoyilgan konformatsiyada joylashadilar. Robertson modelida membrananing yana bir muhim strukturaviy xususiyati aks ettirilgan - bu uning asimmetriyasidir.



36-rasm. Robertson modeli

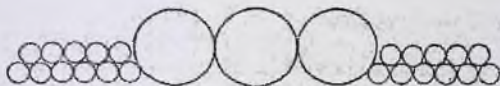
Subbirikmalar konsepsiyasining tarafdorlari membrana tuzilishi haqida qator farazlarni keltirdilar. Bensonning fikri bo'yicha membrana bir jinsli lipoproteid massasidan tuzilgan. Masalan, xloroplast membra-

nasida α -spiral konformatsiyaga ega bo'lgan oqsil gidrofob guruhlarini ichki hududlarni tashkil etib, molekulasining sirtiga oqsilning gidrofil guruhlari yo'naltirilgan. Lipidlar oqsil qismlari bilan uziladigan bimolekulyar qatlamni tashkil qiladilar. Lipidlar molekulasining gidrofob qismi oqsilda joylashib, qutbli qismlari suv fazasiga qaratilgan (37-rasm.)



37-rasm. Xloroplast membranasining modeli (Benson bo'yicha)

Membrananing globulyar tuzilish gipotezasi ko'p e'tirof qilinib, unga ko'ra membrana lipid mitsellalari ko'rinishida bo'lgan globulalar zanjiridan tuzilgan; ushbu sxemada oqsillar lipid globularlarini biriktiradilar. Frey-Vissling va Myuletaler taklif qilgan sxemasi bo'yicha membrana lipoproteid subbirikmalar qatlamidan tuzilgan bo'lib, ular orasidagi ma'lum qismlarida ferment xossalariga ega bo'lgan yirik oqsil zarralar joylashadi va singib ketadi (38-rasm).

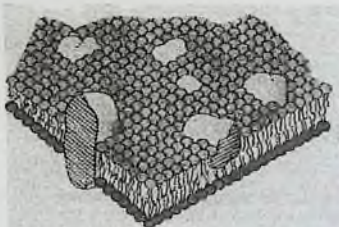


**38-rasm. Membrana modeli
(Frey-Vissling va Myuletaler bo'yicha).**

Shunday qilib, hujayraning asosiy elementi bo'lgan biologik membranalar tuzilishi hali oxirigacha o'rganilmagan bo'lsa-da, barcha membranalar tuzilishi bir xil prinsipga asoslangan.

70-yillarga borib, membrana tuzilishi haqida fanda ko'p yangi faktlar yig'ildi. 1972 y. S.Dj.Sindjer va G.L.Nikolson biologik membranalar tashkillanishining suyuq mozaika modeli deb nomlangan yangi molekulyar modelini taklif qilishdi (39-rasm). Bu modelga muvofiq biologik membrana asosini lipid biqatlami tashkil qilib, uning ichida fosfolipid molekulalarining uglevodorod zanjiri suyuq kristallik holatda bo'ladi. Qovushqoqligi o'simlik yog'iga o'xshash bo'lgan biqatlamga

membrana bo'ylab yuradigan oqsil molekulalari joylashadi. Oldingi modellarda membrana qattiq o'mashgan tizim deb qaralgan, suyuq mozaika modelida esa membrana suyuq lipid "dengizi"da suzib yuruvchi oqsil "aysberg"lariga o'xshatiladi.



39-rasm. Sindjer-Nikolson modeli

Mozaika modelidagi oqsillar ikki turga bo'linadi – periferik va integral oqsillar. Periferik oqsillar membrana bilan qutbli va ion ta'sirlashuvlar hisobiga bog'langan bo'lib, yumshoq sharoitda masalan, rN yoki ion kuchining turli qiymatlardagi bufer eritmalar, yoki tarkibida EDTA (etilendiamintetrasetat kislota) yoki EGTA ([etilen-bis (oksietilendinitril)]tetraatsetat kislota) turdagi kompleks hosil qiluvchi moddalarni tutgan eritmalar bilan yuvilganda membranadan oson ajraladi.

Integral oqsillar o'z sirtida katta gidrofob sohalarga ega bo'lib, membrana ichida joylashadi. Integral oqsillarni ajratib olish uchun avval lipid biqatlamini buzish kerak.

Hozirgi kunda suyuq mozaika modeli tan olingan bo'lsa-da, u biologik membrananing faqat oddiy va sxematik tasviri deb qaraladi, bu modelning asosiy postulatlaridan biri biqatlamdagi oqsil va lipidlarning erkin harakatidir. Biologik membranalarining molekulyar tashkillanishi bo'yicha tadqiqotlarning yangi bosqichiga o'tish vaqti keldi, membranadagi komponentlar harakatchanligining darajasi, ularning o'zaro joylashishi, hamda bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashuvlarining o'ziga xosligini hisobga olgan holda umumiy sxemalardan aniq membrana tizimlarning tuzilishini o'rganish mumkin⁶. (40-rasm).

⁶ Molecular Biology of the Cell (Fifth Edition), Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. 2008, 1726 p.

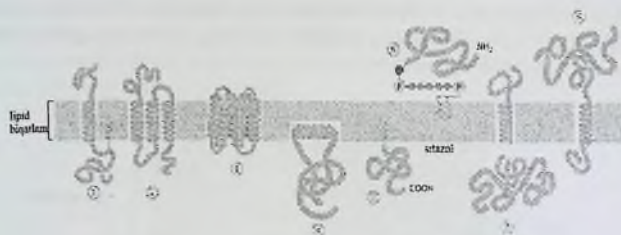
Hosil bo'lgan sun'iy lipid biqatlamining qalinligi, membrana maydoniga lipid molekularining miqdori, suvning kirish chuqurligi kabi xossalarni o'lchash mumkin.



40-rasm. Sun'iy lipid biqatlamda fosfolipid molekularining harakatchanligi

11.4. Membrana oqsillari

Biologik membranalar asosiy tuzilishini lipid biqatlamlar ta'minlashda, membrananing ko'pchilik spetsifik vazifalarini membrana oqsillari bajarib, har bir hujayra membranasi o'ziga xos funksional xossalarni namoyon qiladi. Shunga yarasha membranada oqsillar miqdori va turi har xil bo'ladi. Masalan, akson asab hujayralari uchun elektr izolyatsiya sifatida ishlatiladigan mielin membranasi 25% oqsil bo'ladi. Aksincha, ATF ishlab chiqaradigan membranalarda (ichki membrana, mitondriya, xloroplastlar) oqsil 75% tashkil qiladi. Lipid molekulari oqsil molekulariga nisbatan kichik bo'lgani bilan membranada lipid molekulari oqsilnikidan ko'p bo'ladi, har bir oqsil molekulasi taqriban 50 molekula lipid to'g'ri keladi. Membrana oqsillari tuzilishi bo'yicha katta farq qilishi ularning funksiyalarida o'z aksini topadi. Membrana oqsillari lipid biqatlam bilan har xil holatda bog'lanadi (41-rasm).

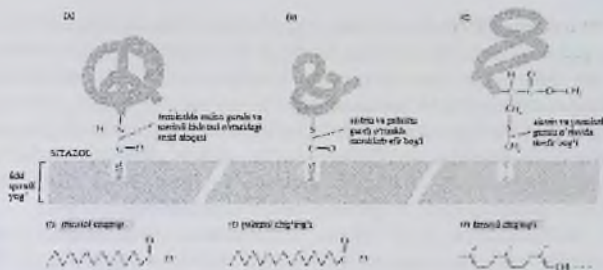


41-rasm. Membrana oqsillarining lipid biqatlam bilan bog'lanish usullari

Lipid biqatlamidan membrana oqsillarining ko'p qismi bitta (1), yoki bir necha (2), va buralgan (3) holda o'tadi. Membrana oqsillarining gidrofil va gidrofob sohalari bo'lib, ular amfifil hisoblanadi. Lipid biqatlamidan o'tgani uchun⁷ ular transmembrana oqsillari deb nomlanadi (1,2,3). Ularning gidrofob qismi membranadan o'tib, biqatlamning ichki qismida lipid molekulalarining gidrofob qismi bilan o'zaro ta'sirlashadilar, gidrofil qismi esa membrana tomonida suv ta'siriga uchraydi. Ayrim membrana oqsillari membrananing bir tomonidan ta'sirlashadi (4), boshqalari lipid biqatlamining tsitozol sirtiga birikadi (5). Qolganlari esa, tsitozol monoqatlamida yog' kislota zanjiriga (6), yoki oligosaxarid orqali fosfatidilinozitolga (7,8) birikadi⁷. Bu turdagi proteinlar yumshoq olib borilgan ekstraktsiya yordamida membranadan xolis bo'lishi mumkin. Transmembrana oqsillari bu usulda ajratib olinmaydi.

Membrana transportining oqsili lipid biqatlamining gidrofob to'siqlardan katta bo'lmagan gidrofil molekulalarini o'tkazishni ta'minlaydi; bunga bir necha transmembrana oqsillarining molekulyar tuzilishi to'g'ri keladi. Lipid biqatlamining bir tarafida funksiyalanadigan proteinlar boshqa tarafidagi lipid monoqatlam yoki oqsil domeni bilan assosilanadi. Masalan, ba'zi ichki hujayra signal oqsillari plazmatik membrananing tsitozol yarmi bilan bir yoki bir necha lipid guruhi bilan bog'langan; ular yog' kislota zanjirlari bo'lishi mumkin (42-rasm).

⁷ Bruce Alberts, Dennis Bray, Karen Hopkin, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter
Essential Cell Biology (Fourth Edition), Third Avenue, New York, 2014, \$63 p



42-rasm. Membrana oqsilining yog' kislota zanjiriga bog'lanish usullari.

Oqsil ribosoma sintezi vaqtida to'yingan miristin kislotali N-oxirgi aminoguruhiga (A), palmitin kislota zanjiri tioefir bog' orqali sisteinga (B), farnezil yoki undan uzun bo'lgan geranil-geraniol zanjiri tioefir bog' orqali oqsilning C-oxirgi guruhidagi sistein qoldig'iga qo'shiladi.

Biologik hujayraning fosfolipid membranasida (devorida) mavjud $\text{Na}^+/\text{K}^+-\text{ATF}$ fermenti transmembrana fermentiga misol bo'la oladi. Ular Na^+ va K^+ ishqoriy metall kationlarini hujayra membranasida bir tomonidan ikkinchi tomoniga olib o'tadi, bu jarayonda ham ATF yutiladi. Konsentratsiya gradientiga qaramasdan ferment bir vaqtning o'zida hujayra ichidagi Na^+ kationini tashqariga olib, K^+ kationini hujayraga kiritadi. Shunday qilib, hujayra ichidagi suyuqlikda K^+ konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, Na^+ -ning konsentratsiyasi tashqarida yuqori bo'ladi (19-jadval):

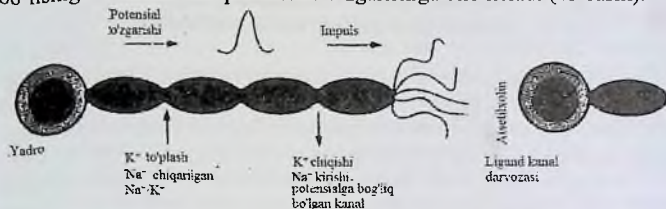
19-jadval

Ayrim biologik sistemalarda Na^+ va K^+ ionlarining tarkibi

Biologik sistemadagi o'rni	Konsentratsiya, mmol kg^{-1}	
	K^+	Na^+
Odam hujayrasi ichidagi suyuqlik (masalan, eritrotsitlar)	92	11
Odamning hujayra orasidagi suyuqlik (masalan, qon zardobi)	5	152
Nerv (ichida)	300	10
Nerv (tashqarida)	22	440

Hujayra membranasi orasidan zaryad taqsimlash haqiqiy darajasi juda kichik (membrana har ikki tarafidan M^+ -ionlarining soni birxil). Bunday potentsiallar farqi membrana orasidan Na^+ va Cl^- ionlarining taqsimlanishida bo'lishi mumkin edi. Biroq, qarama-qarshi ionlarni bunday taqsimlanishi ular orasidagi kuchli elektrostatik ta'sirlashuvlar tufayli ko'p energiya sarflanishi kerak. Aslida ishqoriy metallar ionlarining (Na^+ va K^+) xossalari farqlanishi tufayli, hosil bo'ladigan kimyoviy potentsial kerakli signalni generatsiya qilishi uchun etarli.

Na^+/K^+ -ATFaza hosil qilgan konsentratsion gradientlarida ion kanalining ochilishi K^+ ionining passiv chiqib ketishiga va Na^+ -ning kirib kelishiga sabab bo'lib, elektr tokining (asab impulsi) ozroq paydo bo'lishiga va membrana potentsiali o'zgarishiga olib keladi (43-rasm).



43-rasm. Asab impulsini o'tkazish usuli

Asab hujayrasining oxirida (akson) elektr signali gormonining trigger tushirishi hisobiga kimyoviy holatga aylanadi (masalan, atsetilxolonga), o'z navbatida, trigger mexanizmi bo'yicha gormon keyingi asabning aksonida liand zatvorli (qulfli) ion kanalini ochadi va asab impulsini elektr toki ko'rinishida qayta ishga tushiradi va keyingi membrana orqali Na^+ va K^+ passiv oqimi ketishiga ruxsat beradi.

Ion konsentratsiyaning muvozanatda bo'lmagan gradientini ushlab turish – axborot tashish vositasi sifatida ion diffuziyaning bu turidan foydalanishning eng muhim shartidir. Ushbu holat nisbatan beqaror bo'lgani sababli, muvozanat qaror topishiga qaytar oqimni ko'paytiradigan tabiiy entropiyaga qarshi chiqadigan energiya kerak bo'ladi. Bu *ion nasos* modelini yaxshi tasvirlaydi. Muvozanatda bo'lmagan statsionar holat kelmaguncha ionlar konsentratsion gradientiga qarab biologik membrana orqali faol "yurgiziladi". Keyin mustahkamlagich (vorota) bilan boshqariladigan konsentratsion gradientga mos keladigan ionlarning passiv chiqib ketishi kuzatiladi.

Ishqoriy metall kationlari transporti buzilishi bilan bog'liq metabolik kasallanish og'ir oqibatga olib kelganda, aniq konsentrasyon gradientlarini ushlab turish talab qilinadi. Masalan, osh tuzini me'yori-dan ortiq iste'mol qilish bir tomondan qon bosimini oshiradi, ikkinchi tomondan, keksa odam organizmida membrananing o'tkazuvchanligi buzilishi natijasida beqaror K^+ ionining chiqib ketishining oldini olish qiyin bo'ladi.

Ishqoriy metall ionlari qanday qilib hujayradan tashqariga chiqadi? Hujayra membranasi uzun lipid (yog') "dum"ga birikkan gidrofil (suvda eriydigan) fosfat "boshcha"lardan iborat va shuning uchun difilligini namoyon qiladi. Tirik organizmning suv muhitida gidrofil "boshcha"lar atrofidagi molekulalarga tortilganda (vodorod bog'lanish, dipol ta'sirlashuvlar), organik "dum" undan itarilib chiqadi. Bu biqatlam tashkil-lanishga olib keladi, bunda organik tuzilmalar erituvchidan yashirinsa, gidrofil qismi unga qarab buriladi. Shuning uchun hujayra devoridan o'tmoqchi bo'lgan barchasi, shu lipofil (yog' eriydigan) qismini engib o'tishi kerak. Natriy va kaliy kationlari u qadar lipofil emas. Agar ularni nimadir lipofil qilsa, yoki ular uchun lipofil bo'lmagan yo'lak (koridor) yaratmasa, ular hujayra devoridan samarali diffuziya orqali o'tolmaydi. Konsentratsion gradient bo'ylab bunday passiv kation tashishning ikkita mumkin bo'lgan asosiy mexanizmi bor: qandaydir lipofil tashuvchi orqali transport yoki membranada gidrofil kanal orqali nazorat qilinadigan o'tish joyi.

Metall ionlarning tashuvchilar qatnashadigan mexanizmi bo'yicha metall kationini tanlab bog'laydigan va membrana lipofil qismidan himoya qiladigan qobiliyatga ega bo'lgan ligand-tashuvchini talab qiladi. Ionlarning bunday tashuvchilarini ionofor deyishadi. Ulardan ma'lum bo'lgan tabiiy mahsulotlar valinomitsin va nonaktinlardir.

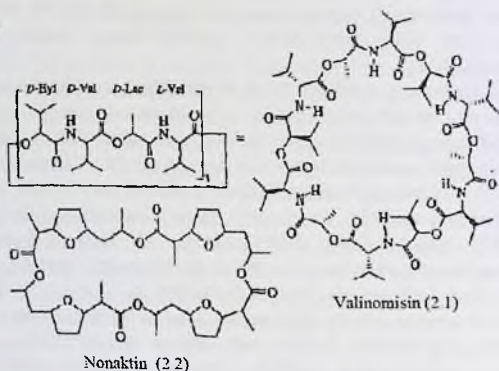
Valinomitsin birinchi marta 1955 yilda *Streptomyces fulvissimus* zamburug'idan ajratib olingan, 1967 yilda esa Na^+ ionining konsentrat-siyasini o'zgartirmasdan, mitoxondriya membranasi hujayra ichida tashuvchi qatnashadigan mexanizmi bo'yicha K^+ va Na^+ - larning almashinishini kataliz qilishi aniqlangan. Kimyoviy tomondan valino-mitsin siklik depsipeptid bo'lib, uch marta qaytariladigan to'rtta aminokislota qoldiqlaridan tarkib topgan: L-valin (Val), D-gidroksiizovalerian kislotasi (Hyi), D-valin va L-sut kislotasi (Lac).

$N-H \cdots O=C$ turdagi vodorod bog'lanish ham efir, ham amid karbonil guruhlari bilan valinomitsin konformatsiyasida (ya'ni uning

tashkil bo'lishdan avval) muhim rol o'ynaydi va peptid zanjiriga metall kationini "o'rab olishga" yordam beradi (44-rasm).

Bunda ham valinomitsin, ham nonaktin K^+ -ni tanlay oladi, chunki ular shunday o'ralish qobiliyatiga egaki, kuchli (qattiq va yumshoq kislota va asoslar nazariyasiga mos qutblanmaydigan; HSAB nazariyasi) donorlar - K^+ kationi o'lchamiga mos kislorod karbonil atomlari bilan deyarli oktaedrik strukturani hosil qiladi.

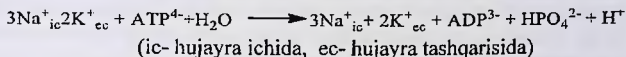
Rb^+ va Cs^+ kationlari juda katta bo'lib, Na^+ kationini bog'lash uchun ionofor yetarli darajada qattiq siqilmaydi. Valinomitsinning K^+ ioni bilan kompleksining rentgen-struktur taxlil usulida olingan kristallik tuzilishi 44-rasmda keltirilgan. Markaziy K^+ kationi karbonilning gidrofil kislorod atomlari bilan ta'sirlashuvi lipofil izopropilen guruhlarini tashqari yo'nalishiga majbur qiladi va natijada tashqi uglevodorod qobiqchani yaratilishi kuzatiladi. Amid guruhlari ichki molekulyar vodorod bog'lanishlar hisobiga "molekulani molniyaga yopmoqchi" bo'ladi va membranadan o'tish vaqtida lipofil kapsulada K^+ kationlarini butun yopadi. Bakteriyalar transmembrana ion balansini buzish qobiliyatiga ega bo'lganligi sababli, valinomisin va nonaktin kuchli antibiotik hisoblanadi.





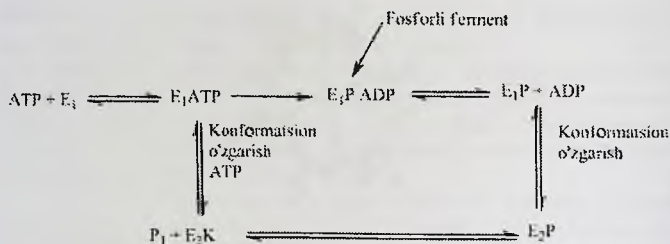
44-rasm. Valinomisin, uning kristallik tuzilishi va nonaktin.

Ko'pchilik eukariotik organizmlarning Na^+/K^+ muvozanatda bo'lmaganligini ushlab turuvchi ferment, Na^+/K^+ -ATfaza strukturasi noma'lum. Haqiqatan ham, fermentni sof holda olish qiyin, chunki u membranada bog'langan bo'lib, katta molekulyar massaga ega (294 kDa). U ikkita juft katta (α) va kichik (β) peptidlardan, ya'ni $(\alpha\beta)_2$ -dan iborat ekanligi ma'lum. Har bitta $\alpha\beta$ -juftlik faol. B-Peptid – bu glikopeptid, molekulyar massasi 50000 Da bo'lib, uning roli aniqlanmagan; α - peptid – bu membrananing ichidan o'tgan oqsil bo'lib, turli konformatsiyalarda mavjud Na^+ ishtirokida (E_1 konformatsiyasi), K^+ ishtirokida (E_2 konformatsiyasi), uning molekulyar massasi 100000 Da ga teng. U asparagin kislotaning β -karboksil guruhining qoldig'ini bog'liq Na^+ bilan fosforlashda qatnashadi va bu jarayonda Mg^{2+} ishtiroki talab qilinadi. Fosfatlarni yo'qotish uchun esa K^+ zarur, natijada jarayon quyidagicha sodir bo'ladi:



Demak, sistemaning ishi $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ sokatalizlaydigan fosforlash va K^+ katalizlaydigan defosforlash bosqichlaridan iborat. Har bir bosqich fosforlash / defosforlash beshkoordinatsion Mg^{2+} stabilagan intermediat “pseudorotatsiyasini” o'z ichiga oladi, bu esa ishqoriy metall kationlarining transportiga olib keladi.

ATFazaning enzym ta'sir mexanizmi, uning transport funksiyasini inobatga olmagan holda quyidagi sxemada ko'rsatilgandek tasvirlash mumkin:

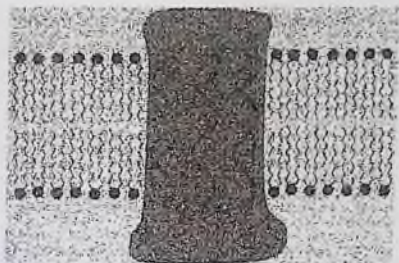


P_1 - noorganik fosfat (H_2PO_4^-)

ATFazaning fermentativ ta'sir mexanizmi.

Fermentlarning metall kationlarini o'tkazish qobiliyati oqsillarning fermentativ reaksiyon qobiliyatining to'g'ri natijasidir. Na^+ ioniga katta yaqinligi (srodstvo) bor va K^+ kationiga yaqinligi ikkita, hammasi bo'lib uchta bog'lovchi markaz bor deb tahmin qilinadi. Membrana bog'langan α -peptid tripsin (membranadan tashqaridagi oqsilni katalizlaydi) bilan ishlanganda va membrananing ichidan o'tgan segmentlar ajralib chiqqanda 30-40 qoldiqli aminokislotaning to'rtta segmenti va 70 qoldiqli bitta segmentlarni ko'rish mumkin. Membrana ichidan o'tish uchun kamida 26 qoldiq kerak, shunda yig'indisida atigi uchta qo'sh spiral borligi tahmin qilinadi. Bu qo'sh spiraldan tashkil topgan uchta silindr hosil bo'lishiga olib keladi, ular ion kanali rolini o'ynab, Na^+ ionini tashiydi. Shunda K^+ ionini bu kanallar orasida transport qilinadi (45-rasm). Ushbu model kuzatiladigan stexiometriya bilan mos keladi 3:2 ($\text{Na}^+:\text{K}^+$), tuzilishi esa elektron mikroskop ma'lumotlari bilan tasdiqlanadi.

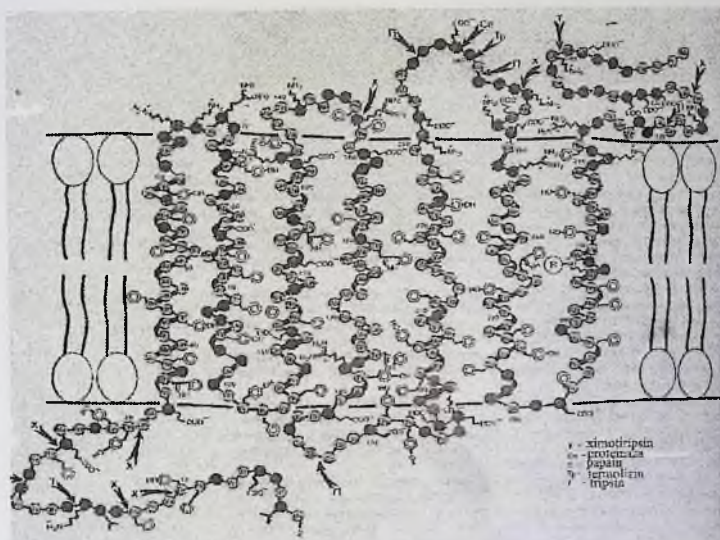
Oqsillar membranalar bilan ta'sirlashish tabiatiga ko'ra monotopik, bitopik va politopik oqsillarga bo'linadi. Monotopik oqsillar periferik oqsillarga, bitopik va politopik oqsillar esa integral oqsillarga taalluqlidir. Bitopik oqsillarga glikoferin, politopik oqsillarga ATF-azalar, baktiriodopsinlar misol bo'la oladi. Baktiriodopsin yorug'lik nurini proton gradientlarga uzatadi va sezgi hosil qiladi.



45-rasm. Na^+/K^+ -ATFazadagi membrana ichidan o'tadigan uchta spiral Na^+ -ni tashiganda, K^+ ular orasida birga tashiladi, 3:2 kuzatilgan stexiometriya shu bilan tushuntiriladi.

Rodopsin yorug'lik nurini asab impulsiga yo'naltiradi va u miyaga o'tib ko'rish, qiyofa tarzini hosil qiladi. Ular oqsil molekulasining tuzilishi va yorug'likning kvant transformatsiyasi bilan farqlanadilar. Rodopsin opsin oqsili va sis-retinal molekulalarining aralashmasidan tuzilgan. Rodopsinlar – hayvonlar va mikroorganizmlarning ko'rish va yorug'likni sezish organlarida joylashgan, retinal-oqsil (opsin) komplekslari hisoblanadi. Ular asosan ko'rish rodopsin (KR) va bakterial rodopsinlardan (BR) iborat. Rodopsin molekulalarida retinal oqsil (opsin) bilan har xil izomerlar shaklida, Schiff asosi yordamida kovalent holatda oqsildagi lizin aminokislota orqali birikadi (46-rasm).

Rodopsin umurtqalilar ko'z pardasi fotoretseptor hujayralarning yorug'likni sezish pigmenti bo'lib, hozirgi vaqtda o'rganilgan membrana oqsillarining biridir. Fotoretseptor hujayralarning ikki turi ya'ni tayoqchalar va kolbochkalari mavjud. Ushbu hujayralar, asosan, ikkita qismdan iborat: tashqi va ichki segmentlardir. Ko'z hujayrasida rodopsin disk deb nomlangan maxsus yopiq membranalarda joylashgan. Fotoretseptor membrananing asosini fosfatidilxolin (40%), fosfatidiletanolamin (38%), fosfatidilserin (13%) fosfolipidlari tashkil etadi. Xolesterin va to'yinmagan yog' kislotalarning kam miqdori fotoretseptor membrananing suyuq bo'lishini ta'minlaydi, bu esa rodopsin funksiyasi uchun muhim.



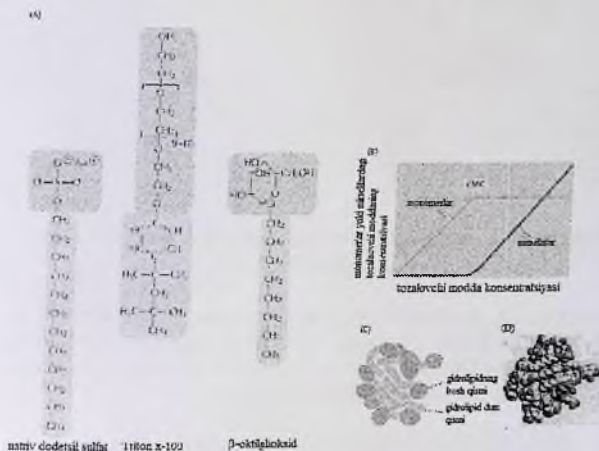
46-rasm. Membranadagi rodopsin topografiyasi

Rodopsinning polipeptid zanjiri 348 aminokislota qoldig'idan tashkil topgan. Ikkita oligosaxarid zanjiri asparagin qoldig'ining 2 va 15 holatiga birikkan bo'ladi. Dj.Natans struktura genlarining tahlili yordamida ranglarni qabul qilishga javob beradigan odam ko'z pardasining kolbochkalaridan uchta oqsilning ketma-ketligini aniqlagan. Bu "qizil", "zangori" va "yashil" rodopsinlar. "Qizil" va "yashil" rodopsinlar tayoqchalardan bo'lgan oqsillar bilan gomologiyani yuqori darajasiga ega, faqat "zangori" rodopsin barcha ko'z pigmentlardan tuzilishi bilan farq qiladi. Rodopsin strukturasini bilish ushbu muhim oqsilning funksiyasini tushunishga yordam beradi. Rodopsin molekulasini oqsil qismi-opsin va xromofor guruhi-11-sis-retinaldan tashkil topgan.

Ko'z ko'rishining birinchi bosqichida 11-sis-retinal trans-shakliga izomerlanish natijasida o'tadi. Rodopsin molekulasini nur kvantini yutishdan boshlab, qator spektral o'zgarishlarga uchraydi va natijada opsin molekulasini va erkin retinalga aylanadi. Butun jarayon bir necha sekundda tugaydi.

11.5. Membrana oqsillarini ajratib olish

Membrana oqsillari suvda yomon eriganligi uchun ularni ajratib olish va tozalash ancha qiyin. Shuning uchun ularni avval suvda eriydigan holatiga aylantiriladi. Shu maqsadda membranani buzish qobiliyatiga ega bo'lgan har xil moddalar, masalan, erituvchilar (butanol), xaotrop birikmalar (mochevina, natriy iodid) yoki detergent (sirti faol moddalar - dodesilsulfat)lar bilan ishlov beriladi (47-rasm). Bu moddalar, asosan, membranalar atrofidagi suvni ma'lum joyga yig'ib undan xalos qilish va lipidlarni oqsillardan yiroqlashtirish qobiliyatiga ega.

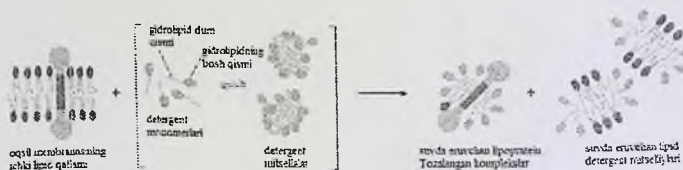


47-rasm. Detergentlarning struktura va funksiyalari.

Ushbu usulda oqsil moddalarning suvdagi eritmaları hosil qilinadi va ajratib olinadi. (A)-anion detergent-natriy dodetsilsulfat-NDS (SDS) hamda noionogen detergentler-triton X-100 va β -oktilglukozid. Triton X-100 detergentining qavs ichidagi sohasi 9-10 marta qaytariladigan birikmalar aralashmasidir. Har bir detergentning gidrofob va gidrofil qismi bor. (B)- kichik konsentratsiyali eritmada detergent molekullari monomer holatida bo'ladi. Mitsella hosil bo'lishining kritik

konsentratsiyasidan oshganda ayrim molekularlar mitsella hosil qiladi, va monomer konsentratsiyasi mitsellanikidan yuqori bo'ladi. Detergent molekulari qutbli va qutbsiz, ya'ni amfifil bo'lgani va konussimon shaklga ega bo'lgani uchun ular biqatlam emas, balki ko'proq mitsellalar hosil qiladi (C).

Detergent mitsellalarining gidrofob dumlari suv ta'siriga uchraydi, (D) molekulyar dinamika oldindan hisoblab chiqilgan β -oktilglukozidning 20 molekularidan tarkib topgan mitsellada bo'shliq to'lib borishini ko'rsatadi. Detergent lipid biqatlamini buzib, oqsil-lipid-detergent kompleks ko'rinishida oqsilni eritmaga o'tkazadi (48-rasm).



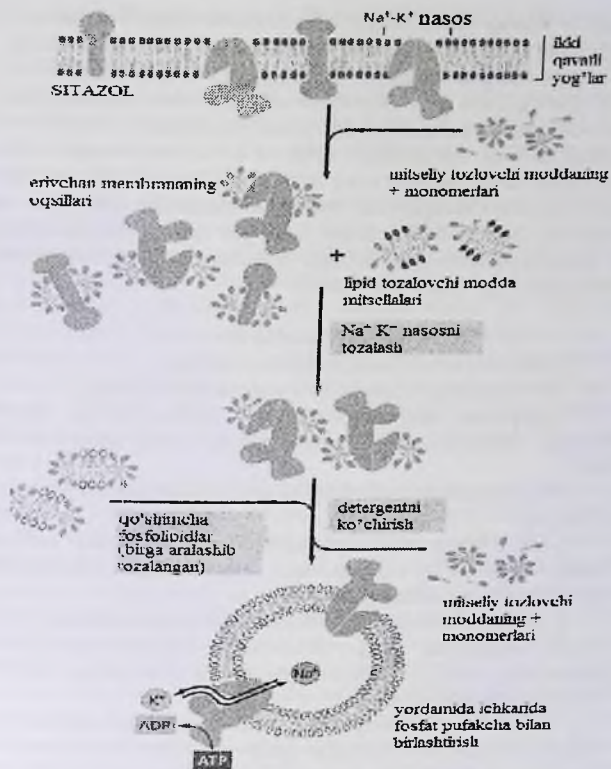
48-rasm. Oqsil membranasini yumshoq noionogen detergent bilan solyubillash.

Membranadagi fosfolipidlar ham detergent orqali solyubillashadi va lipid-detergent ko'rinishida eritmaga o'tadi. 49-rasmda oqsil sistemaning funksional membranalarini yumshoq noionogen detergent yordamida solyubillash, tozalash va qayta tiklashi ko'rsatilgan.

11.6. Membranalar tuzilishini tadqiq qilish usullari

Membranalar tuzilishini o'rganishda, asosan, rentgen, fluorescent va radiospektroskopiya kabi fizikaviy usullardan foydalaniladi.

Masalan, rentgen tuzilish tahlili bo'yicha tuxum fosfatidilxolinning ko'p qavatli liposomasidagi lipid biqatlamining umumiy qalinligi 4 nm ni, uning diglitseridli qismi esa 3 nm ni tashkil qiladi. Liposomal biqatlamda bitta molekula fosfatidilxolonga to'g'ri keladigan maydon $0,72 \text{ nm}^2$ ga teng. Ikkita qo'shni lipid biqatlamlari orasidagi suv qavatining qalinligi taxminan 2-3 nm-ni tashkil etishi, zaryadlangan biqatlamlarda esa 20 nm va undan ortiq ham bo'lishi mumkin.



49-rasm. Oqsil sistemaning funksional membranalarining yumshoq noionogen detergent yordamida solyubillash, tozalash va qayta tiklash.

Ko'p qatlamli liposomalarda suv hajmi o'rtacha 20-40%-ni tashqil qilib, ko'p qatlamli liposomadagi bir mol lipid (~1000 g) 2-4 l suvni saqlashi mumkin. Membrana biqatlamidagi lipid zanjirlarining harakatchanligini va yo'nalishini o'rganishda eng sezgir usullardan biri fluorestsentlash usuli hisoblanadi. Ma'lumki, lipidlar o'zi fluorestsent-

lanmaydi, shuning uchun unga kam miqdorda fluorestsentlanuvchi modda (zond), masalan, 1-anilinaftalin-8-sulfokislota (ANS) kiritiladi.

Bundan tashqari, fosfoglitseridlarning membrana faolligini tekshirishda ularning qutbli guruhlarini spin-nishonlash, fluorestsentlash, foto-reaktivlash ham katta ahamiyatga ega. Hozirgi kunda amino- va gidroksil guruhlarini bo'yicha nishonlashgan tabiiy va modifikatsiyalangan fosfoglitseridlarni harxil reagentlar bilan, ya'ni spinli, fluorestsentli yoki foto-reaktiv nishonli xlorangidridlar, sulfonilxlorangidridlar, aldegidlar va ketonlardan sintez yo'li bilan olinadi. Fosfogliseridlardan kefalini (miyadan olingan) va lesitini (tuxum, jigar to'qimasi, soya va boshqalarda uchraydigan) eng muhimi hisoblanadi.

Nazorat savollari:

1. Lipidlarning misel'lar tuzilishini tushuntiring.
2. Odam qoni zardobi lipoproteinlarining tarkibini izohlang.
3. Lipoprotein zarrachalarining ichki yadrosi qutbsiz neytral lipidlardan tashkil topganligi ma'lum, sirtini qanday qatlam tashkil qiladi?

4. Oqsillar membranalar bilan ta'sirlashish tabiatiga ko'ra necha xil bo'ladi?

5. Asab to'qimalarida asetilxolin ishlab chiqilishi ma'lum, Asetilxolin xolinning sirka kislotasi efiri ekanligini bilgan holda asetilxolinning formulasini yozing.

6. Sterin, o't kislotalar va boshqa moddalar molekulasi asosiy zanjiri halqaopentan pergidrofenantrendir. Halqaopentan gidrofenantrenning to'liq formulasini yozing va formuladagi uglerod atomlarini raqamlab chiqing.

7. Yog'larni emulsiyalashda ishlatiladigan glikodezoksixolat kislotasi (safrodagi juft kislotalar natriy tuzlari ko'rinishida bo'ladi) dezoksixolat kislotasi va glikokol birikmasidir. Glikodezoksixolat kislotasi formulasini yozing.

8. Tauroxolat va taurodezoksixolat o't juft kislotalar xolat va dezoksixolat kislotalar bilan taurin birikmalaridir. Ularni formulalarini keltiring.

9. Membrana oqsillari qanday ajratib olinadi?

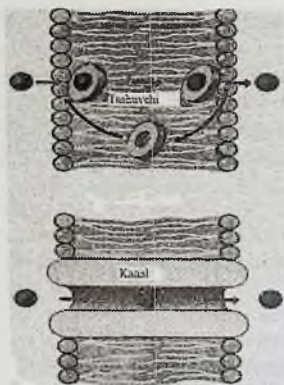
10. Membranalar tuzilishini o'rganishda qanday usullardan foydalaniladi?

XII BOB. MEMBRANA TRANSPORTINING ASOSLARI

Biologik membranalarining asosiy vazifalaridan biri hayot jarayonida moddalarni hujayra ichki va tashqi muhitga tanlab o'tkazishni ta'minlash hisoblanadi. Membranalarining transport vazifasini bajarishdagi asosiy roli hujayrada hosil bo'ladigan va uzatiladigan energiya oqimini yig'ish va taqsimlashdan iboratdir.

Agarda transport membranasi erkin energiya bilan pasayishi bilan uzatilsa va u o'z holicha oqib borsa, u passiv transport deb ataladi. Modda membrana orqali o'tayotganda partsial erkin energiya oshishi bilan bog'liq bo'lsa, u faol transport deyiladi. Substratni faol transport uni harakatga soluvchi qandaydir energiya manbai bor ekanligidan dalolat beradi. Haqiqatdan ham, membranalarda joylashgan o'ziga xos transport tizimi energiyani nasos, faol transport va "tezlashgan diffuziya tizimlariga ajratib taqsimlaydi." Faqat o'ziga xos bo'lmagan diffuziyani amalga oshirish uchun maxsus mexanizmlardan foydalanilmaydi, moddalar membrananing shikastlangan joylaridan yoki teshikchalar orqali o'tadi.

Faol hamda nafaol bo'lgan transportlar o'ziga xos tuzilishga ega bo'ladilar. Ularga spetsifik ionlarni, ularni konsentrasyon gradientlariga qarshi, ATF energiyasi hisobiga o'tishlarni ta'minlovchi kanallar, o'tkazgichlar va fermentlar kiradi. Faol hamda nafaol transportlar umuman to'yinish kinetikasi qoidalariga bo'ysunadilar. Nafaol transport jarayonida "tezlashgan diffuziya" alohida o'rin tutadi. Bunday paytlarda moddalar gradient konsentratsiya bo'yicha, ya'ni modda miqdori yuqori muhitdan kam bo'lgan muhitga qoidadan chetga chiqqan holdagi tezlikda, nafaol transport holdagidan bir oz yaxshi holatda harakat qiladi. "Tezlashgan diffuziya" bo'yicha membranalaridan o'tadigan moddalar suvda yaxshi eruvchan bo'ladi. Ammo suvda yaxshi eriydigan barcha moddalar ham membranalaridan oson o'tavermaydi, "tezlashgan diffuziya" diffuziyalanuvchi moddalarning tuzilishidagi ozgina farqlarga ham bog'liq bo'ladi. Masalan, oksii-izomer moddalarning biri "tezlashgan diffuziya" qoidalariga bo'ysunib, membranadan o'tsa, ikkinchisi umuman o'ta olmaydi. "Tezlashgan diffuziya" hodisasini ma'lum molekula va ionlarni tashuvchi moddalar bo'lishi bilan tushuntiriladi. Bular membranadan o'tish kerak bo'lgan moddalar bilan bog'lanadi, o'zlari membranalarda erimaydi, bog'langan moddalarni tezda membranalaridan tashib o'tkazadi.

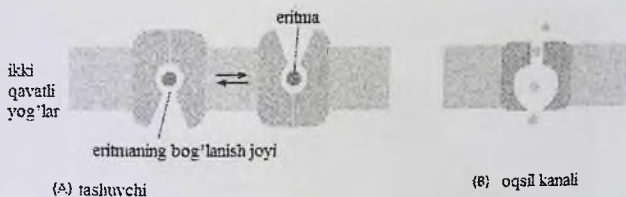


50-rasm. Hujayra membrana lipid biqatlamidan ko'pgina qutbli molekulalarning o'tishi.

O'zining gidrofob ichki bo'shlig'i tufayli hujayra membrana lipid biqatlami ko'pgina qutbli molekulalarning o'tishini chegaralaydi (50-rasm). Ushbu to'siqlik funksiyasi sitozoldagi erigan moddalar konsentratsiyasini saqlab turadi; erigan moddalar konsentratsiyasi ichki hujayra suyuqlik va hujayra ichidagi pardaning har bir bo'limida birbiridan farq qiladi. Bu to'siqdan foyda olish uchun spetsifik suvda eriydigan molekula va ionlar membrana orqali o'tishi uchun hujayralar o'tish usullarini egallashi lozim. Ushbu molekula va ionlar yordamida hujayra kerakli ozuqa moddalarni olib, metabolik chiqindilarni ajratib, ionlar ichki konsentratsiyasini boshqaradi. Bu maqsadga erishish uchun hujayralar membrana transportining maxsus oqsillaridan foydalaniladi. Bunday membrana oqsillari 15-30%-ni tashkil qiladi. Sut emizuvchilarning ayrim hujayralari, masalan, asab va buyrak hujayralari transport jarayoniga umumiy metabolik energiya uchdan ikki qismini sarflaydi. Shuningdek, hujayralar membranadan makromolekulalarni, hatto yirik zarrachalarni ham o'tkazishi mumkin, lekin ularning tashish mexanizmi kichik molekulalarnikidan farq qiladi.

Membrana transport oqsillarining ikkita asosiy sinfi mavjud: transporter (tashuvchilar) va kanallar (51-rasm). Sintetik lipid biqatlamlar kabi hujayra membranalar diffuziya orqali kichik qutbsiz molekulalarni o'tkazadilar. Shu bilan birga membranadan turli qutbli

molekulalar, qandlar, aminokislota, nukleotid, suv va sintetik lipid biqatlamidan sekin o'tadigan turli hujayra metabolitlar o'tishi kerak. Maxsus membrananing tashuvchi oqsili bunday erigan moddalarni hujayra membranadan o'tkazib yuboradi. Bu oqsillar har xil biologik membranalarda turli shaklda uchraydi.



51-rasm. Oqsillar transporter va kanallari.

Transporter ikkita konformatsiya orasida almashinib turadi (A), va erigan modda bilan bog'lanib, lipid biqatlamining ikki tomonidan navbatma-navbat o'tishini ta'minlaydi. Aksincha, kanal oqsili biqatlamdan o'tadigan kovakchalar hosil qilib, undan passiv diffuziyalangan transporter ham o'tishi mumkin. Kanallar sekin o'tadigan erigan modda bilan o'zaro ta'sirlashib, ularni biqatlamdan tezroq o'tkazib yuboradi.⁸

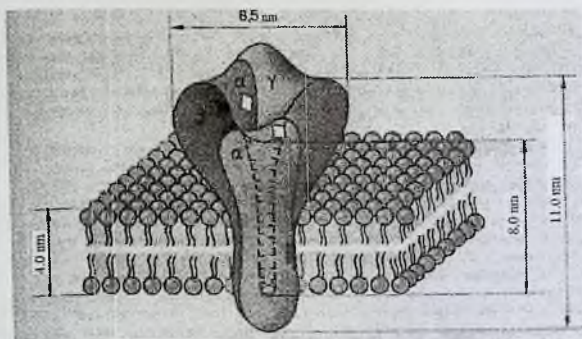
12.1. Xolinoretseptorlar

Ma'lumki, ko'pchilik retseptorlar membrana oqsillari bo'lib, ular qo'zg'aluvchan hujayralarga ma'lumot uzatishga mas'ul hisoblanadi.

Bir hujayra membranasi retseptorlari boshqa hujayra signalini qabul qiladi va membrana potensialining o'zgarishi va xos ferment sistemalarining faollashuvi bilan javob beradi. Qo'zg'aluvchan hujayralarga (asab, muskul va sekretiya) ma'lumot sinaps deb ataluvchi maxsus xossalar orqali uzatiladi. Asab hujayrasining tugash qismidan, neyromediator ajralib chiqib boshqa hujayraning postsinaptik membrana retseptorlari bilan ta'sirlashadi (bu jarayon innervasiya, qo'zg'alayotgan hujayra esa innervirlanayotgan hujayra deyiladi).

⁸ Bruce Alberts, Dennis Bray, Karen Hopkin, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. Essential Cell Biology (Fourth Edition). Third Avenue, New York, 2014, 863 p.

Bunday retseptorlarga namunaviy (klassik) misol qilib asetilxolin (AX) retseptorini (qisqacha AXR) keltirish mumkin, AXRga AX ta'sir qilganda retseptor konformatsion o'zgarishlarga uchraydi (52-rasm). Bu esa o'z navbatida transmembrana ion kanalining hosil bo'lishiga olib keladi.



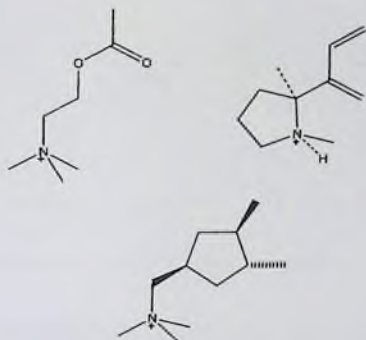
52-rasm. Asetilxolin retseptorlari

Xolinoretseptorlar 2 turga bo'linadi: *nikotin xolinoretseptorlari* va *muskarin xolinoretseptorlari*.

Nikotin xolinoretseptorlari (qisqacha N-XR) nikotin ta'sirida faollashadi va asosan aksonlarning skelet mushaklari bilan bog'langan qismida joylashadi.

Muskarin retseptorlar mukariga nisbatan yuqori moyillikka ega bo'lib, miyada, sekresiya hujayralarida, silliq va yurak mushaklarida joylashgan bo'ladi.

Nikotin asetilxolin retseptorlari toksinlar uchun nishon bo'lib, ko'p o'rganilgan. Usullar mavjud bo'lishidan oldin, farmakologlar tabiiy ligandning turli neyromediatorlar turlarini farqlash uchun ishlatgan. Asetilxolin retseptorlar nikotin yoki muskaringa sezgirliги bilan farqlanadi. Nikotinli asetilxolin retseptorlar vegetativ gangliya neyronlari orasidan va neyromuskullararo bog'lanishlarda topilgan. Nikotinli asetilxolin retseptorlar asetilxolin neyromediatoriga bog'lovchi 2 ta tarmoqli va butun tabiiy toksinlarga bog'lovchi diapazonga ega.



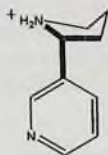
Atsetilxolin retseptorlar uchun ba'zi ligandlarning tuzilish formulasi.

Masalan, kurare zahari amazoniyalik ovchilar tomonidan nayzalar uchini qoplashda ishlatilgan. Turli xildagi hayvon zaharlari, nikotinli atsetilxolin retseptorlari ochiq konfiguratsiyali oqsillardan tuzilgan: erobutoksin (suv iloni), α -bungarotoksinlar (krait, Bungarus), α -konotoksin (konussimon), α -kobratoksin (kobra, Naja- naja).

Atsetilxolin retseptoriga yo'naltirilgan ko'pgina tabiiy ligandlar pirolidin halqalaridan tuzilgan (53-rasm). Zangori yashil rangli *Anabaena flos-aquae* suv o'ti nikotinli atsetilxolin retseptoriga aloqador toksinli modda ishlab chiqaradi. Uni avval "tez o'ldiruvchi faktor" deb atashgan, keyinchalik A anatoksin deb nomlandi. Qizig'i shundaki, nikotinli retseptorlarda ta'sir etuvchi boshqa toksinlarning foydali xususiyatlari bor. Masalan, *Epipedobates tricolor* qurbaqasidan olingan epibatidin birikmasi, og'riqni qoldirishda morfindan 200 marta kuchli.

AXning muskarin retseptorlari bilan bog'lanishi halqali (siklik) nukleotidlar konsentratsiyasining oshishi bilan boradi.

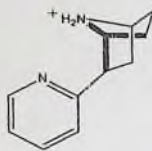
AXning N-XR bilan bog'lanishi ion kanallarining hosil bo'lishi va ochilishiga va mos ravishda postsinaptik membrananing ion o'tkazuvchanligining o'zgarishiga olib keladi. Bunda Na^+ ionlarining tezlikda kirishi natijasida hujayra membranasida sodir bo'ladigan qutbsizlanish mushak hujayralarining qo'zg'alishiga olib keladi.



nikotin



anatoksin A



epibatidin

Nikotin va tuzilishi o'xshash variantlari.



Tamaki

anabennaning suvdagi
urvuldigi

Epipedobates tricolor
qurbaqasi

**53-rasm. Tamaki, "Anabaena flos-suv o'ti" va tarkibida
epibatidin moddasi tutgan qurbaqa**

AX molekulasining N-XR ga va M-XR ga ta'siridagi farq Koshlandning "O'rnatilgan moslik" nazariyasiga muvofiq AXning kerakli konformerini tanlashda bo'ladi. Bu nazariyaga ko'ra "O'zaro ta'sirlashayotgan substrat va retseptor molekulalari bir-biriga molekularining konformatsiyalarini ham fazoviy, ham energetik jihatdan qulay tarzda o'zgartirib ta'sir qiladi".

AXR sinaptik aloqalar joyida juda yuqori zichlikda joylashgan bo'lib, XRning 1 ta molekulasini 100 nm² yuzaga to'g'ri keladi. AXRning membrana yuzasidan bunday zich joylashuvi AXning sekretsiyalanayotgan molekulalarining atsetilxolinesteraza (qisqacha AXE) fermenti ta'sirida gidrolizlanishini chetlab o'tgan holda AXR bilan ta'sirlanishini ta'minlaydi. N-XRga o'ta boy bo'lgan organ bu (Torpedo marmorato nomli) skatlarning elektr organidir. Bunday organlarning 1 kg to'qimasiga 100 mg gacha retseptor to'g'ri keladi. (Taqqoslash uchun: sutemizuvchilarning skelet mushaklarida N-XR 600 marta kam bo'ladi.)

N-AXR ilk bor XX asrning 70-yillarida ilon zahrining maxsus oqsillari yordamida ajratib olingan. AXR – 4 ta subbirlikdan tashkil topgan oligomer oqsil bo'lib, bu sibbirliklarning og'irliklari 40, 48, 58, 65 kDa ga teng. Ular mos ravishda α , β , γ va δ deb atalib, kompleksda 2:1:1:1 nisbatda bo'ladi.

AXning AXR bilan bog'lanuvchi qismlari α -subbirlikda joylashgan bo'lib, bir vaqtning o'zida 1 ta AXR molekulasi bilan 2 ta AX bog'lanishi mumkin. AXRning barcha subbirliklari glikozidlangan va retseptorning umumiy molekulyar og'irligi bo'lgan 285-290 kDa dan 20 kDa glikozid qoldiqlariga to'g'ri keladi.

AXR asosan dimer holatda bo'ladi va bunda monomerlar o'zaro disulfid bog'lar bilan bog'lanadi. Funksional faollik jihatdan monomer va dimer shakllari bir-biridan deyarli farq qilmaydi.

AXR nordon glikoprotein bo'lib, izoelektrik nuqta ko'rsatkichi pI 4.5-4.8 ga teng. Unga yuqori miqdorda dikarbon kislota qoldiqlarining bo'lishi xos. Barcha subbirliklar aminokislotalarining to'liq ketma-ketligi molekulyar genetika usullari yordamida Bernard (Angliya), Poyrak (SShA) va Numa (Yaponiya) kabi olimlar tomonidan aniqlangan. Ular barcha subbirliklarning strukturaviy genlarini o'zida saqlovchi klonlarini juda tezlikda yaratishadi (identifikasiyalashadi). Mazkur genlar strukturasi tahlil qilinganda α -subbirlik 437 ta, β -469 ta, γ -459 va δ -498 ta aminokislotalardan tashkil topganligi aniqlangan. (molekulyar og'irliklari mos ravishda 50116, 53681, 56601, 57665)

Har bir subbirlikning translyatsiyasi alohida m-RNK yordamida amalga oshiriladi va barcha subbirliklarga 17-24ta aminokislota qoldiqlaridan iborat gidrofob signal peptidlarining bo'lishi xos.

XRning funksional faollik translyatsiyasini *Xenopus* nomli baqaning oositlarida o'tkazilgan. Oositlarga elektroplastlarning m-RNK yig'indisi yoki to'rtta subbirlikka mos keluvchi m-RNK aralashmasi in'eksiya qilinganda retseptor kompleksi hosil bo'ladi. Bu kompleks α -bungarotoksinni mpetsifik bog'lashi bilan bir qatorda, AX ta'sirida hujayra membranasining ion o'tkazuvchanligini o'zgartiradi.

Difraksion usullar bilan AXRning o'lchami va transmembranali tuzilishi aniqlanadi. AXR diametri 8.5 nm bo'lgan rozetkasimon (gulsimon) tuzilishga ega ekanligi aniqlangan. Uning markaziy qismida transmembranali kanalning 2 nm o'lchamdagi kirish teshigi (tuynigi) bo'lib, bu kanal barcha 5 subbirliklarning polipeptid zanjir fragmentlaridan hosil bo'lgan. Bu tuzilmada subbirliklarning bir-biriga nisbatan taxminiy joylashuvi quyidagicha: α - β - α - β - γ - δ . Kanalning

Nazorat savollari

1. Biologik membranalarining asosiy vazifalari nimadan iborat?
2. Membranalarining transport vazifasi nimadan iborat?
3. Xolinoretseptorlar necha turga bo'linadi?
4. Nikotin xolinoretseptorlari qayerda joylashadi?
5. Muskarin retseptorlar qayerda joylashadi?
6. Natriy stearatning o'ziga xos triasilglitserindan olish reaksiya tenglamasini yozing va ushbu reaksiya mexanizmini ko'rsating.
7. Steridlar yog' kislotalar va halqalik spirtlar-sterinlarning efirlari-dir, ular molekulasining asosida halqaopentanpergidrofenantren yotadi. Sterinning vakili ikkilamchi halqali spirt xolesterindir. Xolesteridlar stearin va palmitin kislotalar va xolesterinning efirlari bo'lsa. Xolesterid formulasini yozing.
8. Fitosterinlardan (o'simlik sterinlari) ergosterin (zamburug' va achitqilarda mavjud) o'zining tuzilishi bo'yicha xolesterindan farqlanib, molekulasida bitta emas, uchta qo'sh bog' mavjud (5- va 6-, 7- va 8-, 22- va 23- uglerod atomlari orasida). Ergosterin formulasini yozing.
9. Ishqoriy muhitda lipaza fermenti ta'sirida uchgliseridlarning glitserin va yog' kislotalarga bosqichma-bosqich parchalanishi sodir bo'ladi. Tristearin, tripalmitin, dioleostearin trigliseridlarning parchalanish reaksiya tenglamalarini yozing.
10. AX molekulasining N-XR ga va M-XR ga ta'siridagi farqi nimada?

NAZORAT TESTLARI

- 1. Piranozalar nima?**
A) 5 qirrali siklik uglevodlar; B) 4 qirrali siklik uglevodlar;
C) 3 qirrali siklik uglevodlar; D) 6 qirrali siklik uglevodlar;
- 2. Saxarozaning tarkibi nechta uglevod qoldig'idan iborat?**
A) Disaxarid; B) Monosaxarid;
C) Trisaxarid; D) Tetrasaxarid;
- 3. Selluloza tarkibidagi glukoza qoldiqlari bir-biri bilan qaysi bog' orqali bog'langan?**
A) 1,4- β -D- glikozid; B) 1,3- β -D- glikozid;
C) 1,2- β -D- glikozid; D) 1,5- β -D- glikozid;
- 4. Mannoza qanday uglevod?**
A) Aldoza monosaxarid; B) Oligosaxarid;
C) Ketoza monosaxarid; D) Disaxarid;
- 5. Sellulozadan qaysi fermentlar oligosaxaridlar hosil qiladi?**
A) Sellyulaza; B) Endoglyukanaza;
C) Amilaza; D) Ekzoglyukanaza;
- 6. Furanozalar nima?**
A) 5 qirrali siklik uglevodlar; B) 4 qirrali siklik uglevodlar;
C) 3 qirrali siklik uglevodlar; D) 6 qirrali siklik uglevodlar;
- 7. Galaktar (a) va glyukar (b) kislotasi optik faollikka egami?**
A) a) ha, b) ha; B) a) ha, b) yo'q;
C) a) yo'q, b) yo'q; D) a) yo'q, b) ha;
- 8. Maltozaning tarkibi nechta uglevod qoldig'idan iborat?**
A) Monosaxarid; B) Disaxarid;
C) Trisaxarid; D) Tetrasaxarid;
- 9. Amiloza tarkibidagi glukoza qoldiqlari bir-biri bilan qaysi bog' orqali bog'langan?**
A) 1,4- α -D- glikozid; B) 1,3- β -D- glikozid;
C) 1,5- β -D- glikozid; D) 1,2- α -D- glikozid;
- 10. Sorboza qanday uglevod?**
A) Disaxarid; B) Oligosaxarid;
C) Ketoza monosaxarid; D) Aldoza monosaxarid;
- 11. Sellulozadan qaysi ferment monosaxaridlar hosil qiladi?**
A) Sellyulaza; B) Endoglyukanaza;
C) Amilaza; D) Ekzoglyukanaza;

12. Quyidagi uglevodlardan qaysi biri aldozalarga kirmaydi?

- A) Sorboza; B) Glukoza;
C) Ksiloz; D) Mannoz;

13. Laktozaning tarkibi nechta uglevod qoldig'idan iborat?

- A) Monosaxarid; B) Disaxarid;
C) Trisaxarid; D) Tetrasaxarid;

14. Inulin tarkibidagi glukoza qoldiqlari o'zaro qaysi bog' orqali bog'langan?

- A) 2,1- β -D- glikozid; B) 1,3- β -D- glikozid;
C) 1,4- α -D- glikozid; D) 1,5- β -D- glikozid;

15. Idoza qanday uglevod?

- A) Aldoza monosaxarid; B) Oligosaxarid;
C) Ketoza monosaxarid; D) Disaxarid;

16. Monosaxaridlarda aldegid guruhi borligini aniqlash uchun ishlatiladigan reaksiyani ko'rsating?

A) Ishqoriy muhitda II-valentli mis tuzlari bilan oksidlash (kumush ko'zgu) reaksiyalari;

B) Ishqoriy muhitda 2-valentli mis tuzlari bilan oksidlash yoki fuksinsulfat kislota bilan reaksiyalari;

C) Fuksinsulfat kislota yoki natriy bisulfat bilan reaksiyalari;

D) Kumush ko'zgu yoki fuksinsulfat kislota bilan reaksiyalari;

17. Sellulozadan disaxaridlar hosil qiluvchi fermentlar-

- A) Sellyulaza; B) Endoglyukanaza;
C) Sellobiogidrolaza; D) Ekzoglyukanaza;

18. Quyidagi uglevodlardan qaysi biri ketozalarga kirmaydi?

- A) Psikoza; B) Ksiloz;
C) Fruktoz; D) Sorboza;

19. Rafinozaning tarkibi nechta uglevod qoldig'idan iborat?

- A) Trisaxarid; B) Disaxarid;
C) Monosaxarid; D) Tetrasaxarid;

20. Agaroz tarkibidagi glukoza qoldiqlari o'zaro qaysi bog' orqali bog'langan?

- A) 1,4- β -D- glikozid va 1,3- α -D- glikozid;
B) 1,3- β -D- glikozid va 1,2- β -D- glikozid;
C) 1,2- β -D- glikozid va 1,3- α -D- glikozid;
D) 1,5- β -D- glikozid va 1,4- β -D- glikozid;

21. Ksiluloza qanday uglevod?

- A) Aldoza monosaxarid; B) Oligosaxarid;
C) Ketoza monosaxarid; D) Disaxarid;

- 22. Oligosaxaridlardan glukoza hosil qiluvchi fermentlar:**
 A) Tsellyulaza; B) Glikozidaza;
 C) Amilaza; D) Ekozglyukanaza;
- 23. Tsellulozada glukoza qoldiqlari qanday bog' orqali bir- biri bilan bog'langan?**
 A) N-glikozid bog'i; B) S- glikozid bog'i;
 C) O- glikozid bog'i; D) F- glikozid bog'i;
- 24. Monosaxaridlarning umumiy formulasini ko'rsating?**
 A) $C_n(H_2O)_n$; B) $C_n(H_2O)_{nQ1}$;
 C) $C_n(H_2O)_{nQ2}$; D) $C_n(H_2O)_{n-2}$;
- 25. Polisaxaridlar deb-**
 A) Monosaxaridlar polikondensatsiyasi hosilalari;
 B) Oligosaxaridlar gidrolizi hosilalari;
 C) Monosaxaridlar termolizi hosilalari;
 D) Monosaxaridlarni alkinlash reaksiyasi hosilasi;
- 26. Monosaxaridlar bu-**
 A) Poligidroksi aldegidlar, poligidroksiketonlar;
 B) Poligidroksi aminlar, poligidroksiefirlar;
 C) Poligidroksiketonlar, poligidroksinitratlar;
 D) Poligidroksitiollar, poligidroksi aldegidlar;
- 27. D- aldozalar qaysi gidroksialdegiddan boshlanadi?**
 A) D -glitserinaldegiddan; B) L- glitserinaldegiddan;
 C) D- treozadan; D) L- treozadan;
- 28. D- eritrozada nechta asimmetrik markaz mavjud?**
 A) ikkita; B) bitta;
 C) uchta; D) To'rtta;
- 29. D- arabinoza bu-**
 A) 4-atomli al'doza; B) 5-atomli al'doza;
 C) 4-atomli ketoza; D) 5-atomli ketoza;
- 30. Asimmetrik markazga ega bo'lgan eng oddiy ketoza bu-**
 A) D- tetruuloza; B) D- ribuloza;
 C) D- ksiluloza; D) D- psikoza;
- 31. Fruktozada nechta asimmetrik markaz mavjud?**
 A) uchta; B) ikkita;
 C) bitta; D) Mavjud emas;
- 32. Fruktozaning qisqartirilgan lotincha nomlanishini ko'rsating?**
 A) Fru; B) Fry;
 C) Fra; D) Fri;

- 33. Ribozani qisqartirilgan lotincha nomlanishini ko'rsating?**
 A) Rib; B) Ryb;
 C) Rab; D) Riz;
- 34. Besh a'zoli halqa qanday nomlanadi?**
 A) furanoza; B) piranoza;
 C) geksoza; D) Geptoza;
- 35. Olti a'zoli monosaxaridlar halqasi qanday nomlanadi?**
 A) piranoza; B) al'doza;
 C) furanoza; D) Minoza;
- 36. Mutarotasiya hodisasi bu-**
 A) Bir xil monosaxaridlarni eritmadagi tautomer shakllarini dinamik muvozanatga kelishi;
 B) Qandlarning eritmadagi tautomerlarni dinamik muvozanati;
 C) Qandlar eritmasini $[\alpha]_d$ qiymatini o'zgarishi;
 D) Disaxaridlar tautomerlarni dinamik muvozanati;
- 37. Kristall holatda monosaxaridlar qanday shaklda bo'ladi (halqa yoki asiklik)?**
 A) Halqa shaklida; B) Asiklik shaklida;
 C) Halqa va asiklik; D) Amorf shaklida;
- 38. Monosaxaridlar eritmasi gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishganda qanday mahsulot hosil bo'ladi?**
 A) Oksim; B) Birlamchi amin;
 C) Nitro birikma; D) Ikkilamchi amin;
- 39. Monosaxaridlar uglerod zanjirini siangidrin usuli orqali olib borilganda qaysi reagentdan foydalaniladi?**
 A) NaCN; B) NH_4CN ;
 C) HCN; D) $\text{Ca}(\text{CN})_2$;
- 40. Monosaxaridlar gidrazinlar bilan ta'sirlashganda reaksiya mahsuloti bu:**
 A) Gidrazonlar, Ozazonlar B) Pergidrazonlar, dibazonlar
 C) Oksigidrazidlar, Gidrazalar D) Nitrazonlar, Biazozonlar
- 41. Siklik monosaxaridlarga nordon sharoitda merkaptanlar ta'sir ettirilganda nima hosil bo'ladi?**
 A) Asiklik tioasetal; B) Siklik tioefir;
 C) Siklik tioasetal; D) Reaksiya ketmaydi;

42. Aldozalardan ketozalarga o'tish mumkin bo'lsa, u reaksiya qaysi sharoitda boradi?

A) Mumkin. Kislotaliy yoki ishqoriy muhitda enolizatsiya natijasida;

B) Mumkin. Faqat ishqoriy muhitda ketolizatsiya natijasida;

C) Mumkin. Faqat kislotaliy sharoitda tsiklizatsiya natijasida;

D) Yo'q, bunday reaksiya mumkin emas;

43. Agar monosaxaridning 1 moliga 1mol aseton ta'sir ettirilsa, qaysi turdagi birikma hosil bo'ladi?

A) Monoizopropiliden;

B) Diizopropiliden;

C) Monoefir;

D) Diefir;

44. Monosaxaridlarning qaytarilishi natijasida nima hosil bo'ladi:

A) Poliollar;

B) Polialdegidlar;

C) Poliketonlar;

D) Qaytarilmaydi;

45. Oligosaxaridlarda monosaxaridlarning minimal miqdori qancha?

A) 10;

B) 15;

C) 20;

D) 18;

46. Qaytaruvchan oligosaxaridlar bu:

A) Oligosaxarid oxirida erkin yarim asetal ON- bo'lsa;

B) Oligosaxarid oxirida asetal ON- guruhi bog'langan bo'lsa;

C) Oligosaxaridda ON- guruhlar bog'langan bo'lsa;

D) Oligosaxaridda tiol guruhiga ega bo'lsa;

47. Oligosaxarid molekulasida monosaxaridlarning bog'lanish o'rni qaysi olim usuli bilan aniqlanadi?

A) Xakamori usuli, to'liq metillash;

B) Akabori usuli, qisman oksidlash;

C) Grin usuli, qisman metillash;

D) Long usuli, qisman oksidlash;

48. Qaysi fermentlar uglevodlarning strukturaviy tahlilida qo'llaniladi?

A) Glikozidazalar;

B) Hidrolazalar;

C) Sintetazalar;

D) Oksidazalar;

49. Polisaxaridlar bu:

A) Monosaxaridlar polikondensatsiyasi natijasida hosil bo'lgan tabiiy polimerlar;

B) Monosaxaridlar alkillanishi natijasida hosil bo'lgan polimer moddalar;

C) Oligosaxaridlar oksidlanishi natijasida hosil bo'lgan polimerlar;

D) Disaxaridlar alkillanishi natijasida hosil bo'lgan polimerlar;

50. D- glyukanlar bu:

A) D- glukozadan tashkil topgan polisaxarid;

B) D- glyukurondan tashkil topgan polisaxarid;

C) D- galaktozadan tashkil topgan polisaxarid;

D) D- mannozadan tashkil topgan polisaxarid.

GLOSSARIY

Atama Molekula	Термин Молекула	Terminology Molekule	O'zbek tilidagi sharhi
			muayyan moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlab qoladigan eng kichik zarracha.
Agar (agar-agar)	Агар-агар	agar-agar	qizil dengiz suv o'tlarida uchraydigan polisaxarid, 3-O-almashingan β -D-galaktopiranoza (ayrim hollarda 6-O-metil yoki 6-O-metil-karboksietilen) va 4-O-almashingan 3,6-angidro- α -L-galaktopiranoza qoldiqlarining navbatma-navbat kelishidan hosil bo'ladi.
ADF	АДФ	Adenozindifosfat	Adenozindifosfat.
Algin kislotalar	Алгиновые кислоты	Alginate acid	bir to'g'ri chiziqli bog'langan β -D- monnuron kislotalari va α -L- guluron kislotalari qoldiqlaridan tashkil topgan polisaxaridlar.
Aldon kislotalar	Алдоновая кислота	Aldonic acid	polioksimonokarbon kislotalar, uglerod atomi soni bo'yicha tetron (S4), penton (S5) va boshqalarga ajratiladi (bo'linadi).
Aminokislota	Аминокислота	Amino acid	tarkibida--COOH va -NH ₂ guruhi tutgan birikma.
Antibiotik	Антибиотик	Antibiotic-	mikroorganizmlar tomonidan sintez qilinadigan va ularning kimyoviy modifikatsiyasi birikmalari
Antibiotik peptidlar	Антибиотические	Antibiotic peptides-	tarkibida D-aminokislotalarning qoldiqlarini tutgan

Arabinoza	пептиды Арабиноза	Arabinosa	oqsillar. monosaxaridlar, tabiatda, asosan, L-shaklida uchraydi.
Asimmetrik atom	Асимметри ческий атом	Asymmetric atom	tetraedr shaklida, to'rtta turli xil o'rinbosarlar tutgan atom.
Asimmetrik sintez	Асимметри ческий синтез	Asymmetric synthesis	molekulani xiral holatiga keltiruvchi jarayon.
ATF	АТФ	ATF	Adenozintrifosfat.
Atsetat tolalar	Ацетатные волокна-	Acetate fiber-	triatsetat tsellulozadan yoki diatsetat sellulozadan olina- digan tola.
Biologik membranalar	Биологичес- кие мембраны	Biological membranes	lipidlar va oqsillardan tuzilgan devor.
Bioorganik kimyo	Биоорганич еская химия	Bioorganic chemistry-	organik usullar asosida organik birikma tuzilishi bilan biologik funksiyasi o'rtasidagi bog'liqlikni o'rganadi.
Biopolimerlar	Биополи- меры-	Biopolymers	barcha tirik organizmlar tuzilish asosini tashkil etuv- chi tabiiy yuqori molekulali birikmalar.
Biosintez	биосинтез	Biosynthesis-	fermentlar ta'sirida tirik organizmda moddalarning sintez bo'lish jarayoni.
Biokimyo	Биохимия-	Biochemistry	tirik organizmdagi modda- larning kimyoviy tarkibini, tuzilishini, lokallanish joyini, hosil bo'lish yo'llari va kimyoviy o'zgarishlarini o'rganuvchi fan.
Bo'kish	Набухание	Swelling	polimerning quyi molekulali suyuqlik yoki uning parla- rining yutilishi natijasida hajmining ortishi.
Viskozimetriya	Вискозиметрия	Viscometry	suyuqlik va gazlarning

Vitamin	Витамин	Vitamin	qovushqoqligini aniqlash usullari. Asosan kapillyar orqali qovushqoqlikni aniqlash usuli qo'llaniladi.
Geparingluko polisaxarid	Гепаринг-люкополисахарид	Heparynglucopolysaccharide	muhim biologik va fiziologik jarayonlarni amalga oshirishda qo'llaniladigan turli kimyoviy tabiatli quyi molekulali birikmalar
			uglevod qismi asosan ketma-ket 4-O-almashingan α -D glukorinli va 4-O almashingan β -D-glyukuron kislota qoldiqlaridan tashkil topgan bo'ladi
Geteropoli-peptidlar	Гетрополипептиды	Getropoly-peptides	Ikki va undan ortiq harxil α -aminokislota qoldiqlaridan tuzilgan polipeptidlar
Gialuron kislota-	Гиалуроно-вая кислота	Hyaluronic acid-	mukopolisaxarid, uglevod qismi, asosan, ketma-ket 4-O-almashingan β -D-glyukuron kislota va 3-O-almashingan N-atsetil- β -D-glukozamindan hosil bo'ladi.
Selluloza gidrat	Гидратцеллюлозы	Hydratecellulose-	sellulozaning modifikatsiyalangan tuzilishi
Gidroliz	Гидролиз	Hydrolysis-	modda va suv o'rtasida almashinish reaksiyasi, masalan, tuzlar gidrolizi natijasida kislota va asos hosil bo'ladi.
Glikogen	Гликоген	Glycogen	(hayvon) kraxmali, tarmoqlangan polisaxarid- α -D-glukopiranozani bir chiziqli bog'langan qoldiqlaridan tashkil topgan, oq kukun.
Glitserin	Глицеринов	Glycerol	monosaxarid qandlarni fer-

aldegid-	ый алдегид	Aldehyde-	mentativ oksidlash orqali olinadi.
Glikoprotein	Гликопротеин	Glycoprotein	molekulaning oqsil qismi bir yoki bir necha geteropolisaxaridlar guruhi bilan kovalent bog'langan ikki komponentli oqsillar
Globulyar oqsil	Глобулярный белок	Globular protein	Shar ko'rinishidagi oqsil
Glukoza	Глюкоза	Glucose	dekstroza, uzum shakari, monosaxarid.
Glukozamin	Глюкозамин	Glucosamine	2-amino 2-dezoksiglukoza, xitozamin aminooksid.
Glyukuron	Глюкурон	Glucuron	triterpsi glikozidlarning o'simlik va bakterial polisaxaridlari tuzilish fragmenti.
Gomopolipeptidlar	Гомополипептиды	Homopolypeptide type	birxil α -aminokislota qoldiqlaridan tuzilgan polipeptidlar
Dezoksisaxar	Дезоксисахар	Deoxy sugar	molekulasida bir yoki bir necha gidroksil guruh o'rniga vodorod tutuvchi qandlar.
Dekstrenlar	Декстрены	Dextrenes	Lenconostoc mesenteroides bakteriyalari yordamida saxarozalardan hosil bo'lgan polisaxaridlar.
Dekstrinlar	Декстрины	Dextrins	chiziqli gomopolisaxaridlarning qisman gidrolizi natijasida hosil bo'lgan oligomer gomologlari
Depsipeptidlar	Депсипептиды	Depsipeptides	Tarkibiga α -aminokislotalar bilan bir qatorda α -oksikislotalar ham kirgan peptidlar
Izomeriya	Изомерия	Isomerism	birikmalarning tarkibi va

Kimyoviy tola	Химические волокна	Chemical fiber	molekulyar massasi bo'yicha bir xil, tuzilishi yoki fazoviy holati turli tuman, shu bilan birga turli xossaga ega bo'lish xolati.
Kofermentlar	Кофермен- ты	Coenzymes	tola hosil qiluvchi polimerlarning suyuqlan- malari va eritmalaridan olinadi, sintetik va tabiiy- larga bo'linadi.
Ksiloza	Ксилоза	Xylose	oqsil tabiatiga ega bo'lmagan, tegishli oqsillar bilan bog'langan apofer- mentlar deb nomlangan va faol markaz rolini o'ynovchi yoki ferment molekulasining prostetik guruhi quyi molekulalar
Lipidlar	Липиды	Lipids	monosaxarid, tabiatda D- ksiloza keng tarqalgan.
Liposoma	Липосома	Liposome	Yog' kislotalari va glitsirin- ning murakkab efirlari, fosfatidlari
Makromole- kula	Макромоль- кула	Macromolecu le	Lipid ko'piklar
Maltoza	Малтоза	Maltosis	polimerlar molekulasi, bir xil tuzilishli yoki turli tuzilishli zvenolarning ketma-ket yoki oralatib qo'shilishi (biri- kishidan) tashkil topadi.
Mannoza	Манноза	Mannoza-	qand, qaytariluvchi disa- xarid, 4-O- α -D-gluko- piranoza-D-glukoza.
Molekulyar biologiya	Молекулярн ая биология	Molecular biology	monosaxarid, tabiatda ayrim D-mannoza uchraydi. nasliy ma'lumotlarni saqlash usullari va ularni amalga oshirish mexanizmlarini o'rganadi.

Monosaxaridlar	Моносахариды	Monosaccharides	uglevodlar tarkibiga kiruvchi polioksialdegidlar (aldozalar), polioksiketonlar (ketozalar)
Mukopolisaxaridlar	Микрополисахариды	Microcolysaccharides	proteoglikanlar, biriktiruvchi to'qimalar, hamda boshqa to'qimalar va hayvon organizmi suyuqligini kollagen bilan hosil qilgan glikoproteinlar guruhi.
Mutoratatsiya	Муторотация	Motorotatsiya	furanoza yoki piranoza shaklidagi chiziqli asiklik aldoza yoki ketoza va ularning izomerlarining tautomer holatini aniqlash.
Murakkab uglevodlar	Сложные углеводы	Complex carbohydrates	qand qoldiqlari va nuklein kislotalaridan tashkil topgan birikma.
Nuklein kislota	Нуклеиновые кислоты	Nucleic acid	monomer zvenolari nukleotidlardan iborat bo'lgan biopolimer. Nukleotid tabiatiga qarab DNK va RNK bo'ladi.
Nukleozidlar	Нуклеозиды	Nucleosides	molekulasi purin yoki pirimidin asosi qoldig'idan tashkil topgan va N-glikozid bog' orqali D-riboza yoki 2-dezoksi-D-riboza bilan bog'langan tabiiy birikma
Nukleoproteidlar	Нуклеопро-теиды	Nucleoproteins	oqsillarning nuklein kislotalar bilan hosil qilgan komplekslari.
Nukleotidlar	Нуклеотиды	Nucleotides	pentoza palqasining 3- yoki 5-polatlari bilan bog'lanib hosil qilgan nukleotidlarning fosforli efirlari
Oddiy uglevod	Простые углеводы	Simple carbohydrates	qoldig'idan hosil bo'lgan birikma

Oligosaxaridlar	Олигосахариды	Oligosaccharides	O-glikozid bog' orqali bog'langan tarkibida 2 dan 10-15 tagacha monosaxarid mavjud bo'lgan birikma
Optik aktivlik	Оптический активный	Optical active	tushayotgan nurni burish xususiyati.
Optik izomeriya	Оптическая изомерия	Optical isomerism	fazoviy ko'rinishi.
Optimallashtirish	Оптимизация	Optimization	kimyoviy texnologik jihatdan usul (sharoit) kam vaqt, harajat va boshqa sharoitlarni minimal sarflab ishlab chiqish.
Optik faollik	Оптическая активность	optical activity	Moddaning kelayotgan nurni aniq bir qiymatda bura olish qobiliyati
Optik faol polimerlar	Оптический активные полимеры	Optical active polymers	eritma, qotishma va rangsiz oynalardan o'tayotgan nurni buruvchi polimerlar.
Organik kimyo	Органическая химия	Organic Chemistry	kimyoning eng katta bo'limi, uglerod va uning birikmalari kimyosi.
Oqsillar	Белки	Proteins	α -aminokislotalarning bir-biri bilan peptid bog'i orqali bog'langan polimer modda (tabiiy polimer).
Peptid bog'i	Пептидная связь	Peptide bond	bir aminokislota N va ikkinchi aminokislota H(CH) bilan bog'langan bog'.
Peptidlar	Пептиды	Peptides	α -aminokislotalar qoldiqlaridan tashkil topgan va peptid bog'i orqali bog'langan tabiiy va sintetik moddalar. 2-30 tagacha α -aminokislotalarning birikishidan hosil bo'lgan modda
Polimerlar	Полимерная	Polymer	polimerlar xossalari

modifikatsiya-si	модификация	modification	ustivor o'zgarishi, kimyoviy modifikatsiya- makromolekulasi tarkibiga boshqa tabiatli birikma fragmentini kiritish orqali amalga oshirish.
Polimerlar-ning destruktivasi	Деструкция полимеров	Degradation of polymers	makromolekulaning issiqlik, kislorod, nur, biologik va tashqi faktorlar yordamida bo'linishi (parchalanishi).
Polikonden-satsiya reaksiyasi	Реакция поликонденсации-	Polycondensation reaction	polimerlar sintezida monomer yoki oligomerlarning ta'sirlanishi natijasida quyi molekulali birikma (suv, ammiak, spirt, galogenli birikma, vodorod va boshqalar) ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiya.
Polimerizatsiya	Полимеризация	Polymerization	polimer sintezida quyi molekulali birikma (monomer) ning o'sib boruvchi zanjirning faol markaziga birikish jarayoni.
Polisaxaridlar	Полисахариды	Polysaccharides	O-glikozid bog'i bilan bog'langan va chiziqli yoki tarmoqlangan zanjir hosil qilgan 15 tadan ko'p monosaxarid qoldig'idan tashkil topgan molekulali birikma (glikanlar).
Polyar molekula	Полярная молекула	polar molecule	Doimiy elektrlangan dipol momentiga ega molekula
Ramnoza	Рамноза	Ramnoza	6-dezoksimannoza-monosaxarid, o'simlik polisaxaridlari va glikozidlarining tuzilish fragmenti.
Rafinoza	Раффиноза	Raffinose	6-O- α -D- galaktopiranoza -- α -D-glukopiranozil -- β -D-

Rasematlar	Рацематы	Racemates	fruktofuranozid, galaktozilsaxaroza, qaytarilmaydigan trisaxarid. Tarqalish bo'yicha saxarozadan keyin turadi. ekvimolyar miqdori enantomerlardan tashkil topadi va optik faollikka ega emas molekulyar birikma shaklida uchraydi (bo'ladi).
Riboza	Рибоза	Ribose	monosaxarid, tabiatda D-riboza uchraydi. Furanoza shaklida DNK tarkibiga kiradi, ayrim kofermentlar, glikozidlar, antibiotiklar tarkibiga kiradi.
Saxaroza	Сахароза	Sucrose	shakar qamish yoki lavlagi shakari, α -D-glukopiranozil- β -D-fruktofuranozid, qaytarilmaydigan disaxarid.
Sorboza Staxioza	Сорбоза Стахиоза	Sorbose Stachyos	L-sorboza – monosaxarid digalaktozilsaxaroza, qaytarilmaydigan tetra saxarid.
Stereokimyo	Стереокимё	Stereoimkimy	birikmaning asosan uglerod atomi, konfiguratsiyasi. antipodlari, stereoizomerlar, proyeksiyalari haqida ma'lumot beruvchi holat.
Uglevod	Углевод	Carbohydrate	fotosintez jarayonida hosil bo'luvchi modda.
UDF	УДФ	UDF (uridindifosfat)	
Fermentlar	Ферменты	Enzymes	Katalitik xossaga ega bo'lgan oqsillar
Fibrillar oqsillar	Фибриллярные белки	Fibrillary proteins	Cho'ziq, ipsimon oqsillar

Fotosintez-	Фотосинтез-	Photosynthesi s-	quyosh nuri ta'sirida havodagi karbonat anhidrid bilan suvning ta'sirlanishi.
Fukoza Funksiya	Фукоза Функция	Fucose Function	ktoza, monosaxarid birikmaning olib boradigan (bajaradigan) faoliyati.
Xiral molekulalar	Хиральные молекулы	chiral molecule	Yunon tilida "qo'l" degan ma'noni bildiradi. O'zini oynadagi aksiga mos kelmaydigan molekula
Xitin-	Хитин-	Titan-	polimerlangan N-atsetilglukozamin-biopolimer.
Selluloza	Целлюлоза	Cellulose	uglevodlarning (glukoza) bir chiziqli β -glikozid bog'i orqali bog'langan makromolekulasi.
Enantiomerlar	Энантиомеры	enantiomer	Yunon tilida "ikki", "ikkita" ma'nosini bildiradi. Xiral molekula va uning ko'zgudagi aksi
Yuqori molekulali birikmalar	Высокомолекулярные соединения	High molecular weight compounds	molekulyar massasi bir necha mingdan bir necha milliongacha bo'lgan birikmalar

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф. и др. Химия углеводов. М.: "Химия". 1967. — 671с.
2. Ю.С.Шабаров, Т.С.Орецкая, П.В.Сергиев. Моно- и дисахариды. Ч. I. М.: 2010.
3. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов. Моносахариды. М.: "Высш. шк"., 1977. -224с.
4. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов. Полисахариды. М.: "Высш. шк"., 1978. -256 с.
5. Кочетков Н.К., И.В.Торгов, М.М.Ботвинник. Химия природных соединений (углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки. М.: Изд. АН СССР, 1961, -560 с.
6. Диксон М., Узбб Э. Ферменты. М., Мир. Т.1-3. 1982.
7. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.Просвещение. 1987.-816с.
8. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 3е издание Москва, Дрофа, 2005. -544 с.
9. Introduction to Bioorganic Chemistry and Chemical Biology, David Van Vranken, Gregory A. Weiss, 2012, -504 p.
10. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань. 2001. -378 с.
11. Ю.С.Шабаров, Т.С.Орецкая. Моно- и дисахариды. Ч. П. М.: 2010.
12. А.Ленинджер. «Биохимия». М.: Мир. Т.1., 1985, -366 с.
13. Д.Мецлер. Биохимия. М.: Мир. Т.1. 1980. -408 с.
14. А.Уайт, Ф.Хендлер и др. Основы биохимии. М.: Мир. Т.1. 1981. -539 с.
15. Л.Страйер. Биохимия. М. Мир. Т.1-3. 1985.
16. Ч.Кантор, П.Шиммей. Биофизическая химия. М.: Мир. Т.1. 1985. -336 с.
17. Пептиды: Основные методы образования пептидных связей/ Под ред. Э. Гросса, И. Майенхофера. М.: Мир, 1983.
18. Bruce Alberts, Dennis Bray, Karen Hopkin, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. Essential Cell Biology (Fourth Edition), Third Avenue, New York, 2014, 863 p.
19. Д.Н.Далимов, А.Х.Хаитбаев. Биоорганик кимёдан амалий машгулотлар. Тошкент. Университет. 2011.

20. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. Пер. с англ. Демьянович В.И. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. -456 с.

21. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. -750 с.

22. З.А.Шабарова, А.А.Богданов. Химия нуклеиновых кислот и их компонентов. М.Мир. Химия. 1978. -584 с.

23. Асланов Х.А., Ауелбеков С.А., Юнусов Т.К. Методическое указание по курсу «Основы биоорганической химии. Часть 1. 1989.

24. Асланов Х.А., Касимов Ш.К., Бегишева А.И., Ауелбеков С.А.

Методическое указание по курсу «Основы бисорганической химии. Часть 2. 1989.

25. Molecular Biology of the Cell (Fifth Edition), Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter. 2008, 1726 p.

26. Molecular Biology, Robert F. Weaver, 2012, 915 p.

27. Ю.Б.Филлипович и др. Практикум по общей биохимии. М., 1975, -239 с.

28. H.M.Shohidoyatov, H.O'Xo'janiyozov, H.S.Tojimuhamedov. Organik kimyo. T.: "Fan va texnologiya" nashriyoti, 2014. 800 b.

29. M. Miljković, Carbohydrates. Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects, Springer, New York, 2010, 543 pp.

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	5
BIRINCHI QISM. KIRISH.....	5
1. Uglevodlar.....	5
2. Uglevodlarning sinflanishi.....	6
I bob. Mono- va polisaxaridlar funksiyasi.....	8
1.1. Oʻsimliklarda saxaroza hosil boʻlishining energetik asosi.....	8
1.2. Strukturaviy funksiya.....	10
1.3. Polisaxaridlar -tayanch va himoya qiluvchi tuzilmalarning asosi.....	11
1.4. Lipopolisaxaridlar tarkibiga kiruvchi noyob uglevodlar.....	13
1.5. Oligosaxaridlar – hujayralararo aloqa vositachilari.....	14
1.6. Oqsillar va lipidlarning glikozidlanishi.....	15
II bob. Monosaxaridlar.....	16
2.1. Monosaxaridlar konformatsiyasi va reaksiya qobiliyati.....	28
2.2. Monosaxaridlarning kimyoviy xossalari.....	38
2.3. Monosaxaridlar hosilalari.....	54
III bob. Glikozidlar.....	59
3.1. Glikozidlarning sinflanishi.....	62
3.2. Oligosaxaridlar.....	66
3.3. Polisaxaridlar.....	70
3.4. Gomopolisaxaridlarning eng muhim vakillari.....	72
3.5. Geteropolisaxaridlarning ayrim vakillari.....	77
3.6. O- va S-glikozidlar.....	79
3.7. N-glikozidlar.....	81
IV bob. Uglevodlarni ajratish va ularning sifat tahlili.....	86
4.1. Murakkab qandlarning tuzilishini aniqlash.....	87
4.2. Oligo- va polisaxaridlarga sifat reaksiyalar.....	88
IKKINCHI QISM.....	92
Lipidlar. Biomembranalar kimyosi.....	92
V bob. Lipidlar.....	94
5.1. Lipidlarning sinflanishi.....	94
5.2. Lipid molekullari tuzilishining umumiy prinsiplari.....	95
5.3. Lipidlarning fazoviy tuzilishi.....	99
5.4. Lipidlarni ajratib olish.....	103
VI bob. Lipidlarning tuzilish komponentlari.....	107
Oliy yogʻ kislotalar.....	107
6.1. Asosiy tabiiy yogʻ kislotalar.....	108

6.2. Lipidlarning yog' kislotali tarkibi	119
6.3. Oliy yog' kislotalarning tuzilishi va izomeriyasi.....	121
6.4. Yog' kislotalarning kimyoviy xossalari.....	123
6.5. Oliy yog' kislotalar tuzilishini o'rganish usullari.....	125
6.6. Oliy yog' kislotalar sintezi.....	129
6.7. Yog' kislotalar metabolitlari.....	134
6.8. Yog'lar va yog' kislotalarning hosilalari.....	144
VII bob. Lipidlarning stereokimyosi va nomlanishi.....	151
7.1. Neytral lipidlar.....	156
VIII bob. Fosfolipidlar.....	163
8.1. Fosfolipidlarning xossalari.....	171
8.2. Fosfolipidlar tuzilishini aniqlash usullari.....	174
8.3. Fosfolipidlarning sinflari.....	176
8.4. Poliglitserofosfatidlar.....	179
IX bob. Glikolipidlar.....	181
X bob. Biologik membranalar.....	188
10.1. Membranalarning asosiy turlari.....	189
10.2. Membrana komponentlari.....	190
XI bob. Monoqatlamlar.....	197
11.1. Mitsellalar.....	198
11.2. Biqatlamlar.....	208
11.3. Biologik membranalarning molekulyar tashkillanishi.....	213
11.4. Membrana oqsillari.....	219
11.5. Membrana oqsillarini ajratib olish.....	229
11.6. Membranalar tuzilishini tadqiq qilish usullari.....	230
XII bob. Membrana transportining asoslari.....	233
12.1. Xolinoretseptorlar.....	235
Nazorat testlari.....	243
Glossariy.....	249
Foydalanilgan adabiyotlar.....	259

**Dalimov D.N., Abduraxmanova U.K.,
Maulyanov S.A., Hamidova G.R.**

UGLEVODLAR VA LIPIDLAR KIMYOSIGA KIRISH

Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan
5140500-Kimyo va 5A140501-Kimyo (bioorganik kimyo) ta'lim
yo'nalishlarida tahsil olayotgan talabalar uchun o'quv qo'llanma sifatida
chop etishga tavsiya etilgan

Muharrir:	– D.X. Usmanova
Musahhih:	– I.T. Nishanbayeva
Rassom:	– U.F. Vaxidov
Kompyuterda sahifalovchi:	– M.Sh. Fozilov

Noshirlik faoliyatini boshlagani haqida vakolatli
davlat organini xabardor qilgani to'g'risida
TASDIQNOMA № 3991

2021 yil 25 dekabrda bosishga ruxsat etildi
Bichimi 60x84, 1/16. Times New Roman garniturası.
Ofset bosma. Shartli bosma tobog'i 16,5 Adadi 300 nusxada.

Toshkent shahar, Uchtepa tumani, Maxorat-71

"Shafoat nur fayz" MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent shahar, Olmazor tumani, Nodira-19
Telefon +99899 993-83-36