

## Модуль 1. Кіріспе

### Дәріс 1.

*Мақсаты* – көмірсулардың жалпы сипаттамасын, классификациясын, табиғатта таралуын, қолданылуын, физиологиялық ролін көрсету.

*Түйінді сөздер:* бифункционалды қосылыстар, моносахаридтер, олигосахаридтер, полисахаридтер, қышқылдық және ферментативтік гидролиз, альдолазалар, кетолазалар, метаболизм, катаболизм, анаболизм.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

Көмірсулар – табиғи полигидроксиальдегидтер мен полигидроксикетон-дардың тобы (СН<sub>2</sub>О)<sub>n</sub>.

Көмірсулар (құрамына моно-, олиго- және полисахаридтер) ақуыз бен майлар сияқты адам, жануарлардың ағзасындағы энергия және зат алмасу процесінде маңызды роль атқарады. Олар өсімдік, жануар және бактериалды ағзалардың құрамына кіреді, органикалық табиғи қосылыстардың көбісін құрайды. Көптеген жануарлар мен адам тағамдарының негізгі компоненті болғандықтан, көмірсулар өмір сүруге қажетті энергияның көп бөлігін синтездейді. Ересек адам ағзасындағы энергияның жартысынан көбі, көмірсулар арқасында пайда болады. Олар өсімдіктердің, жәндік қаңқаларының негізгі құрылыс материалы болғандықтан, жасуша қабырғаларының, байланыстырушы ұлпаның негізгі компоненті құрамына кіргендіктен өте маңызды роль атқарады. Одан басқа күрделі биополимерлер құрамындағы көмірсулар, мысалы, гликопротеидтер (көмірсу қалдығын өзімен бірге тасымалдайтындар), осы қосылыстардың иммунологиялық ерекшелігін анықтай отырып, биологиялық ақпаратты жинаушы болуы мүмкін. Қанның топтық заттарының құрамына кіретін көмірсулардың құрылысы мен реттілігі, қанның қай топқа жататынын анықтайды. Жасушалардың әртүрлі өзара әсерлесуі кезіндегі, бетіндегі негізгі құрама зат ретінде көмірсудың шешуші ролі анықталды. Бірдей типті жасушалардың бір-бірін «тануы», жасушалардың дифференциациясы мен өсуі, жасушалардан биополимерлердің (ақуыз, нуклеин қышқылының және т.б.) секрециясы сияқты процестер көмірсулардың өздеріне тән беттік жасуша қасиетіне негізделген. Тағы бір мәліметтер бойынша, рак ауруында және жасушамен вирустың әсерлесуінде жасушаның беттік көмірсулары маңызды роль атқарады. Адам және жануарлар ағзасындағы кейбір күрделі көмірсулар, мысалы, гиалурон қышқылы, «майлағыш» зат ретінде роль атқарады, одан басқа үйкелетін беттер үшін майлайтын зат ретінде және жасушалардың қозғалатын кеңістігі ролін атқарады. Кейбір көмірсулар – аскорбин қышқылы (С дәрумені), В<sub>12</sub> дәрумені, гепарин (қанның ұюының алдын алатын зат) – өзіне тән биологиялық белсенділік қасиеті тән.

Көмірсулар класы келесі топтарға бөлінеді: моносахаридтер немесе жай қанттар (жүзім қанты – глюкоза, жеміс қанты - фруктоза); олигосахаридтер, өзара гликозидті байланыспен байланысқан 2-ден (дисахаридтер) 10 моносахарид қалдықтарынан тұрады; полисахаридтер немесе жоғарғы қанттар, көптеген моносахарид қалдықтарынан құралған (крахмал, гликоген, целлюлоза және т.б.). Табиғатта кең таралған моносахаридке глюкоза жатады, оны жүзім қанты деп те атайды. Ол бос күйінде тәтті жемістерде кездеседі, адам және жануарлар қанының негізгі құраушысы, көптеген табиғи олиго- және полисахаридтердің құрамында негізгі орталығы ретінде кездеседі. Глюкоза (альдогексоза) қанның негізгі компоненті, оның адам қанындағы мөлшері 50-95 мг %. Өсімдік және жануар жасушаларындағы зат алмасуда глюкоза орталық орын алады, ол жасушаларда өтетін көптеген процестерді энергиямен қамтамасыз ететін «жанар май» ретінде қолданылады. Ферментативті реакциялардың күрделі тізбегі қорытындысында, глюкоза көмір қышқыл газы мен суға дейін тотығады. Глюкоза, басқа моносахаридтер түзілетін процестерге қатысады. Табиғатта таралған моносахаридтер – гексозалардан (яғни, глюкоза сияқты құрамында 6 көміртегі атомы бар

көмірсулар), манноза мен галактозаны айтып кеткен жөн. Манноза бос күйінде кездесе алады, бірақ көбінесе басқа моносахаридтермен ұзын полисахаридтік тізбек түзеді немесе гликопротеид құрамына кіреді. Галактоза бос күйінде кездеспейді, ол глюкозамен қоса лактозаның (сүт қышқылы) құрамына кіреді және көптеген полисахаридтер мен гликопротеидтердің компоненті болады. Ана сүтімен кішкентай бала қоректенгенде, ол галактозаның (лактозаның құрама бөлігі) көп мөлшерін қабылдайды; оның утилизациясының бұзылуын, сатылап салмақтың жоғалуынан, физикалық дамымауынан, бауырдың ұлғаюынан (көбінесе цирроз) және катарактының пайда болуынан білуге болады. Фруктоза (кетогексоза) бос күйінде балда, кейбір жемістерде кездеседі және глюкозамен бірге тамақтану үшін маңызды көмірсу – сахарозаны синтездейді. Фруктоза кәдімгі қанттан 2 есе және 3 есе глюкозадан тәттірек. Ол көп ойлайтын жұмыспен айналысатындар үшін, қарт адамдар үшін, атеросклерозбен ауыратындар үшін, май және холестерин алмасуы бұзылғандар үшін өте тиімді компонент. Фруктоза мен глюкозаның адам тағамындағы қоры негізінен жеміс-жидектерде және ара балында, себебі ондағы глюкоза мөлшері 25-37%, ал фруктоза мөлшері 39-40 %. Қант түріндегі сахароза – ең кең қолданылатын дисахарид. Ең басты пентозаларға (яғни құрамында 5 көміртек атомы болатын көмірсулар) рибоза және дезоксирибоза жатады; олар рибонуклеин және дезоксирибонуклеин қышқылдарының құрамына кіреді. Қазіргі уақытта 70-тей моносахаридтер белгілі, олардың 20-сы табиғатта табылған, ал қалғандары жасанды синтезделген.

Көптеген дисахаридтердің ішінен мальтоза, лактоза, сахарозаның маңызы өте зор. Мальтоза – екі глюкоза қалдығынан тұратын, өсімдік пен жануарлар-дың негізгі резервті көмірсуларының – крахмал мен гликогеннің бөлшектік гидралиттік ыдырауынан пайда болатын дисахарид. Сондықтан мальтоза тағам ретінде маңызы зор. Кейбір адамдарға туа бітісімен мальтоза мен оған туыс изомальтоза жақпайды, себебі ішекте осы дисахаридті ыдырататын фермент болмағандықтан. Лактоза галактоза және глюкоза қалдықтарынан тұрады. Көп мөлшерде сүтте кездеседі: ана сүтінде 5,5-8,4%, сиыр сүтінде 4-5%. Ана сүтінің негізгі көмірсуы болғандықтан, лактоза сәбидің тағамының негізгі компоненті. Сахароза, глюкоза мен фруктоза қалдықтарынан тұрады, өсімдік әлемінде кең таралған және негізгі тағам көмірсуы болып табылады.

Көптеген моносахарид бөліктерінен тұратын жоғары молекулалық табиғи қосылыстарды полисахаридтер деп атаймыз. Оларды массаның, құрамының, құрылысының ерекшелігі бойынша ажыратады. Моно- және олигосахаридтерге қарағанда, олардың кейбіреулері суда ерімейді (целлюлоза), басқалары тек ісінеді (клетчатка), ал үшіншілері шын және коллоидты ерітінділерінің аралығындағы ерекше сұйықтық түзеді (пектин). Табиғатта кездесетін полисахаридтердің саны өте көп, бірақ ең көп таралғаны – целлюлоза, крахмал және гликоген. Полисахаридтер негізінен екі негізгі функция атқарады: құрылымдық және қоректік. Целлюлоза (клетчатка) өсімдік ұлпаларының негізгі құрылымдық компоненті, ол өсімдік жасушаларының қабырғаларында кездеседі. Ол 90-99% жүннен және леннан, ал 45% дейін ағаш ұнтағынан тұрады. Целлюлоза молекуласы ұзын тура тізбекке қосылған глюкоза қалдықтарынан тұрады. Нашар қорытылғанды, ішектің жұмысын реттейді; клетчатка ағзадан холестериннің шығарылуына, ішек микрофлорасын реттеуге көмектеседі.

Крахмал 96-97% полисахаридтерден тұрады, олар минералды заттар мен қатты май қышқылдарымен қоса болады. Крахмалдың полисахаридтері екі затпен сипатталады – амилаза және амилопектин.  $\alpha$ -D-глюкопираноза қалдықтарынан түзілген глюкан. Тағам режимінде крахмал бөлігіне 80 % жалпы көмірсу мөлшері сәйкес келеді. Крахмалдың ыдырауынан ағзаның қантты қажет ету мөлшері төмендейді. Бұл қоректік өте маңызды полисахарид, көбінесе картопта, бидайдың дәндерінде, жемістерде кездеседі, сондықтан олардың тағамдық құндылығы жоғары.

Целлюлоза сияқты, ол күрделі, тармақталған молекула түзетін глюкоза қалдықтарынан тұрады. Гликоген немесе жануартекті крахмал – жануарлар мен адамдардың қордағы маңызды полисахариді. Адам ағзасында, негізінен бауырда (20 % дейін) және бұлшықетте (4 %) жинақталады. Гликоген өзінің химиялық құрылысына байланысты өсімдік крахмалына ұқсайды, бірақ глюкоза қалдығынан құралған тізбектің көбірек тармақталуымен ерекшеленеді. Сәбилер қанында гликогеннің дұрыс мөлшері 12-21 мг%, ал ересек адам қанында 7-15 мг% болуы қажет.

Инулин – суда еритін жоғары молекулалық полисахарид, ол да крахмал сияқты қордағы заттар функциясын атқарады, бірақ крахмалдан айырмашылығы, ол фруктоза қалдықтарынан құралған. Дегенмен ол табиғатта аз таралған және тек кейбір өсімдіктерде ғана жинақталады, негізінен жерасты мүшелерінде. Күрделі түсті өсімдіктер инуленге бақ – бақ тамыры, алмұрт, цикорий тамырларында, девясилде және т.б.

Пектинді заттар – (1→4) гликозидті байланысқан  $\alpha$ -D-галактоурон қышқылының қалдықтарынан тұратын көмірсутекті полимер. Пектинді заттардың негізгі қасиетіне, сулы ортада қант пен қышқыл қатысында желе тәрізді коллоидтық масса түзе алу қабілеті жатады. Дені сау адамның тамақтануында, ішек-қарын ауруларын және күйген теріні емдеу мақсатында қолданылуы сөзсіз. Пектинді заттар шикізат-дәрілік объектілерінде көптеген мөлшерде жинақталады және керемет дәрілік әсер етеді.

Камедей тобына суда ерігенде тұтқыр ерітінді түзетін көмірсулар жатады. Камеди гексоза, пентоза, метилпентоза және урон қышқылының қалдықтарынан тұратын жоғары молекулалық бейтарап тұздары (кальцийлі, магнийлі, калийлі).

Сілекейлі топқа әртүрлі химиялық құрамды азотсыз заттар жатады, олар жұмсартқыш қасиетіне ие. Олар әртүрлі гексозалардан, олардың олигосахаридтері мен урон қышқылдарынан, пентоза және оның урон қышқылдарынан, одан да күрделірек полисахаридтер мен оның туындыларынан құралған полисахарид тобын құрайды. Крахмалдан айырмашылығы дәндердің және иод ерітіндісімен реакциясының болмауы, пектинді заттардан айырмашылығы – полигалактуронды қышқыл мен тұтқырлық қасиетінің болмауы, камедейден айырмашылығы – қорғасын ацетатының бейтарап ерітіндісімен тұнба түзілуі. Сілекейлі заттар өте гидрофильді. Дәндерде су қорын түзеді, ол құрғап қалудан сақтайды және жақсы өсуіне әсер етеді. Бұл заттардың көп мөлшері (8-12%) айва дәнінде, алтей тамырларында, подорожник жапырақтарында, мать-и-мачехада (өгей шөпте) кездеседі. Бұл өсімдіктерді қайнатсақ, ол жұмсартқыш әсер етеді.

Гемицеллюлоза дегеніміз - өсімдіктердің қабырға жасушаларындағы полисахаридтердің қосындысы, оларды негіздердің сулы ерітінділерімен экстракциялауға полисахаридтердің қосындысы, оларды негіздердің сулы ерітінділерімен экстракциялауға болады. Гемицеллюлозалар – құрамы өсімдік түріне тәуелді немесе бір өсімдіктің әртүрлі ұлпаларында әртүрлі болатын полисахаридтер қоспасы. Химиялық көзқараспен қарағанда мұндай қоспалардың полисахаридтері қышқыл және бейтарап болып бөлінеді. Басты тізбектің моносахаридтерінің құрамына байланысты гемицеллюлоза полисахаридтерін үлкен үш топқа бөлуге болады – ксилондар, глюкоманнандар және галактондар, бірақ әрбір топ ішіндегі жеке өкілдер, құрамындағы момносахаридтердің табиғатымен ғана емес, бір-бірімен байланысу түрімен де ерекшеленуі мүмкін.

Адамның және басқа да тірі жануардың байланыстырушы ұлпасы дұрыс дамуы үшін және дұрыс жұмыс істеуі үшін мукополисахаридтердің маңызы зор, мысалы, гиалурон қышқылы, хондроитинсульфаты және т.б.тағам арқылы адам ағзасына түсетін күрделі көмірсулар, көптеген ферменттер көмегімен құралған моносахаридтерге дейін ыдырап, кейін олар ішектен қанға сінеді.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Көмірсулардың классификациясы (моносахаридтер, олигосахаридтер, полисахаридтер).

2. Полисахаридтердің (крахмал, целлюлоза, пектинді заттар, гелицеллюлоза, инулин, сілекей мен камеди, ақуызы бар полисахаридтер), олигосахаридтердің (мальтоза, лактоза, сахароза), полисахаридтердің мономерлі бөліктерінің (рибоза, глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза) физиологиялық ролі.

## Модуль 2. Көмірсулардың стереохимиясы

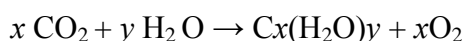
### Дәріс 2

*Мақсаты* – глицеринді альдегидтен бастап көмірсу қатарының генетикалық байланысын көрсету, құрылысын анықтау, көмірсулардың көміртектік қатарының саыстырмалы және абсолютті конфигурациясын анықтау.

*Түйінді сөздер:* бифункционалды қосылыстар, моносахаридтер, олигосахаридтер, полисахаридтер, ассиметриялы көміртек атомы, муторатация, оптикалық изомерлер, конфигурация, конформация.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

«Көмірсу» термині фелинг ерітіндісін минералды қышқылдармен гидролиздегенге дейін және кейін тотықсыздандыратын полиоксикосылыстарға қолданылды. Өсімдік пигменті хлорофилл, күн сәулесінің энергиясын сіңіріп, фотосинтез кезінде көміртегі диоксиді мен суды көмірсу мен оттегіне дейін айналдыру үшін қолданылады:

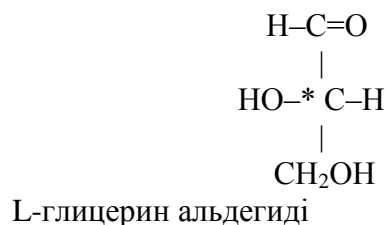
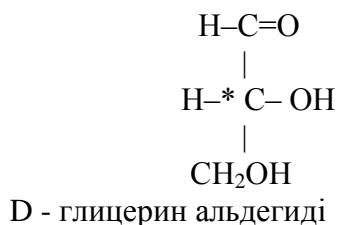


Көмірсулар энергияның ең үлкен сақтаушысы және біздің жерімізде барлық тіршіліктің өмір сүре алуы фотосинтезге байланысты.

Табиғата кездесетін моносахаридтерді полигидроксиальдегид немесе полигидроксикетондар сияқты және оларды альдегид немесе кетон топтарының болуына байланысты альдоза немесе кетоза деп классификациялауға болады. Альдозалар ішіндегі кең таралғандары рибоза, ксилоза, арабиноза, глюкоза, манноза, галактоза және т.б. Кетозалардың ішінен танымалысы фруктоза. Тағы да моносахаридтерді көміртегі атомдарының санына байланысты классификациялайды (триозалар, тетрозалар, пентозалар, гексозалар). Көп жағдайда екі классификацияны біріктіреді. Сонымен, маңызды табиғи моносахарид, D- глюкоза, альдогексозаға мысал бола алады, себебі оның құрылысында алты көміртек атомдары бар, олардың бесеуі гидроксильді топтар, ал карбонильді топ альдегидті болып тұр: НОС–СНОН–СНОН–СНОН–СН<sub>2</sub>ОН. С-2 – С-5-гі көміртегі атомдары ассиметриялы немесе хиральды (әрбіреуінде төрт әртүрлі орынбасушылар), сондықтан глюкозадан басқа 15 изомерлі (2<sup>4</sup>) альдогексозалар болуы мүмкін, тек олардың кейбіреулері ғана кездесе алады.

Барлық көмірсулар оптикалық белсенді болып келеді, себебі оларда ассиметриялы көміртегі атомы бар. Оптикалық изомерлер (диастереоизомерлер) саны 2<sup>n</sup> анықталады, мұндағы n – ассиметриялы көміртек атомының саны. Барлық табиғи моносахаридтер D-қатарға жатады. Көмірсулардың конфигурациясын анықтау үшін үлгі ретінде D- немесе L- глицерин альдегиді алынады.

Табиғатта барлық моноқанттар аминқышқылдарымен салыстырғанда D-қатарға жатады. Моносахаридтерде D- немесе L-қатарға жататындығы глицериндік альдегидтің ассиметриялық көміртек атомы конфигурациясы мен (оның конфигурациясы рентгеноструктуралық сараптамамен анықталды) және реттік номері ең көп моносахаридтің ассиметриялық көміртек атомы конфигурациясын салыстырып анықталды (сурет 1).



D-глицерин альдегиді және L-глицерин альдегидіндегі ассиметриялық көміртек атомының конфигурациясы

Егер де зерттелетін моносахаридтің реттік номері жоғары хиральды көміртек атомы D-глицерин альдегиді сияқты болса, онда ол D-қатарына жатады; егер L-глицерин альдегидіндей болса, онда ол L-қатарындағы моносахарид.

Табиғатта кездесетін қарапайым моносахарид D-қатарына жатады, бұл реттік номері жоғары ассиметриялы көміртек атомының конфигурациясы D- глицеринді альдегид тәрізді екенін көрсетеді.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Моносахаридтердің генетикалық қатары (альдозалар және кетозалар).
2. Көміртегінің ассиметриялы атомы туралы түсінік, моносахаридтердің салыстырмалы және абсолютті конфигурациясы.

### Дәріс 3-4

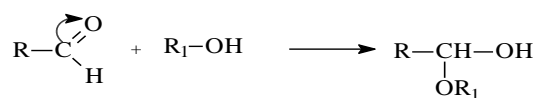
*Мақсаты* – құрылысы, конфигурация, конформациямен байланысты көмірсулардың таутомерлі айналуларын көрсету.

*Түйінді сөздер:* моносахаридтер, бифункционалды қосылыстар, ассиметриялы (хиральды) көміртек атомы, жартылай ацетальды (аномерлі, гликозидті) гидроксил, альдозалар, кетозалар, муторатация, пиранозды форма, Фишер, Хеуорс проекциясы.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

Моносахаридтердегі карбонил тобына натрий бисульфитімен сапалық реакцияның теріс нәтиже беретіндігі анықталды, яғни бисульфиттік туынды түзілмейді. Бұл егер гидроксил тобы және карбонил тобы бір молекулада болған жағдайда осы екі функционалдық топтар арасында, яғни бір жағынан карбонил тобы, екінші жағынан гидроксил тобы арасында, циклді жартылай ацетальдар немесе жартылай кетальдар түзе жүретін молекулаішілік әрекеттесу мүмкін болады. Циклде пентозалар мен гексозалардағы сияқты бес немесе алты көміртек атомы болғанда тепе-теңдік циклді туынды жағына ығысады. Осылайша суда еріткенде моносахаридтердің карбонил тобы және одан қашықтау жатқан спирттік топтары өзара әрекеттеседі және мына реакция типі бойынша циклді формаларын түзеді (сурет 2):

Барлық альдогексозаларға тән мұндай әрекеттесу алтымүшелі пиранды циклдің түзілуіне әкеледі, мұндай циклді моносахаридтер пиранозалар деп аталады.



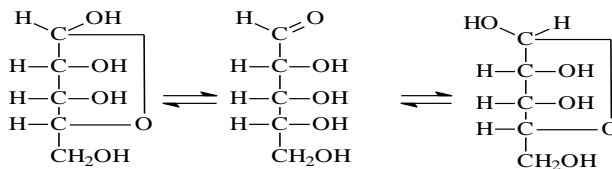
Карбонил және гидроксил топтарының арасындағы әрекеттесу

Егер де сақина C-4 орнындағы гидроксилді топпен байланысса, фуранды цикл пайда болады, ал бесмүшелі циклді бар қанттар фуранозалар деп аталады. Ерітіндіде барлық үш форма – пиранозды, фуранозды және ациклды динамикалық тепе-теңдікте болады. Ашық және циклді формалардың өзара бір-біріне динамикалық тепе-теңдік орнағанша айналуы басталады. Бұған қоса

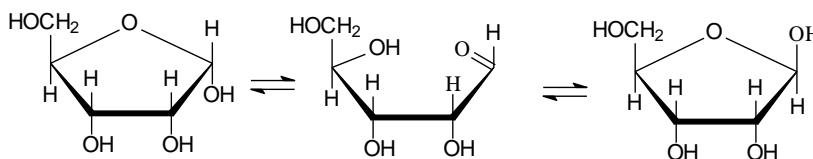
моносахаридтің меншікті айналуының өзгеруі жүреді. Мұндай уақыт бойынша меншікті айналудың өзгеру процесі **мутаротация** деп аталады, **немесе басқаша айтса, мутаротация** – бұл әр моносахаридке тән, оның ашық және циклді формаларының арасындағы динамикалық тепе-теңдікті орната отырып және тұрақты меншікті айналуға жету үшін өзара айналу процесі.

Моносахаридтердің циклды формалары Фишер және Хеуорс проекциялары түрінде көрсетіледі. 3 суретте D-рибозаның осы проекциялардағы мутаротациясы берілген.

Фишер проекциясы:



Хеуорс проекциясы:



3 сурет. D-рибозаның мутаротациясы

Циклды формалар түзілгенде моносахаридтерде жаңа хиральды (аномерлі) көміртек атомы және 2 оптикалық изомер ( $\alpha$ - және  $\beta$ - аномерлер) пайда болады. Түзілетін циклды формалар –  $\alpha$ - және  $\beta$ - аномерлер өзара жаңа түзілген гидроксил тобының, түзілетін цикл мен аномерлі көміртек атомына қатысты ерекшеленеді. Түзілген жаңа гидроксилдің үш атауы бар: гликозидті, жартылай ацетальды және аномерлі гидроксил.

Фишер проекциясында:

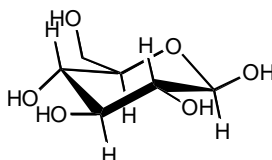
$\alpha$ -аномер болып оптикалық изомер белгіленеді, онда гликозидті гидроксил циклмен бір кеңістікте орналасқан (цис-орналасу);

ал  $\beta$ -аномер түрінде олар әртүрлі кеңістіктерде орналасады (транс-орналасу);

Хеуорс проекциясында:

$\alpha$ -аномер жағдайында гликозидті гидроксил циклден төменгі кеңістікте, ал  $\beta$ -аномерде циклдің үстіндегі кеңістікте орналасады.

D-глюкозаның әртүрлі изомерлі формаларын Хеуорс формалары түрінде келтіру ыңғайлы, бірақ онда пиранозды циклдың шын мәнінде тегіс емес, циклогексан сияқты кресло түрінде болатыны ескерілмеген.



$\beta$ -D-глюкопиранозаның кресло конформациясы

Мутаротация кезінде циклді формалардың қосындысы доминирлеуші болып табылады, мысалы, D-глюкозаның бейтарап ортасында ашық немесе ациклді формалардың мөлшері 0,02 % , глюкозаның басқа бөлігі (шамамен 99,8%) екі циклді жартылай ацетальдар күйінде қатысады:  $\alpha$ -аномер 30 %-дан көп,  $\beta$ -аномер 60 %-дан көп. Сонымен, тепе-теңдік бұрышта, яғни оның ашық және екі циклды формалары ( $\alpha$ -D-глюкопираноза және  $\beta$ -D-глюкопираноза) арасында тепе-теңдік

орнаған жағдайда,  $\alpha$ -аномерге карағанда,  $\beta$ -аномер екі есе көп екені D-глюкоза үшін белгіленген. Мұның себебі,  $\beta$ -аномердегі гликозидті гидроксил,  $\alpha$ -аномерге карағанда экваториалды жағдайда орналасқан, ал  $\alpha$ -аномерде аксиалды жағдайда орналасқан. Экваториалды жағдай энергетикалық тұрғыдан тиімді және тұрақтырақ, сондықтан үлкен орынбасушылар экваториалды жағдайда орналасады.

Қатты күйде D-глюкозаның екі аномері де тұрақты және бір-бірінен бөлінуі мүмкін. Бірақ сулы ортада әрбір аномер ашық формамен тепе-теңдікте болады, осыдан шығатыны, екі аномер де бір-бірімен тепе-теңдікте болады.  $\alpha$ -D-глюкозаның меншікті айналу бұрышы  $+113^{\circ}$ , ал  $\beta$ -D-глюкозаның меншікті айналу бұрышы  $+19^{\circ}$ . Сулы ортада әрбір таза екі аномер ақырындап екі аномердің тепе-теңдік қоспасына айналады, оның айналу бұрышы  $+52,5^{\circ}$ . Сонымен, таза  $\alpha$ - және  $\beta$ -D-глюкозаның тепе-теңдік қоспасына айналуын, меншікті айналу бұрышы арқылы бақылауға болады. Мұндай процеске тән айналу бұрышының уақытқа тәуелді өзгерулері мутаротация деп аталады, басқа сөзбен, мутаротация – моносахаридтің ашық және циклды формаларының динамикалық тепе-теңдік орнауы мен тұрақты меншікті салмаққа дейін жетіп, бір-біріне өзара алмасу процесі.

Рибозаның, глюкозаның, маннозаның, галактозаның және фруктозаның мутаротация процесін мысал етіп көрсету.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Моносахаридтердің мутаротациялану себебі.
2. Мутаротация процесінің мәні мен көмірсулардың мутаротациясының нақты мысалдары.

### **Модуль 3. Өсімдік шикізатынан полисахаридтерді бөлу технологиясы, оларды тазарту мен гидролиздеу. Бос көмірсулар мен полисахаридтердің сапалық сараптамасы.**

#### **Дәріс 5-7**

*Мақсаты* – полисахаридтерді бөлу технологиясын, олардың тазартылуын, әртүрлі рН-тағы сатылы және толық гидролиз шарттарын, бос полисахарид пен көмірсулардың сапалық сараптамасын көрсету.

*Түйінді сөздер:* крахмал, целлюлоза, пектинді заттар, хитинді алу, полисахаридтерді тазарту, гель-хроматография, диализ, тұндыру, рН өзгерту, толық немесе сатылы қышқылдық гидролиз, сілтілік гидролиз, полисахаридтер, олигосахаридтер, моносахаридтер.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

*Полисахаридтерді бөліп алу әдістерін жетілдіру.* Жоғарғы полиоздарды бөліп алу мен тазарту өте қиын мәселелердің бірі, себебі табиғи жағдайларда бұл қосылыстар төмен молекулалары бар, көмірсусыз табиғаты бар және басқа жоғары полимерлі көмірсулары бар заттармен күрделі қоспа түрінде болады. Мұндағы қиындықтардың пайда болу себебі, полисахаридтер лабильді заттар болғандықтан, кішкентай ғана әсерге төзімсіз: көбінесе деполимеризация, тотығу және т.б. өзгерістер. Мұндай өзгерістерге әкелетін факторлар қолданылатын реагенттерден басқа: ауадағы оттегі, жасушада орналасқан полисахаридтермен байланысқан ферменттер (мысалы, крахмал ұнтағымен байланысқан фосфоорилаза және амилаза).

Полисахаридтерді бөліп алу әдістері оның ерігіштік, әртүрлі реагенттерге лабильдігі сияқты қасиеттеріне байланысты. Суда еріген полисахаридтерді сумен, қышқылдық немесе сілтілік ерітінділермен экстракциялап, белгілі әдістермен тұндыруға болады. Егер полисахаридтер ерімесе және тұрақты болса, онда олармен байланысты заттарды бөліп алу немесе бұзу оңайырақ болады.

Экстракцияның жай нұсқасы – бөліп алынатын полисахаридтердің еруі. Көп жағдайларда қолданылатын еріткіш – су, ерігіштікті жоғарылату үшін қыздыруға болады. Полисахаридтердің судағы әртүрлі ерігіштігі, оларды фракциялап бөлуге мүмкіндік береді. Жылы сумен крахмалды бөліп алғанда, ерітіндіге амилоза өтеді, ал өте қатты ісінетін және жоғары молекулалы амилопектин ерітіндіге өте аз мөлшерде өтеді. Көптеген қышқылдық функционалды топтары бар полисахаридтер, мысалы, табиғи объектілерде тұз түрінде болатын сульфурленген полисахаридтер, сұйытылған минералды қышқылдарда оңайырақ ериді. Кейде күшті сілтілік ерітінділерді ақуыздардан босап шығуға бір уақытта дайын болған полисахаридтерді бөліп алуға қолданады. Ерекше жағдайда немесе өте сирек полисахаридтерді басқа еріткіштермен бөліп алады, диметилсульфоксидпен, диметилформамидпен, сулы спиртпен және т.б. олардың көмегімен салыстырмалы түрде төменірек массалы немесе азполярылы орынбасушылары көп мөлшерде (мысалы, ацетил тобы) болатын полисахаридтерді таңдамалы экстракциялауға болады.

Бөліп алынған полисахаридтер кейін тұндырылады. Мұнда олар тұнып қана қоймай, төмен молекулалық қоспалардан тазартылады, көп жағдайда минералды тұздардан, экстракциялау кезінде ерітіндіге полисахаридтермен бірге өтетін моносахаридтер мен төменгі олигосахаридтерден тазартылады.

Тұндырғыш зат ретінде көбінесе этил спирті қолданылады. Спирт концентрациясы 80 % болғанда, көп полисахаридтер тұнбаға түседі, ал төмен молекулалық қоспалар ерітіндіде қалады. Ақырындап спирт қосып, тұндыра берсек, спирттің жоғарылай беретін концентрациясына байланысты, полисахаридтердің фракциялы тұндырылуын жүргізуге болады.

Кейбір жағдайларда полисахаридтердің тұндырылуы тұздармен жүргізіледі. Бейтарап полисахаридтерді тұндыру кезінде, бейтарап тұздар (мысалы, аммоний сульфаты) қатысында ерігіштігінің төмендеуі қолданылады. Басқа жағдайларда қышқылдық полисахаридтерді (альгинді және пектинді қышқылдар) тұндыру кезінде суда нашар еритін сол полисахаридтердің барийлі немесе кальцийлі тұздары қолданылады, ол қышқылдық және бейтарап полисахаридтерді бөлуге мүмкіндік береді.

Полисахаридтер Фелинг ерітіндісімен тұндырылғанда мыс комплекстері түзіледі. Полисахаридтің моносахаридті қалдықтарында екіншілік гидроксил болғанда, мыс ионы гидроксилдердің сутек атомының орнын басады да, суда ерімейтін қосылыс түзеді. Полисахаридтердің мыс комплексін сірке қышқылымен ыдыратады, кейін оларды спиртпен тұндырады. Бірақ, құрамында күшті негіз бен сірке қышқылы бар Фелинг ерітіндісін қолдану, бастапқы полисахаридтердің деполимеризациялануы мен деградациялануына әкелуі мүмкін.

*Полисахаридтерді тазарту.* Бөліп алынған полисахаридтер, қоспалардан бөліктеп тазартылады. Одан арғы төмен молекулалық қоспалардан тазарту диализдеу, электродиализдеу (электрлік ток қатысында иондар оңай шығарылады), ультрафилтрлеу (кеуек мөлшері белгілі жартылай өткізгіштік мембрана арқылы) әдістері арқылы өткізіледі, бұл арқылы қоспалар кетіп, полисахаридтер молекулалық массалары белгілі шектелген фракцияларға бөлінеді.

Ақуыз қоспалары үшхлорсірке қышқылымен кетеді: полисахаридті 5-10 % қышқылда ерітеді, ақуыз коагулянттың центрифуга арқылы бөліп алады, кейін ерітіндіден полисахаридті спиртпен тұндырады. Бұл әдіс ақуыздан босату үшін қолайлы болып келеді, бірақ полисахарид үшін кейбір деполимеризациялау жүргізеді. Жұмсағырақ әдіс Севага әдісі: амил спирті бар хлороформмен полисахарид ерітіндісін өндегенде, ақуыз хлороформ-сулы орта шекарасында жиналады. Нуклеин қышқылдарының қоспасын кетіру үшін протеазаны қолданады, кейін ақуыз-ферментті бөлу қажет болады.



Полисахаридтерді бөлу мен тазартуда хроматографиялық әдіс маңызды роль атқарады. Полисахаридтердің әртүрлілері болғандықтан, хроматография әдістері тең мөлшерде қолданылмайды. Таза полисахаридтерде хроматографиялық қозғалмалылығы жақын, сорбциялық қасиеттері мен коллоидтық мінезі ұқсас болатын полимергомологтардың жинағы, қағаздық, үлестірілік және адсорбционды хроматография түрлері аз эффект көрсетеді.

Полисахаридтерді бөлу мен тазартуда ионалмастырғыш хроматографиялау және гельфльтрациялау маңызды роль атқарады.

*Қышқылдық гидролиз.* Полисахаридтерде гликозидті байланыстардың гидролизі бос моносахаридтердің түзілуіне әкеледі, олардың сандық және сапалық сараптамасы полисахаридтердің құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Бөліктенген қышқылдық және ферменттік гидролиз олигосахаридтердің немесе полисахаридтердің деградациялануына әкеледі, ал бұл құрылысы туралы мәлімет береді, себебі бұл сынықтар полисахаридтердің байланыстары үзілмей бұзылуынан болатыны анықталған. Қышқылдарға сезімтал моносахаридтердің бөлінуі арқылы жүретін жай гидролизден түзілген деградацияланған полисахаридтер, бастапқы полисахаридтерге қарағанда құрылымдық сараптауға оңай түседі және онша күрделі емес. Көп жағдайларда деградацияланған полисахаридтер молекула «қанқасына» сәйкес келеді және оның құрылымдық сараптамасы бастапқы полисахарид жайлы көбірек мәлімет бере алады. Бастапқы және деградацияланған полисахаридтердің молекулалақ салмағын анықтау арқылы, қышқылдарға лабильді перифирийлі моносахаридтік қалдықтарды кетіру көмегімен деградацияланған полисахаридтердің түзілу-түзілмеуін анықтауға болады.

Жоғарғы полиоздарда әртүрлі табиғатты, әртүрлі беріктілікті, әртүрлі сипаттағы байланыстар болуы мүмкін. Полисахаридтердің қышқылдық гидролизін жұмсақ жағдайда өткізу керек, себебі олар бұзылуы немесе фурфурол туындысына өтуі мүмкін.

Гидролиз жылдамдығы негізінен полисахарид құрылысына тәуелді. Осылай  $\alpha$ -D-гликозидтік байланыстар мен фураноза қалдықтары бар полисахаридтер өте жұмсақ жағдайда гидролизденеді. Жоғары полисахаридтердің басқа жағдайларында гидролиз  $100^{\circ}$  C температурада, 2 н күкірт қышқылында, 2-4 сағат қайнатылып жүргізіледі. Күкірт қышқылы гидролиз өнімін сақтап, гидролизаттан барий сульфаты түрінде жеңіл шығарылады.

Бос көмірсулардың сапалық сараптамасын аутентидтік үлгілерді қолдану арқылы біркеңістіктік хроматографиялау әдісімен, ал полисахаридтерді – сапалық сараптау көмегімен анықтайды.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Крахмал, целлюлоза, пектинді заттар, хитинді алудың технологиялық схемасы.
2. Көмірсулардың әртүрлі топтарын фракциялық бөліп алу.
3. Гель-хроматография, диализдеу, тұндыру, рН өзгерісі, толық және бөліктенген қышқылдық гидролиз, сілтілік гидролиз әдістері арқылы полисахаридтерді тазарту.

#### **Модуль 4. Полисахаридтердің моносахаридтік құрамын анықтау. Бос көмірсулар мен полисахаридтердің сандық сараптамасы.**

##### **Дәріс 7-9**

*Мақсаты* – полисахаридтердің моносахаридтік құрамын анықтау әдістері мен идентификациясын, өсімдік шикізатындағы полисахаридтер мен бос көмірсулардың сандық сараптамасын көрсету.

*Түйінді сөздер:* полисахаридтердің моносахаридтік құрамы, конфигурация, гликозидтік байланыстар, тотықтыратын және тотықсыздандыратын олигосахаридтер, мальтоза, лактоза, сахароза, рутиноза, целлобиоза.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:* полисахаридтердің толық қышқылдық гидролизі кезінде моносахаридтер қоспасы пайда болады, крахмалдың ферменттік гидролизі кезінде моносахарид – мальтоза пайда болады, одан кейінгі гидролизде D- глюкоза түзіледі.

Олигосахаридтер дисахаридтерден басталады, ал олар өзара орталарындағы су молекуласының бөлінуінен пайда болатын гликозидтік байланыспен байланысқан екі моносахарид қалдығынан тұрады.

Гликозидтік байланыстың түзілуіне бір моносахаридтік молекуласының спирттік гидроксилі және екінші моносахаридтің гликозидтік гидроксилі қатысып, ал моносахаридтің біреуіндегі екінші гликозидтік гидроксил бос қалса, онда тотықсыздандыратын дисахаридтер (мальтоза, лактоза) пайда болады.

Ал егер гликозидті байланыстың түзілуіне екі моносахаридтердің гликозидтік гидроксилінің екеуі де қатысса, онда тотықтыратын дисахаридтер түзіледі. Бұған мысал ретінде сахарозаны келтіруге болады, себебі онда гликозидтік байланыстар  $\alpha$ -D-глюкоза мен  $\beta$ - D-фруктозаның гликозидтік гидроксилінің қатысында жүреді. Сондықтан, тотықтырғыш дисахаридтер жағдайында екі моносахарид қалдықтарының арасындағы гликозидтік байланыс, олардың аномерлі көміртегі атомы арқылы пайда болады, ал тотықсыздандырғыш дисахаридтерде – тек екі аномерлі жағдайдың біреуі арқылы пайда болады.

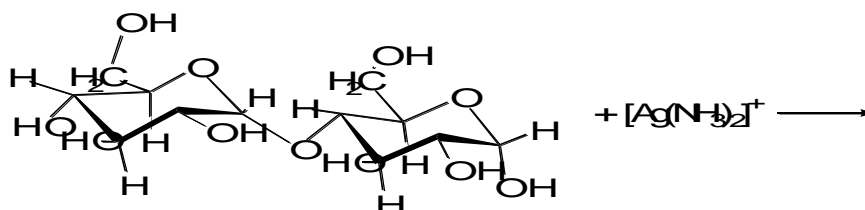
Дисахарид құрылысының идентификациясы келесі сатылар қатарынан тұрады:

1. Дисахаридті, оны құрайтын моносахаридтер гидролиздейді және идентификациялайды.

2. Дисахаридтің тотықсыздандырғыш екенін анықтау үшін Толленс реактивін қолданамыз, яғни аномерлі жағдайдағылардың біреуі немесе екеуі де гликозидтік байланысқа қосылғанын анықтау. Мұнда бос гликозидті гидроксил альдегидті топ түзіп, таутомерлі айналады, ал альдегид тобы карбоксил тобына айналып, Толленс реактивін тотықсыздандырады (сурет 5).

3. Гликозидтік байланыстардың қайсысы бар екенін ( $\alpha$  немесе  $\beta$ ) анықтау үшін сәйкес ферменттер қолданады.  $\alpha$ - және  $\beta$ - үшін ерекше реагент ретінде эмульсин және мальтоза қолданылады.

4. Тотықсыздандырғыш қанттар үшін, аномерлі жағдай арқылы байланыспаған моносахарид қалдығының орнын анықтау қажет. Ол үшін дисахаридті толығымен метильді туынды пайда болғанша метильдейді де, гидролиздейді, кейін перметильді туынды мен бөліктеп метилденген моносахаридтің ПМР-спектрін салыстырады.



→ 4-( $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\alpha$ -D-глюконовая кислота + Ag↓

Оксо топтың карбоксил тобына тотығыуы сызбасы

Өсімдік шикізатындағы бос көмісулардың сандық сараптамасын белгілі әдіспен, яғни калибрлік график қолданумен өткізген, ол график глюкоза ерітінділеріне құралған.

Олиго- және полисахаридтердің сандық сараптамасын өткізудің көп әдістері оқулықтарда сипатталған, оларды 2 топқа бөлуге болады: гравиметриялық – полисахаридті спиртпен сандық тұндыру, кейін түзілген тұнбаның өлшенуіне негізделген, фотометриялық – оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген.

ҚР Мемлекеттік фармакопейде негізгі әсер етуші зат полисахарид болатын дәрілік өсімдік ретінде келесілерді атауға болады: алтей шөбі, череда шөбі, ламинария, подорожник жапырақтары. Экстрактивті заттардан полисахарид мөлшері 3,5-12 % болатын жоғарыдағы заттар фармакологиялық белсенділік көрсетті. Фармакопейлік мақалаларда полисахаридтерді сандық анықтау үшін негізгі әдістеме бойынша гравиметриялық әдісті қолданған (Суды бөлу сатысын 1,5-7 сағатқа дейін қыздырып, 3-7 рет қайталайды, шикізаттың қандай да бір бөлігіне 250-500 мл жалпы бөлу көлемі).

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Полисахаридтің моносахаридтік құрамын анықтаудың әдісі.
2. Тотықтыратын және тотықсыздандыратын қанттар.
3. Өсімдік шикізатындағы бос көмірсулардың сандық сараптамасы.
4. Полисахаридтердің сандық сараптамасы (гравиметриялық және фотометриялық әдістер).

### **Модуль 5. Полисахаридтің моносахаридтік қалдықтарының химиялық қасиеттері**

#### **Дәріс 10-12**

*Мақсаты* – полисахаридтердің мономерлік бірлігі болатын моносахаридтердің функционалдық тобының химиялық қасиеттерін, полисахаридтердің химиялық қасиеттерінің ерекшеліктерін көрсету.

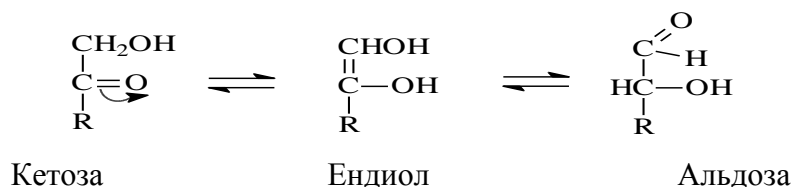
*Түйінді сөздер:* оксо-топтар, тотығу реакциялары, онолды, аронды, уронды қышқылдар, гидразондар, азозондар, енолды түрлер, гликозиламиндер, циклды кеталдар және ацетальдер, Киллиан-Фишердің циангидринді әдісі, фурфурол мен аминоқанттардың түзілуі.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

Моносахарид, бифункционалды органикалық қосылыс болғандықтан, оған карбонилді топ бойынша (тотығу, тотықсыздану, оксонитрилді синтез, фенилгидразонның пайда болуы) және спирттік топ бойынша (алкилдеу, ацилдеу) реакцияласу тән, бірақ карбонилді топқа сапалық реакция болатын натрий бисульфатымен әсерлесу кері реакцияны көрсетеді, яғни бисульфиттік туынды пайда болмайды. Мұның себебі, қанттардың сулы ерітінділерінде ашық форманың (шамамен 0,2 %) мөлшері циклдік формамен (шамамен 99,8 %) салыстырғанда азырақ.

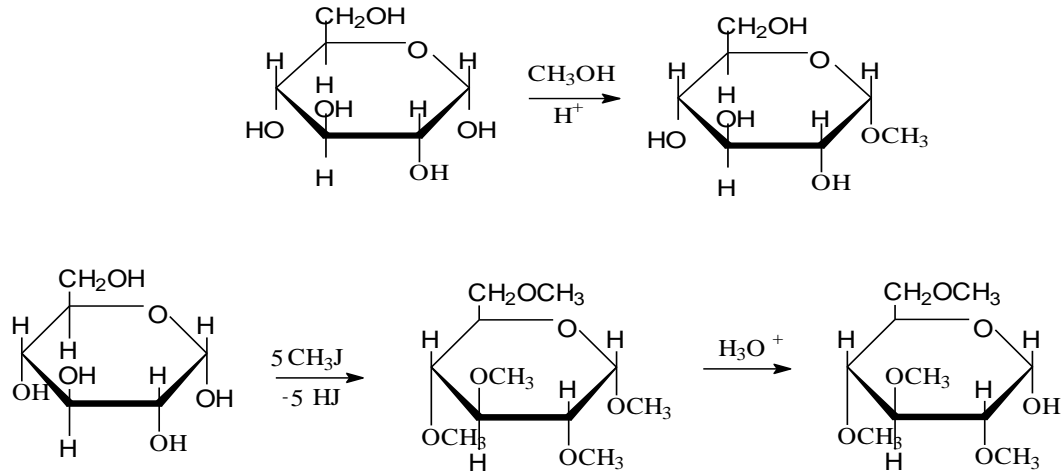
Альдегидтерді кетондардан ажыратуға болатын «күміс-айна реакциясы» альдоз бен кетоздарда қолданылмайды, себебі олардың өзара айналуына байланысты екеуінде де жүргізуге болады. Кетозалар – оксикетондар болып табылады, және негізгі жағдайда олар тез изомерлі альдозалармен өзара айналады (сурет 6).

Гликозидті гидроксилдың, моносахаридтердің қалған спирттік гидроксилдерінен қасиетімен ерекшеленуі, табиғатына байланысты; ол реакцияға жақсы түседі және алкилденеді, моносахаридтердегі қалған гидроксилді топтарға қарағанда одан кейін жұмсақ жағдайларда гидролизденеді.



## Негіздік ортадағы кетозо-альдозалық изомерлену

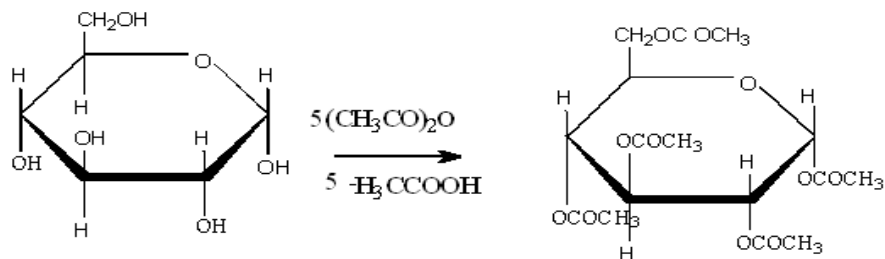
Мысалы  $\alpha$ -D-глюкозаны HCl-ғы метанолмен алкилдегенде 1-метокси- $\alpha$ -D-глюкоза алады, одан әрі алкилдегенде оның перметилді туындысы (1,2,3,4,6-пентаметокси- $\alpha$ -D-глюкоза түзіледі, оның қышқылдық гидролиздеу өнімі 2,3,4,6-тетраметокси- $\alpha$ -D-глюкоза (сурет 7).



Сурет 7 – Көмірсудың жай эфирінің түзілуі және қышқылдық гидролизі

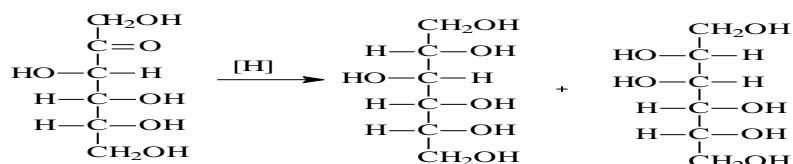
Метил глюкопиранозид гликозидтерге жатады, ондағы көмірсу бөлігіне қосылып тұрған метил тобы агликон деп аталады, яғни әр гликозидте агликон және көмірсулы компонент болады. Табиғатта O-, C-, N-гликозидтер таралған.

D-глюкозаны ацетилдегенде оның күрделі эфирі – пентаацетат (перацетилдік туынды), (сурет 8) түзіледі.

1,2,3,4,6-пентаацетокси- $\alpha$ -D-глюкоза

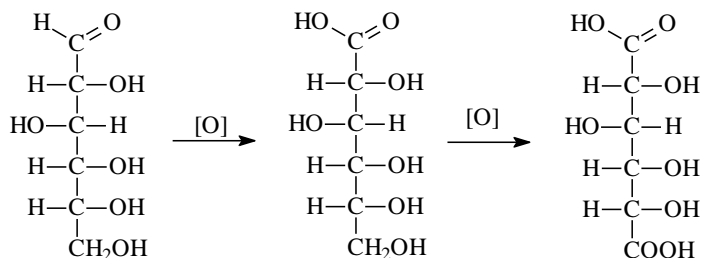
Сурет 8 – Көмірсудың күрделі эфирінің түзілуі

Альдоздардың тотықсыздануы бір өнім – сәйкес спирт, кетоздардың тотықсыздануы кезінде жаңа асимметриялық орталық түзілуінен екі диастереомер пайда болады, сондықтан кетоздардан альдоздардың айырмашылығын реакция өнімдерінің тотықсыздануы бойынша анықтайды (сурет 9).



Сурет 9 – D-фруктозаның тотықсыздануы

Жұмсақ жағдайда бром суын қолданып альдозаны тотықтырғанда монокарбон қышқылы түзіледі, азот қышқылын қолданып одан әрі тотықтырса дикарбон қышқылы түзіледі (сурет 10). Кетозалар бром суымен нашар әрекеттеседі, сондықтан бұл реакцияның көмегімен альдоздарды кетоздардан ажыратуға болады.



D -глюкоза

D-глюкон қышқылы

D-глюкар қышқылы

Сурет 10 – D-глюкозаның тотығуы

D-манноза, D-глюкоза, D-фруктоза бәрі де артық фенилгидразинмен әрекеттескенде озазон түзетіндіктен эпимерлер деп аталады.

Целлюлоза, камфора және спирт нитраттарынан целлулоид жасайды. Вискозаны алу процесінде, целлюлозаны ксантогенат эфиріне айналдырады, онда жіп және парак тәрізді қайтадан бос целлюлоза түзіледі.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Спирттік гидроксилді топтардың химиялық қасиеттері.
2. Оксотоп бойынша өтетін реакциялар.
3. Гликозидті гидроксилдің ерекшелігі.
4. Полисахаридтердің химиялық қасиеттерінің ерекшелігі.
5. Гликозидтік байланыстардың түзілуі.

## Модуль 6. Полисахаридтердің метаболизмі

### Дәріс 13-15

*Мақсаты* – тірі ағзадағы көмірсулардың метаболизм жолын және басқа пептид, ақуыз нуклеин қышқылы, май, поликетид, терпен, флаваноид сияқты биомолекулалармен әсерлесуін көрсету.

*Түйінді сөздер:* метаболизм, катаболизм, анаболизм, моносахаридтер, олигосахаридтер, полисахаридтер, қышқылдық және ферменттік гидролиз, альдозалар, кетолазалар.

*Негізгі сұрақтар мен қысқаша мазмұны:*

Жануарлар ағзасында крахмалдың  $\alpha$ -гликозидтік байланыстарын ыдырататын ферменттер бар. Крахмалды тағамдарды, мысалы, жүгері немесе нан шайнағанда шикізатта болатын амилаза ферменті крахмалды тәтті дәмі бар мальтозаға ыдыратады. Мальтозаның әрі қарай глюкозаға ыдырауы ішек-қарында өтеді. Кейін глюкоза қанға сіңіп, кейін гликолиз процесімен пирожүзім қышқылына дейін катаболизденеді, ол өз кезегінде энергия көзі болып табылады. Лимон қышқылының циклі немесе бізге басқа атауы белгілі үшкарбон қышқылының циклі, Кребс циклі, пирожүзім қышқылын толығымен көміртегі диоксидінің 3 молекулына дейін ыдырату әдісі. Ол аминқышқылдарының биосинтезіне қажетті интермедиаттардың көзі. Пируваттың

декарбоксилденуі ацетилді токтың алынуына әкеледі, ол А коферменті көмегімен Кребс цикліне қосылып, қымыздық сірке қышқылдарының конденсациясымен басында лимон қышқылын түзеді, ал кейін аконитті қышқыл арқылы изомерлі изолимон қышқылына айналады. Содан кейін оксоқышқылдарының пайда болу сатылары арқылы тағы да қымыздық қышқылдарына айналады. қымыздық қышқылы одан кейін А коферментінің 1 молімен әсерлеседі де, цикл қайталанады. Кребс циклінің процестерінде түзілетін оксоқышқылдар, қайта аминдеу процесінде аминқышқылдардың алыну көзі болады, ал аминқышқылдар өз кезегінде анаболизм процесі арқылы ақуыз, ферменттер, полипептидтер түзеді.

*Білімді тексеруге арналған сұрақтар:*

1. Көмірсулардың катаболизмі (гликолиз, гексозомонофосфатты шунт).
2. Ағзалар үшін Кребс циклінің мәні.
3. Ағзалардағы метаболиттік жолдардың өзара байланысы мен орны.