الكاربوهيدرات *Carbohydrates*

تعتبر الكاربوهيدرات من أكثر المركبات العضوية الموجودة في النباتات والحيوانات انتشاراً فمنها الكلوكوز ، سكر القصب ، السليلوز، الصمغ ، النشا ، الكلايكوجين . ولها أهمية صناعية كونها مواد أولية في صناعة الورق (السليلوز) والمنسوجات بالإضافة إلى أهميتها في الصناعات الغذائية والطبية وبناء جسم الكائن الحي .

تبنى المركبات الكاربوهيدراتية حياتياً من ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2 والماء H_2O بواسطة عملية التركيب الضوئي **Photosynthesis** في النباتات الخضراء بالاعتماد على الطاقة الشمسية والصبغة الخضراء (الكلوروفيل) وتبدأ العملية بامتصاص ضوء الشمس في المنطقة المرئية بواسطة الصبغات الخضراء (الكلوروفيل) في النباتات حيث تتوفر لها الطاقة الكيميائية اللازمة لاختزال ثنائي أوكسيد الكاربون CO_2 الى كاربوهيدرات و أكسدة الماء الى أوكسجين .

وان الطاقة الشمسية المخزونة في الكاربوهيدرات تطلق مرة أخرى عند تعرض الكاربوهيدرات في أجسام الحيوانات والنباتات إلى العمليات الكيميائية الحياتية التي تحرر CO_2 مثل التنفس **Respiration** .

ولذلك فكلا العمليتين (التركيب الضوئي والتنفس) يكمل أحداهما الأخر حيث أن التركيب الضوئي في النباتات ينتج جزئياً من الطاقة (الكاربوهيدرات) في حين أن التنفس يحرر تلك الطاقة الكيميائية لإدامة الحياة .

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (CH_2O)_n$$

Carbohydrates

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + 6\,O_2 \underset{\text{photosynthesis}}{\overset{\text{oxidation}}{\rightleftharpoons}} 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{energy}$$

التعريف الكيميائي والمدخل إلى الكاربوهيدرات

تعتبر عناصر C، O، H من العناصر الرئيسية في المركبات الكاربوهيدراتية وان نسبة O:H فيها كنسبتهما في الماء 2:1 وهذا يعني أن الكاربوهيدرات تنتج من اتحاد الكاربون مع الماء لذلك أعطيت الصيغة الجزيئية $(CH_2O)_n$ حيث أن n تمثل عدد ذرات الكاربون وتساوي 3 على الأقل ويمكن ان ترتفع الى عدة ألاف من ذرات الكاربون .

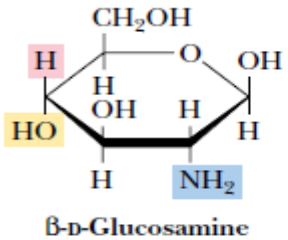
- هنالك مركبات عضوية تتألف من C ، H ، O وبنفس النسب لكنها ليست (لا تعتبر) كاربوهيدرات

مثل : حامض الفورميك Formic acid CH_2O

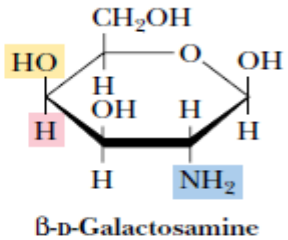
حامض الخليك Acetic acid CH_3COOH

حامض اللاكتيك Lactic acid $CH_3CHOHCOOH$

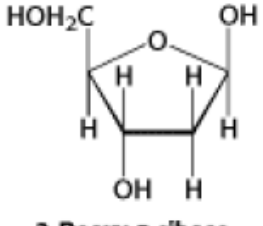
وبنفس الوقت هنالك مواد كاربوهيدراتية لا تحتوي على نفس النسبة بين O:H مثل سكر ديوكسي رايبوز (سكر الرايبوز اللاوكسجيني) Deoxy ribose وهو احد مكونات الـ DNA كما ان بعض الكاربوهيدرات تحتوي على الكبريت والنتروجين مثل سكر الكلوكوز أمين Glucosamine او Galcatosamine



ß-D-Glucosamine



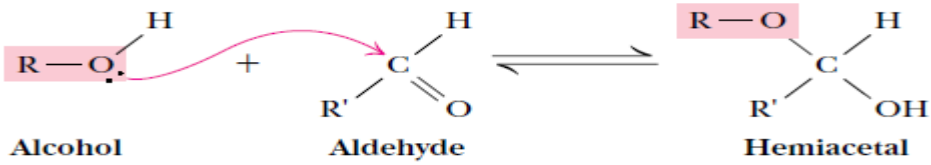
ß-D-Galactosamine

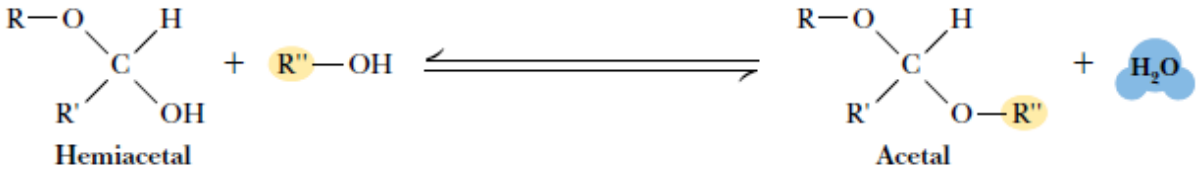


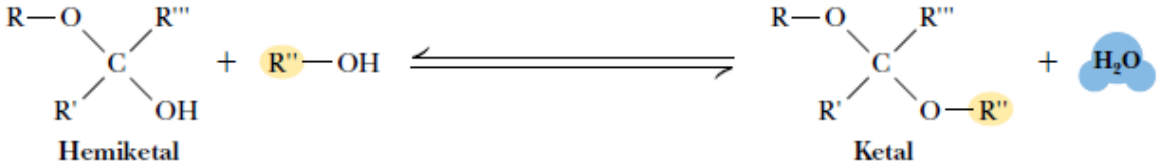
2-Deoxy-D-ribose

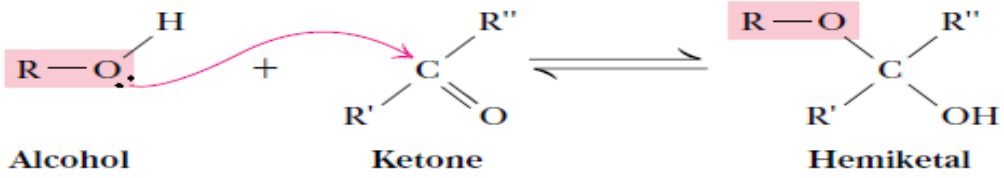
وقد اعطيت الكاربوهيدرات بصورة عامة أسماء تنتهي بالمقطع ـ وز- (ose-) مثل سكر الكلوكوز Glucose وهو السكر الرئيسي في الدم والمالتوز Maltose وهو سكر الشعير والسكروز Sucrose هو سكر الطعام العادي .

- ومن الناحية التركيبية الكيميائية تعرف الكاربوهيدرات بانها مركبات الديهايدية او كيتونية متعددة الهيدروكسيلأو المركبات التي تتحلل مائياً الى هذه المركبات . حيث انها تتحلل مائياً الى الديهايد كحولي او كيتون كحولي متعدد الهيدروكسيل ومع ان هذا التعريف يشير الى المجاميع الفعالة (الوظيفية) المهمة نجد ان الكاربوهيدرات تكون لها صيغة مفتوحة غير حلقية وكذلك تكون في صيغة حلقية هيمي اسيتال Hemiacetal وأسيتال Acetal وهيمي كيتال Hemiketal و وكيتال Ketal حلقية بسبب وجود مجموعتي الكاربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH) فيها .



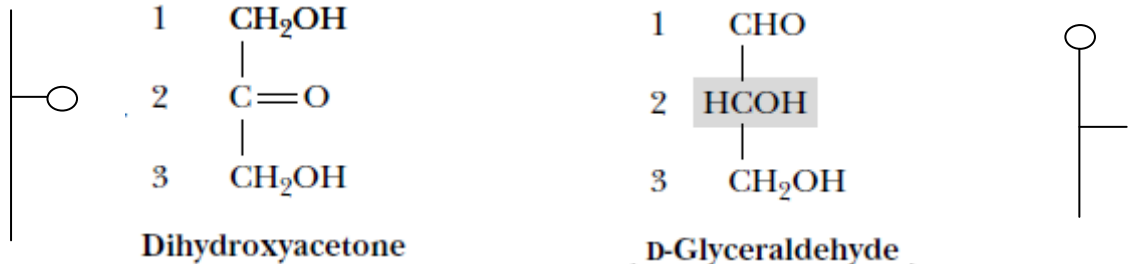






تصنيف الكاربوهيدرات حسب عدد ذرات الكاربون n

عندما تكون n = 3 فأن الكاربوهيدرات الحاوية على ثلاث ذرات كاربون تدعى بـ Trioses وهي اما الديهايدية مثل الكلسيرالديهايد Glyceraldehyde أو ان تكون كيتونية مثل داي هيدروكسي اسيتون Dihydroxyacetone



عندما تكون مجموعة الكربونيل $C=O$ على ذرة الكاربون الطرفية (C_1) فمعنى ذلك ان السكر الديهايدي فيطلق علية aldose (الدوز) اما اذا كانت مجموعة الكاربونيل في موقع اخر من السلسلة (وسطية) فان السكر يكون كيتوني ويطلق عليه Ketose (كيتوز) .
مثال على ذلك السكر الألديهايدي الأم هو الكلسيرالديهايد Glyceraldehyde ومنه تشتق بقية السكريات الالديهايدية بإضافة مجموعة (HC-OH-) اليه ، أما داي هيدروكسي اسيتون فانة سكر كيتوني ومنة تشتق بقية السكريات الكيتونية الأخرى بإضافة مجموعة (CHOH) إلى السلسلة (راجع سلسلة D-Aldoses) و(D-Ketoses) .

أهمية الكاربوهيدرات

1- **تجهيز الكائنات الحية بالطاقة عند تحلل (تفكك) سكر الكلوكوز .**
2- **خزن الطاقة الكيميائية المشتقة من الكاربوهيدرات على شكل مركبات غنية بالطاقة ATP، GTP .**
3- **خزن الكاربوهيدرات في النباتات على شكل نشا وفي الحيوانات على شكل كلايكوجين (نشأ حيواني Glycogen)**
4- **تشكيل الهيكل البنائي لجسم النبات على شكل سليلوز .**
5- **إعطاء المذاق الحلو للأغذية .**
6- **تدخل في الصناعات الورقية ، والأقمشة.**
7- **تدخل في تركيب بعض مكونات الخلية مثل الفيتامينات ، مساعدات الانزيمات ، الحوامض النووية .**
8- **تدخل في تركيب فصائل الدم .**
9- **تدخل في تركيب أغشية الخلايا على شكل :-**
   دهون سكرية Glyco lipids
   بروتينات سكرية Glyco proteins حيث يقع الجزء السكري منها خارج سطح الغشاء البلازمي .

تقسيم الكاربوهيدرات (السكريات) (وفقاً للتحلل المائي)

يمكن تقسيم الكاربوهيدرات تبعاً لتحللها المائي الى :-

1- السكريات الاحادية *Monosaccharides*

وتسمى ايضاً بالسكريات البسيطة وتتكون من وحدة سكرية واحدة فقط (الديهايدية أو كيتونية) متعددة الهيدروكسيل والتي لا يمكن تحليلها الى سكريات ابسط مثل D-Glucose الاكثر انتشاراً او Fructose ، Mannose ..... الخ .

2- السكريات المحدودة :- *Oligosaccharides*

هي السكريات التي تتكون من (2-6) وحدات (جزيئات) سكر وند تحللها مائي تعطي نفس السكريات التي تتكون منها. مثل

أ- السكريات الثنائية *Disaccharides*

وهي السكريات التي تنتج وحدتين من السكر الاحادي(من نوع وحد او نوعين مختلفين) مثل :-

- سكر المالتوز Maltose (سكر الشعير) حيث يتحلل الى وحدتين من السكر الكلوكوز Glucose
- سكر اللاكتوز Lactose (سكر الحليب)حيث يتحلل الى وحدتين من (سكر الكلوكوز+ سكر الكالكتوز)
- السكروز Sucrose حيث يتحلل الى وحدتين من السكر (الكلوكوز + الفركتوز)

ب - السكريات الثلاثية *Trisaccharides*

هي السكريات التي تتألف من 3 جزيئات سكرية وعند تحليلها مائياً تنتج هذه السكريات مثل سكر الرافينوز Raffinose حيث يتحلل الى (G + Ga + F)

3- السكريات المتعددة Polysaccharides

يمكن اعتبار كل السكريات التي تتكون في اكثر من جزيئة (واحدة) سكر واحد هي سكريات متعددة . ولكن بالتحديد فان السكريات المتعددة تتكون من اتحاد عدد كبير (الاف) من وحدات سكرية احادية ترتبط مع بعضها باصرة كلايكوسيدية Glycosidic bond . وتكون على نوعين :

أ- سكريات متعددة غير متجانسة Hetero polysaccharides

تتكون من اكثر من نوع واحد من السكر الاحادي مثل الأصماغ ، الهيبارين ، الكوندرويتين وحامض الهياليورونك Hyaluronic (سكريات متعددة مخاطية Mucopolysaccharides)

ب. سكريات متعددة متجانسة Homo polysaccharides

تتكون من نوع واحد من السكر الاحادي المتكرر مثل النشأ، الكلايكوجين ، السليلوز، الكايتين ، والاينولين

4- السكريات المشتقة *Derived Sugars*

هي السكريات التي يتم اشتقاقها من السكريات الاحادية مثل :-

أ- السكريات الامينية Amino Sugars

ب- الكلايكوسيدات Glycosides

ت- السكريات اللاأوكسجينية Deoxy Sugars

السكريات الأحادية (البسيطة) *Monosaccharides*

وتسمى ايضاً السكريات البسيطة وتتكون من وحدة (جزيئة) سكر الديهايدي او كيتوني واحد ولذلك لا يمكن تحليلها الى سكريات البسيط .

الصيغة العامة للسكريات الاحادية $(CH_2O)_n$ حيث ان n = 3 او اكثر وهي تمثل عدد ذرات الكاربون . وان الهيكل الكاربوني لها غير متشعب وتحتوي كل ذرة كاربون على مجموعة هيدروكسيل (OH) عدا ذرة كاربون واحدة والتي تمثل مجموع الكاربونيل ($C=O$) فاذا كانت مجموعة الكاربونيل طرفية (اي انها في C1) فان السكر الديهايدي aldose واذا كانت مجموعة الكربونيل وسطية فان السكر كيتوني Ketose وكلا السكرين ينتهي بالمقطع (ose) (وز) .

- ويمكن تصنيف السكريات الاحادية كما يأتي :-

1- حسب عدد ذرات الكاربون في الجزيئة

(Triose , Tetrose , Pentose , Hexose , Heptose)

ثلاثي رباعي خماسي سداسي سباعي

2- حسب نوع المجموعة الفعالة (الديهايدي، كيتوني)

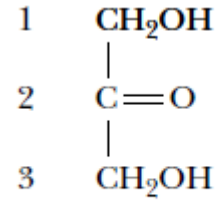
(Aldo Triose , Aldo Tetrose , Aldo Pentose , Aldo Hexose)

سكر ثلاثي الديهايدي — سكر رباعي الديهايدي — سكر خماسي الديهايدي — سكر سداسي الديهايدي

(Keto Triose * , Keto Tetrose * , Keto Pentose * , Keto Hexose)

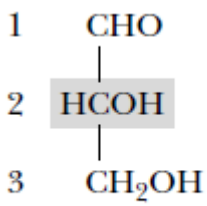
سكر ثلاثي كيتوني — سكر رباعي كيتوني — سكر خماسي كيتوني — سكر سداسي كيتوني

Complexity	**Simple Carbohydrates** monosaccharides		**Complex Carbohydrates** disaccharides, oligosaccharides & polysaccharides	
Size	**Tetrose** C_4 sugars	**Pentose** C_5 sugars	**Hexose** C_6 sugars	**Heptose** C_7 sugars etc.
C=O Function	**Aldose** sugars having an aldehyde function or an acetal equivalent. **Ketose** sugars having a ketone function or an acetal equivalent.			
Reactivity	**Reducing** sugars oxidized by Tollens' reagent (or Benedict's or Fehling's reagents). **Non-reducing** sugars not oxidized by Tollens' or other reagents.			



Dihydroxyacetone

Keto Triose



D-Glyceraldehyde

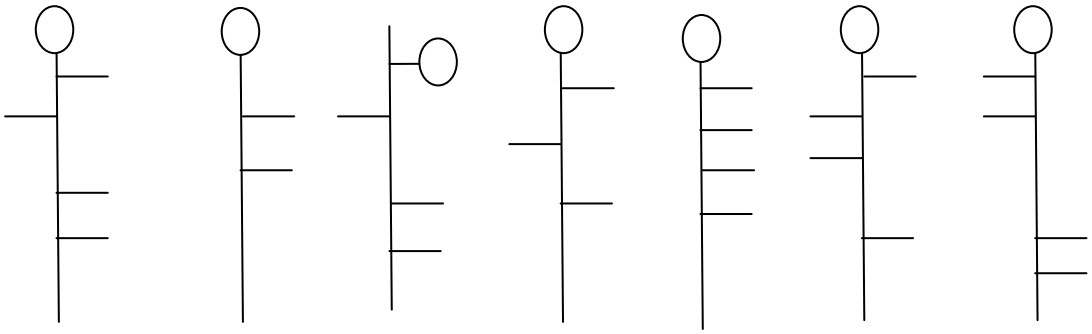
Aldo Triose

س : اكتب مع الصيغة التركيبية والتسمية مثال لكل نوع من السكريات أعلاه ؟

س/ اكتب الصيغة التركيبية للسكريات التالية ؟ مع الامثلة

(Keto Pentose * Keto Hexose * Keto Trios)

س/ ماهي اصناف السكريات التالية (الدوز، كيتوز) ؟ سمي كلا" منها



وان عملية بناء السكر الجديد تبدأ بإضافة مجموعة HC-OH جديدة في الموقع رقم 2 وعند ادخال مجموعة الجديدة يكون لمجموعة OH اتجاهين (لليمين او اليسار) بينما تبقى مجاميع CHOH البقية ثابتة الاتجاه . وعلية فان في كل حالة ادخال مجموعة CHOH جديدة في الموقع (ذرة الكاربون)رقم 2 سينتج لنا مركبين جديدين من السكريات .

اما السكريات الكيتونية D,L-Ketoses فيمكن اشتقاقها من المركب السكري الأم وهو داي هيدروكسي أسيتون بإضافة مجموعة CH-OH جديدة في الموقع رقم 3 والاضافة تكون باتجاهين فنحصل على مركبين سكريين (راجع جدول السكريات)

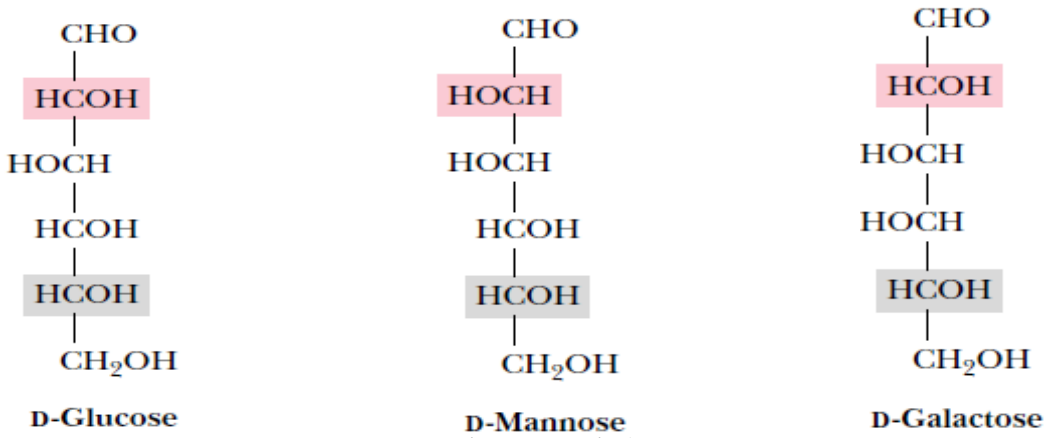
ان صورة السكريات فيما اذا كانت D او L يقرره اتجاه مجموعة OH الواقعة على أبعد ذرة كاربون كيرالية غير متناظرة عن مجموعة الكاربونيل وعادة ما تكون في الموقع قبل الاخير . وهكذا بالنسبة الى بقية السكريات الاحادية – وان السكريات من نوع D اكثر وجوداً واهمية في الطبيعة من السكريات ذات الوظائف الحيوية مثل :-

D-Mannose ، D-Galactose , D-Glucose ، D- Ribose

س/ ارسم الصيغة التركيبية للسكريات اعلاه بصيغة فيشر Fischer

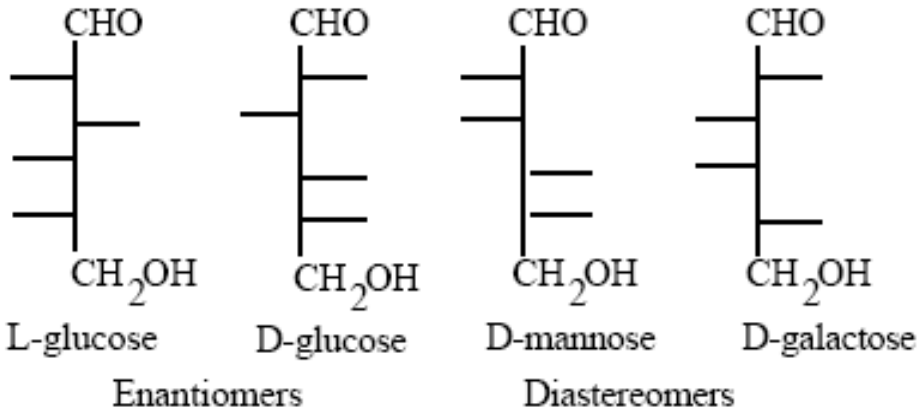
الايبميرات Epimers

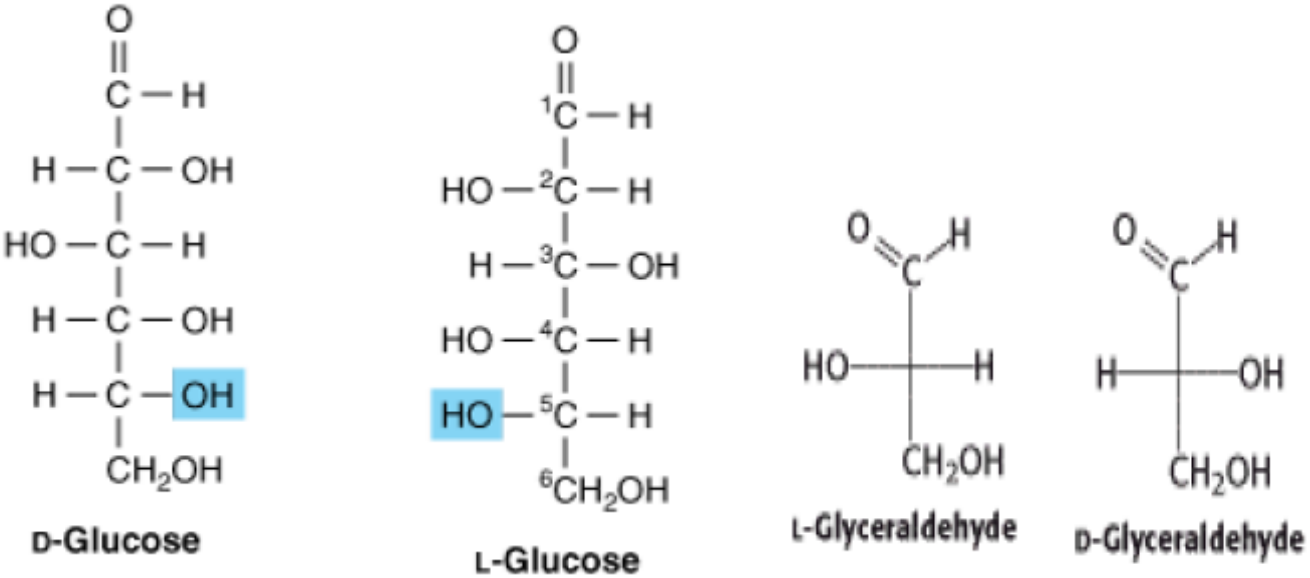
هي مركبات سكرية تختلف عن بعضهما في ترتيب المجاميع حول ذرة كاربون واحد فقط مثل :-

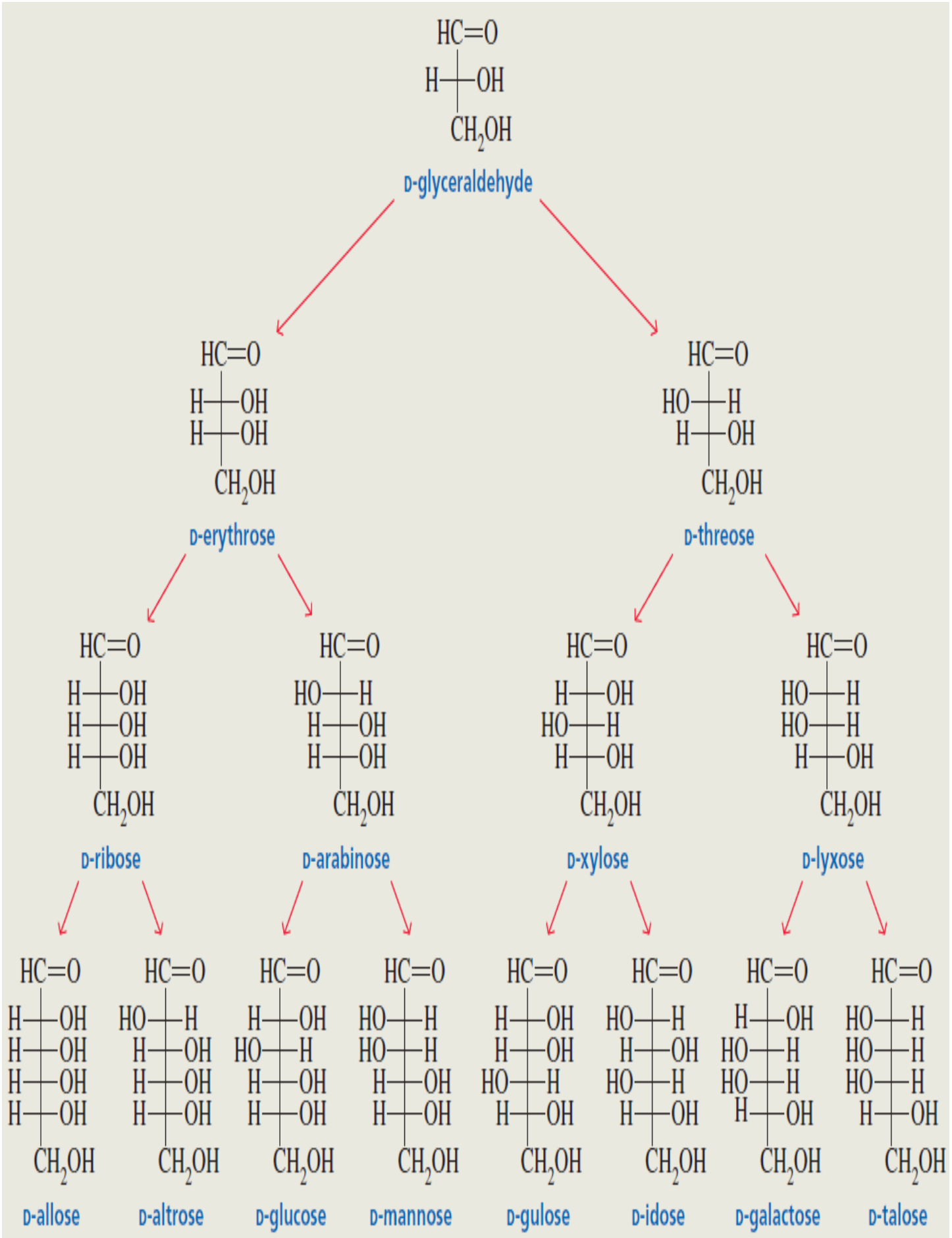


نلاحظ من التركيب السكريات السداسية أعلاه – أن السكرين D-Mannose ، D-Glucose مختلفان فقط في اتجاه مجموعة OH حول ذرة كاربون رقم (2)

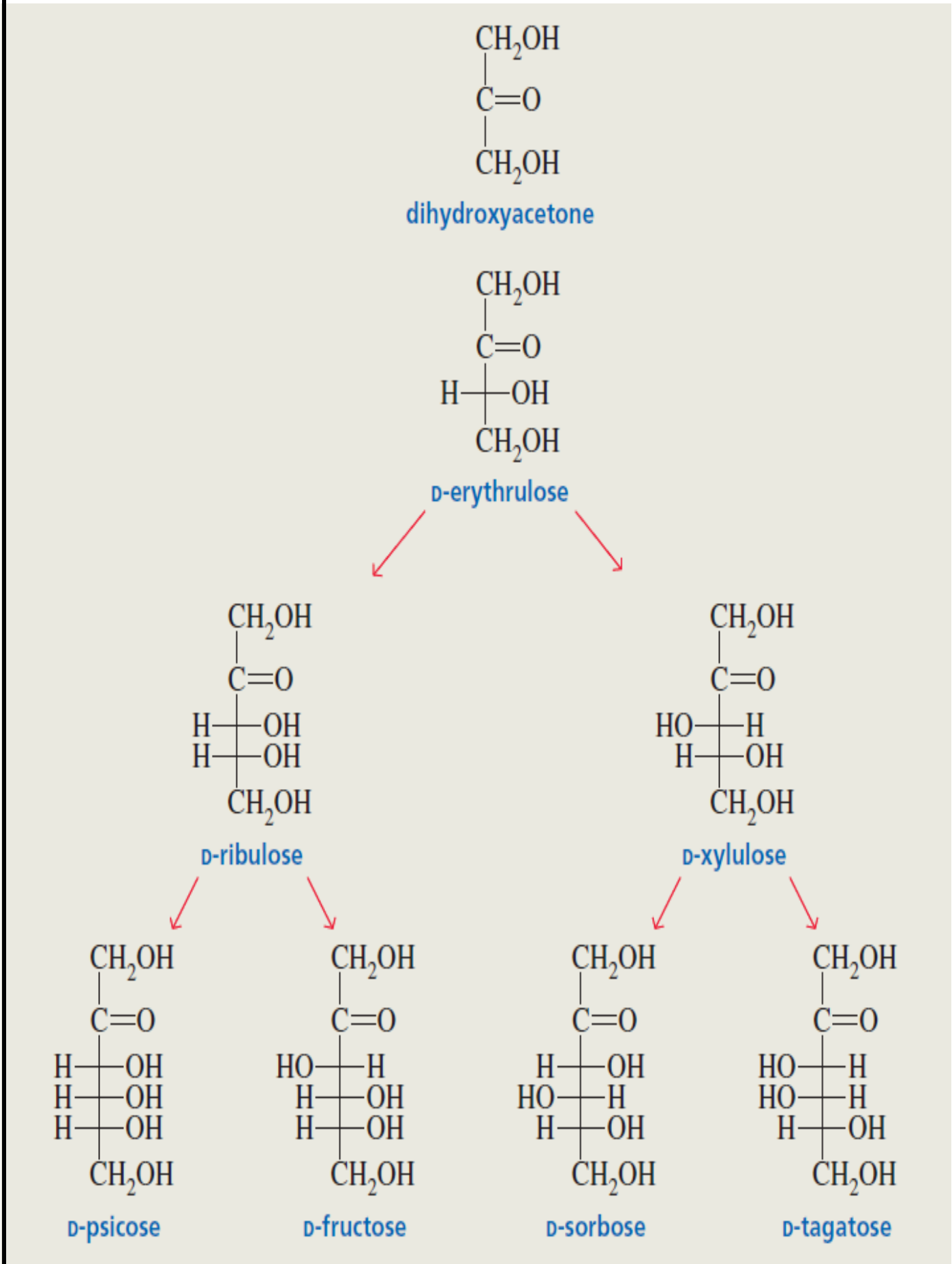
وان السكرين D-Galactose ، D-Glucose مختلفة في اتجاه مجموعة OH حول ذرة الكاربون رقم (4) وفي هذه الحالة يعتبر D-Mannose ، D-Glucose هما Epimers وكذلك الحال للعلاقة بين D-Galactose، D-Glucose







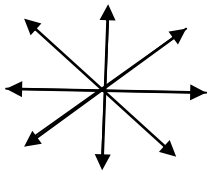
Series of D- Aldoses سلسلة السكريات الالديهايدية



Series of D- Ketoses سلسلة السكريات الكيتونية

الفعالية البصرية (النشاط الضوئي) *Optical Activity*

الضوء الأعتيادي عبارة عن اشعاع كهرومغناطيسي يتموج (يتذبذب) في كل الاتجاهات (A) . أما الضوء المستقطب بمستوى واحد Plane Polarized Light فهو ضوء يتموج (يتذبذب) في مستوى واحد (B) . ويمكن تحويل الضوء الأعتيادي الى ضوء مستقطب بمستوى واحد من خلال امرار الضوء الأعتيادي بعدسات مصنوعة من (البولاروید Polaroid أو الكالسايت Calcite) الذي هو عبارة عن شكل بلوري لكاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ منظمة بشكل ما لتكون ما يسمى بموشور نيكول Nikol Prism .



A

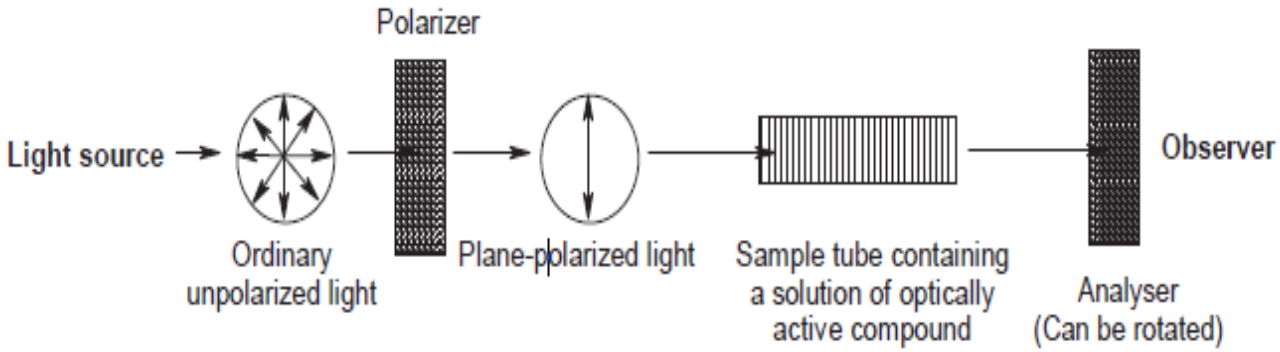
B

المادة الفعالة بصرياً *Optically Active Substance*

هي المادة القادرة على تدوير rotate مستوى الضوء المستقطب عندما يمر بها . وحيث ان الضوء المستقطب يتذبذب بمستوى معين فأنه حين يمر بمادة فعالة بصرياً فأنه سيتذبذب بمستوى آخر .

المقطاب :- ***Polarimeter***

يمكن قياس (كمية ، شدة أو درجة) تدوير الضوء المستقطب من قبل المادة الفعالة بصرياً بواسطة المقطاب

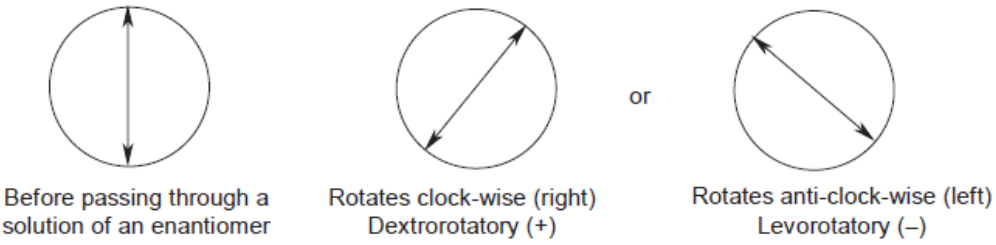


الية عمل المقطاب

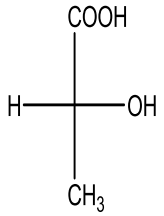
يتكون المقطاب من مصدر ضوئي اعتيادي وعدستين (من البولاروید أو موشور نيكول) توضع بينهما انبوبة العينة المراد فحص فعاليتها البصرية وتترتب هذه المكونات بحيث عند امرار الضوء الأعتيادي بإحدى العدسات (المقطاب أو المستقطب Polarizer) ومن ثم بأنبوبة العينة بعدها بالعدسة الثانية (المحلل analyzer) لتصل بالنهاية الى العين البشرية .

عندما تكون انبوبة العينة فارغة نجد أن شدة الضوء المستقطب تصل كما هي الى العين البشرية دون انحراف وإذا تم تحريك العدستان سيختفي الضوء المستقطب تدريجياً الى أن ينتهي تماماً . ولو أعدنا التجربة بأستخدام مادة غير فعالة بصرياً Optically inactive سنحصل على نفس النتائج أعلاه ، أما إذا تم وضع مادة فعالة بصرياً Optically active فأنها ستعمل على تدوير

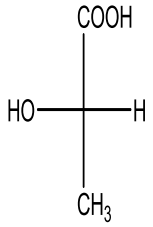
مستوى الضوء المستقطب لذلك يجب علينا تدوير العدسة (المحلل) يميناً (+) أو يساراً (-) لغرض مرور الضوء المستقطب مرة أخرى .عندما يتم تدوير العدسة لليمين ويتم مرور (نفاذ) الضوء المستقطب تكون المادة الفعالة بصرياً يمينية التدوير **dextrorotary** أو (+) وإذا كان التدوير لليسار تسمى المادة الفعالة البصرية يسارية التدوير **levorotary** أو (-) حيث توضع الإشارة (+ أو -) قبل أسم المادة وهذه الإشارة تختلف عن **D** أو **L** المشار اليها سابقاً والخاصة بالأنداد البصرية **enantiomers** الذي يمثل أحدهما صورة مرآة للآخر **mirror image** حيث إن الإشارة (+ أو -) تشير الى اتجاه تدوير المادة الفعالة بصرياً للضوء المستقطب .



وبواسطة المقطاب يمكن قياس درجة (شدة) تدوير (دوران) الضوء المستقطب فعلى سبيل المثال إن حامض اللاكتيك **Lactic Acid**(+) **L** المستخلص من النسيج العضلي يدور الضوء المستقطب الى اليمين (+)



D-Lactic acid



L-Lactic acid

الدوران النوعي *Specific Rotation*

بما أن الدوران البصري **Optical Rotation** للعينات المفحوصة ناتج عن جزيئات محددة في المركبات الفعالة وعليه فأن شدة (درجة) الدوران تعتمد على عدد الجزيئات الفعالة التي يمر بها الضوء المستقطب في انبوبة العينة **Sample Tube** .

وعليه فأن تدوير الضوء المستقطب في انبوبة طولها 20سم سيكون ضعف التدوير في انبوبة طولها 10سم لنفس العينة وكذلك فأن تدوير الضوء المستقطب في محلول مادة فعالة بصرياً تركيزها (2غم في 100مل من المذيب) سيكون ضعف تدوير الضوء لنفس المحلول بتركيز (1غم في 100مل من المذيب) وهذا ما يوضح تأثير طول الأنبوبة وتركيز المحلول .

الدوران النوعي ***Specific Rotation***

هو عدد درجات الدوران (التدوير) الملاحظ لمادة تركيزها 1غم/مل (1gm\ml) موضوعة في انبوبة طولها 1ديسمتر (1dm = 10 cm) .

$$[\alpha]_D = \frac{\text{Observed rotation } \alpha \text{ in degrees}}{\text{Pathlength, } l(\text{dm}) \times \text{Concentration, } C(\text{g/mL})} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

حيث أن d تمثل كثافة المادة المفحوصة أو تركيزها بوحدات غم/مل ويعتبر الدوران النوعي خاصية مهمة للمواد مثل درجة الانصهار والغليان ، الكثافة ومعامل الانكسار وعلى سبيل المثال

فإن الدوران النوعي لـ 2-Methyl-1-butanol $[\alpha]^{20}_{D} = -5.90^{o}$

فأن 20 تمثل درجة الحرارة و D تمثل الطول الموجي Wave Length للضوء المستخدم (لمادة ما يستخدم ضوء بخار الصوديوم والذي طوله الموجي 5893 A° او (589 .3nm).

كما يمكن ان يقاس الدوران النوعي بالعلاقة التالية على اساس حساب التركيز بوحدات gm/100ml

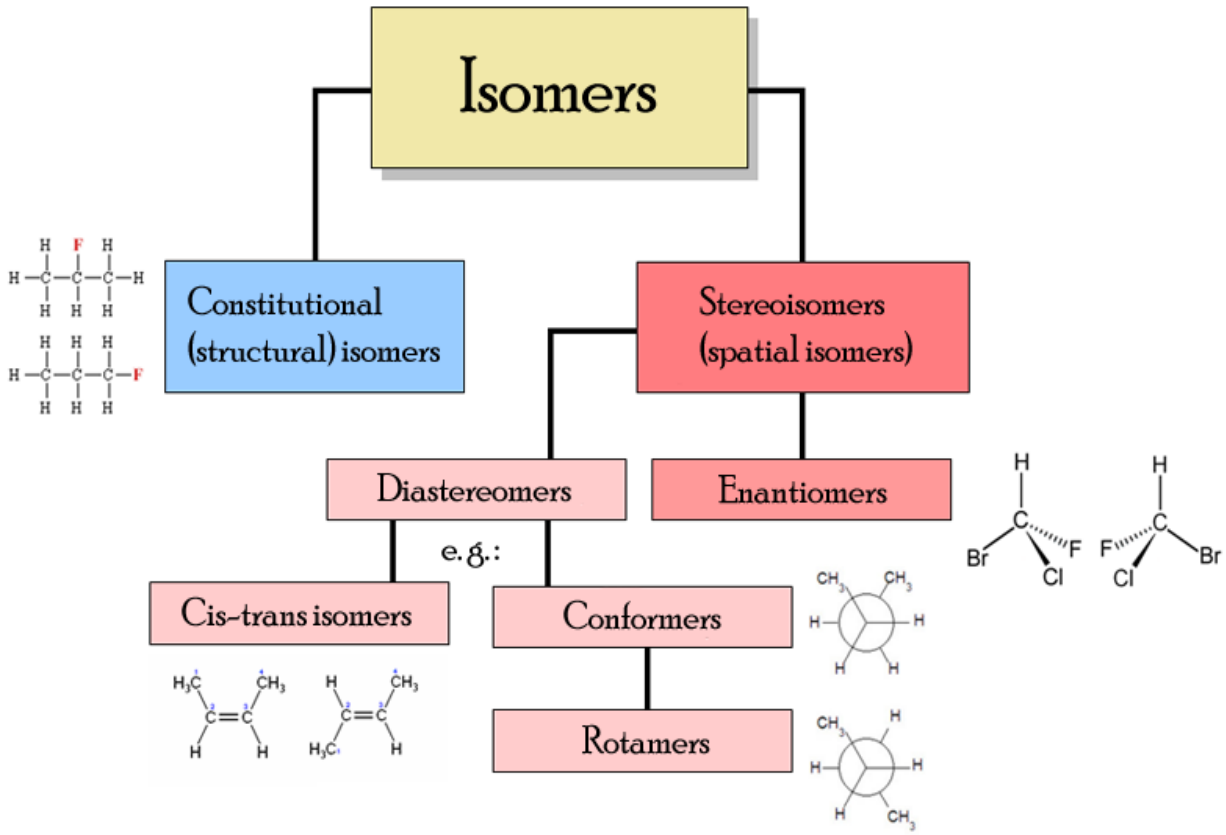
$$[\alpha]^{T}_{\lambda} = \frac{\alpha \times 100}{L \times C}$$

الكيمياء الفراغية والفعالية البصرية
Stereochemistry& Optical Activity

تهتم الكيمياء العضوية بالعلاقة بين تركيب الجزيئات وخواصها ، وأن احد فروعها يهتم بالتركيب ثلاثي الابعاد Three Dimensionsللجزيئة ويدعى بـ الكيمياء الفراغية Stereochemistry

الايزوميرات (الاشباه الجزيئية) Isomers

هي مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية Molecular Formula الا انها تختلف عن بعضها في توزيع ذراتها في الفراغ لذلك سميت بالايزوميرات الفراغية Stereoisomer ولكونها تختلف ولو قليلا في تركيبها لذلك فان الايزوميرات الفراغية ستختلف عن بعضها في بعض الخواص .

ان الخواص الفيزيائية للايزوميرات الفراغية ستكون متطابقة اذا ما تم قياسها بأجهزة أو طرق اعتيادية ولكن سيتم ملاحظة الاختلاف في خواصها حينما يتم استخدام اجهزة ضوئية خاصة.

انواع الايزوميرات الفراغية Stereoisomers