الفصل الثالث

الكاربوهيدرات Carbohydrates

الكاربوهيدرات : هي احدى الاصناف الرئيسية الاربع للجزيئات الحياتية الكبيرة. وتؤلف الكاربوهيدرات حوالي 10% من المواد العضوية الداخلة في تركيب الخلية الحية. وهناك حوالي خمسين نوعاً من المركبات الكاربوهيدراتية المختلفة في الخلية.

وظائف الكاربوهيدرات الرئيسة

للكاربوهيدرات اهمية فيزيولوجية فهي تعمل مصدر طاقة للخلية وذلك عند هدم سكر مثل الكلوكوز، وكذلك مخزن طاقة كيمياوية مثل النشا والكلايكوجين، كما تعمل كوحدات تركيبية لجدار وغشاء الخلية كما هو الحال في السيليولوز والبروتينات السكرية على التوالي. وتدخل الكاربوهيدرات في عملية توليد مكونات الخلية مثل البروتينات والدهون والاحماض النووية ومركبات كاربوهيدرات اخرى.

اصل المصطلح «كاربوهيدرات» يعود الى كون العديد من مركبات هذا الصنف لها الصيغة التجريبية $C_x(H_2O)_y$. والكاربوهيدرات مركبات او مشتقات مركبات متعددة الهيدروكسيل وأغلبها تملك مجموعة الديهايد اوكيتون حرة اوكامنة (مقيدة). ويطلق على السكر الذي يحوي مجموعة الديهايد، بألدوز aldose والذي يحوي مجموعة كيتون، بكيتوز ketose.

اصناف الكاربوهيدرات

يمكن تقسيم الكاربوهيدرات الى الاصناف الآتية :

I السكريات الاحادية Monosaccharides او السكر البسيط. وتحتوي كل من جزيئاتها على وحدة سكر واحدة.

II السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides (ويضمنها السكريات الثنائية)، وتحتوي كل من جزيئاتها على 2–10 وحدات من السكر الاحادي.

III متعدد السكريات Polysaccharides، وهو يشمل جزيئات بوليميرية كبيرة لسكريات احادية. وله اوزان جزيئية عالية.

ويوضح الجدول (3 – 1) امثلة لأصناف الكاربوهيدرات المختلفة

جدول (3 – 1) امثلة لاصناف الكاربوهيدرات

الصنف العام	الصيغة	امثلة لمركبات موجودة في الطبيعة
1 سكريات احادية		
تريور	$C_3H_6O_3$	كليسير الديهايد
بينتور	$C_5H_{10}O_3$	ريبور
هيكسور	$C_6H_{12}O_6$	كلوكوز (الدوهيكسوز) وفركتور (كيتوهيكسوز)
II سكريات قليلة الوحدات		
سكر ثنائي	$C_{12}H_{22}O_{11}$	مالتور (وحدتي كلوكوز). سكروز (كلوكوز– فركتوز)
سكر ثلاثي	$C_{18}H_{32}O_{16}$	رافينور raffinose (فركتوز– كلوكوز– كالاكتوز)
III متعدد السكريات		
بوليميرات بينتور	$(C_5H_8O_4)_x$	زايلان xylane (متعدد زايلوز)
بوليميرات هيكسور	$(C_6H_{10}O_5)_X$	النشأ (متعدد كلوكوز)

التماثل المجسامي للسكريات Stereoisomerism of Saccharides

ان المركبات التي تمتلك صيغة تركيبية واحدة لكنها تختلف عن بعض في التوزيع الفضائي للذرات تعرف بالمتماثلات المجسامية stereoisomers. وإن وجود ذرات كاربون غير متماثلة asymmetric (ذرة كاربون تتصل بأربعة مجاميع مختلفة) في مركب ما، تؤدي الى تواجد ذلك المركب بشكل متماثلات isomers. كما ان عدد المتماثلات لمركب ما يعتمد على عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة لذلك المركب ويحدد بالعلاقة التالية:

عدد المتماثلات $= 2^n$

n = عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة.

ان التماثل المجسامي Stereoisomerism ، ظاهرة عامة تشمل التماثل البصري optical isomerism ، التماثل التركيبي Structural isomerism والتماثل الهندسي geometric isomerism.

التماثل البصري (الفعالية البصرية) للسكريات

Optical isomerism of saccaharides

بالرغم من ان معظم المركبات الحياتية الحياتية تحوي مراكز غير متماثلة . غير ان هذه الحالة تتجلى بوجه خاص في الكاربوهيدرات . ان المركبات التي تملك ذرة كاربون متصلة باربع مجموعات مختلفة (ذرة كاربون غير متماثلة) تكون فعالة بصرياً optically active . وهذه المركبات تمتلك خاصية تدوير مستوي الضوء المستقطب plane polarized light . وعند وضع محلول مركب فعال بصرياً في جهاز مقياس الاستقطاب Polarimeter فانه يمكن قياس درجة دوران شعاع الضوء المستقطب المار خلال هذا المحلول . وعند دوران شعاع الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة ، يطلق على المركب بانه يميني التدوير dextrorotatory ويعطى له رمز (+ او d) بينما يطلق على المركب يساري التدوير levorotatory عند تدويره شعاع الضوء المستقطب عكس عقرب الساعة ويرمز له (– او l) . ويمكن استخدام جهاز مقياس الاستقطاب ايضاً في تحديد تركيز المادة في المحلول عندما تكون درجة التدوير البصري النوعي معلومة وذلك باستعمال العلاقة الآتية :

$$[\alpha]^t_\lambda = \frac{100 \times \alpha \text{ (الملاحظ)}}{C \times l}$$

حيث ان :

$[\alpha]_\lambda$ = درجة التدوير البصري النوعي في درجة حرارة (t) وضوء ذي طول موجى معين (λ) .

α (الملاحظ) = مقدار التدوير الملاحظ الذي يحصل للضوء المستقطب ويقرأ بوساطة الجهاز.

C = التركيز، غم للمادة المستعملة / 100 سم ^{3} (مل) من المحلول .

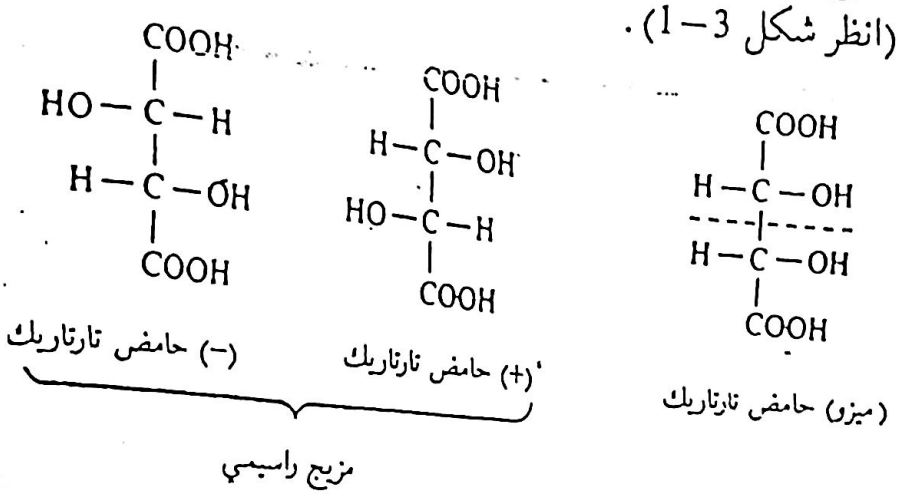
l = طول انبوبة القياس (دسم)

ومن الامثلة للسكريات الفعالة بصرياً والموجودة في الطبيعة هو سكر الكلوكوز، الذي يكون يميني التدوير بدرجة $[\alpha]_D^{20} = +52.7°$ ، والفركتوز يساري التدوير لشعاع الضوء المستقطب بدرجة $[\alpha]_D^{20} = -92.4°$ لذا يطلق عليه ديكستروز dextrose .

وبسبب كون محلول الكلوكوز يمين التدوير البصري

ان المركب الذي تكون فيه ذرتا الكاربون غير المتماثلة متشابهتين كما في حامض التارتاريك tartaric acid يمكن ان يكون بشكل يتمثل فيه مستوى للتماثل ، حيث يكون نصف المركب صورة مرآة للنصف الثاني . مثل هذا المتماثل يدعى ميزو meso وتكون الفعالية البصرية لمركب بهذا الشكل مساوية صفر.

ومن هذا يتضح ان هذه الانواع من المركبات لها ثلاث متماثلات بصرية ، (+) و(−) وبشكل ميزو (انظر شكل 3 − 1) .

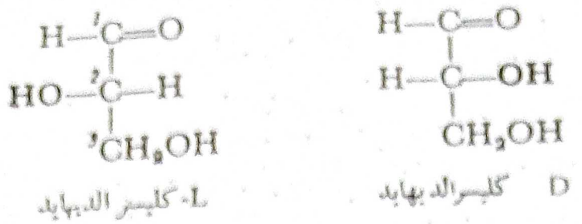


شكل (3 − 1) متماثلات حامض التارتاريك

الصيغ التركيبية للمتماثلات المجسامية Structural Formulas For Stereoisomers

متماثلات D و L D and L isomers

تستعمل التعيينات (+) أو (−) للاشارة لنوع المتماثلات البصرية لمركب ما . غير ان هذا لايشير الى طبيعة الشكل الفضائي (مجسامي) للمركب . ان طبيعة الشكل الفضائي للكاربوهيدرات يمكن تعينها اعتماداً على التركيب الفضائي للسكر البسيط كليسر الديهايد. يلاحظ في مركب الكليسر الديهايد (شكل 3 − 2) ان مجموعة الهيدروكسيل OH- المتصلة بذرة الكربون غير المتماثلة ، اما ان تكون موجودة في الناحية اليمنى من المركب فيسمى هذا D- كليسرالديهايد، او ان تكون في الناحية اليسرى من المركب عندها يسمى L- كليسر الديهايد . وعلى هذا الاساس فان السكريات الاحادية تقسم الى مجموعتين D و L معتمدة



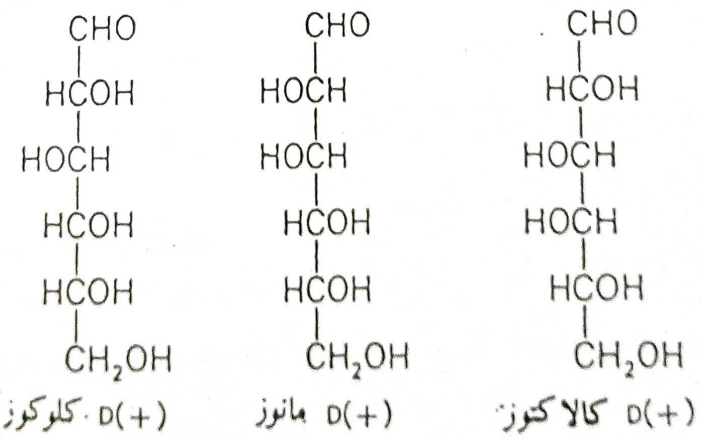
شكل (3 – 2) صيغ D – و– L – الجسامية للكليسير الديهايد

على موقع مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بأبعد ذرة كاربون غير متماثلة ، عن ذرة الكاربون للكاربونيل . وان كون سكر ما في المجموعة D أو L لايشير الى طبيعة الفعالية البصرية لذلك المركب ، فبعض السكريات لها تركيب فضائي D ولها فعالية بصرية (–) في الوقت نفسه .

ان المتماثلات التي يكون احدها صورة مرآة للثاني ، مثل (+) و (–) حامض تارتاريك أو (D و (L) كليسر الديهايد ، تدعى متماثلات الصور enantiomers ، وان المزيج الذي يحوي كميات متساوية من متماثلات الصور، يعرف بالمزيج راسيمي racemic mixture ، وهذا المزيج ليست له فعالية ضوئية (انظر شكل 3 – 1) .

متماثلات إبيمرز
Epimers

هناك نوع آخر من المتماثلات التركيبية مغايرة لمتماثلات الصور، فهي مركبات كيمياوية تختلف كل منها عن الاخرى في الخواص الكيمياوية والفيزياوية ، ويملك كل منها على الأقل ذرتي كاربون غير متماثلة . ويدعى هذا النوع من المتماثلات دياستيروايزومير diastereoisomers . ان متماثلات دياستيروايزومير التي تختلف فقط عند ذرة كاربون غير متماثلة واحدة يطلق عليها بالمتماثلات ايبمير epimers . وهذا يمكن توضيحه في الشكل (3 – 3) .



شكل (3 – 3) متماثلات إبيمرز

Aldose — Ketose isomers

متماثلات ألدوز- كيتوز

إن متماثلات ألدوز وكيتوز يمكن ايضاحها بالمتماثلين كلوكوز وفركتوز. يمتلك الفركتوز نفس الصيغة الجزيئية للكلوكوز، لكن يختلف عنه بالصيغة التركيبية، حيث يمتلك الفركتوز مجموعة كيتون في الموقع 2 بينما يمتلك الكلوكوز مجموعة الديهايد في الموقع 1 (شكل 3—4 و 3—5).

Alpha and Beta anomers

متماثلات الفا و بيتا أنوميرز

ان متماثلات السكريات الحلقية التي تختلف صيغها التركيبية عن بعض، في التوزيع الفضائي للمجاميع حول ذرة الكاربون هيمي اسيتال او هيمي كيتال (ذرة الكاربون الانوميرية anomeric carbon) فقط، تدعى متماثلات انوميرز anomers مثال، الفا (α) — D — كلوكوبايرانوز و بيتا (β) — D — كلوكوبايرانوز (شكل 3—7).

I السكريات الاحادية

Monosaccharides

simple — Sugars

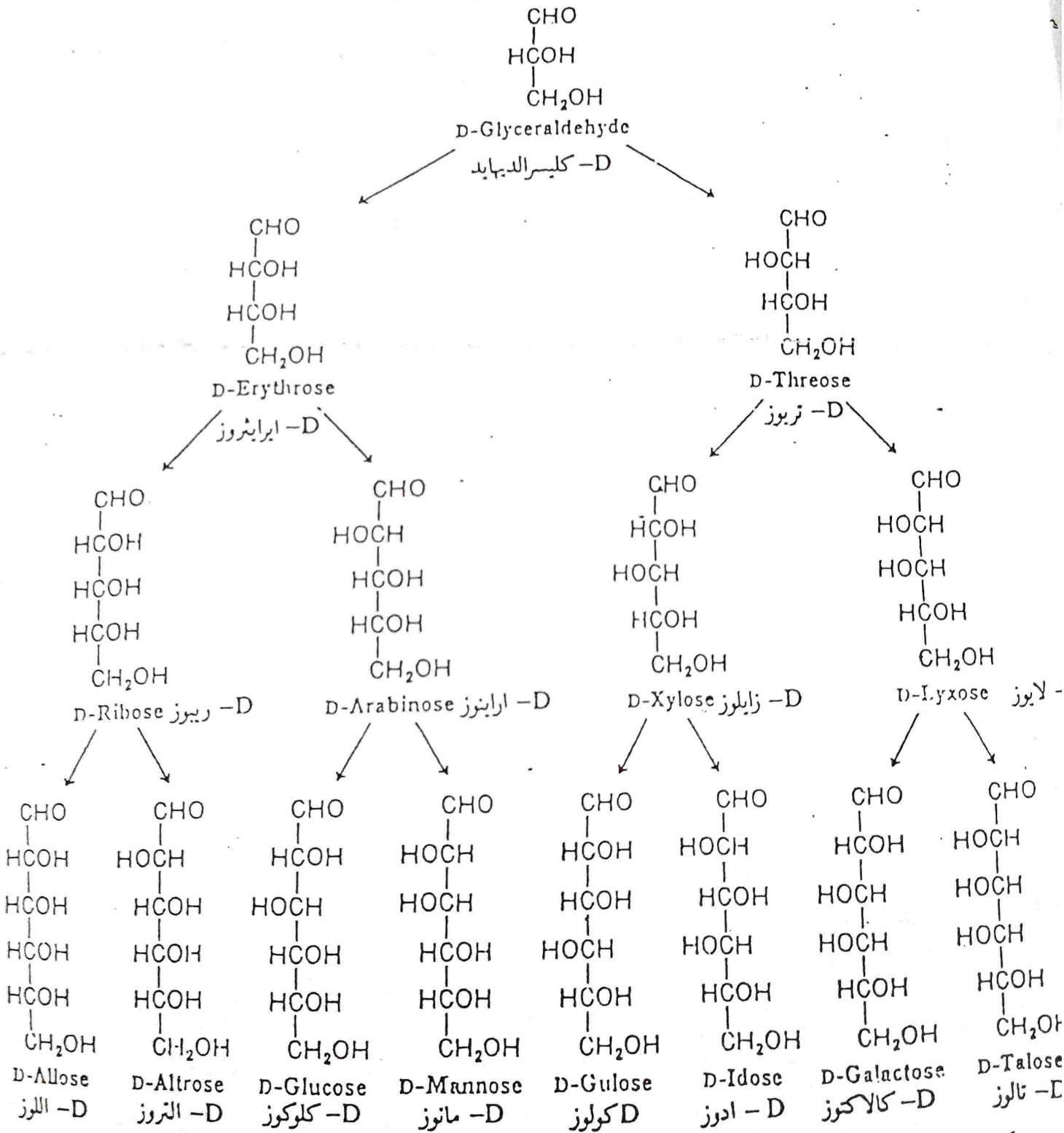
وهي ابسط انواع السكريات وتدعى احياناً السكريات البسيطة

السكر الاحادي هو مشتق لكحول متعدد الهيدروكسيل. ويمكن تصنيف السكريات الاحادية طبقاً لعدد ذرات الكاربون الموجودة في سلسلة جزيئ السكر الاحادي، فجزيئ السكر الذي يحوي سلسلة مكونة من ثلاث ذرات كاربون — سكر ثلاثي الكاربون — يدعى تريوز triose. والسكريات التي تحوي سلاسلها اربع، خمس. ست او سبع ذرات كابون تسمى على التتالي تيتروز tetrose، بينتوز pentose. هيكسوز hexose وهيبتوز heptose. كما ان كلا منها موجود بصيغة الدوز وكيتوز كما هو مبين في شكل (3—4 و 3—5).

تتكون مشتقات تريوز خلال عملية انحلال السكر اللاهوائي glycolysis، في حين تتكون مشتقات الترايوز، تيتروز، بينتوز، هيكسوز والسكر السباعي سيدوهيبتيولوز sedoheptulose خلال مسار فوسفوكلوكونات Phosphogluconate path way (الفصل 11) ومن السكريات الأحادية المهمة حياتياً هي السكريات الخماسية والسكريات السداسية

السكريات الخماسية الدوبينتوز aldopentose تدخل في التركيب الكيمياوي للنيوكليوتيدات nucleotides، الاحماض النووية nucleic acids (الفصل الثامن) وعدد

من مرافقات الانزيمات (الفصل السابع). حيث يدخل سكر D – ريبوز D – ribose شكل (3 – 4) في تركيب الحامض النووي الريبوزي RNA وبعض مرافقات الانزيمات مثل NAD^+، FAD و ATP. وتوجد السكريات الخماسية (ألدوبينتوز) مثل D – أرابينوز arabinose في الصمغ العربي، وفي جدران الخلايا النباتية. كما يوجد D – زايلوز D – xylose في الخشب وعرانيص الذرة، وينتج من تحلل متعدد السكر D – زايلان D – xylans (الموجود في جدران الخلايا النباتية). كما يوجد السكر الخماسي D – لايزوز D – Lyxose في العضلات القلبية. (انظر شكل 3 – 4).

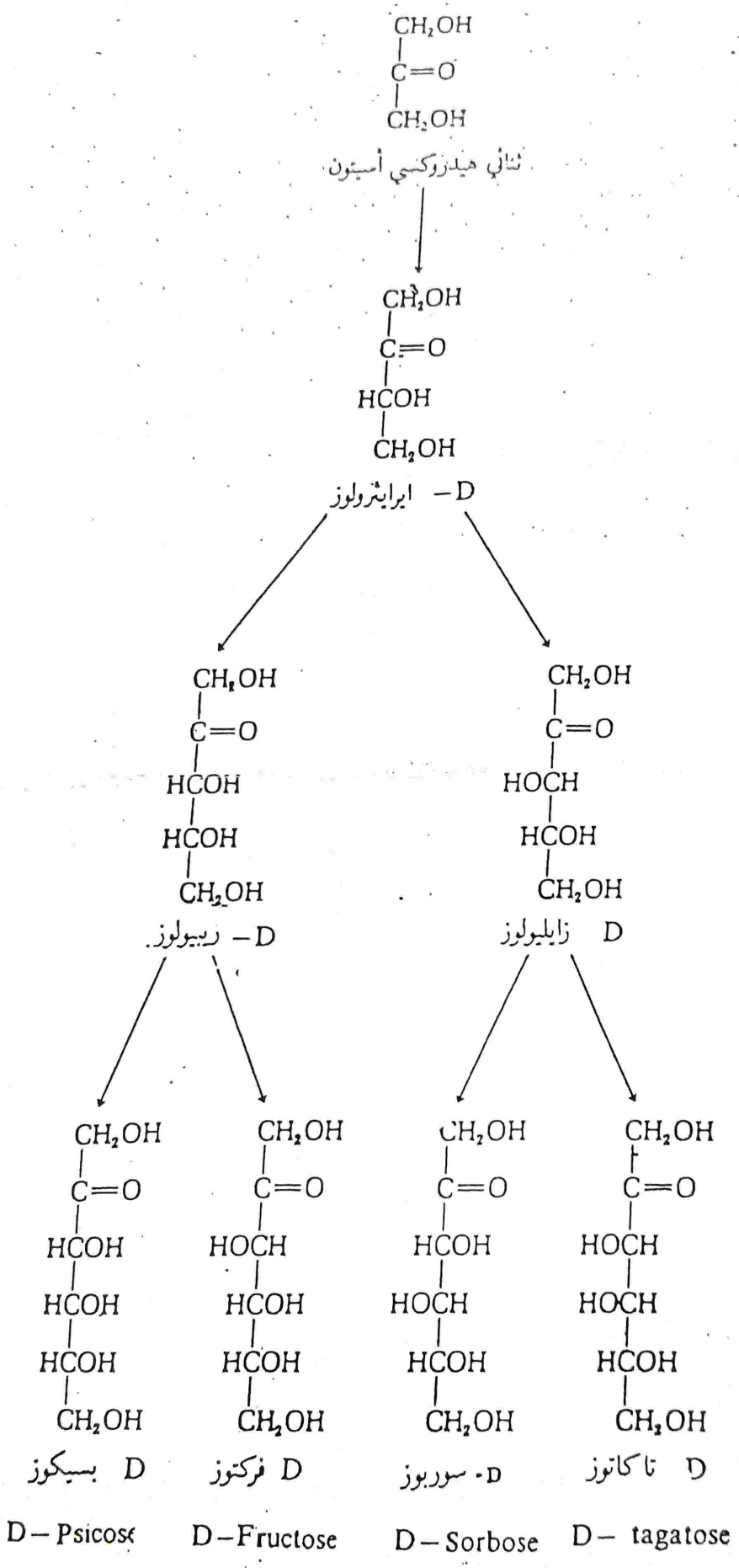


شكل (3 – 4) الصيغ التركيبية للتماثلات الجسامية لسكريات D – الدوُر المهمة. وهناك عدد مماثل لهذه المتناظرات بشكل سكريات L – الدوز. والتي هي صور مرآة لكل من المركبات اعلاه.

السكريات السداسية (هيكسوز) هي السكريات الاحادية الاكثر انتشاراً ولها اهمية غذائية وفيسيولوجية. فسكر الكلوكوز D– glucose هو سكر الدم والسائل النخاعي وتستخدمه الخلية مصدراً للطاقة. وهو موجود في عصير الفواكه وينتج من تحلل النشا وغيرها. D– فركتوز fructose– D (شكل 3–5) هو اكثر السكريات حلاوة في المذاق، ويوجد في السائل المنوي ويعد مصدراً للطاقة في الحيامن. كما انه يتحول في الكبد والامعاء الى سكر الكلوكوز حيث يستفاد منه الجسم في العمليات الحياتية المختلفة. والفركتوز موجود في عصير الفاكهة والعسل وينتج من تحلل متعدد السكر انيولين inulin. اما السكر السداسي D– كالاكتوز D– galactose فهو من مكونات اللاكتوز (سكر الحليب) والسكريات الدهنية glycolipids والسكريات البروتينية glycoproteins الموجودة في الانسجة المختلفة مثل الدماغ والاعصاب (الفصل الرابع). ويتحول الكالاكتوز في الكبد الى سكر الكلوكوز لغرض الاستفادة منه في العمليات الحياتية المختلفة (شكل 3–4). والسكر السداسي D– مانوز D– mannose، يدخل في تركيب السكريات البروتينية glycoproteins وينتج من تحلل الصموغ ومن تحلل السكر المتعدد ماناز mannan.

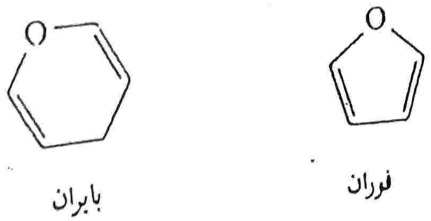
التركيب الحلقي للسكريات

لقد تمت كتابة التراكيب المختلفة لمركبات الالدوز والكيتوز بشكل سلسلة مفتوحة (شكل 3-4 و3-5) وان مثل هذه التراكيب تكون ملائمة بالنسبة لمركبات ترايوز وتيتروز. أما السكريات التي تحتوي في صلب تركيبها على خمس ذرات كاربون او اكثر فانها موجودة بشكل تراكيب حلقية تكون فيها مجموعة الكاربونيل مقنعة (كامنة) ولا تظهر صفاتها الكيمياوية الأعتيادية. ومما يدل على هذا، كون الكلوكوز مثلا، ثابتاً نسبياً مع الكواشف التي تتفاعل عادة بسرعة مع مجموعات الالديهايد، وانه خامل تماماً عند تعرضه للهواء او الاوكسجين، بينما تميل الالديهايدات للتأكسد بسرعة تحت الظروف نفسها. والميزة الاخرى التي توجب وجود السكر مثل الكلوكوز بتركيب حلقي هي حقيقة وجوده بشكلين بلوريين. فاذا تم تبلور الكلوكوز في الماء فالنتيجة هي تكوين شكل يسمى ألفا (α) – D – كلوكوز والتي تكون درجة التدوير البصري النوعي لهُ هي $[\alpha]_D^{20} = +112.2$. أما اذا تبلور الكلوكوز من المذيب بايريدين فالنتيجة هي الحصول على بيتا (β) – D – كلوكوز ذي دوران نوعي $[\alpha]_D^{20} = +18.7$. علاوة على هذا فان هذين الشكلين لايختلفان في التركيب الكيمياوي. وعند اذابة α -D-كلوكوز في الماء فان التدوير البصري النوعي لهُ



شكل (3 – 5) الصيغ التركيبية للمتماثلات المجسامية لسكريات D – كيتوز المهمة. ويوجد عدد مماثل لهذه المتناظرات بشكل سكريات L – كيتوز، التي هي صور مرآة لكل من المركبات اعلاه.

يتغير تدريجياً مع الوقت حتى يصل الى قيمة ثابتة وهي 52.7°. وعندما يذاب β -D- كلوكوز في الماء، فان التدوير البصري النوعي لَهُ يصل الى القيمة نفسها (52.7°) أيضاً. ويسمى هذا التغير بتحول الدوران mutarotation، وهو نتيجة تكوين خليط متوازن يتكون ثلثه من α -D- كلوكوز وثلثيه من β -D- كلوكوز. ولقد استنتج أن هذين الشكلين المتناظرين - α وβ - عبارة عن تراكيب حلقية ذات ست ذرات، تكونت نتيجة تفاعل بين مجموعة الكاربونيل ومجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكاربون 5. حيث يتكون مشتق يسمى هيمي أسيتال hemiacetal، يحتوي على ذرة كاربون غير متماثلة أخرى جديدة. وبهذا يستطيع الكلوكوز تكوين التركيبين الحلقيين المختلفين ألفا وبيتا (انظر شكل 7-3). يطلق على هذه الأشكال الحلقية السداسية للسكريات، بايرانوز pyranose وذلك لأنها من مشتقات المركب الحلقي غير المتجانس بايران Pyran (شكل 6-3). ويكون الأسم النظامي لألفا -D- كلوكوز هو α -D- كلوكوبايرانوز α -D- glucopyranose ولبيتا -D- كلوكوز هو β -D- كلوكوبايرانوز β-D-glucopyranose (انظر شكل (7-3).

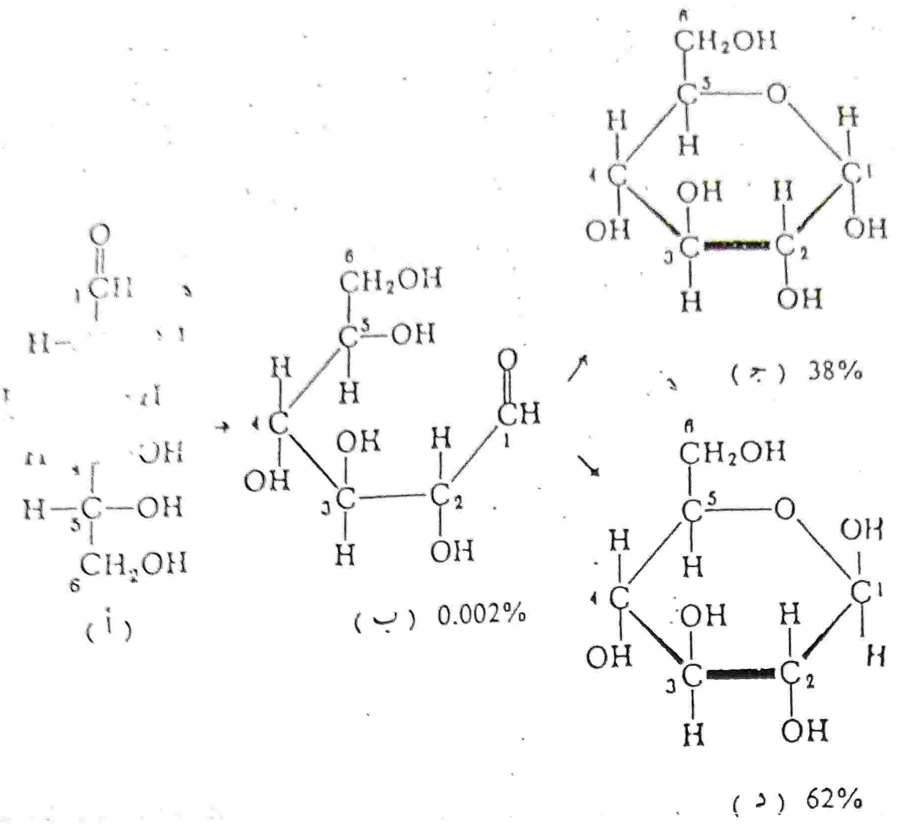


شكل (6-3) تركيب حلقتي فوران وبايران

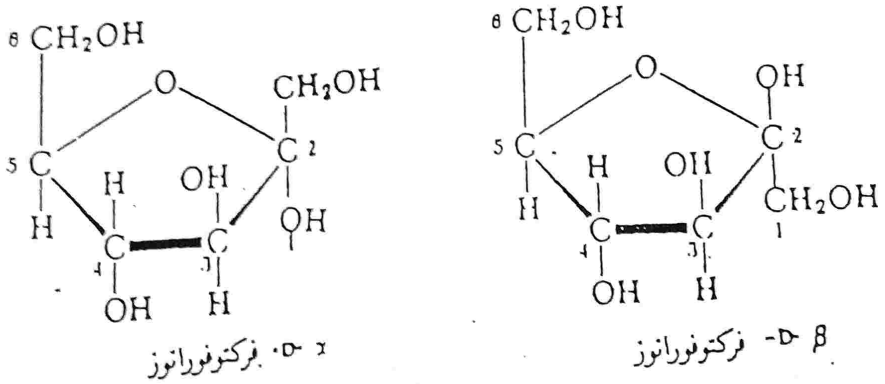
ان متماثلات السكريات التي تختلف عن بعض في توزيع المجموعات حول ذرة الكاربون الهيمي أسيتال فقط، تدعى متماثلات أنومير anomers، وأن ذرة الكاربون هذه تدعى ذرة الكاربون الأنوميرية.

ومن الممكن وجود الالدوهيكسوز بشكل حلقات خماسية وهي عبارة عن مشتقات الفوران ولذلك تسمى فورانوز furanoses. غير ان حلقة الالدوبايرانوز السداسية، اكثر ثباتاً من حلقة الالدوفورانوز ولهذا فهي اكثر وجوداً في محاليل الالدوهيكسوز (شكل 6-3)

وتوجد سكريات كيتوهيكسوز بشكلين أيضاً هما الفا وبيتا. وفي هذه السكريات، تكون مجموعة الهيدروكسيل عند ذرة الكاربون رقم 5 متفاعلة مع مجموعة الكاربونيل الموجودة عند ذرة الكاربون رقم 2 مكونة فورانوز بشكل ألفا وآخر بشكل بيتا، مثل α -D-fructofuranose و β-D- فركتوفورانوز β-D-fructofuranose (شكل 8-3).

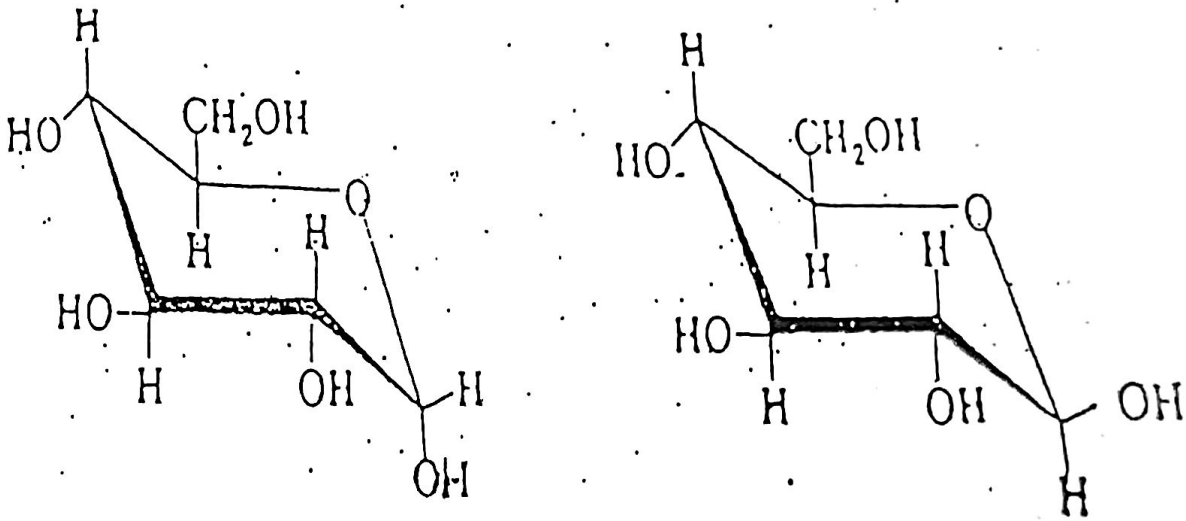


شكل (3-7) تمثيل لتراكيب سكر D-كلوكوز. (أ) شكل السلسلة المفتوحة (ب) شكل وسيطي للتكوين الحلقي (جـ) α -D-كلوكوبايرانوز (د) β -D-كلوكوبايرانوز



شكل (3-8) تراكيب ايزومرية حلقية لـ D- فركتوز.

تستعمل صيغ هاورث الاسقاطية Haworth projection formula لتمثيل اشكال المتناظرات (المتماثلات) المختلفة للسكريات. ان حافة الحلقة القريبة من القارىء تمثل عادة بخطوط صلدة (شكل 3-7 و 3-8). وفي الحقيقة، ان الحلقة السداسية تكون غير مستوية وتوجد غالباً بشكل شبيه بالكرسي (شكل 3-9).



α–D– كلوكوز

β–D– كلوكوز

شكل (3-9) صيغ هاورث الأسقاطية لتماثلات D- كلوكوبايرانوز بشكل الكرسي.