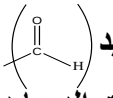
الكاربوهيدرات Carbohydrates :

تعتبر الكاربوهيدرات المصدر أو المُجهز الرئيسي بالطاقة للكائنات الحية. تتكون الكاربوهيدرات في النباتات من CO_2 و H_2O خلال عملية التركيب الضوئي حيث يتكون الكلوكوز الذي يُخزن كنشأ أو يتحول إلى سليلوز في جدار الخلية النباتية، أما في الكائنات الراقية فيأتي الجزء الأكبر من الكاربوهيدرات من النباتات.

عند اكتشاف الكاربوهيدرات لأول مرة عُرّفت على أنها هيدرات الكاربون وتحتوي على الأوكسجين والهيدروجين بنسبة ($C_nH_{2n}O_n$) وبمرور الزمن وُجد أن هذا القانون خطأ لوجود مركبات عضوية تحقق هذه العلاقة وهي ليست من الكاربوهيدرات مثل حامض الخليك (CH_3COOH (acetic acid والفورمالديهايد (Fomaldehyde) HCHO وحامض اللاكتيك ($C_3H_6O_3$ (Lactic acid فالتعريف الصحيح للكاربوهيدرات هو أنها **كحولات متعددة الهيدروكسيل والتي تمتلك مجموعة الألديهايد أو الكيتون، بعبارة أخرى الكاربوهيدرات هي مركبات تحتوي على مجاميع الألديهايد**  **أو مجاميع الكيتون** **متعددة الهيدروكسيل، عند تحللها مائياً تعطي كحولات الديهايدية أو كحولات كيتونية متعددة الهيدروكسيل.**

أهمية الكاربوهيدرات:

١) مصدر لتزويد الجسم بالطاقة.

٢) تعمل على خزن الطاقة على شكل كلايكوجين في الحيوان أو الإنسان وعلى شكل نشأ في النباتات.

٣) تدخل في تركيب الهيكل النباتي لجسم النباتات على شكل سيليلوز.

٤) تدخل الكاربوهيدرات في تركيب مواد كيميائية يحتاجها الجسم مثل المساعدات الأنزيمية Coenzyme والفيتامينات Vitamins والأحماض النووية Nuclic acids

٥) تدخل الكاربوهيدرات في تركيب أغشية الخلايا على شكل دهون سكرية glycolipids وبروتينات سكرية glycoproteins

٦) تدخل في تركيب فصائل الدم.

٧) تعطي المذاق الحلو للأغذية.

٨) تستعمل في الصناعات الورقية، الأقمشة، المشروبات الغازية وغيرها من الصناعات.

تصنيف الكاربوهيدرات Carbohydrates Classification

تَصنف الكاربوهيدرات اعتماداً على تحللها المائي إلى:

١) **السكريات الأحادية أو البسيطة: (Monosaccharides (Smiple saccharides:**
وتتكون من وحدة واحدة أو جزئي واحد من السكر متعدد الهيدروكسيل الألديهايدي أو الكيتوني ولا يمكن أن يتحلل إلى سكريات أبسط.

العمود الفقري في كل جزيئات السكريات الأحادية هو ذرات الكاربون المرتبطة مع بعض أن أقل عدد لذرات الكاربون للسكر الأحادي هو ٣ ويطلق اسم aldoses على السكر الأحادي الذي يحتوي على مجموعة الألديهايد، بينما يطلق اسم ، Ketoses على السكر الأحادي الذي يحتوي على مجموعة الكيتون.

** السكر الذي يحتوي على ٣ ذرات كاربون يسمى Triose
** السكر الذي يحتوي على ٤ ذرات كاربون يسمى Tetrose
** السكر الذي يحتوي على ٥ ذرات كاربون يسمى Pentose
** السكر الذي يحتوي على ٦ ذرات كاربون يسمى Hexose

وعند دمج هذين الأسمين في التصنيف نستخدم aldotetrose للسكر الأحادي الألديهايدي الذي يحتوي على ٤ ذرات كاربون ونستخدم ketopentose للسكر الأحادي الكيتوني الذي يحتوي على ٥ ذرات كاربون. أن ابسط أنواع السكريات الألديهايدية هو glyceraldehydes وابسط أنواع السكريات الكيتونية هو dihydroxyacetone

٢)السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides (بضمنها السكريات الثنائية): وهي السكريات التي عند تحللها المائي تعطي سكرين أو أكثر من السكر الأحادي. عدد السكريات التي تؤلف oligosaccharides يتراوح بين (2-10) وحدة من السكر الأحادي التي قد تكون متشابهة أو مختلفة.أهم أنواع السكريات قليلة الوحدات :

أ)السكريات الثنائية disaccharides وتشمل:

السكروز (Sucrose) يتكون من سكر الكلوكوز (Glucose) + سكرالفركتوز (Fructose)
المالتوز (Maltose) يتكون من الكلوكوز(Glucose) + سكرالكلوكوز (Glucose)
اللاكتوز (Lactose) يتكون من سكر الكلوكوز (Glucose) + سكرالكالكتوز (Galactose)

ب)السكريات الثلاثية Trisaccharides مثل:

سكر الرافينوز (Raffinose) يتكون من (Fructose) + (Glucose) + (Galactose)

ج)السكريات الرباعية Tetrasaccharides مثل: سكر الستاكيلوز (Stachylose) الذي يتكون من جزيئتين من الكالكتوز وجزيئه من الكلوكوز وجزيئه من الفركتوز

Fructose + glucose + 2 galactose

يوجد هذا السكر في النباتات التي تنتج السكروز.

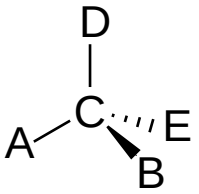
٣)السكريات المتعددة Polysaccharides : وهي السكريات التي تتكون أو تحتوي على عدد كبير من السكريات الأحادية وتكون مرتبطة ببعضها بشكل سلاسل قد تكون مستقيمة أو متفرعة، وتقسم إلى:

أ)السكريات المتعددة المتجانسة Homopolysaccharides : وهي السكريات المتعددة المتكونة من عدد كبير من نفس وحدات السكر الأحادي مثل النشأ والسليلوز.

ب)السكريات المتعددة غيرالمتجانسة Hetropolysaccharides : وهي السكريات المتعددة المتكونة من نوعين أو أكثر من وحدات السكر الأحادي مثل شبيه السليلوز Hemicellulose ، الصمغ النباتي، البكتين Pectin ، والسكريات المخاطية (الهيبارين). .

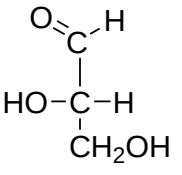
الأشباه الجزيئية البصرية (Optical isomers):

توجد هذا الأشباه بصورة رئيسية في الكاربوهيدرات، حيث توجد ذرة كاربون واحد أو أكثر غير متماثلة أو غير متناسقة حيث أن ذرة الكاربون تتصل بأربع ذرات أو مجاميع مختلفة، وبذلك تكون لها القابلية لتكوين عدة أشباه حسب فكرة Vant Hoff & Le Bel .



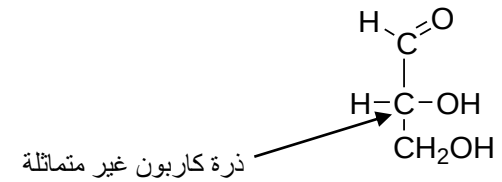
المجاميع الأربع A, B, D, E هذه الذرات أو المجاميع تتصل بذرة الكاربون في الفراغ بشكلين مختلفين فتَّكون نوعين من المركبات لا يمكن أن ينطبق أحدهما على الآخر(احدهما يكون صورة مرآة للآخر). تدعى هذه الأشكال بالأضداد أو الأشكال المتقابلة (Enantiomers).

فمثلا الكليسرالديهايد glyceraldehydes الذي هو أبسط أنواع السكريات الألديهايدية aldose يَظهر شكلين فراغيين هما:



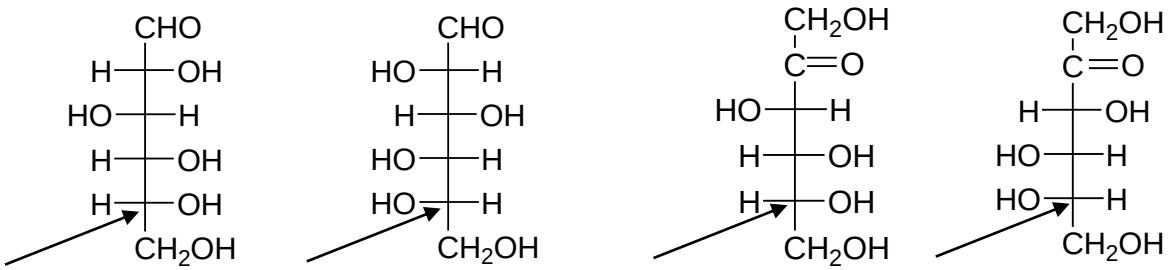
L-glyceraldehyde

الشكل L يشير إلى أن مجموعة (OH-) المرتبطة بأبعد ذرة كاربون غير متماثلة من مجموعة الألديهايد تقع إلى اليسار.



D-glyceraldehyde

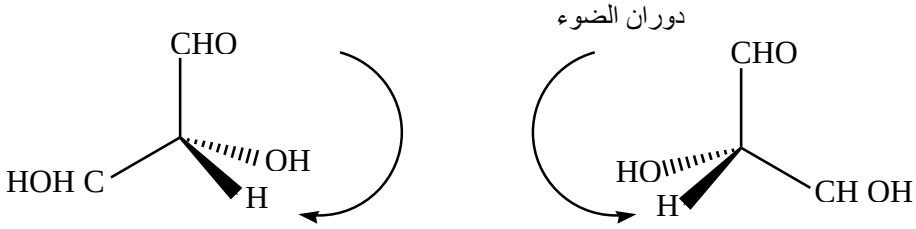
الشكل D يشير إلى أن مجموعة الهيدروكسيل (OH-) والمرتبطة بأبعد ذرة كاربون غير متناظرة من مجموعة الألديهايد تقع إلى اليمين.



D-glucose L-glucose D-fructose L-fructose

تتشابه هذه الأشكال في الصفات الكيميائية والفيزيائية ما عدا صفة واحدة وهي **تدوير مستوى الضوء المستقطب** باتجاهين متعاكسين فأحدهما يَدور مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين والآخر نحو اليسار. **(الضوء المستقطب: هو الضوء الذي يتموج في سطح واحد)**.

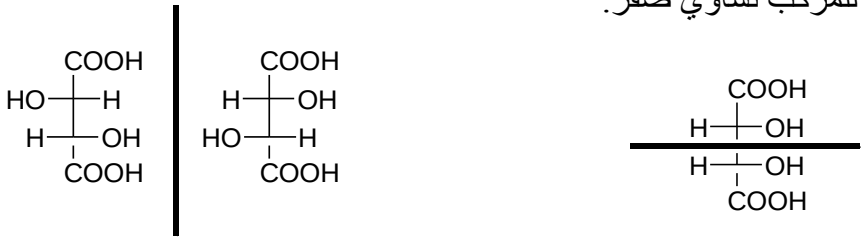
الشبيه الذي يُحرف أو يُدير الضوء المستقطب نحو جهة اليمين أو باتجاه عقرب الساعة يسمى (Dextrorotatory) ويرمز له (d) أو (+) والشبيه الذي يُدير الضوء المُستقطب نحو اليسار أو عكس عقرب الساعة يسمى (Levorotatory) ويُشار له (l) أو (--).



D(+)-glyceraldehyde L(-)-glyceraldehyde

*وجود مزيج أو خليط بنسب متساوية من الأشباه الجزيئية ذات الفعالية البصرية (Optical isomers) يسمى بالمزيج الراسيمي (Racemic mixture) وهذا المزيج ليس له فعالية بصرية لأن أحدهما يلغي الآخر.

*أحيانا المركب الذي تكون فيه ذرتا كاربون غير المتماثلين متشابهتين كما في حامض التاتاريك (Tartaric acid) يمكن أن يكون بشكل يتمثل فيه مستوى التماثل، حيث يكون نصف المركب مرآة للنصف الثاني يسمى هذا النوع من التماثل بالـ meso compounds وتكون الفعالية البصرية للمركب تساوي صفر.



D(-)- Tartaric acid L(+)- Tartaric acid meso compound

raceme mixture meso tartaric acid

يمكن قياس الفعالية الضوئية (الاستدارة الضوئية) (optical activity) والتي هي مستوى تدوير الضوء المستقطب نحو اليمين أو اليسار، باستخدام جهاز الاستقطاب (polarimeter).

ملاحظة: D, L يمثل فقط ترتيب أو توزيع مجاميع الهيدروكسيل (-OH) حول ذرة الكاربون غير المتماثلة وليس دوران الضوء المستقطب، فقد يكون المركب من نوع D(+) أو D(-) حسب نوع السكر مثلاً D(+) glucose يحرف الضوء المستقطب نحو اليمين
بينما D(-) fructose فأنه يحرف الضوء المستقطب نحو اليسار
يمكن حساب عدد الايزومرات (الاشباه الجزيئية) للسكر من معرفة عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة أو غير المتناظرة (asymmetric carbon) وحسب قانون فان هوف Vant Hoff

$I= 2^n$

I= no. of isomer

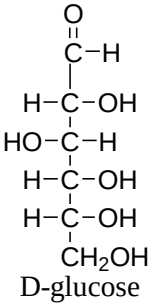
n= no. of asymmetric carbon

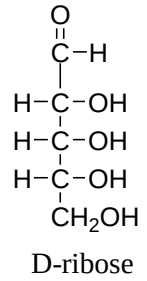
مثلاً سكر الكلوكوز (aldohexsose) يحتوي على 4 ذرات كاربون غير متناظرة فيكون عدد ايزومراته 16 ايزومر وذلك حسب القانون:

$I= 2^n$

$I= 2^4 = 16$ isomers

8 ايزومرات من نوع -D و 8 ايزومرات من نوع -L


D-glucose


D-ribose

بالنسبة للسكريات الخماسية كما في سكر الرايبوز Ribose
توجد 3 ذرات كاربون غير متماثلة فيكون عدد الايزومرات

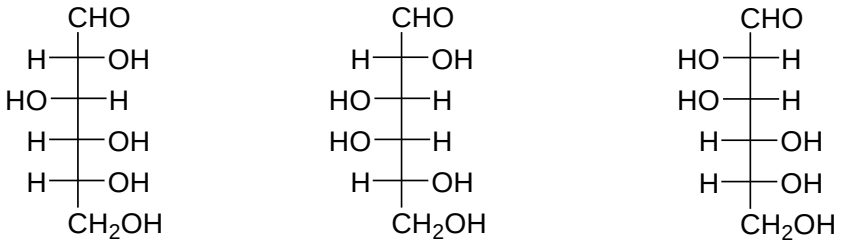
$I= 2^n = 2^3 = 8$ isomers

لذا عدد ايزومرات سكر الرايبوز هو 8، 4 ايزومرات من نوع -D و4 ايزومرات من نوع -L وهكذا بالنسبة لبقية السكريات.

س/ ما هو عدد ايزومرات glyceraldehydes ؟

هناك نوع آخر من المتماثلات أو الأشباه هي **diasterisomers** وهي المتشابهات الضوئية التي تمتلك على الأقل ذرتي كاربون غير متماثلة وهذه المركبات تختلف عن بعضها البعض في الصفات الكيميائية والفيزيائية مثل الاختلاف بدرجة الانصهار، الغليان، الاختلاف بالذوبانية والاختلاف في التدوير الضوئي.

إن المتشابهات أو المتماثلات diasterisomers التي تختلف عن بعضها البعض فقط في التوزيع الفراغي حول ذرة الكاربون غير المتماثلة واحدة فتسمى **epimers** كما في السكريات أدناه

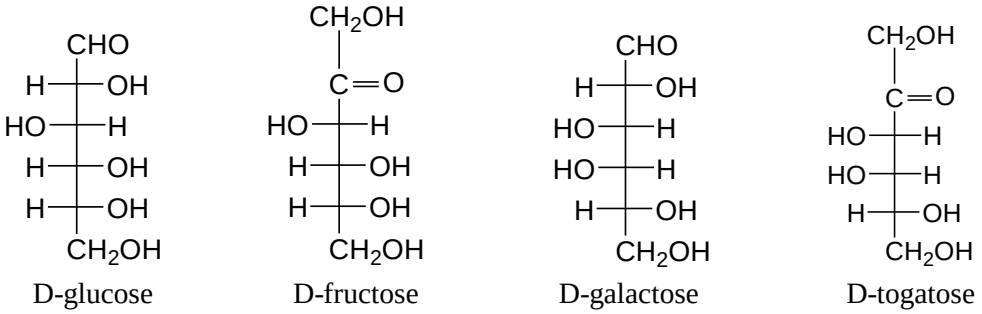


D(+)-glucose is epimer to D(+)-galactose

D(+)-glucose is epimer to D(+)-mannose

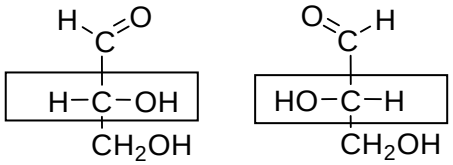
But D(+)-galactose is not epimer to D(+)-mannose

<u>ملاحظة:</u> سكر الفركتوز هو سكر كيتوني سداسي ketohexose وله صيغة جزيئية $C_6H_{12}O_6$ مشابه في الصيغة الجزيئية فقط مع السكريات الألديهايدية السداسية aldohexsoe لكنه يختلف عنهم في كونه سكر كيتوني، هذا النوع من المتشابهات يسمى **aldose-ketose isomers** كما في حالة D-glucose & D-furctose وكذلك D-galactose & D-togatose



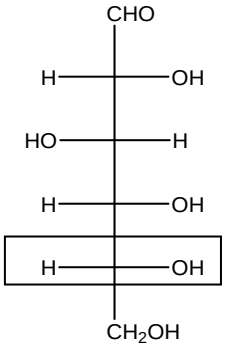
<u>الصيغ البنائية للسكريات الأحادية:</u>

استخدم العالم فيشر Fischer طريقة كتابة الصيغ للسكريات الأسلوب العمودي أو الإسقاط العمودي لمتعدد الهيدروكسيل، وعَبّرَ عنه بـــ -D و -L لترتيب مجاميع الهيدروكسيل حول ذرة الكاربون غير المتماثلة (ذرة الكاربون ما قبل الأخيرة للسكر) كما في أدناه:

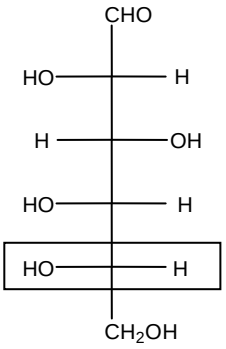


D-glyceraldehyde

L-glyceraldehyed



D-glucose



L-glucose

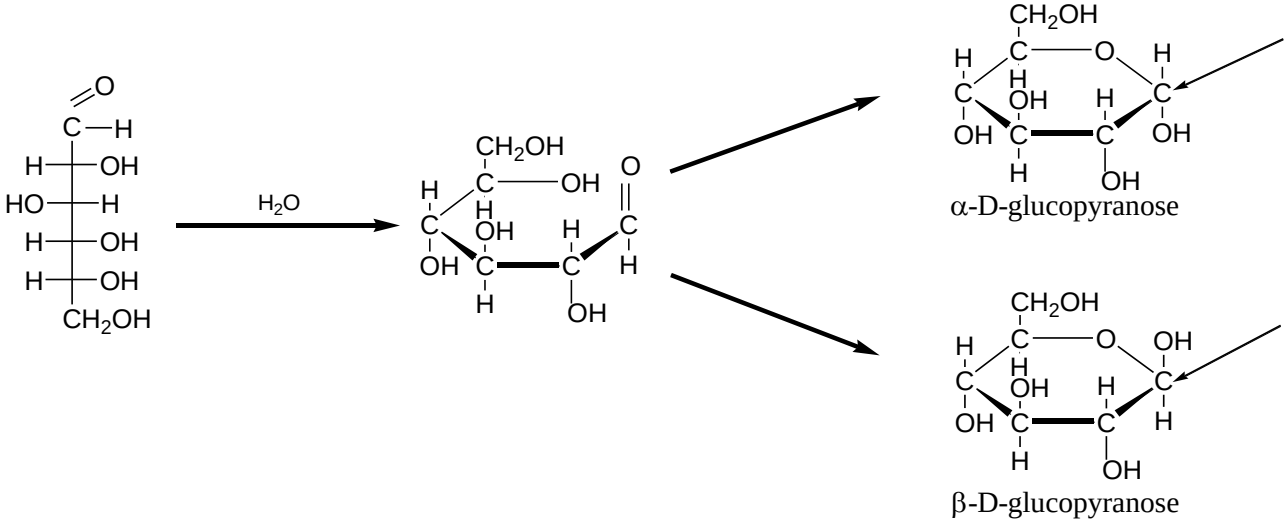
أثبتت التجارب أن هناك صفات لا تستطيع الصيغ المفتوحة لـ Fischer تفسيرها مثل الاستدارة الضوئية عند الذوبان.

صيغ فشر المفتوحة تتلائم مع السكريات ثلاثية ورباعية ذرة الكاربون أما السكريات الأعلى المحتوية خمس ذرات كاربون أو أكثر (السكريات الخماسية أو السداسية) فتكون موجودة بشكل حلقية تكون فيها مجموعة الكاربونيل كامنة ولا تظهر صفاتها الكيميائية الاعتيادية كما فسرها العالم هوارث Howarth.

مثلاً سكر الكلوكوز ثابت نسبياً مع الكواشف التي تتفاعل عادة بسرعة مع مجموعة الألديهايد وانه خامل تماماً عند تعرضه للهواء أو الأوكسجين، بينما تميل الألديهايدات للتأكسد بسرعة تحت نفس الظروف. والخاصية الأخرى التي تؤكد وجود السكر مثل الكلوكوز بتركيب حلقي هو وجوده بشكلين بلوريين. إذا تم تبلور الكلوكوز في الماء ينتج تكوين شكل يسمى α-D-glucose والتي تكون درجة دورانه النوعي $[\alpha]_D$= +112.2 ، أما إذا تبلور الكلوكوز من المذيب بايريدين أو من حامض الخليك فالناتج هو الحصول على β-D-glucose ذي دوران نوعي $[\alpha]_D$= +18.7 وأن هذا الشكلان لا يختلفان في التركيب الكيمياوي، وعند إذابة في الماء فإن دورانه النوعي يتغير تدريجياً مع الوقت حتى تصل إلى قيمة ثابتة هي 52.7°

وعند إذابة β-D-glucose في الماء فان دورانه النوعي يتغير إلى أن يصل إلى نفس القيمة (52.7°) يسمى هذا التغير بتحول الدوران Mutarotation

تحول الدوران (Mutarotation) : عبارة عن تغير في درجة انحراف الضوء المستقطب لمحلول السكر بمرور الزمن، وهي صفة خاصة للسكريات الأحادية الحاوية على مجموعة كاربونيل حرة بشكليها الألديهايدي والكيتوني. تُفسر هذه الظاهرة بتحول مجموعة الكاربونيل الحرة إلى الشكل الحلقي oxide- ring بشكليه α و β ثم يحصل توزان بين الصيغة المفتوحة للسكر والشكلين α وβ



أن الشكلين المتناظرين α وβ عبارة عن تراكيب حلقية تتكون نتيجة تفاعل مجموعة الكاربونيل الحرة مع مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكاربون الخامسة حيث يتكون مشتق يسمى همي اسيتايل hemiacetal وبذلك تتكون ذرة كاربون غير متماثلة أخرى جديدة.

عندما تكون مجموعة الهيدروكسيل (OH-) المرتبطة بذرة الكاربون واقعة إلى أسفل الحلقة يسمى الشكل - α وإذا كانت واقعة أعلى الحلقة يسمى الشكل - β

ملاحظة: إن المتناظرات أو المتماثلات السكرية التي تختلف عن بعضها في توزيع المجاميع حول ذرة الكاربون hemiacital فقط، تسمى متماثلات anomers

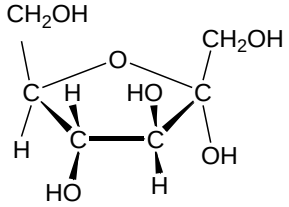
يطلق على هذه الأشكال الحلقية السداسية للسكريات بالـ pyranos لأنها مشتقة من المركب الحلقي غير المتجانس pyran

Pyran pyranose

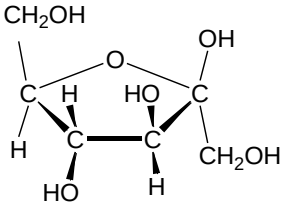
أما بالنسبة للسكريات الكيتونية السداسية (ketohexoses) أيضاً توجد بالشكل الحلقي الخماسي والتي تكون مشتقة من المركب الحلقي Furan توجد بشكلين أيضاً هما -α و-β

furan furanose

فـي السـكريات السداسـية الكيتونيـة تتفاعـل مجموعـة الهيدروكسـيل (-OH) عنـد ذرة الكـاربون الخامســة مــع مجموعــة الكاربونيــل الموجــودة عنــد ذرة الكــاربون الثانيــة مكونــة α-D-fructosfuranose والشكل الآخر β-D-furctofuranose كما في أدناه



α-D-fructofuranose



β-D-fructofuranose

تستخدم صيغ هوارث الأسقاطية Haworth projection formula لتمثيل المتناظرات (المتماثلات) المختلفة للسكريات.

<u>ملاحظة:</u> في حالة السكريات الألديهايدية أو الكيتونية فأن عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة سيزداد بوحدة واحدة وبالتالي عدد المتشابهات (isomers) يزداد أيضاً، فمثلا في حالة الكلوكوز وحسب صيغ فشر فأن عدد ذرات الكاربون الـ (asymmetric) هو ٤ ذرات وبالتالي فان عدد المتشابهات هو

$I= 2^n = 2^4 = 16$ isomers

بينما في صيغ الحلقية فأن عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة هو خمس ذرات كاربون وان عدد الـ isomers هو $I= 2^n = 2^5 = 32$ isomers