III. الفصل الثالث: الكربوهيدرات

1.III تعريف الكربوهيدرات:

الكربوهيدرات هي مركبات أساسية لجميع الكائنات الحية ، وهي أكثرالجزيئات البيولوجية وفرة.

مشتقة من مصطلح كربو(Cn) وهيدرات[(H_2O) n]،صيغتها العامة $Cn\ (H_2O)\ n$ ، حيث $n \geq 3$.

تسمى الوحدات الأساسية للكربوهيدرات بال أوز(Oses) أو السكريات الأحادية(monosaccharide).

2.III الأهمية البيولوجية:

1. دور طاقوي:

40 إلى 50٪ من السعرات الحرارية التي يوفرها غذاء الإنسان هي كربوهيدرات. وهي بمثابة احتياطي للطاقة في الكبد والعضلات (الجليكوجين).

2. دور بنيوي:

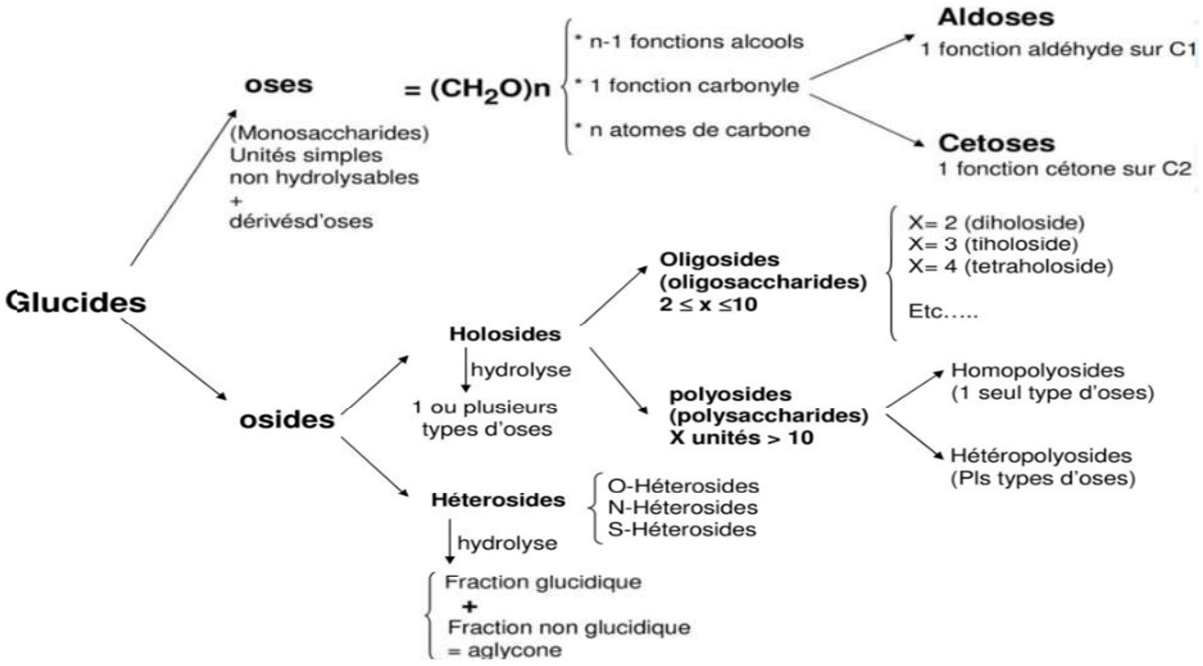
تتدخل الكربوهيدرات كعناصر دعم وحماية وتمييز في الخلية (سليلوز) وفي مكونات الجزيئات الأساسية: الأحماض النووية ، الإنزيمات المساعدة ، الفيتامينات ، إلخ

3.III تصنيف الكربوهيدرات:

نميز بين الأوز(ose) والأوزيد (oside)

- **الأوز:** سكر بسيط أو سكريات أحادية غير قابلة للتحلل بالماء.
- **الأوزيدات:** قابلة للتحلل ، تتشكل عن طريق تكثيف جزيئين أو أكثر من جزيئات الأوز ويمكن تقسيمها إلى فئتين رئيسيتين:

- **هولوزيدات(Holosides):** ربط n جزيء من سكر بسيط بواسطة روابط جليكوزيدية. والتي تقسم الى :
  - **أوليجوزيدات(Oligosides):** عبارة عن بوليمرات تحتوي على 2 إلى 10 بقايا أوز ، وأكثرها شيوعًا هو السكريات الثنائية.
  - **السكريات المتعددة (السكريات):** وهي بوليمرات مكونة من سكريات بسيطة مرتبطة بشكل سلاسل طويلة خطية أو متفرعة (أكثر من 10 جزيئات). ونميز:
- **السكريات غير المتجانسة(Heterosides):**
  - يعطي بالتحلل المائي: أوزات (oses)+ جزء غير سكري (aglycone).
  - مرتبطة بالبروتينات (البروتينات السكرية) ، والدهون (جليكوليبيد) ،والقواعد (الشكل16).



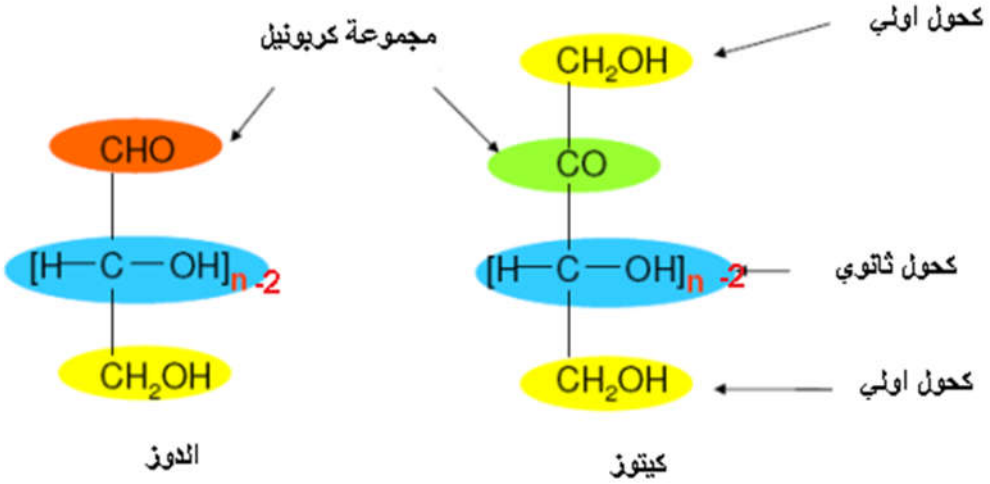
الشكل 17 تصنيف السكريات

III. 3. 1. السكريات البسيطة (les Oses):

III. 3. 1. 1. البنية الخطية (نموذج فيشر):

أ. تعريف:

السكريات البسيطة عبارة عن جزيئات تتكون من سلسلة كربون ، من 3 إلى 9 عناصر كربون (مونوز). وهي تشارك بشكل رئيسي في المسارات الأيضية تتكون من 3 إلى 6 عناصر كربون. يحتوي كل جزيء n ذرة كربون على مجموعة كربونيل واحدة (1) و(n-1)مجموعة هيدروكسيل. اعتمادًا على موقع مجموعة الكاربونيل في سلسلة الكربون ، سيتم ملاحظة وظيفة ألدهيد أو وظيفة كيتون. في الحالة الأولى ، تسمى الجزيئات aldoses ، وفي الحالة الثانية ، ketoses. يحتوي الكربون الذي يحمل مجموعة الكربونيل دائمًا على أصغر رقم ، وهو: (رقم 1 لـ Aldose ورقم 2 في حالة الكيتوزية). يتم ترقيم ذرات الكربون في السكر البسيط بدءًا من الكربون الأكثر تأكسدًا.



ب. تصنيفها:

يعتمد على معيارين: يعتمد على معيارين:

- عدد ذرات كربون الأوز (المركب الأول يحتوي على 3 درجات C).
- طبيعة الكربونيل.

إن الجمع بين هذين المعيارين يجعل من الممكن توصيف الأوز (انظر الجدول أدناه).

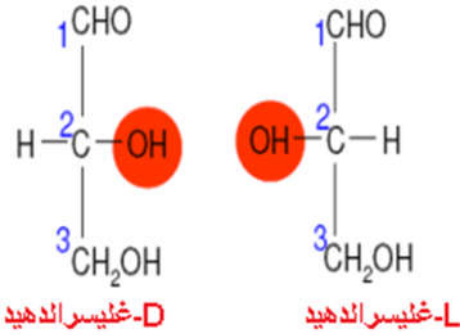
	triose (3C)تريوز	tetrose (4C)تتروز	pentose (5C)بنتوز	Hexose (6C)هكسوز
الدوز (Aldose)	الدوز	الدوتتروز	الدوبنتوز	الدوهكسوز
كيتوز(cétose)	كيتوز	كيتوتتروز	كيتوبنتوز	كيتوهكسوز

ت. **التشكيل المطلق:** الانتماء إلى سلسلة D أو L.

يتم تحديد الإنتماء للسلسلة D أو L بالنسبة لـ ose يحتوي على (nC)من خلال تمثيل Cn-1:

- السلسلة D ⟵ OH لـ C_{n-1} على اليمين.
- السلسلةL ⟵ OH لـ C_{n-1} على اليسار.

الكربوهيدرات الطبيعية من السلسلة D.



III.3. 2.1 تنوع الأوزات والايزومرية:

أ. التشكيل المطلق والايزومرية :

يتم تعريف أي كربون غير متناظر (C*) من خلال تشكيله المطلق الذي يصف الترتيب في الفراغ للذرات أو للمجموعات الوظيفية التي ترتبط بها (بدائله).

بالنسبة إلى glyceraldehyde ، يمكن تكوين شكلين مطلقين (C1 *). بالنسبة إلى glyceraldehyde ، يمكن تكوين شكلين مطلقين (C1 *). لدينا جزيئين مختلفين من glyceraldehyde لا يمكن تطابقهما على بعضهما البعض.

هذان نوعان من الأيزومرات الفراغية للجليسيرالدهيد. تسمى هذه الأيزومرية الفراغية بالانانتيوميرية (énantiomérie). للجزيئين نشاطين ضوئيين متعاكسين ، مما يؤدي إلى انحراف مستوى استقطاب الضوء بنفس قيمة الزاوية ، ولكن في الاتجاهين المتعاكسين. يُطلق على الخليط المتساوي الجزيئي المكون من اثنين من الصيغتين لنفس الجزيء: خليط راسيمي (ليس له نشاط بصري).

ب. القوة الدورانية أو النشاط الضوئي:

يتمتع أي جزيء كيرالي بخصوصية كونه نشطًا ضوئيا أو يتمتع بقدرة دوران: عند عبور شعاع من الضوء المستقطب المستوي ، فإنه يتسبب في دوران مستوى استقطاب الضوء.

زاوية الانحراف لمستوي الضوء المستقطب باستعمال قانون بيوت: $\propto = [\propto]_D^{20}.C.l$

حيث : [α]: هو قدرة الدوران الضوئي النوعي للمادة المدروسة ،l : هو طول الانبوب الاستقطابي بوحدة dm،

C: تركيز المحلول المدروس بالجرام / مل، α : زاوية الدوران.

- عندما يكون الدوران نحواليمين ، يُقال أن المركب **dextrogyre** وقوته الدورانية موجبة(+).
- عندما يكون الدوران نحواليسار ، يُقال أن المركب **lévogyre** وتكون قوته الدورانية سالبة(-).

- القدرة الدورانية لمزيج من المواد هي مجموع قدرات الدوران لكل مادة. $\alpha = \sum[\alpha_i . C_i . l]$

ملاحظة:

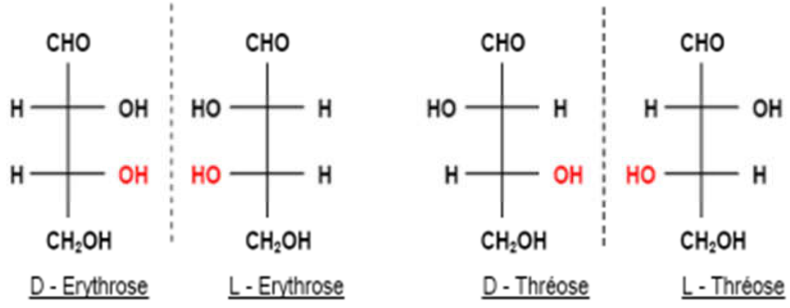
- السلسلة D أو L لفيشر لا تؤثر بأي حال من الأحوال على خصائص (+) أو (-) للجزيء. وبالتالي ، فإن D (+) الجلوكوز هو في الواقع (+52°)، ولكن D (-) الفركتوز ، فهو (-92.4°).
- الأيزومرات الفرغية: مركبات لها نفس الصيغة المجملة والمفصلة ولكنها تختلف في الترتيب الفراغي لمجموعة OH.

بشكل عام ، بالنسبة لـ n C* لدينا $\mathbf{2^n}$ أيزومير فراغي.

- بالنسبة للألدوزات التي تحتوي على n ذرة كربون ، لدينا (n-2)C* وبالتالي $2^{(n-2)}$ أيزومير فراغي.
- بالنسبة للكيتوزات التي تحتوي على n ذرة كربون ، لدينا (n-3)C* وبالتالي $2^{(n-3)}$ أيزومير فراغي.

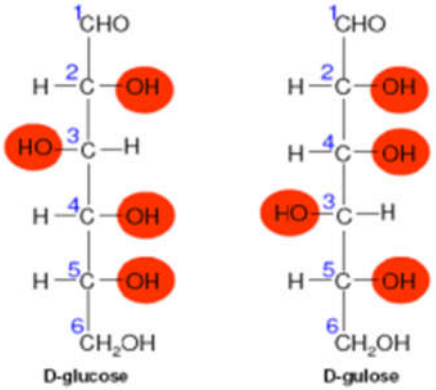
ت. الأشكال الايزومرية:

- **الانانتيوميرات**: اثنان من الأيزومرات التي تختلف في التشكيل المطلق لجميع الكربون غير المتناظروهما صورتان لبعضهما البعض في المرآة.



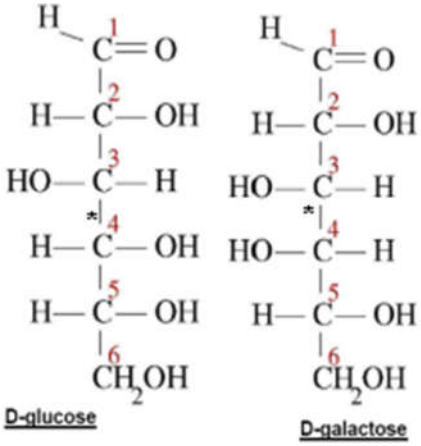
D-Erythrose و L-Erythrose انانتيوميران / D-thréose و L-thréose انانتيوميران

- **الأيزومرات الدياستيرية :** تمثل حالة الأيزومرات التي تحتوي على الأقل على نوعين مختلفين من الكربون غير المتناظر.

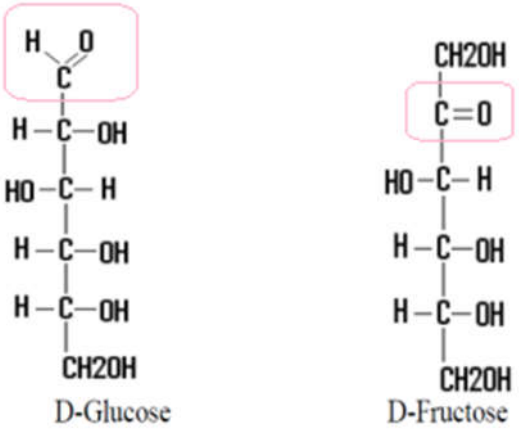


D-gulose وD-glucose ايزومرين دياستيرين.

- **الابيميرات:** هي الأيزومرات الفراغية التي تختلف في موضع مجموعة الهيدروكسيل الخاصة بها عند كربون واحد غير متناظر.



- **أيزومرات وظيفية:** أيزومرين وظيفيين ، لهما نفس التمثيل ، ونفس عدد ذرات C ، وهما يختلفان من حيث وظيفة الكربونيل.

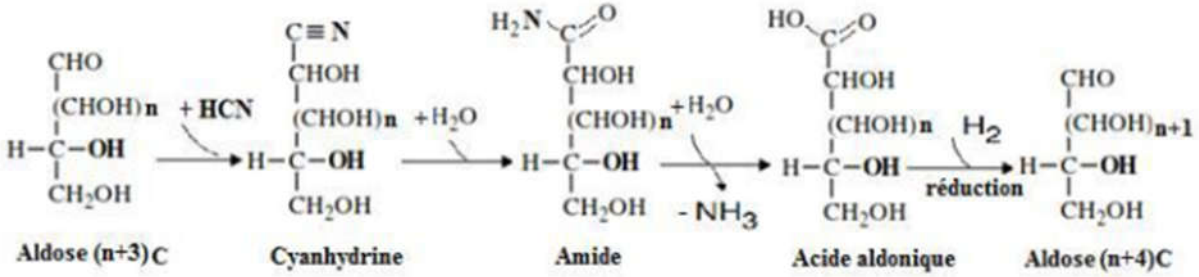


3.1. 3.III إستطالة الاوزات:

أ. **تصنيع** كيلياني-فيشر هيدروسيانيك (HCN):

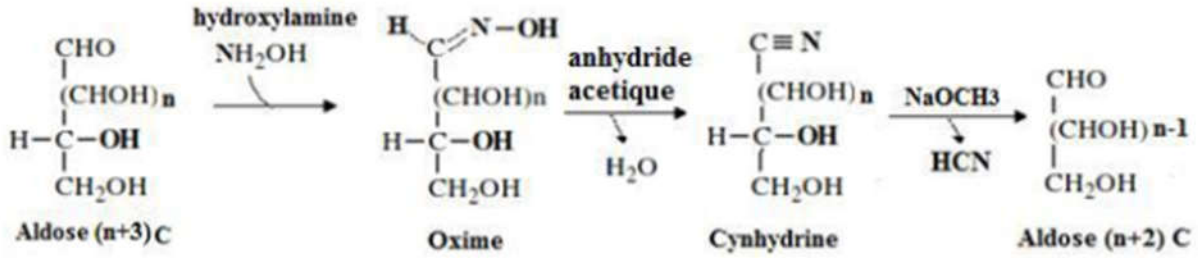
يضاف حمض الهيدروسيانيك إلى وظيفة الألدهيد لتكوين كحول أو نيتريل كحول.عن طريق التحلل المائي ،يتحول إلى أميد ، ثم الحمض وعن طريق الاختزال الى الألدهيد ، أي أن الألدوز الجديد يحتوي على ذرة كربون أخرى ، نحصل على 2 من ايبيميرين فراغيين في C2.

عند الانتقال من أوز إلى أوز أعلى ، تتم إضافة مجموعة H-C-OH بعد الكربون الخاص بوظيفة الكربونيل.

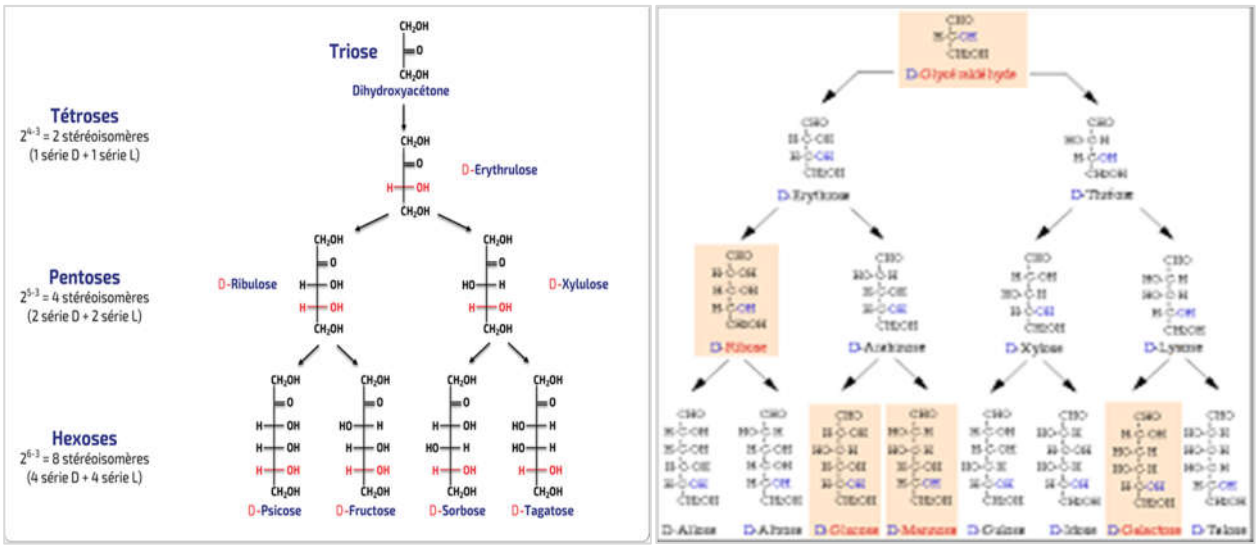


ب. تدهور WOHL-ZEMPLEN:

عن طريق التكثيف باستخدام هيدروكسيل أمين ، تتغير وظيفة الألدهيد إلى حالة الأوكسيم التي يمكن اشتقاق السيانوهيدرين منها ، وبعد ذلك ، في وجود أكسيد الفضة ، يتم الحصول على (n-1) ألدوز الكربون.



تنتمي الغالبية العظمى من الأوز الطبيعية إلى سلسلة D ، ولكن توجد أيضًا سلسلة L. أي ألدوز مشتق نظريًا من غليسيرالدهيد بخطوة واحدة أو أكثر لإدخال رابط H-C-OH غير متماثل ، وفقًا للمبدأ المعروف باسم الإستطالة (الشكل18)



الشكل 18.إستطالة D-الدوز وD- كيتوز

4.1. 3.III البنية الحلقية للاوزات:

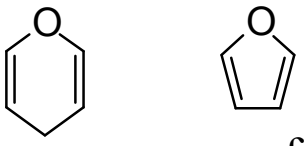
الأوزات ليست لها بنية مستقيمة وجامدة. الشكل الخطي للأوزات هو تمثيل بسيط ولكنه غير مكتمل ، ولا يسمح بشرح خصائص الأوزات.

أ. التمثيل الحلقي للجلوكوز(الدوز):

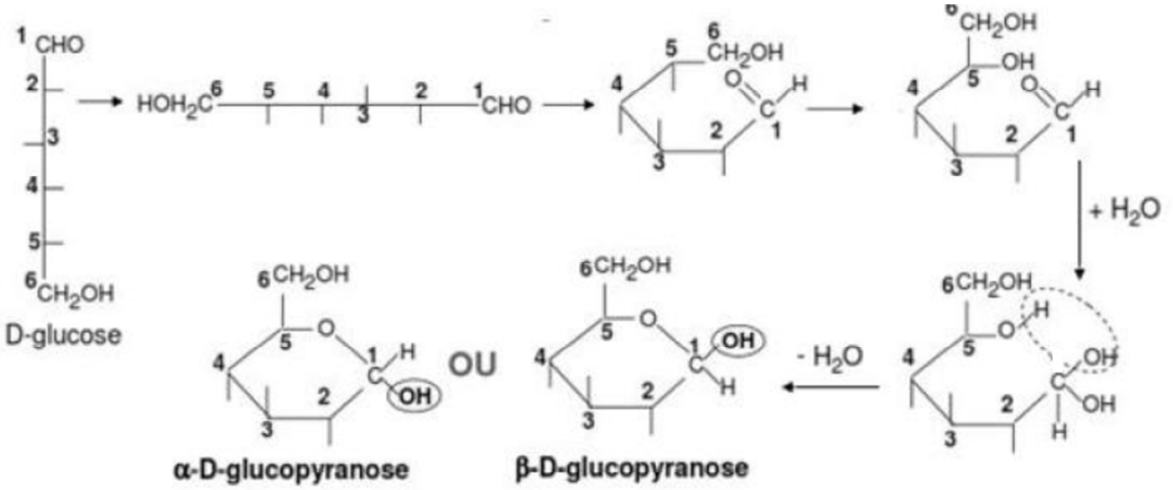
تؤدي تفاعلية وظيفة الألدهيد إلى أسيتال نصفي داخل الجزيء يمكن أن يحدث:

أ.1. **بين ذرات الكربون C1-C5:** نحصل على حلقة غير متجانسة تتكون من 6 رؤوس (O و 5 C) تسمى شكل بيراني أو بيرانوز بالقياس مع نواة بيران(pyrane).

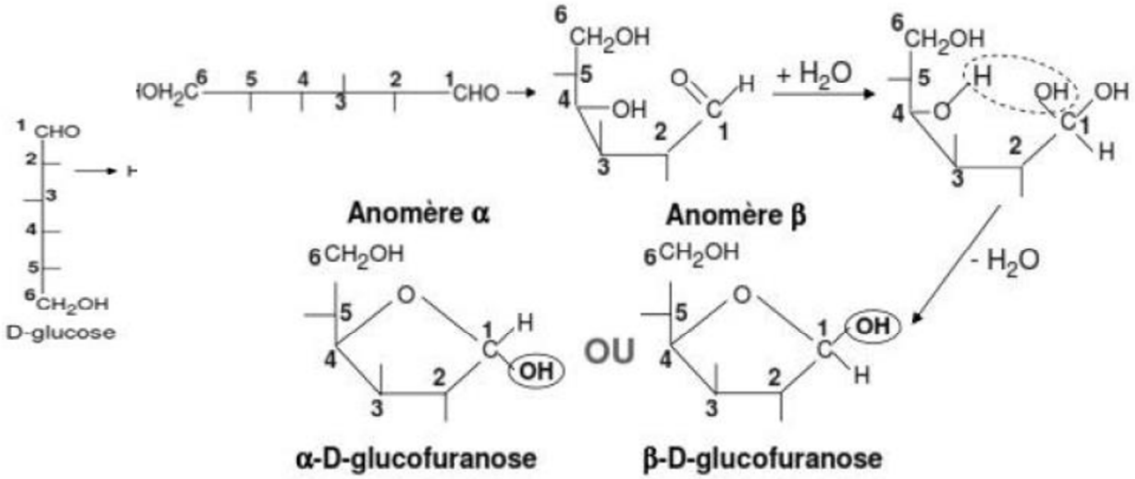
أ.ب. - بين كربون C1-C4: يتم الحصول على حلقة غير متجانسة من 5 رؤوس (O و 4C) تسمى شكل فيراني أو فيرانوز عن طريق القياس مع نواة الفيران(furane).



- **تشكيل بيرانوز(C1-C5)(شكل مستقر):**



- **تشكيل فيرانوز(C1-C4)(شكل غيرمستقر):**



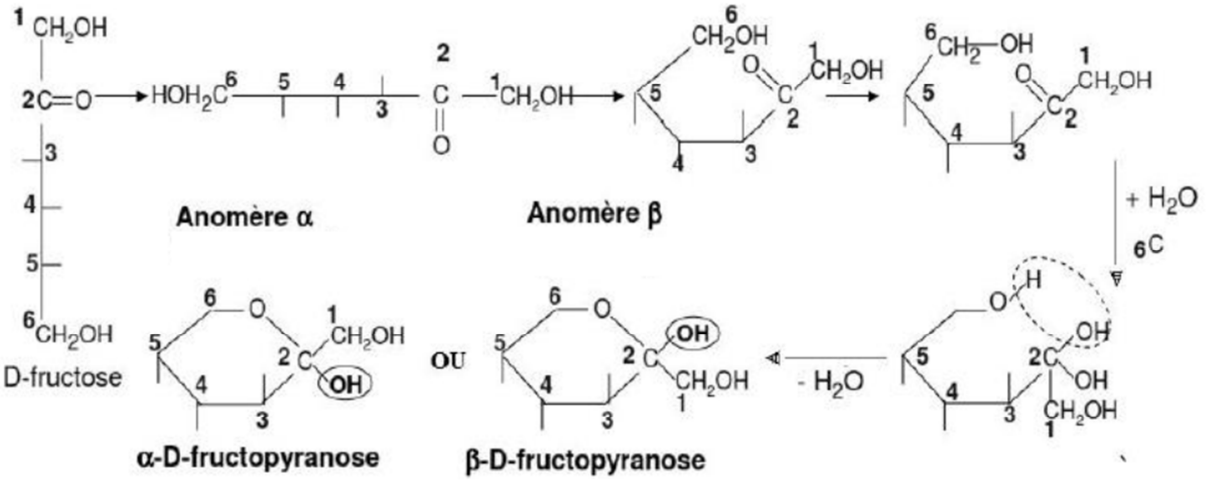
ب. التمثيل الحلقي للفركتوز(كيتوز):

مثل الألدوز ، يمكن للكيتوز أن يتنقل. ، حيث تتم عملية أستلة نصف الجزيئية بين وظيفة الكيتون ومجموعة الهيدروكسيل التي يحملها أحد ذرات الكربون في السلسلة. أثناء الدوران ، C2هو الكربون الفعال للكيتوزيه.

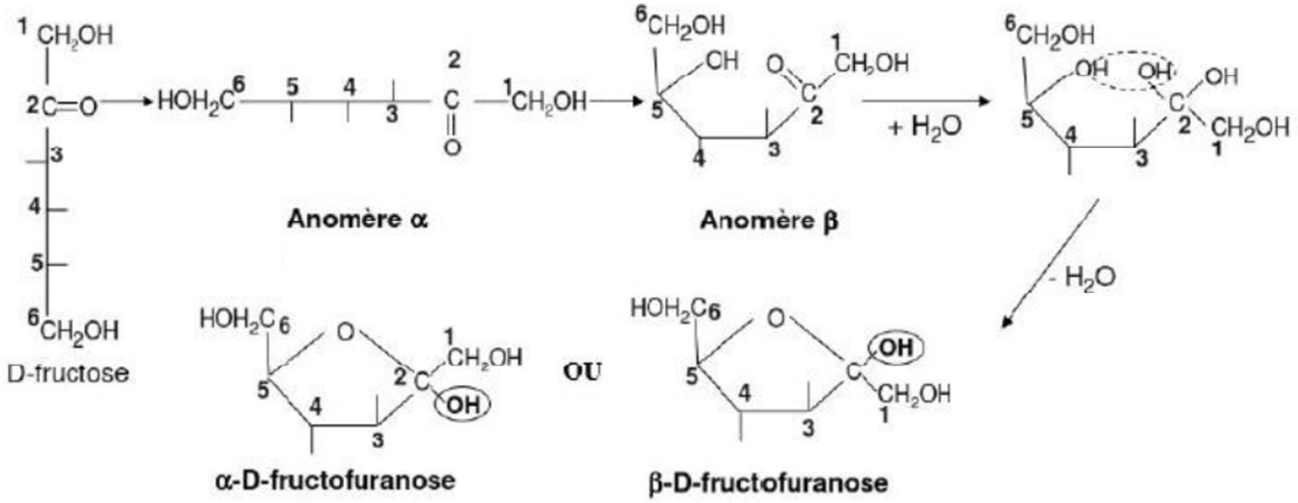
ب1. بين ذرات الكربون C2-C6 : نتحصل على حلقة غير متجانسة لها 6 رؤوس تسمى الشكل البيراني اوبيرانوز بالقياس مع نواة البيران(pyrane).

ب.2. بين ذرات الكربون C2-C5: نتحصل على حلقة غير متجانسة بخمسة رؤوس تسمى شكل الفيران او فيرانوز بالقياس مع نواة الفيران(furane).

- **تشكيل بيرانوز(C2-C6)(شكل غير مستقر):**



- **تشكيل فيرانوز(C2-C5)(شكل مستقر):**



5.1. 3.III الخصائص الفيزيائية للأوزات:

أ. الذوبان:

الأوزات قابلة للذوبان في الماء وبالتالي فهي قادرة على إنشاء روابط هيدروجينية. من ناحية أخرى ، فهي غير قابلة للذوبان في المذيبات غير القطبية ، مثل الأثير ، ولكنها قابلة للذوبان في الميثانول.

ب. القدرة الدورانية :

تحرف الجزيئات التي تحتوي على كربون غير متماثل مستوى استقطاب الضوء المستقطب. جميع الأوزات لها نشاط ضوئي (باستثناء ثنائي هيدروكسي أسيتون).

ت. طيف الامتصاص:

تمتص الكربوهيدرات القليل في الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية. من ناحية أخرى ، لديهم طيف الأشعة تحت الحمراء المميز.

6.1. 3.III الخصائص الكيميائية للأوزات:

أ. خصائص مرتبطة بوظيفة الكربونيل:

أ.1. إرجاع الأوزات(الحصول على الألديتولات alditols(الاوزيتولات ositols):

الالوزات والكيتوزات ترجع بشكل غير عكوس إلى الألديتول عن طريق إضافة عوامل قلوية: بوروهيدريد قلوي ($NaBH_4$، $LiBH_4$).

أسماء الألديتول يتم الحصول عليها عن طريق استبدال اللاحقة **ose** باللاحقة **itol .**