الكاربوهيدرات (السكريات) Carbohydrates Saccharides

هي أحد الأصناف الرئيسية للجزئيات الحيوية الكبيرة وتؤلف حوالي 15 % من المواد العضوية الداخلة في تركيب الخلية الحية وهنالك حوالي خمسين نوع من المركبات ، وللكاربوهيدرات فوائد عديدة :

1. تعد مصدر كبير للطاقة عند تقويض سكر الكلوكوز .
2. تخزن الطاقة المشتقة من الكاربوهيدرات على شكل مركبات غنية بالطاقة مثل أدينوسين ثلاثي الفوسفات ATP وكوانوسين ثلاثي الفوسفات GTP وكلوكوز -1- فوسفيت .
3. تدخل الكاربوهيدرات في التركيب البنائي لجدار الخلية .

إن العناصر الرئيسية المكونة للكاربوهيدرات هي الكاربون والهيدروجين والأوكسجين وتكون نسبة الأوكسجين الى الهيدروجين 1:2 كما هو الحال في الماء حسب الصيغة العامة لها $(CH_2O)n$ ولهذا السبب صنفت في البداية على أنها المركبات المائية للكاربون وعلى العموم تعرف بأنها الديهايدات أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل ومشتقاتها .تقسم الكاربوهيدرات الى ثلاث أصناف :

1. السكريات الأحادية Monosaccharides وتسمى أيضاً بالسكريات البسيطة مثل الكلوكوز Glucose والفركتوز Fructose .
2. السكريات الثنائية أو قليلة الوحدات Disaccharides or Oligosaccharides مثل المالتوز Maltose واللاكتوز Lactose والسكروز Sucrose التي تتكون من سلاسل محتوية على (2-10) وحدة من السكريات الأحادية متصلة بآواصر كلايكوسيدية Glycosidic bonds .
3. السكريات المتعددة Polysacchrides حيث يرتبط عدد كبير من السكريات الأحادية بعضها مع بعض بآواصر كلايكوسيدية تصل الى (200-300) وحدة مثل النشأ Starch والسيليلوز Cellulose .

التماثل المجسامي للسكريات Stereoisomerism of saccharides

وهي ظاهرة عامة تشمل التماثل البصري Optical isomerism والتماثل التركيبي Strucural isomerism والتماثل الهندسي Geomrtric isomerism .

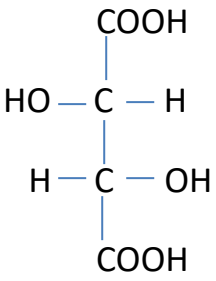
إن الكاربوهيدرات تمتلك صيغة تركيبية واحدة لكنها تختلف عن بعض في التوزيع الفضائي للذرات وتعرف بالمتماثلات المجسامية Stereoisomeism إن وجود ذرات الكاربون غير المتماثلة (ذرة الكاربون تتصل بأربع مجاميع مختلفة) في مركب ما تؤدي الى تواجد ذلك المركب بشكل متماثلات Isomers .

بالرغم من أن معظم المركبات الحياتية تحوي مراكز غير متماثلة غير أن هذه الحالة تتجلى بوجه خاص في الكاربوهيدرات ، إن المركبات التي تمتلك ذرة كاربون متصلة بأربع مجموعات مختلفة (ذرة كاربون غير متماثلة) تكون فعالة بصرياً وهذه المركبات تمتلك خاصية تدوير مستوى الضوء المستقطب ، وعند وضع محلول فعال بصرياً في جهاز مقياس الإستقطاب Polarmeter فأنه يمكن قياس درجة دوران شعاع الضوء المستقطب المار خلال هذا المحلول ، وعند دورانه بأتجاه عقرب الساعة يطلق عليه بأنه يميني التدوير ويرمز له (+) أو (D) بينما يطلق على المركب يساري التدوير وعند تدويره شعاع الضوء المستقطب عكس عقرب الساعة يرمز له (-) أو (L) .

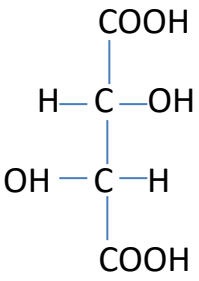
ومن الأمثلة للسكريات الفعالة بصرياً والموجودة في الطبيعة هو سكر الكلوكوز Glucose والفركتوز Fructose .

إن المركب الذي تكون فيه ذرتا الكاربون غير المتماثلة متشابهتين كما في حامض التارتاريك يمكن أن يكون بشكل مستوي للتماثل حيث يكون نصف المركب مرآة للنصف الثاني هذا التماثل يدعى Meso الفعالية البصرية فيه تساوي صفر .

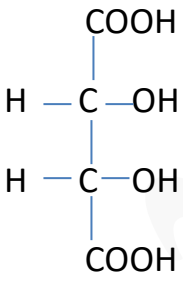
ومن هذا يتضح أن عدد المتماثلات البصرية لمركب ما يعتمد على عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة الموجودة في المركب .



+ حامض التارتاريك



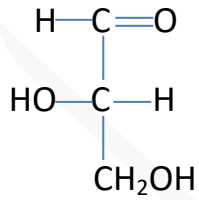
- حامض التارتاريك



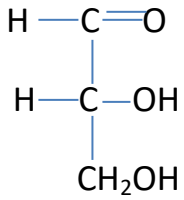
ميزو حامض التارتاريك

الصيغ التركيبية للمتماثلات المجسامية D L

إن طبيعة الشكل الفضائي للكاربوهيدرات يمكن تعيينها إعتماداً على التركيب الفضائي للسكر البسيط كليسير الديهايد يلاحظ فيه : أن مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكاربون غير المتماثلة إما أن تكون موجودة في الناحية اليمنى فيسمى D - كليسير الديهايد أو تكون من الناحية اليسرى عندها يسمى L - كليسير الديهايد ، وعلى هذا الأساس فأن السكريات الأحادية تقسم مجموعتين D,L معتمدة على موقع مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بأبعد ذرة كاربون غير متماثلة عن مجموعة الكاربونيل .

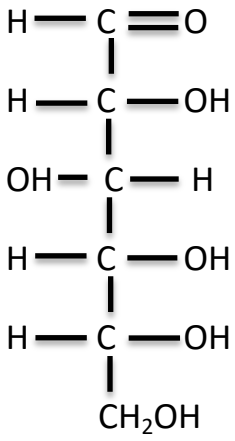


L - كليسير الديهايد

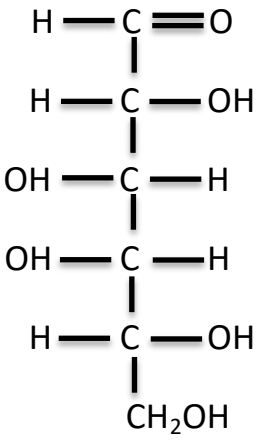


D - كليسير الديهايد

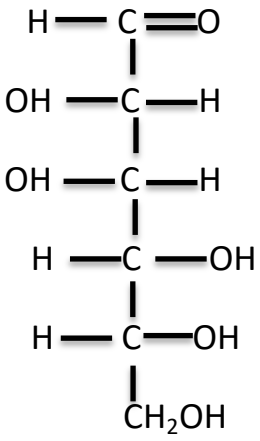
متماثلات الإيبيمر هناك نوع آخر من المتماثلات التركيبية مغايرة لمتماثلات الصور فهي مركبات كيمياوية تختلف كل منها عن الآخرى في الخواص الفيزياوية والكيمياوية ويملك كل منها على الأقل ذرتي كاربون غير متماثلة يدعى هذا النوع من المتماثلات diasteroisomers التي تختلف عند ذرة كاربون غير متماثلة واحدة يطلق عليها بالأيبيمرز Epimers وهذا يمكن توضيحه أدناه .



D-Glucose

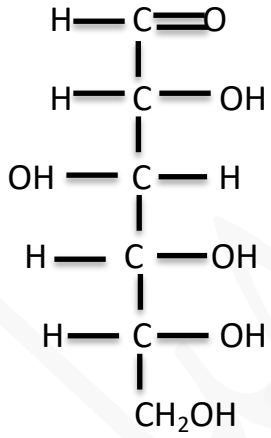


D-Galactose

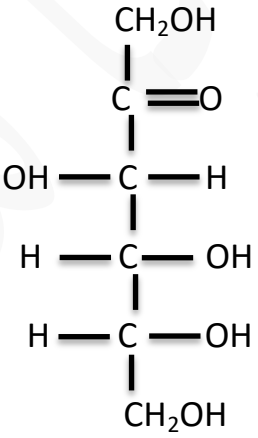


D-Manose

متماثلات الألدوز والكيتوز هذه يمكن إيضاحها بسكرين الفركتوز والكلوكوز حيث أن الفركتوز يمتلك نفس الصيغة الجزيئية للكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ لكن يختلف عنه بالصيغة التركيبية حيث يمتلك الفركتوز مجموعة كيتون في الموقع 2 بينما يمتلك الكلوكوز مجموعة الديهايد في الموقع 1 .

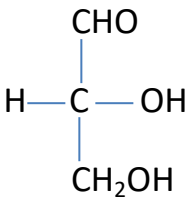


Glucose

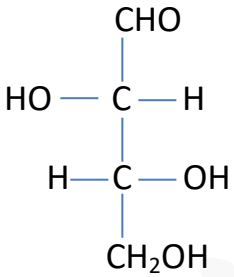


Fructose

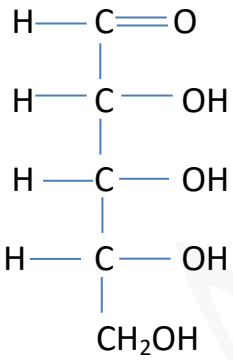
مركبات الألديهايد



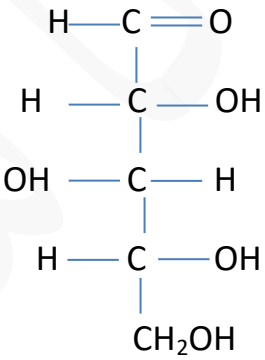
D-Glyceraldehyde D- كليسر الديهايد



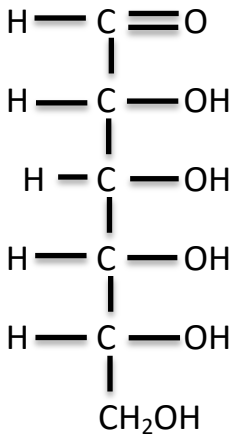
D-Threose D- تيريوز



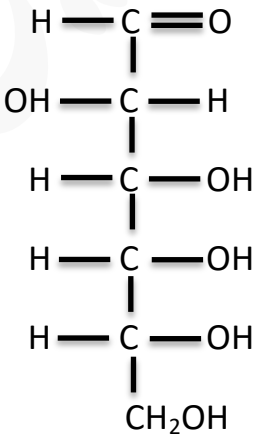
D-Ribose



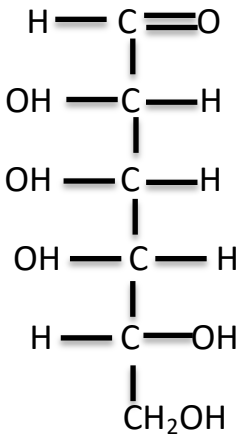
D-zylose



D-Allose

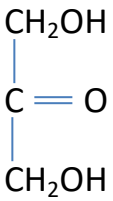


D-Altrose

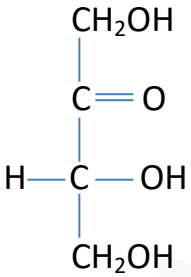


D-Talose

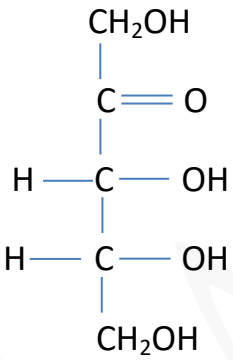
مركبات الكيتون



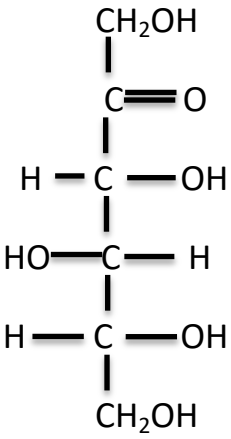
داي هيدروكسي أسيتون Dihydroxyacetone



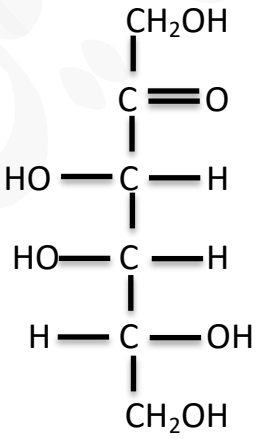
D-Erethose إريثروز -D



D-Ribilose



D-Sorbose



D-Tacatose

السكريات الأحادية Monosaccharides

هي مركبات لايمكن أن تتحلل الى مركبات أبسط منها بالتحلل المائي تمتلك الصيغة العامة $(CH_2O)_n$ حيث أن n=3 أو أكثر وتسمى بالسكريات البسيطة Simple sugars وهي مركبات الديهايدية أو كيتونية متعددة الهيدروكسيل ويمكن تصنيفها طبقاً لعدد ذرات الكاربون الموجودة في سلسلة جزئ السكر الأحادي فالذي يحوي على ثلاث ذرات كاربون يدعي ترايوز Triose أما السكريات التي التي تحوي سلاسلها على أربع أو خمس أو ست أو سبع ذرات كاربون تسمى على التوالي تتروز Tetrose بنتوز Pentose هكسوز Hexose وهيبتوزHeptose كما أن كلاً منها موجود بصيغة الدوز وكيتوز .

من السكريات الأحادية المهمة حياتياً هي الخماسية والسداسية حيث أن السكريات الخماسية Aldopentose مثل سكر الرايبوز الذي يدخل في التركيب الكيمياوي للنيوكليوتيدات Nucleotides والأحماض النووية Nucleic acids وعدد من مرافقات الأنزيمات ،أما السداسية في كثيرة الأنتشار ولها أهمية فيسيولوجية فسكر الكلوكوز الذي هو سكر الدم والسائل الخلوي وتستخدمه الخلية مصدراً للطاقة أما الفركتوز هو أكثر السكريات حلاوة في المذاق ويوجد في السائل المنوي ويعد مصدر للطاقة للحيامن ويتحول في الكبد الى الكلوكوز وموجود أيضاً في عصير الفواكه والعسل وينتج من تحلل سكر الأنيولين .

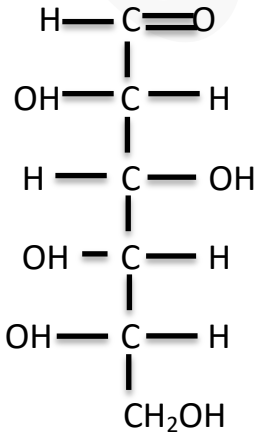
أما الكالكتوز فهو من مكونات سكر اللاكتوز والسكريات الدهنية والسكريات البروتينية الموجودة في النسجة المختلفة في الدماغ والأعصاب .

سكر المانوز يدخل في تركيب السكريات البروتينية وينتج من تحلل الصمغ ومن تحلل السكر المتعدد المانان Manan .

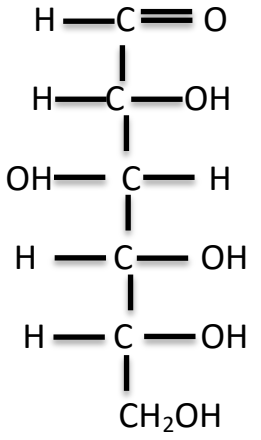
التناظر الفراغي للسكريات الأحادية

المتناظرات الفراغية هي عبارة عن المركبات التي تمتلك نفس الصيغة التركيبية ولكن تختلف في الترتيب الفراغي حول ذرات الكاربون وإن وجود ذرة الكاربون غير المتماثلة (وهي الذرة التي ترتبط بأربع ذرات أو مجاميع مختلفة تسمح بتكوين المتناظرات الفراغية) .

وقد وجد أن جميع السكريات الأحادية بإستثناء الأسيتون ثنائي الهيدروكسيل تحوي ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكاربون غير المتماثلة وإن أبسطها هو الألدوز كليسير الديهايد الذي يحتوي على ذرة كاربون غير متماثلة لذلك يوجد بشكلين متناظرين Isomer مختلفين كل منهما صورة مرآة طبق الأصل للآخر .



L-Glucose



D-Glucose

فعند وجود مجموعة OH عند ذرة الكاربون رقم 5 على اليمين يكون السكر من نوع D وعندما تكون مجموعة OH الى اليسار يكون السكر من نوع L .

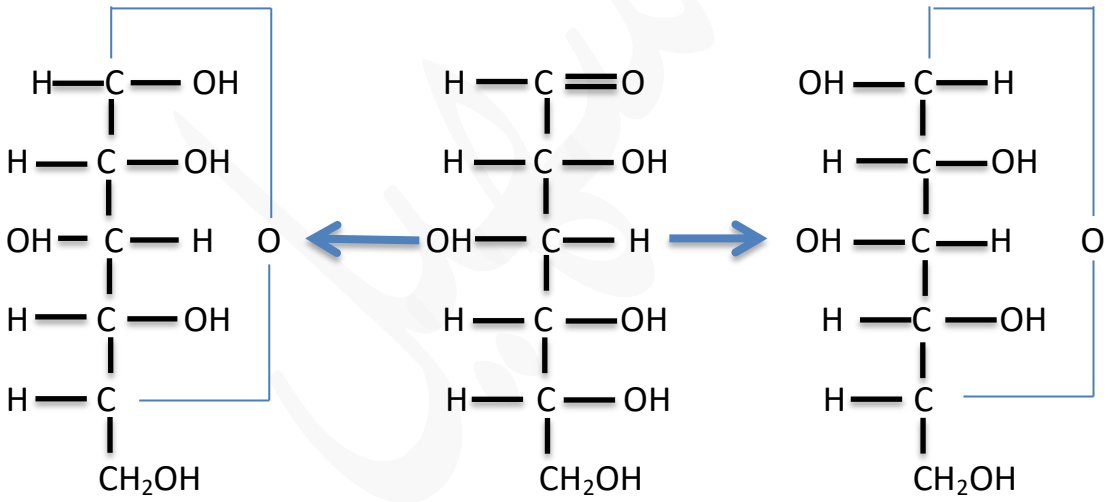
إن معظم السكريات الأحادية التي تشترك في العمليات الآيضية للبائن هي من النوع الأبعادي D وأكثرها إنتشاراً ذات الوظائف الحيوية D-glucose ,D-manose ,D-galagtose

إذا إختلف سكران في الشكل الأبعادي حول ذرة كاربون متخصصة منهما Epimer الواحد للآخر لذا فأن D-glucose هو Epimer لسكر الـ D-manose فيما يتعلق بذرة الكاربون رقم 2 وإن D-glucose وD-galactose هما إبيمر فيما يتعلق بذرة الكاربون 4 .

التركيب الحلقي للسكريات

يتم كتابة التراكيب المختلفة لمركبات الألدوز والكيتوز بشكل سلسلة مفتوحة وإن مثل هذه التراكيب تكون ملائمة بالنسبة لمركبات الترايوز والتتروز ، أما السكريات التي تحتوي في صلب تركيبها على خمس ذرات كاربون أو أكثر فإنها موجودة بشكل تراكيب حلقية .

تتخذ جزيئة الكلوكوز تكيباً حلقياً عندما تكون بشكل سائل (في المحلول)وذلك بسبب تكوّن مشتق الهيمي أسيتايل الناتج من تفاعل بين مجموعة الألديهايد عند ذرة الكاربون 1 ومجموعة OH عند ذرة الكاربون 5 .

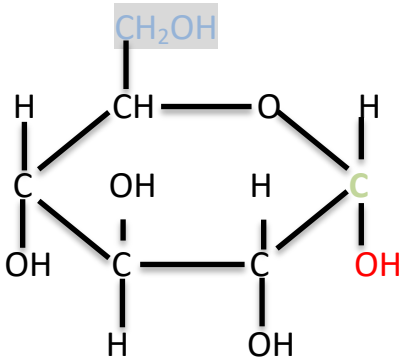


α –D-glucose D-glucose β –D-glucose

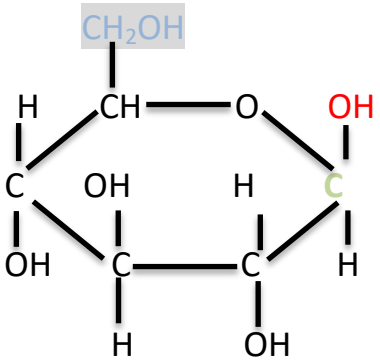
في السكريات الألديهايدية يؤدي الهيمي أسيتايل الى خلق ذرة كاربون أخرى غير متماثلة وهي ذرة الكاربون رقم 1 وبسبب هذه الذرة غير المتماثلة الجديدة يتكون متناظران آخران هما الألفا والبيتا وتسمى هذه الذرة بالأنومر، ويستدل على أشكال الألفا والبيتا للـ D-glucose في موقع ذرة الهيدروكسيل حول ذرة الكاربون 1 فإذا كانت على اليمين يسمى المتناظر الفا والى اليسار يسمى المتناظر بيتا .

إقترح العالم هاروث صيغة إسقاطية تعبيراً للتراكيب الحلقية للسكريات الأحادية في الشكل أدناه

α Right Down β Left Up



α –D-glucopyranose



β –D- glucopyranose

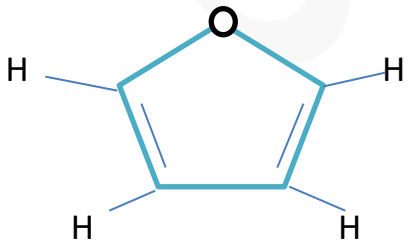
يوضح الشكل أعلاه التراكيب الحلقية للسكريات الأحادية للألفا والبيتا D-glucose ويطلق على الأشكال الحلقية للكلوكوز بالبايرانوز Pyranose وذلك لأن التراكيب تاثل حلقة البايران ،وهكذا تكون الأسماء النظامية للتركيب الحلقي لـ α –D-glucose هي α –D-glucopyranose ولـ β –D- glucose هي β –D- glucopyranose .

ويتم تعيين شكل الفا بكتابة مجموعة الهيدروكسيل أسفل ذرة الكاربون الأنوميرية وتكتب أعلى ذرة الكاربون الأنوميرية في حالة بيتا كما في الشكل أعلاه .

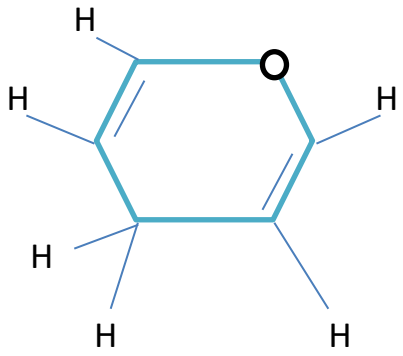
أما بالنسبة لذرات الكاربون 2,3,4 غير المتماثلة في الكلوكوبايرانوز فإن مجموعة الهيدروكسيل الموجودة أسفل ذرة الكاربون تكون مطابقة لمجموعة الهيدروكسيل في الجهة اليمنى في التركيب المفتوح وعندما تكتب للأعلى عند ذلك تطابق مجموعة الهيدروكسيل في اليسار .

وعندما تكتب مجموعة CH_2OH الى أعلى ذرة الكاربون رقم 5 فإن السكر من نوع D وعتد كتابة CH_2OH أسفل ذرة الكاربون رقم 5 فإن هذا السكر من النوع L .

أما بالنسبة للسكريات الكيتوزية تتكون آصرة الهيمي أسيتايل بين مجموعة الكيتو في ذرة الكاربون رقم 2 ومجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكاربون رقم 5 للفركتوز وبذلك يتكون مركب حلقي خماسي مشابه لحلقة الفيوران .



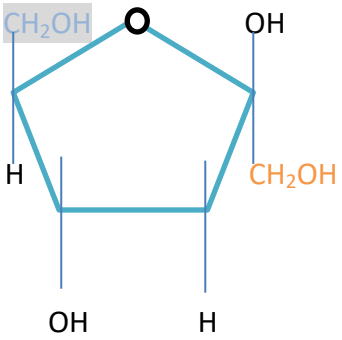
Furan



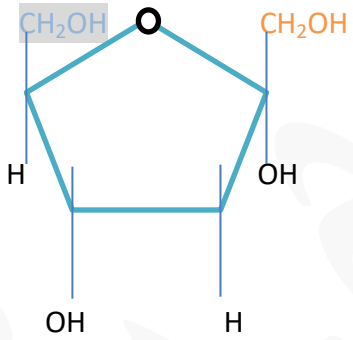
Pyran

صيغة هاروث الإسقاطية

ويدعى هذا المركب الحلقي بالفيورانوز ففي D-furctose فيسمى α -D- fructofuranose ويكتب أيضاً في حالة أخرى عند رسمه بشكل بيتا فيدعى β –D- fructofuranose .



β –D- fructofuranose



α –D- fructofuranose