الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

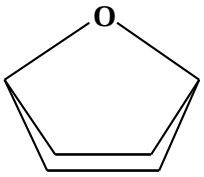
المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (البيبورانوز والفيورانوز)

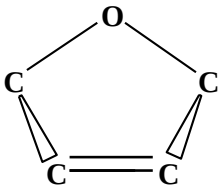
اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

السنة الدراسية: 2024/2023



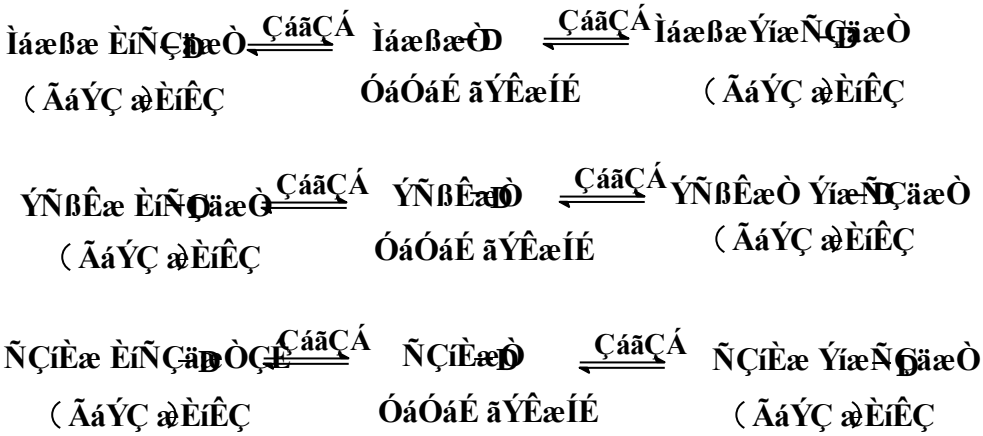
أو ببساطة أكثر



فيورانوز Furanose

والجدير بالذكر , أن الألدوزات والكيتوزات, توجد في الماء في حالة إتزان ديناميكى بين الصـــيغة المفتوحة للسـكر والضـيغ الحلقية, وأن الأخيرة هي السـائدة. وهذه الصـيغ الحلقية قد تكون فيورانوزية(حلقة خماسـية) و/أوبيرانوزية (حلقة سداسية), وجميع هذه الصيغ تكون في حالة اتزان مع بعضها البعض في الماء, ويفترض أن تكون الصورة البيرانوزية هى السائدة وخاصة في الألدهكسوزات, لأنها الصيغة الأكثر ثباتا.

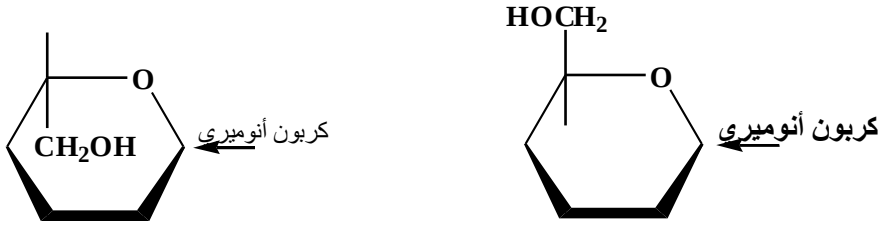
الأمثلة:



وهذا ينطبق كذلك على سكريات – L

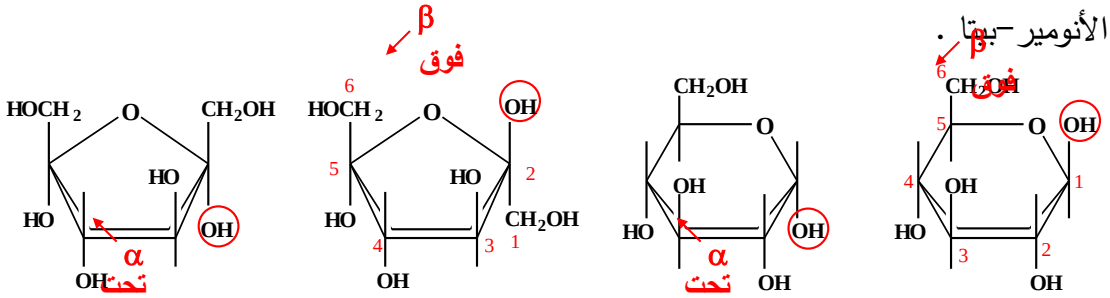
وتخضـع جميع السـكريات التي لها بناءات حلقية نصـف أسـيتالات أو نصـف كيتالات (سـكريات حرة) إلى دوران تلقائي . وعلى العكس من الســكريات الحرة , فإن الجلايكوزيدات (أســيتالات أو كيتالات) , لا تعدل دورانها . أي أنه عند إذابة أي من الأنومرين في الماء تضـــل كما هي , ولا تتحول إلى خليط إتزان من كلا الأنومرين . ويرجع هـذا إلى كون ذرة الكربون الأنومريـة تحمـل مجموعـة الكوكســـي بـدلاً من مجموعـة الهيدروكسيل . وعلى هذا فالتوازن خلال الألدهيد أو الكيتون الحلقي ليس ممكناً .

وإصطلاحاً، أتُفق على أن ترسم صيغة هاورث، بحيث يكون أكسجين الحلقة إلى الأعلى و في الجانب البعيد من الحلقة، والكربون الأنوميري في جهة اليمين. أما مجموعة CH_2OH– الطرفية، فتوضع فوق مستوى الحلقة في السلسلة – D، وتحت مستوى الحلقة في السلسلة – L، وكما هو الحال، في مساقط فيشر فإن ذرات الهيدروجين حول المراكز الكيرالية لا تبين عادة .



سكر – L **سكر – D**

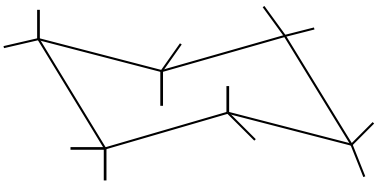
وفي صيغة هاورث، فإن البناء الذي تبرز فيه OH الأنوميرية أسفل الحلقة (ترانس بالنسبة لمجموعة – CH_2OH الطرفية) هو الأنومير–ألفا .أما البناء الذي تبرز فيه OH الأنوميرية أعلى مستوى الحلقة، فهو الأنومير –بيتا .



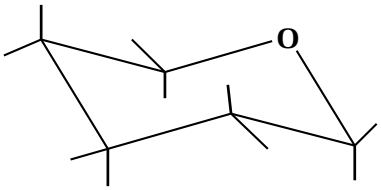
β–D–جلوكوبيرانوز **α–D–جلوكوبيرانوز** **β–D–فركتونيورانوز** **α–D–فركتونيورانوز**

ويلاحظ كذلك، أن أي مجموعة تقع في جهة اليمين في إسقاط فيشر، تقع أسفل الحلقة في صيغ هاروث، وأي مجموعة واقعة في جهة اليسار في إسقاط فيشر فإنها تقع أعلى مستوى الحلقة في صيغ هاورث .

إن صيغ هاورث المسطحة لا تعتبر تمثيلاً صحيحاً ودقيقاً تماماً للحلقات البيرانوزية، غير أنها تعد مقبولة وصحيحة لدرجة كبيرة بالنسبة للحلقات الفيورانوزية الأكثر تسطحاً بالمقارنة مع الحلقات البيرانوزية. وحلقة البيرانوز، وهي حلقة سداسية، مثل حلقة السايلكوهكسان، هي في الواقع غير مسطحة، وهي تتواجد أساساً في هيئة الكرسي (Chair conformation) .



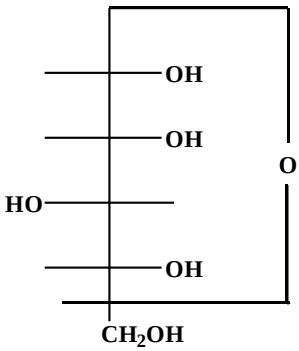
حلقة السايكلوهكسان
هيئة الكرسي

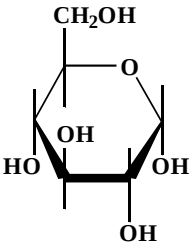


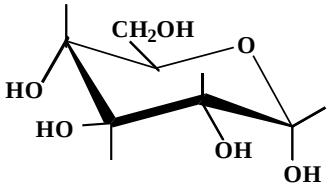
حلقة البيرانوز
هيئة الكرسي

هذا، وإذا كانت OH في الأسفل في صيغة هاورث، فإن ستكون في الأسفل كذلك (تحت مستوى الحلقة) في صيغة الهيئة . وبالمثل ، فإذا كانت OH فوق، في صيغة هاورث، فإنها ستكون في الأعلى كذلك في صيغة الهيئة .

وكما هو الحال، مع أية حلقة سداسية مشبعة مستبدلة، فإن الحلقة تتخذ الهيئة الأكثر ثباتاً، وهي الهيئة التي تكون فيها غالبية المجموعات في أوضاع إستوائية. وفيما يلي تمثيلاً لصيغتي أنوميري D- جلوكوز توضح استخدام الطرق الثلاثة المذكورة .

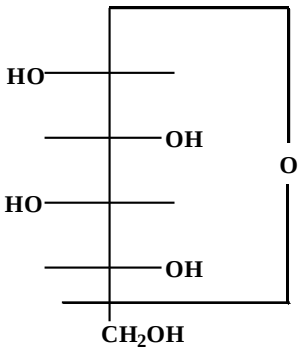


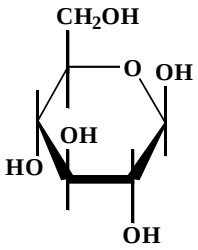


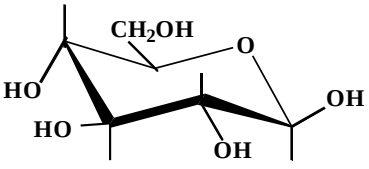


إسقاط فيشر **صيغة هاورث** **صيغة الهيئة**

α-D-جلوكو بيرانوز



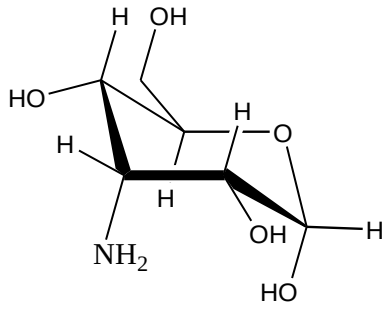




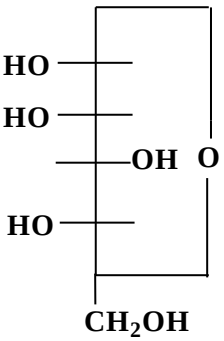
إسقاط فيشر **صيغة هاورث** **صيغة الهيئة**

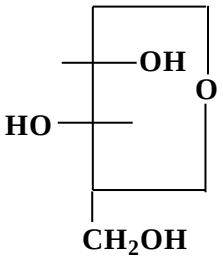
β-D-جلوكو بيرانوز

مثال (4–17) : أرسم صيغ هاورث الإسقاطية للسكريات الأحادية التالية :



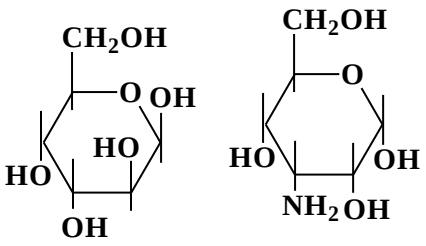
β-دي ألتروبايرنوز

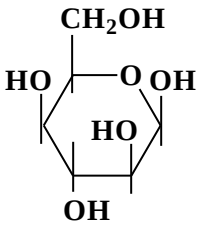


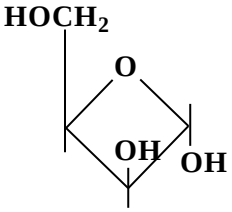


(د) **(جـ)** **(ب)** **(أ)**

الحل :

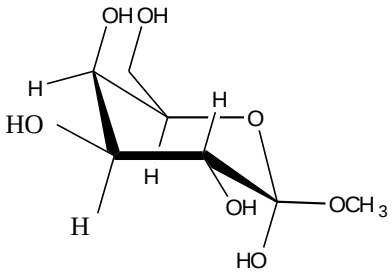


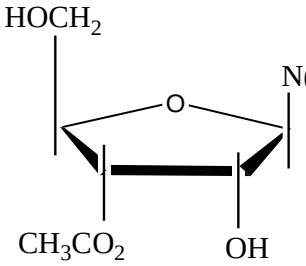


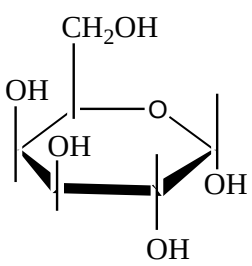


(د) **(جـ)** **(ب)** **(أ)**

مثال (5–17) : أرسم مساقط فيشر للسكريات الأحادية التالية .

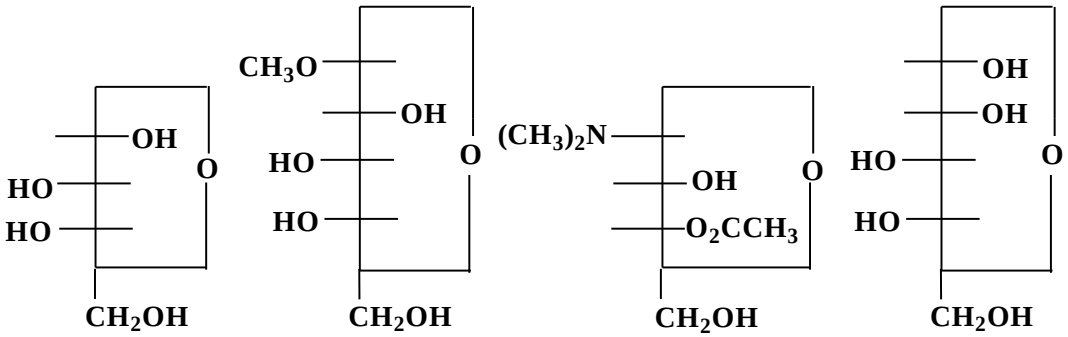






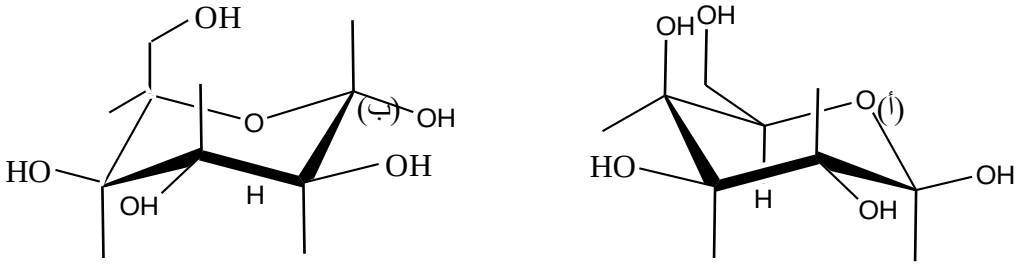
(أ) (ب) (جـ) (د) α-دي ليكسو فيورانوز

الحل :



مثال (6–17) : أرسم الهيئة الأكثر ثباتاً لكل من (أ) β–D–جلاكتوبايرانوز , (ب) α–D–أيودوبايرانوز .

الحل :



في كل الحالتين , فإن الهيئة الأكثر ثباتاً هي الذي يكون فيها أكبر عدد من المجموعات في أوضاع إستوائية .

مثال (7–17) أكتب معادلات (بإستخدام صيغ هاورث) التي توضح ما يلي :

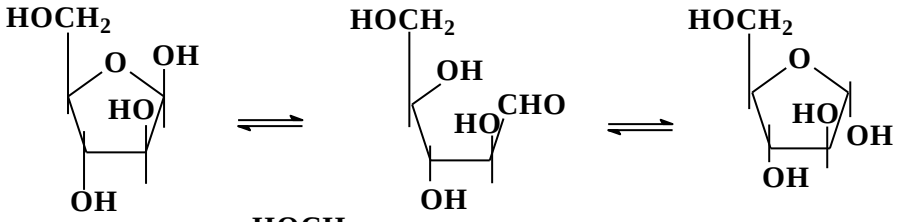
(أ) الدوران التلقائي لـ β–D–أرابينوفيورانوز النقي في الماء .

(ب) تحول β–D–فركتوفيورانوز إلى β–D–مركتوبايرانوز .

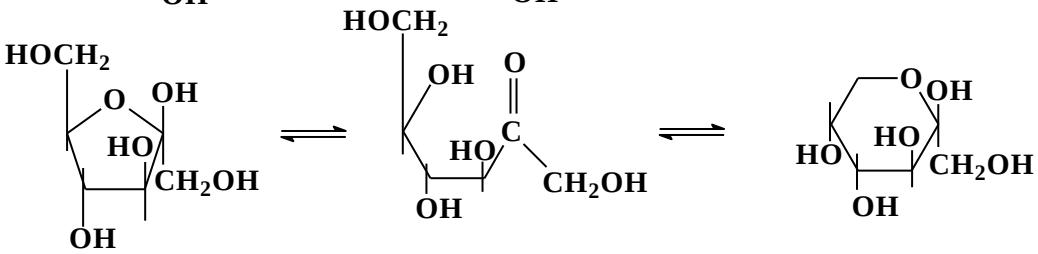
(جـ) الدوران التلقائي لـ β–مالتوز (سكر ثنائي , أنظر السكريات الثنائية)

الحل :

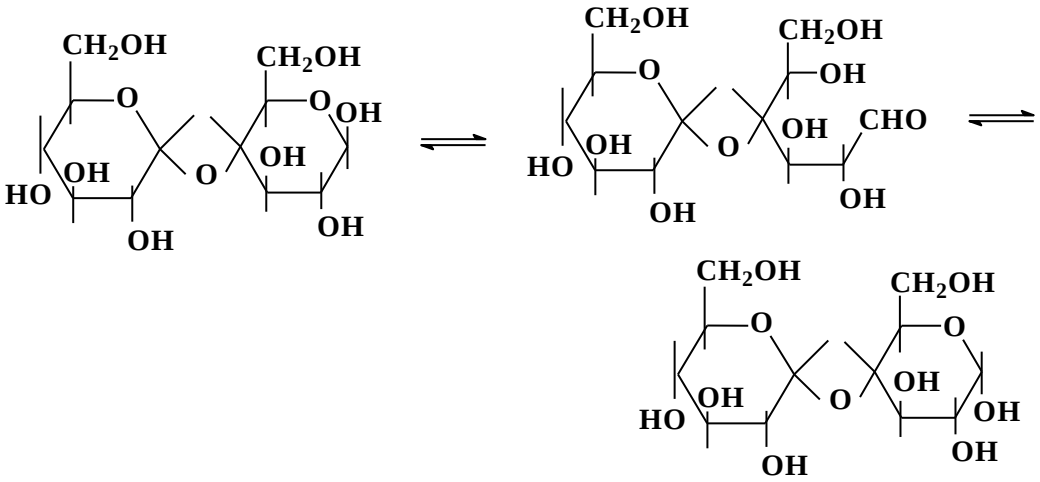
(أ)



(ب)



(جـ)



الخواص الفيزيائية للسكريات الأحادية :

السكريات الأحادية معظمها مواد صلبة ، بيضاء ، ذات شكل بلوري ، تذوب في الماء بفضل الروابط الهيدروجينية العديدة التي تشكلها مجموعات الهيدروكسيل فيها مع الماء وهي قليلة الذوبان في الكحول، وعديمة الذوبان تقريبا في الإيثير ، وجميع السكريات الأحادية لها مذاق حلو.