الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (الهكسوزات)

اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

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

السنة الدراسية: 2024/2023

البنتوزات :-

توجد البنتوزات، $C_5H_{10}O_5$، على صورة ألدهيدات (الدوبنتوزاتAldopentoses) أو على صورة كيتوزات (كيتوبنتوزات Ketopentoses)، ويمكن الحصول عليها بسهولة بالتحلل المائي للسكريات العديدة التي تعرف باسم البنتوزانات، Pentosans، وهذه توجد في الأجزاء الخشبية لبعض النباتات، وفي بعض الأصماغ و القش .

البنتوزات لا توجد طليقة في الطبيعة وتختلف عن الهكسوزات في أنها غير قابلة للتخمر. ومن أمثلتها الهامة الأرابينوز، Arabinose، والرايبوز،Ribose، والزايلوز،Xylose .

الهكسوزات :-

تضم هذه المجموعة أكثر الكربوهيدرات الشائعة في الطبيعة وتنقسم هذه المجموعة إلى الدوهكسوزات،Aldhexoses، مثل الجلوكوز والجلاكتوز، والمانوز، وجميعها متشكلات فراغية، والكيتوهكسوزات،Ketohexsese، مثل الفركتوز .

وتوجد هذه الكربوهيدرات في الطبيعة إما طليقة أو على هيئة سكريات ثنائية أو سكريات عديدة، أو متحدة مع غيرها من المواد على صورة جلايكوزيدات Glyoosides . وتحضر عادة بالتحلل المائي للسكريات الثنائية، مثل، سكر القصب أو السكريات العديدة، مثل النشا .

إثبات بناء الألدوهكسوزات :-أمكن إثبات أن الألدوهكسوزات عبارة عن ألدهيدات تشمل على خمس مجموعات هيدروكسيل من دراسة التفاعلات الآتية :-

1- أظهر التحليل وتعيين الوزن الجزيئي أن الصيغة الجزيئية هي $C_6H_{12}O_6$.

2- عند معالجتها بأنهيدريد الأسيتيك، تعطي خماسي الأسيتات، مما يدّل على اشتمالها على خمس مجموعات هيدروكسيل .

3- تعطي أوكزيمات،Oximes، عند معالجتها بهيدروكسيل أمين، مما يدل على اشتمالها على مجموعة $(-\overset{|}{C}=O)$ ßÑÈæäíá

4- عند أكسدتها بماء البروم تعطي أحماضاً أحادية الكربوكسيل، تشتمل على خمس مجموعات هيدروكسيل، ولها الصيغة $C_6H_{12}O_7$، مما يدل على أن مجموعة الكربونيل ألدهيدية .

5- عند اختزالها بمخلوط من حامض الهيدريوديك المركز والفوسفور الأحمر، في درجة 100م، تعطي مخلوطاً من 2- يودوهكسان، و ع- هكسان، يدل هذا على أن ذرات الكربون الست في جزيء الألدوهكسوز، موجودة على هيئة سلسلة مستقيمة .

تدل التفاعلات المشار إليها على أن جزيء الألدوهكسوز له الصيغة البنائية التالية :-

$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH=O$

وبنفس الطريقة أمكن إثبات أن الفركتوز وغيره من الكيتوهكسوزات له البناء التالي :-

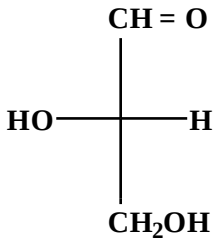
$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CO-CH_2OH$

وكذلك بإتباع نفس الطريقة أمكن إستنتاج الصيغ البنائية لباقي السكريات الأحادية المذكورة في جدول (1-17) .

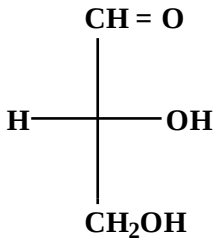
التشكل الفراغي في السكريات الأحادية :

إذا تمعّنا في جدول (1-17) نلاحظ في الصيغ البنائية للألدوزات التي تحتوي على ثلاث ذرات كربون أو أكثر، والكيتوزات التي تحتوي على أربع ذرات كربون أو أكثر تحتوي على ذرات كربون كيرالية، وهي موضحة في جدول (1-17) بين الأقواس، لذلك فإنها توجد في صورة متشكلات فراغية نشطة ضوئياً، وتسمية السكريات الأحادية يعتمد بذلك على التوزيع الفراغي للمجموعات حول كل مركز كيرالي.

ويحتوي أبسط الألدوزات، وهو مركب الجليسرالدهيد على ذرة كربون كيرالية واحدة (وهي ذرة الكربون الثانية)، لذلك فإن له متشكلين فراغيين مختلفين، أحدهما صورة في المرآة للآخر. ويختلف هذان المتشكلان في تأثيرهما على الضوء المستقطب, أحدهما يديره إلى اليمين، ويسمى D-(+)- جليسرالدهيد، والآخر يدير الضوء المستقطب بنفس المقدار، ولكن ناحية اليسار، ويسمى L- (-) - جليسرالدهيد .



L-(-) - جليسرالدهيد



D- (+) جليسر الدهيد

وبزيادة طول السلسلة الكربونية في السكريات الأحادية يزداد عدد المراكز الكيرالية، وتزداد بذلك عدد المتشكلات الفراغية، والتي يمكن حسابها من القاعدة (2^n)، حيث n تدل على عدد ذرات الكربون الكيرالية، وعلى هذا , فإن سكر الدوهكسوز, يحتوى على ستة عشر متشكلاً فراغياً, ($16=2^4$)، نظراً لإحتوائه على أربعة ذرات كربون كيرالية. أما سكر كيتوهكسوز، فله ثماني متشكلات فراغية ($8=2^3$)، لاحتوائه على ثلاث ذرات كربون كيرالية .

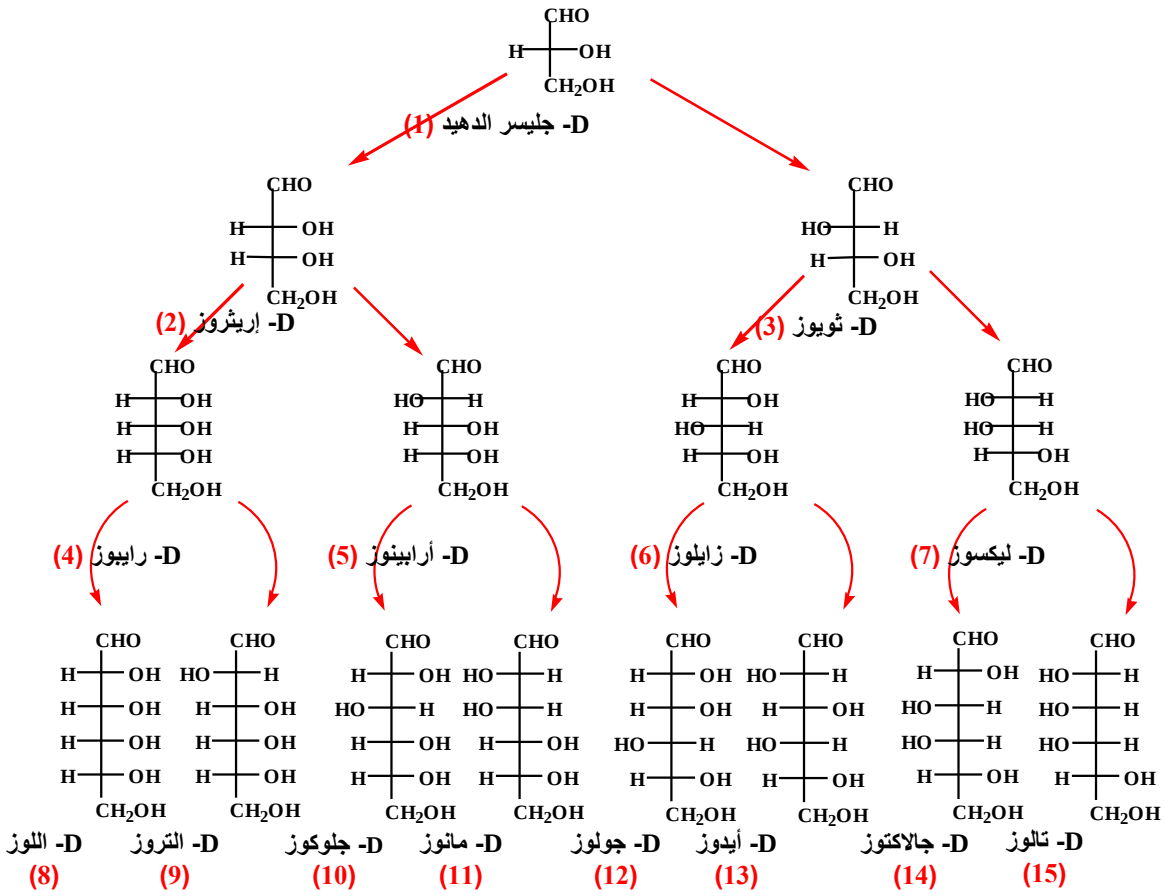
وهكذا بالنسبة للسكريات الأحادية الأخرى. ونصف هذا العدد يكون الترتيب الفراغي لذرة الكربون الكيرالية المجاورة لمجموعة CH_2OH– , يشبه الترتيب الفراغي لذرة الكربون الكيرالية في D–(+)– جليسرالدهيد، وتعرف هذه المجموعة من المتشكلات بإسم مجموعة أو سلسلة (D). أما في النصف الآخر من المتشكلات، فإن الترتيب الفراغي لذرة كربونها الكيرالية المجاورة لمجموعة CH_2OH-، يشبه الترتيب الفراغي لذرة الكربون الكيرالية في L–(–)– جليسرالدهيد، وتعرف هذه المجموعة من المتشكلات بإسم مجموعة أو سلسلة (L)، وذلك بغض النظر عن اتجاه تدويرها للضوء المستقطب. والجدير بالذكر أن الرمزين (D)، (L)، يرمزان فقط إلى الترتيب الفراغي النسبي لذرة الكربون الكيرالية المجاورة لمجموعة (CH_2OH-) في أي كربوهيدرات، ولا يدلان إطلاقاً على اتجاه تدوير الضوء المستقطب بواسطة الجزيء سواء إلى اليمين أم إلى اليسار. حيث يرمز عادة إلى هذه الخاصية الأخيرة، بالعلامتين (+) ، (–) على التوالي .

وأتفق على أن يكتب المسقط الرأسي للصيغة الفراغية للجليسرالدهيد اليميني وجميع كربوهيدرتات هذه السلسلة، بحيث تكون مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة كربون مجموعة (CH_2OH-) على يمين الصيغة.

أما في حالة الجليسرالدهيد اليساري وجميع كربوهيدروتات هذه السلسلة، فتكتب الصيغة بحيث تكون مجموعة الهيدروكسيل المشار إليها على يسارها .

هذا، وأن السكر (D) هو صورة مرآة للسكر (L)، ويكون لهما نفس قيمة الدوران النوعي، لكن أحدهما يكون يميني (+)، والآخر يساري (–). ويوضح شكل (2–17) بناء متشكلات الألدوزات المتكونة من ثلاث إلى ست ذرات كربون، والتي تأخذ الوضع النسبي (D) .

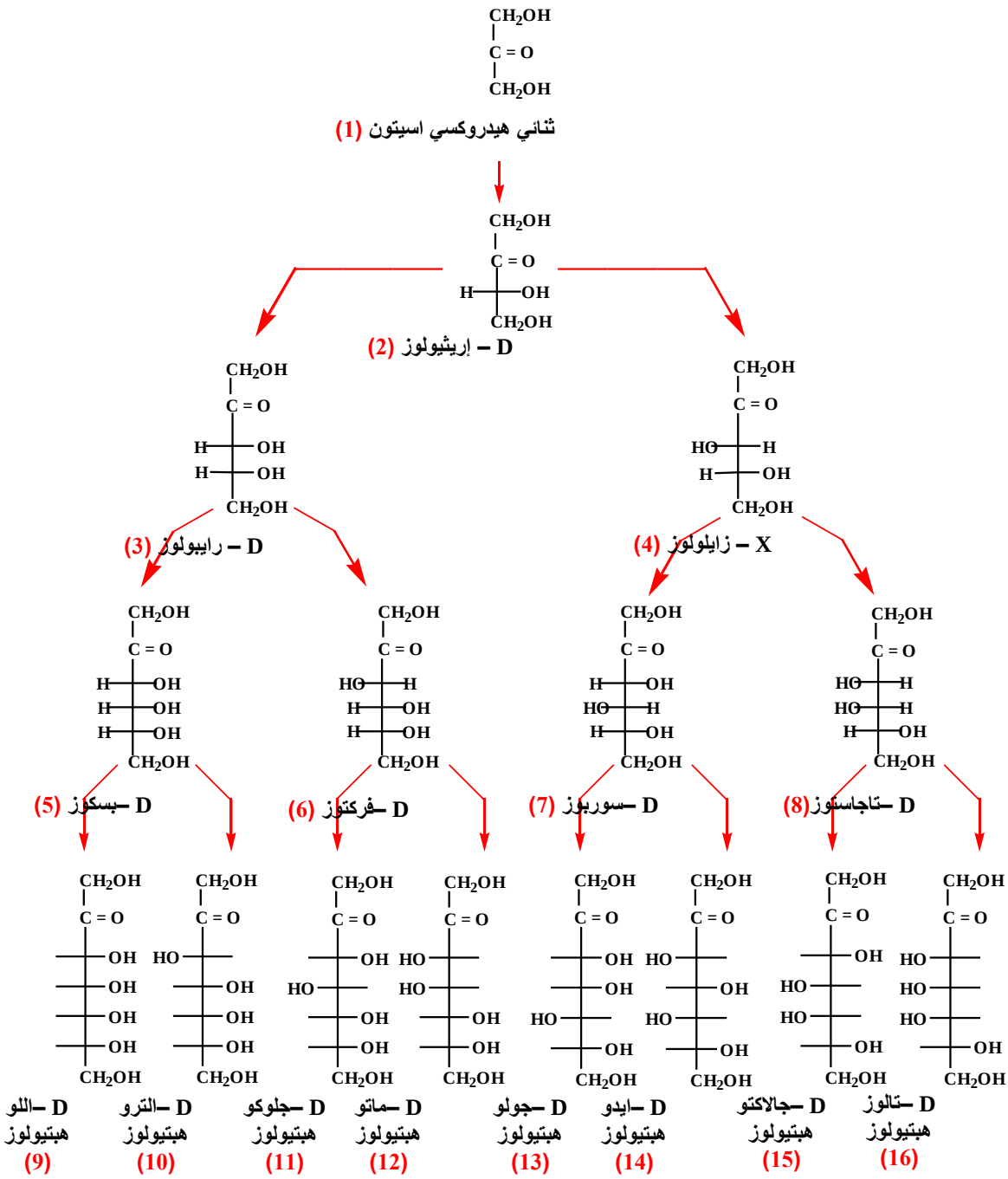
أما بناءات السكريات الواقعة ضمن مجموعة (L)، فتكون عبارة عن صورة مرآة للبناءات أسفله .



(1) = D-Glyceraldehyde , (2) = D-Erythrose , (3) = D-Threose , (4) = D-Ribose , (5) = D-Arabinose
(6) = D-Xylose , (7) = D-Lyxose , (8) = Allose , (9) = Altrose , (10) = D-Glucose , (11) = D-Mannose
(12) = D-Gluse , (13) = D-Idose , (14) = D-Galactose , (15) = D-Talose

شكل (1–17) الالدوزات الواقعة ضمن السلسلة D أما الألدوزات الوقعة ضمن السلسلة L ، فتكون صور مرآوية للبناءات أعلاه

بنفس الطريقة يمكن كتابة البناء الفراغي للســـكريات الكيتونية(D)، وهذه لها نفس الترتيب الفراغي حول أبعد ذرة كربون كيرالية عن مجموعة الكربونيل. ويوضـح شـكل (3–17) بناء متشـكلات الكيتوزات المتكونة من ثلاث إلى ست ذرات كربون، والتي تأخذ الوضع النسبي (D). أما بناءات السكريات الواقعة ضمن المجموعة (L)، فتكون عبارة عن صورة مرآة للبناءات أسفله .



(1) = Dihydroxyacetone , (2) = D-Erythulose , (3) = D-Ribose , (4) = Xylose , (5) = D-Psicose ,
(6) = D-Fructose , (7) = D-Sorbose , (8) = D-Tagastose , (9) = D-Alloheptulose , (10) =D-Allroheptulose , (11) = D-Glucoheptulose , (12) = D-Mannoheptulose , (13) = D-Guloheptulose , (14) = D-Iodoheptulose , (15) = D-Galactoheptulose , (16) = D-Taloheptulose