الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة :كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة :الكربوهيدرات (الايزومرات)

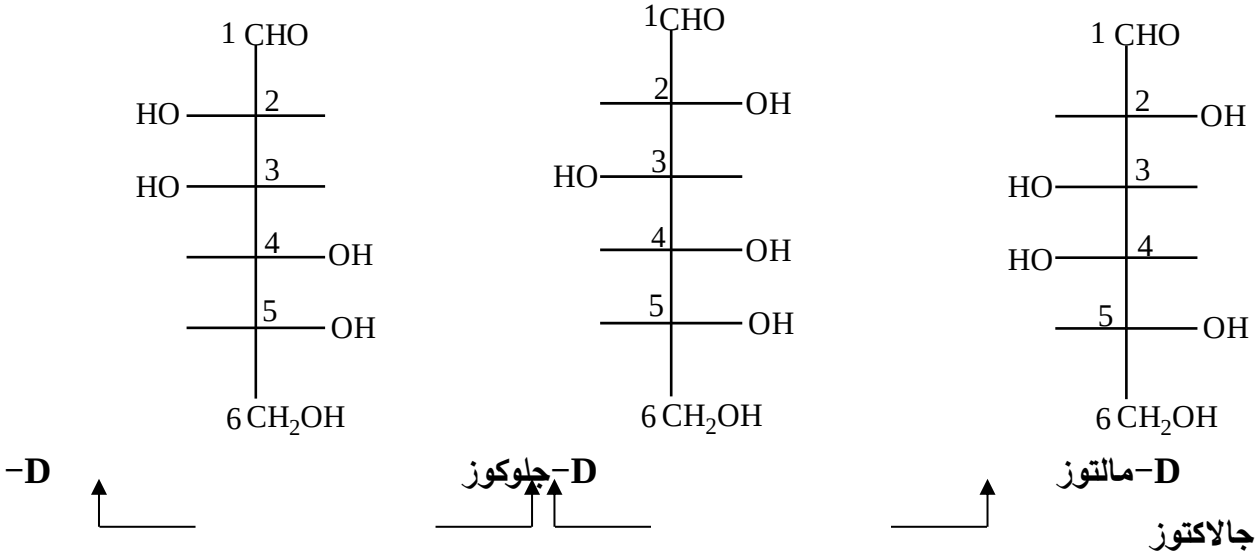
اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

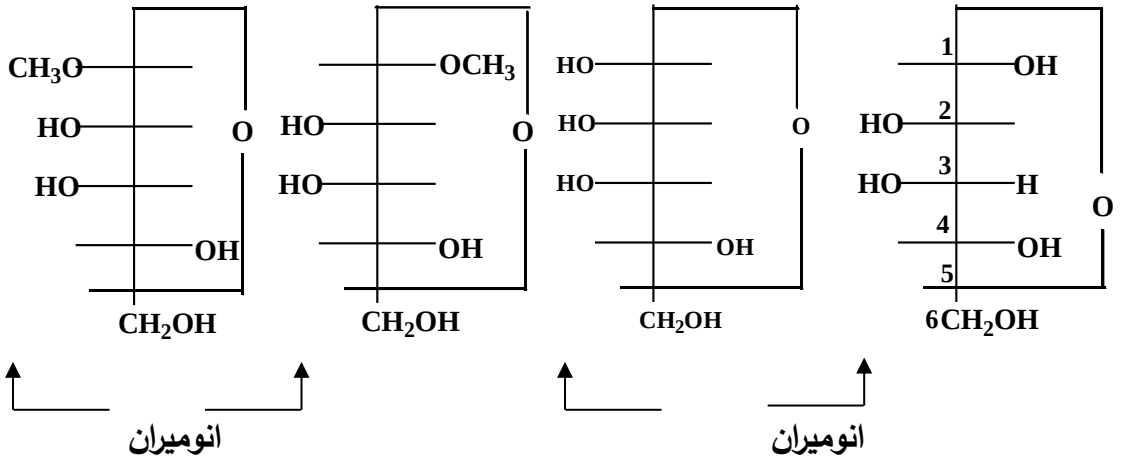
الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

السنة الدراسية: 2024/2023

الإبميرات Epimers :-

يطلق على الســـكريات الأحادية التي تتماثل في التراتيب الفراغية حول ذرات الكربون الكيرالية، ما عدا ذرة كربون كيرالية واحدة باسـم الإبيميرات (epimers) . ولذلك فالإبيميرات هي متشـكلات فراغية دياسـتيرومرية وليســت بإيناتيومرات . وإذا كان الاختلاف بين الإبيميرات يرجع إلى الإختلاف في الترتيب الفراغي حول ذرة الكربون الأنوميرية،وهي الأولى في الالدوزات، والثانية في الكيتوزات، فيطلق عندئذ على الابيميرات باســـم الإنوميرات (anomers) .





مثال(3- 17) : كيف تختلف **كل من** الإبيميرات Epimers والأنوميرات Anomers ؟

الحل : تختلف الإبيميرات في الهيئة الفراغية حول مركز كيرالي واحد في جزيئات بها أكثر من مركز كيرالي . والأنوميرات عبارة عن أبيميرات يكون فيها الموقع الكيرالي أصلاً ذرة كربون مجموعة كربونيل .

البناء الحلقي للسكريات الأحادية

لقد سبق أن رمزنا إلى بناءات السكريات الأحادية على أن الدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل بصيغ مفتوحة ، (إسقاطات فيشر) . وبالرغم من أنها تعتبر مناسبة للتعرف على المتشكلات الفراغية للسكريات الأحادية، إلا أنها في حقيقة الأمر ، لا تشمل جميع المتشكلات االمكتشفة للالدوزات والكيتوزات ولا تشرح كافة خواص الالدوزات والكيتوزات الكيميائية . لذلك أقترح الاستعاضة عن الصيغ المفتوحة بالنسبة للسكريات خماسية وسداسية الكربون بصيغ حلقية حتى يمكن تفسير جميع خواصها, وخصوصاً تلك التي تختلف فيها عن الألدهيدات والكيتونات وأهم هذه الخواص ممثلة في الجلوكوز هي كمايلى:

1- لا يضيف الجلوكوز بيكبريتيت الصوديوم ولا يؤثر في كاشف شيف.

2- لا تتفاعل خماسي اسيتات الجلوكوز مع الهيدروكسيل أمين مما يشير إلى أنها لا تحتوى على مجموعة ألدهيد حّرة. ويمكن أن نستنتج من ذلك أنه لا يمكن تمثيل خماسي أسيتات الجلوكوز بسلسلة مفتوحة وحيت أن هذه الأسيتات تتكون من الجلوكوز نستنتج كذلك أن الجلوكوز لا يمكن الرمز إلية بسلسلة مفتوحة.

3- تكوين الجلايكوزيدات: تتفاعل الألدهيدات والكيتونات العادية مع الكحولات في وجود غاز كلوريد الهيدروجين الجاف لتعطى ما يسمى بالاسيتالات والكيتالات على الترتيب.

$$-\overset{|}{C}=O \;+\; H-OCH_3 \;\underset{}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}}\; -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \;\overset{CH_3OH,HCl}{\rightleftharpoons}\; -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OCH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OCH_3$$

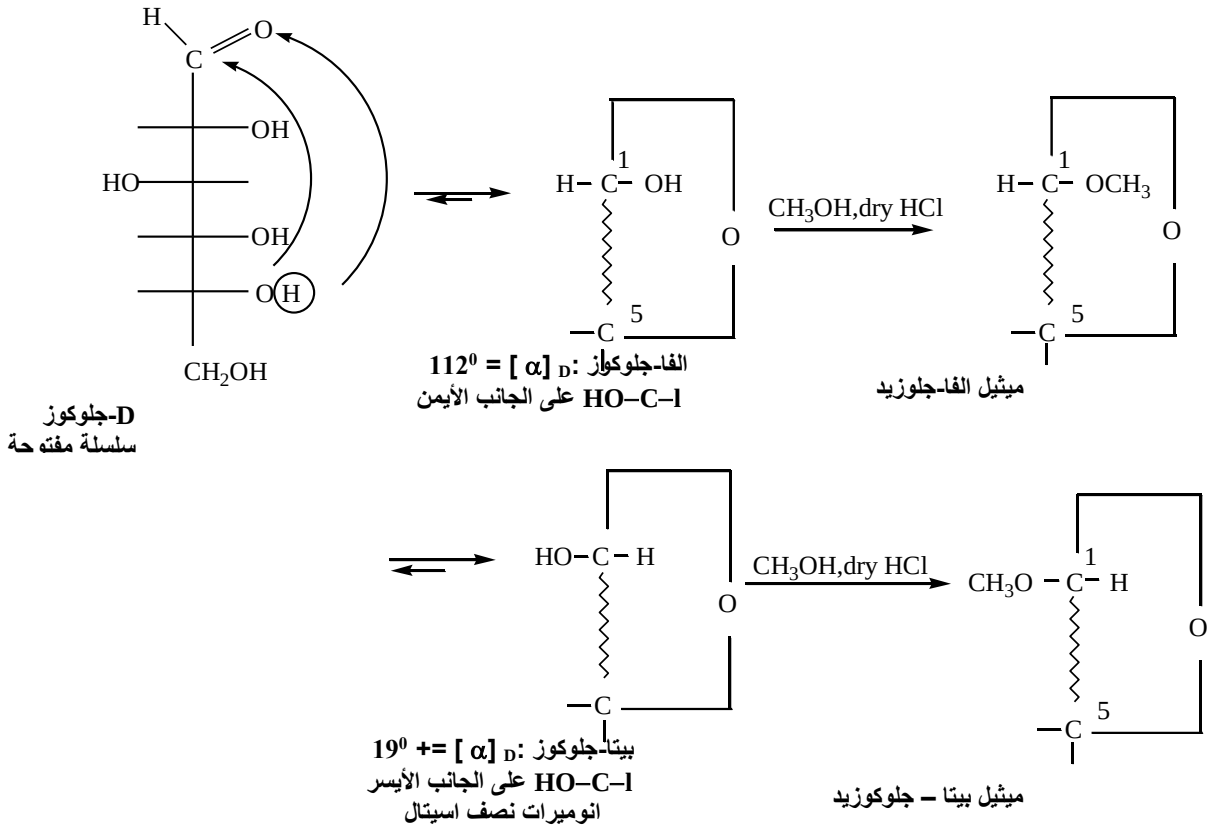
اسيتال أونصف كيتال نصف اسيتال أونصف كيتال ميثانول الدهيد أوكيتون

يلاحظ أن كل جزى من الألدهيد أو الكيتون يحتاج إلى جزيئين من الكحول. وهذه المركبات ثابتة في الوسط القلوي ولكنها تتحلل بفعل الأحماض المخففة. ولكن عندما يتفاعل الجلوكوز مع الكحول الميثيلي في وجود كلوريد الهيدروجين الجاف فإن المركب الناتج, ويطلق عليه "جلوكوزيد,Glycoside" يحتوى على مجموعة ميثيل واحدة وله الخواص التالية:

$$\underset{\text{Ìáæßæò}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ãíËÇäæá}}{HOCH_3} \xrightarrow[\text{ÌÇÝ}]{\text{HCl ÛÇÒ}} \underset{\text{ãíËíá Ìáæßæò}}{C_6H_{11}O_5\,OCH_3}$$

(أ)– ثابت في الوسط القلوي ولكنة يتحلل بسهولة بالأحماض المخففة وبناء على ذلك فان له نفس تركيب الأسيتال.

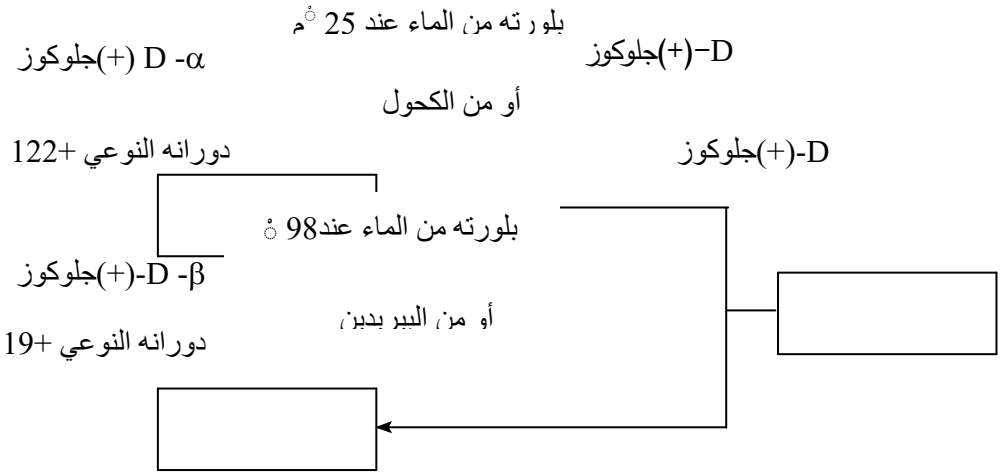
(ب)– لا يختزل محلول فهلنج ولا يتفاعل مع فينيل هيدرازين. ويدل هذا, دلالة واضـــحة على أن مجموعة الالدهيد التي كانت موجودة أصـــلا في جزى الجلوكوز قد إشـــتركت في التفاعل مع جزيء واحد من كحول الميثيل لتعطى مركباً مشـابهاً للأسـيتال. لكن سـبق القول أن مجموعة الألدهيد تحتاج إلى جزيئين من الكحول لتكوين الأستتيال . الجزىء الأول يتفاعل بالإضافة والثاني بالتكاثف . من ذلك يستنتج أنه عند تكوين ميثيل جلوكوزيد تأتى المجموعة الهيدروكســيلية التى تتفاعل بالإضــافة, من جزىء الســكر نفســه, أما مجموعة الهيدروكسيل التي تتفاعل بالتكاثف فتأتى من كحول الميثيل.



هذا البناء المقترح لميثيل جلوكوز يجعل ذرة الكربون رقم (1) كيرا لية . وقد وجد فعلاً أنه ينتج من تفاعل الجلوكوز وكحول الميثيل متشكلين فراغيين من الجلوكوزيد، يطلق عليهما ألفا(α) وبيتا(β) . ويعتبر هذا دليلاً قاطعاً على صحة هذا البناء.

4- الدوران التلقائي : Mutarotation :

أ- أمكن فصـــل متشـــكلين للجلوكوز اليميني . فعند بلورته من الماء عند درجة الحرارة العادية (أو من الكحول)، يتكون متشـــكل جلوكوز له دوران نوعى = $^{\circ}112$ ويطلق عليه α-D-(+) – جلوكوز, وعند بلورته من الماء ، بالقرب من درجة غليانه ($^{\circ}98$ م) أومن البيريدين ، يعطي متشـكل أخر له دوران نوعى = $^{\circ}+19$، ويطلق عليه β-D-(+)– جلوكوز.



(ب) عند إذابة الفا –جلوكوز اليميني في الماء يقل دورانه النوعي تدريجياً منْ112 إلىْ52.5 أما البيتا – جلوكوز اليميني ، فأن الدوران النوعي لمحلوله في الماء يرتفع تدريجياً من ْ19إلىْ52.5 .

لا يمكن لصيغة الجلوكوز المفتوحة أن تعبّر عن إمكانية وجود متشكلات للجلوكوز ، ولكن هدا يمكن شرحه بسهولة على أساس الصيغة الحلقية للجلوكوز.

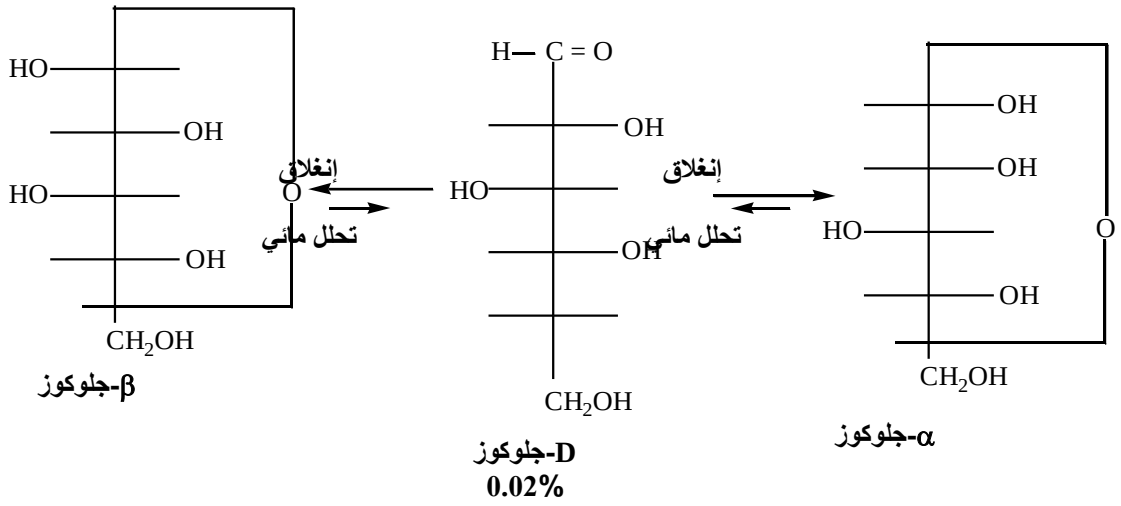
(جـــ) يمكن شرح ظاهرة الدوران التلقائي على أساس صيغتي الفا – وبيتا – جلوكوز فعند إذابة أحدهما في الماء يتحول كل منهما إلى الأخر ، ومن المفروض أن يتم هدا خلال الصيغة المفتوحة ، ويلاحظ أن الدوران النوعي للجلوكوز وهوْ52.5 يعبّر عن مخلوط من الفا – وبيتا – جلوكوز في حالة اتزان مع كمية صغيرة من الألدهيد ذى السلسلة المفتوحة (حوالي 0.2 %) .

ولتفسير النتائج السابقة يفترض وجود الجلوكوز على هيئة نصف أسيتال حلقي (صيغة حلقية) في حالة اتزان مع كمية صغيرة من الالدهيد ذى السلسلة المفتوحة. وتتكّون الصيغة الحلقية في السكر الأحادي كالجلوكوز مثلاً ، نتيجة لإضافة مجموعة من مجموعات الهيدروكسيل إلى مجموعة الكربونيل ، وهى ذرة الكربون الأولى في الالدوزات ، وذرة الكربون الثانية في الكيتوزات ، كما يحدث في تكوين أنصاف الأسيتالات ، وأنصاف الكيتالات. فإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرة الكربون رقم (4) ، تكونت حلقة خماسية ، أما إذا كانت متصلة بذرة الكربون رقم (5) ، تكونت حلقة سداسية . وتكوين هاتين الحلقتين في البنتوزات والهكسوزات ، أكثر إحتمالاً من تكوين حلقة ثلاثية أو رباعية، بسب التوتر الحلقي فيهما .

ويؤدي تحويل البناء المفتوح إلى البناء الحلقي في السـكر الأحادي إلى تكوين مركز كيرالى جديد على ذرة كربون الكربونيل, يعرف بالمركز الأنوميرى Anomeric Center وهو ذرة الكربون الأولى في الالدوزات، وذرة الكربون الثانية في الكيتوزات . ويؤدي هذا الإنغلاق إلى وجود زوج جديد من المتشكلات الفراغية ، التي تختلف فقط عند المركز الانوميري ، ولهذا فهما دياسـتيريومران وليس اينانتيومران . ويميز هذان المتشـكلان عن بعضـهما بالحرفين اليونانيين ألفا (α) ، وبيتا (β) . فمثلاً يكّون الجلوكوز نصـف أسـتيال حلقي مع مجموعة الهيدوكسيل المرتبطة بذرة الكربون الخامسة ، وينتج عن ذلك متشكلان فراغيان مختلفان هما .

ألفا – D-(+)- جلوكوز α– D – (+) – glucose

وبيتا – D – (+) – جلوكوز β – D – (+) – glucose

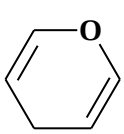


وهذا المركبان يسـميان أنوميران (Anomers) ، لأنهما يختلفان فقط في الترتيب الفراغي على ذرة الكربون الأولى .

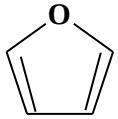
وتكون مجموعة الهيدروكسيل في حالة ألفا – D – جلوكوز ، جهة اليمين من ذرة الكربون الأولى في إسقاط فيشر . أما في البيتا – D – جلوكوز ، فتكون مجموعة الهيدروكسيل ، جهة اليسار من ذرة الكربون الأولى في إسقاط فيشر .

وقد وجد أن كل السـكريات الواردة في الجدولين (2–17) و (3–17) عدا ترايوزات و الكيتوتتروزات يمكن أن توجد أساساً في صورة نصف أسيتالات أو نصف كيتالات حلقية . وغالباً ما تكون السكريات خماسية الكربون كالرايبوز والكيتوهكسوزات كالفركتوز في بناء حلقي خماسي مثل الفيوران (furan) أما السكريات سداسية الكربون الالدهيدية ، فإنها تأخذ غالباً تركيباً حلقياً سـداسـياً غير متجانس ، يشـبه حلقة البيران (pyran) ،

وهذا يبّرر تسـميتها بفيورانوزات (furanoses) ، وبايرانوزات "pyranoses" على الترتيب فمثلا يسـمى α -D- جلوكوز ، α -D- جلوكوبايرانوز ، ويسمى β -D- جلوكوز ، β -D- جلوكوبايرانوز .



بيران (Pyran)

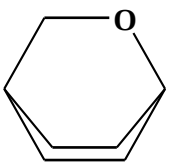


فيوران (Furan)

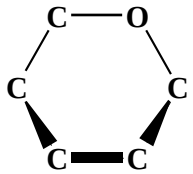
صيغ هاورت وصيغ الهيئات الفراغية

Haworth and Conformational Formulas

في الحقيقة , هناك ثلاثة طرق مختلفة للتمثيل الفراغي للألدوزان والكيتوزنات. لقد سـبق وأن تحدثنا عن واحدة منها, وهي إسـتخدام إسقاطات فيشـر (Fischer Projections) , التي تبين بوضـوح التراتيب الفراغية حول ذرات الكربون الكيرالية للكربوهيدرات في صـورتها المفتوحة السـلسـة, إلا أنها بصـورة عامة تُعُّد تمثيلاً ضـعيفاً لتمثيل البناءات الحلقية للسكريات، إذ أنها غير دقيقة في تمثيل زوايا الروابط، وكذلك في الأوضـاع الهندسـية للجزيئات . أما الطريقة الثانية، وهي اسـتخدام صـيغ هاورت (Haworth formulas) فهي تسـتخدم الحلقة الخماسـية الأضـلاع المسـتوية، وذلك لتمثيل الفيورانوزات، والحلقة السـداسـية الأضـلاع المسـتوية وذلك لتمثيل البيرانوزات. وهذه أفضـل من السـابقة لأنها تبين بوضـوح الأوضـاع الفراغية النسـبية لمجموعات الهيدروكسيل (أو المجموعات الأخرى) بالنسـبة لبعضـها البعض، عند ذرات الكربون الكيرالية، وذلك على ما إذا كانت هذه المجموعات في أوضـاع سـيس أو ترانس بالنسـبة لبعضـها البعض على الحلقة. بالإضـافة إلى ذلك، تتفادى صـيغة هاورث ، الروابط المنحنية للأكسـجين الحلقي، الضـرورية في إسـقاطات فيشـر للسـكريات الأحادية الحلقية. وعند رسم هذه الحلقات المسطحة، في صيغ هاروث، يُفترض أن مستواها واقعاً عمودياً على مستوى الورقة، ويبين ذلك، برسم الحافة القريبة من المشاهد لهذه الحلقات بخطوط غليظة .



أو ببساطة أكثر



بيرانوز Pyranose