

C1=CC=C(C=C1)OC2=CC=CC=C2OC3=CC=CC=C3OC4=CC=CC=C4OC5=CC=CC=C5OC6=CC=CC=C6OC7=CC=CC=C7OC8=CC=CC=C8OC9=CC=CC=C9OC10=CC=CC=C10

מתוק מדבש

פרקי סוכרים אילן לולב

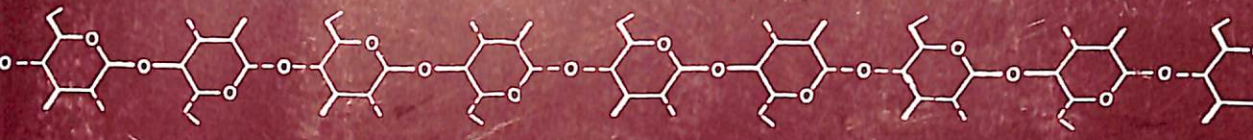


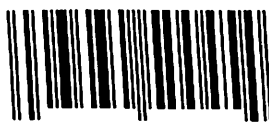
מהדורה ניסויית

547.781

LUL

הוראת המדעים, מכון ויצמן למדע, רחובות



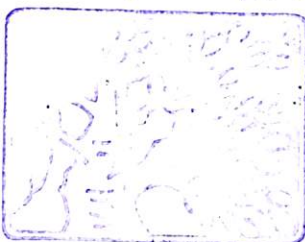


003430500454

מתוק מדבש

פרקי סוכרים אילן לולב

מכון ויצמן למדע



הספדיה

ספרית הוראת המדעים

מהדורה ניסויית

המחלקה להוראת המדעים מכון ויצמן למדע

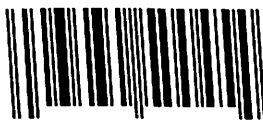


יוצא לאור ביוזמתו ובפיקוחו של

המרכז הישראלי להוראת המדעים ע"ש עמוס דה-שליט

מיסודם של

משרד החינוך והתרבות, האוניברסיטה העברית בירושלים ומכון ויצמן למדע, רחובות

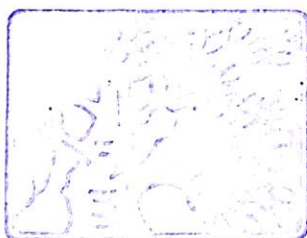


003430500454

מתוק מדבש

פרקי סוכרים אילן לולב

מכון ויצמן למדע



הספרייה

ספריית הוראת המדעים

מהדורה ניסויית

המחלקה להוראת המדעים מכון ויצמן למדע



יוצא לאור ביוזמתו ובפיקוחו של

המרכז הישראלי להוראת המדעים ע"ש עמוס דה-שליט

מיסודם של

משרד החינוך והתרבות, האוניברסיטה הטכנית בלודשלים ומכון ויצמן למדע, רחובות

SYSTEM NO **מס' מעריכת**
34305-1-1

547.781

LUL

הדפסה: אהובה אביבי

גרפיקה: פולינה קרביץ ואורי למברגר

עיצוב השער: פולינה קרביץ

תמונת השער האחורי: סיביל תאית $\times 50,000$

צילום במיקרוסקופ אלקטרוני.

אין לשכפל. להעתיק. לצלם. להקליט. לחרגם.
לאחסן במאגר מידע. לשרר או לקלוט
בכל דרך או בכל אמצעי אלקטרוני. אופטי או מכני
או אחר – כל חלק שהוא מהחומר שכספר זה.
שימוש מסחרי מכל סוג שהוא בחומר הכלול בספר זה
אסור בהחלט אלא ברשות מפורשת בכתב מהמוציא לאור.



כל הזכויות שמורות

מכון ויצמן למדע

נדפס בישראל בדפוס גסטליט, מהדורה חוזרת 1990 - תשנ"א

התוכן

7	פתח דבר
11	פרק ראשון: הבה נעשה הכרה
16	פרק שני: הגלוקוז - יחידת הבניין
16	אל טבעת הגלוקוז: תרגיל בשישה מסעים
	נספח למעוניינים, לפרק שני:
31	כיצד הגיע פישר לנוסחת המבנה של הגלוקוז?
36	פרק שלישי: הקשר הגליקוזידי
46	"גליקוזידים נבחרים", הראויים לציון מיוחד
48	פרק רביעי: רב-סוכרים
49	הידרוליזה וכרומטוגרפיה
51	אנאליזה כימית של רב-סוכר
53	רב-סוכרים סיביים: תאית וכיטין
56	רב-סוכרים למשמרת מזון: עמילן וגליקוגן
59	סוכרים כתגי זהוי ביולוגיים
	נספח למעוניינים, לפרק רביעי:
63	רב-סוכרים לוכדי המים
67	פרק חמישי: פרפרת סוכרים
	הצעה ראשונה: "פניני שמרים" -
67	ביוטכנולוגיה עתיקה בלבוש חדש
71	הצעה שניה: נגזרות של תאית
75	נופת צופים
76	שאלות לברור ולחזרה



סוכרים עכשיו - על שום מה?

על שום שהם זוכים כיום למעמד מיוחד בצומת המחקר המדעי, בו נפגשים הכימאי, הביולוג, הרופא והתעשיין.

ההתקדמות המרשימה בלימוד חומרי-הטבע ובהכרת המבנה המולקולרי שלהם, היא שהעניקה לסוכרים את ייחודם כמודל למחקר המבנה המרחבי וככלי להסבר התופעות הביולוגיות בהן הם שותפים. בשל כך, גם אנו, כאן, מדגישים את חשיבות העבודה עם מודלים מולקולריים כחלק נחוץ בהבנת קשרי הגומלין בין מבנה לתיפקוד.

פרקי סוכרים אלה נכתבו במסגרת פעילותה של קבוצת הכימיה, במחלקה להוראת המדעים של מכון ויצמן למדע, והם מיועדים ללימוד כחלק מהיחידה הרביעית. תודה והוקרה לפרופ' נתן שרון, מהמחלקה לכימיה של מכון ויצמן למדע, שקרא את החומר והקפיד בהערותיו החשובות.

תודה לד"ר רות בן-צבי, ד"ר אבי הופשטיין וגב' יהודית זילברשטיין, על התמיכה והסיוע בעריכת הפרקים. ותודה לאהובה אביבי, לאורי למברגר ולפולינה קרביץ שבסבלנות ובתושיה תרמו את חלקם לחוברת שלפנינו.



מִמָּה עֲשׂוּיִים יְלָדִים קִטְנִים?
 מִמָּה, מִמָּה הֵם עֲשׂוּיִים?
 מִצְפָּרְדָּעִים, שְׂבָלוּלִים וְזַנְבוֹת חֲתָלוּלִים;
 כִּן עֲשׂוּיִים יְלָדִים קִטְנִים.

מִמָּה עֲשׂוּיִים יְלָדוֹת קִטְנוֹת?
 מִמָּה, מִמָּה הֵן עֲשׂוּיִים?
 מְסֻכָּר, שׁוֹקוֹלָד וְכָל מַה שֶּׁנֶּחְמַד;
 כִּן עֲשׂוּיִים יְלָדוֹת קִטְנוֹת.

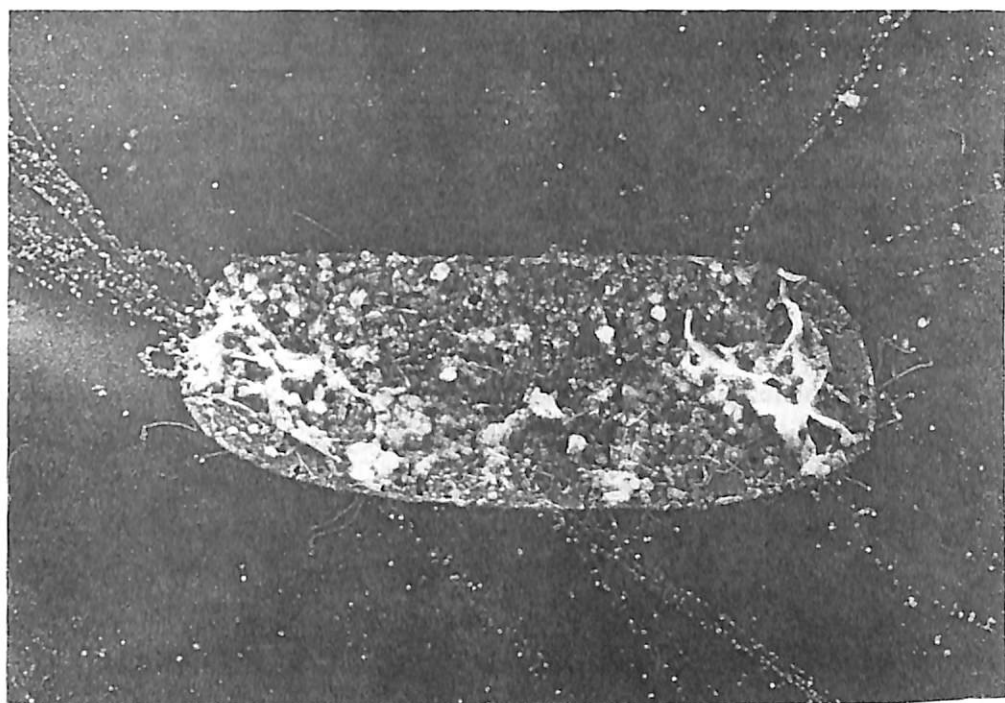
שיר עם אנגלי:
 מִשְׁפַּחַת אִמָּא אֲנִי

גופנו, כמובן, אינו עשוי משכלולים ושוקולד; במתכונתו הוא מערכת חומרים מורכבת ורב-גונית עד מאוד; מערכת הפועלת ללא הרף, בטמפרטורה קבועה, קולטת, מפרקת ויוצרת מדי יום שיפעת מוצרים שונים, חלקם מסובכים למדי, המהווים את התשתית לשלל פעולותיו. לשם כך עלינו לאכול למעלה מחצי טון מזון בשנה: חלק מזערי ממנו מתווסף למשקלנו, כלומר - מצטרף למערכת, אך עיקרו בא לספק אנרגיה להפעלתה.

יחידת המבנה, שהיא גם יחידת הפעילות בגופנו, כבפול יצור-חי, היא התא. כל תא מקיים בתוכו פעולות רבות מאוד, שלובות זו בזו: קולט חמרי-גלם ומרכיב מהם תוצרים שונים; צובר אחדים מהם ומפריש את האחרים; צורך אנרגיה ומגיב לגירויים, חיצוניים ופנימיים; בונה בתוכו, ומסביב לו, מבנים מאורגנים, בסדר מוגדר - ומורה לצאצאיו, אם יש לו כאלה, לעשות כמוהו...

הכיצד? דורות רבים "ידעו" לומר שיש כאן ענין עם כח-חיים מיוחד, "הכח הויטאלי" קראו לו (ויטאלי: של חיים, מלטינית), המצוי אך ורק ביצורים חיים ובחומרים הנוצרים על ידם. משמע, תרכובות הפחמן המצויות בגוף החי - התרכובות האורגניות - נוצרות ומנוהלות אך ורק על-ידי אותו "כח-ויטאלי".

אך מיום שפרדריך ווהלר (Friedrich Wohler) הפיק באקראי את השינון, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - שהוא חומר אורגני הבא מן החי - מתמיסת המלח האנאורגני NH_4CNO , (1828), הובסה "תורה הויטאלית", ואנו מחפשים את הבסיס הכימי- המולקולרי לתהליכי החיים. וככל שאנו לומדים להכירם, אנו נוכחים לדעת שלפנינו מערכת הניתנת לתיאור במונחים של אטומים, יונים, מולקולות, קשרים, צורות, מנגנונים, שיווי-משקל וכיוצא באלה - שפת הכימאי המוכרת לך. ואין בכל אלה כדי להפחית מליחודו של הצרוף השלם, שהוא תמיד יחיד ומיוחד, ככל אחת מאיתנו, ככל יצור חי...



צילום מיקרוסקופ-אלקטרוני של תא E. coli

לאחר שהוסר ממנו דופן התא

(מתוך "מולקולות במערכות חיות", תכנית IAC)

אשרכיה קולי (Escherichia coli), "ידיד הביוכימאים", תושב לא מזיק במעי האדם, הוא חיידק בעל מבנה פשוט יחסית וקל לגידול מעבדתי - שהנה לכן נעשה כיום האורגניזם המוכר ביותר ברמה המולקולרית. צורתו כמקל דק, כ $2\mu\text{m}$ אורכו ו $1\mu\text{m}$ קוטרו. מסתו הממוצעת 10^{-12}g (שהם כ- $10^{12}\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), והוא בנוי מאלפי תרכובות שונות:

הרכב כימי מקורב של E. coli

(על פי Watson, 1976)

מספר הסוגים	מסה מולרית ממוצעת g/mol	אחוז מן המשקל הכללי	ה מ ר כ י ב
1	18	70	מים
200	150	3	סוכרים ותולדותיהם
3000	40,000	15	חלבונים
1	2.5×10^9	1	חומצות גרעין: DNA
1000	$10^6 - 10^4$	6	RNA
50	750	2	ליפידים (שומנים)
500	300-100	1	מולקולות קטנות
20	100-20	1	יונים אנאורגניים

חשב, על-פי נתוני הטבלה, את סדר הגודל של מספר מולקולות
המים בתא *E. coli*; - את מספר מולקולות החלבונים; - את
מספר מולקולות ה-DNA.
כמה סוגי תרכובות יש בתא ה-*E. coli*? כמה מהם מקרומולקולות?

מעריכים שמספר סוגי התרכובות השונות הבונות את גוף האדם הוא כ- 5×10^6 ;
גם כאן כמעט כולם מקרומולקולות: חלבונים, רב-סוכרים וחומצת גרעין.
ומוסיפים שיש בטבע כ-1,200,000 מיני יצורים שונים: חיידקים, צמחים
ובעלי-חיים - שלל צורות, גדלים ודפוסי התנהגות; ובהם סוגים רבים ושונים
של חלבונים, רב-סוכרים וחומצות גרעין.
האם יש בכל אלה להעיד על הבדלים מהותיים, בין מיני היצורים השונים,
ברמה המולקולרית? לאו דווקא. אחד מגילוייה הבסיסיים של הביולוגיה
החדשה היא העובדה שתהליכי החיים, ברמת ההתרחשות המולקולרית, דומים
ביסודם בצורות החיים כולן; וכשבוחנים את האוצר העצום של המקרומולקולות
הבונות את עולם החי, מסתבר במפתיע, שהגיוון הדרמטי מצטמצם למספר קטן
של יחידות מבנה, פשוטות יחסית - כמה עשרות סוגי מונומרים בסך הכל:

עשרים חומצות אמיניות בחלבונים; פחות מעשרה נוקליאוטידים בחומצות-הגרעין;
כתריסר סוכרים שונים ברב-סוכרים של בעלי החיים ועשרות אחדות ברב-סוכרים
של הצמחים והחיידקים.

עניננו כאן, בפרקי לימוד אלה, להציג בפניך את הסוכרים, ואת החלבונים,
שפיענוח מבניהם והכרת חלקם בפעולות החיים קיבלו תנופה מרשימה בשנים
האחרונות; ובהיותם מידגם מליצג חשוב לתמונה המולקולרית של הכימאי,
הרי הם (יחד עם חומצות הגרעין, כמובן) ניצבים בדרך הראשית של המחקרים
המדעיים בימינו.

בוא, הצטרף נא אלינו למסע בדרך המופלאה הזאת.

פרק ראשון: הבה נעשה הכרה

ניסוי 1: מה מתוק מדבש?

נתונות לך פחמימות אחדות: גלוקוז* (סוכר הענבים) ופרוקטוז (סוכר הפירות), שנוסחתם $C_6H_{12}O_6$; מאלטוז (סוכר חלתת), לאקטוז (סוכר החלב) וסוכרוז (סוכר הקנה), שנוסחתם $C_{12}H_{22}O_{11}$; עמילו, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

שים בפיד מנה קטנה של אחד החמרים; רשום את מידת מתיקותו: מתוק מאד, מתוק, מתוק מעט, אינו מתוק.

סוּף את הפה ובדוק באופן דומה חומר שני. המשך ובדוק את החומרים הנותרים.

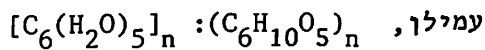
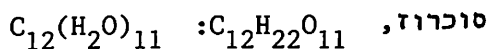
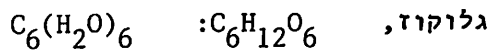
הנה פגשת כאן פחמימות (סוכרים) שנוסחתן המולקולרית שווה, אך מתיקותן שונה... מסתבר מכך, שנוסחת המבנה שלהן שונה.

פחמימות הן מן התרכובות האורגניות הנפוצות ביותר בטבע. ראשון לכולן בכמות, הוא התאית (הצלולוז) - מרכיב רב-משקל בדופן תאי הצמחים. (צמר הכותנה, המוכר לנו, בנוי מצלולוז נקי כמעט). דומה לו, בתפקידו, הכיטין, המצוי בשריון הסרטנים והחרקים. כמות אדירה של תאית וכיטין נוצרת בעולמנו, ביליוני טונות רבים מדי שנה בשנה.

העמילן שבצמחים והגליקולן שבבעלי-החיים, המשמשים כמחסן אנרגיה שמורה, מצויים גם הם בכמויות ניכרות. קמח התבואה, תפוחי-האדמה, האורז - עיקרם עמילן.

כל אלה ידועים דורות רבים, אך רק במהלך המאה שעברה התברר הקשר בינם לבין הסוכרים הזמינים, ידועים גם הם משכבר, הגלוקוז והסוכרוז. את הפחמימות הפשוטות המסיסות המים, אנו מכנים סוכרים, והן בנויות ממולקולות קטנות יחסית, בסדר גודל של 10^2 g.mol^{-1} . המורכבות יותר, שאינן מסיסות במים, בנויות ממולקולות-ענק בסדר גודל של 10^6 g.mol^{-1} ואף יותר; והן, מסתבר, פולימרים של סוכרים, כלומר רב-סוכרים. ככל שהרחבנו דעת מצאנו אותם, את הסוכרים והרב-סוכרים, שוב ושוב: למדנו, שכנוסף למציאותם המוכרת כתאית או כעמילן, יש להם חלק בבנין חומצות הגרעין, בדופן תאי החיידקים, בקרומים הפלסמטיים, בסחוס וברקמות הריריות; הם שותפים לרוב החלבונים המצויים בנסיוב-הדם, בחומרי קבוצות הדם, בנוגדנים של מערכת החיסון, וכן גם בתרופות האנטיביוטיות ועוד כהנה וכהנה... * יש הכותבים גלוקוזה - אנו, כאן, נבכר את הגלוקוז.

השם "פחמימה" נעוץ בסברה מוטעית שחמרים אלה אינם אלא "מימה של פחמן",
 ואת נוסחתם ניתן לרשום בצורת $C_x(H_2O)_y$.

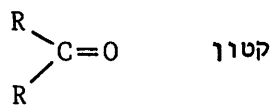
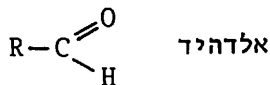


ויש מספר ניסויים המעידים על כך, לכאורה: כשמחממים סוכרוז במבחנה
 הוא מתפרק, מים נוצרים ומתנדפים והשארית - עיקרה פחמן. או, כששופכים
 על סוכרוז חומצה גפרתית מרוכזת, "פועלת" מוכרת בתגובות אל-מיום, היא
 מחלצת את המים ממנו ונותר הפחמן לבדו... אם יש לך זמן וענין - נסה זאת!
 אך אין באלה ראיה לעניננו, שכן, בדרך זו או אחרת, זהו גורלם של מרבית
 החמרים האורגניים בתנאים כאלה.

כיום אנו מגדירים את הסוכר כאלדהיד (או קטון) רב-הידרוקסילי.
 [וכן תרכובות שונות הנגזרות מאלה, כמו אמינו-סוכרים, קארבוקסי-סוכרים
 וכיוצא באלה.]

משהו על אלדהידים וקטונים.

אלדהידים וקטונים הם תרכובות המכילות את הקבוצה $>C=O$ המכונה
 קבוצה קארבונלית:



פגשת בהם כאשר חימצנת כהלים. אלדהיד הוא תוצר חימצון של כהל
 ראשוני, למשל:



* הסיומת-אל, מציינת שם של אלדהיד.

המתנאל מכונה גם פורמאלדהיד (אלדהיד הנמלים); גז, אשר תמיסתו במים ידועה בשם פורמאלין. ריחו של הפורמאלין מוכר לך, ודאי, מן המעבדה לביולוגיה.

קטון הוא תוצר חימצון של כהל שניוני, למשל:

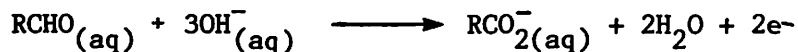


** הסיומת - ון, מציינת שם של קטון.

הפרופאנון ידוע יותר בשמו הותיק: אצטון. נוזל נדיף, המתערבב יפה במים ומשמש כמימס (למשל: בלכות ובדבקים).

על חלק מן התגובות האפייניות לאלדהידים ולקטונים כמו חיזור וחימצון, ספוח ודחיסה - ככל שהן נוגעות לסוכרים - תילמד במהלך עבודתך בפרקים הבאים. אך נקדים ונציין כאן תגובה אפיינית אחת:

אפשר לחמצן את קבוצת האלדהיד, המאפיינת את הסוכרים, בסביבה בסיסית, לקבוצה קארבוקסילית:



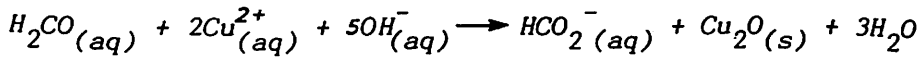
הכהלים אינם ניתנים לחימצון בתנאים אלה, וכך יכולה קבוצת האלדהיד לשמש מטרת בוחן לזהוי הסוכרים, כדוגמא הקלסית של תגובת פהלינג.

ניסוי 2: תגובות אלדהיד

1. חימצון מתאנאל (פורמאלדהיד) H_2CO

שים במבחנה כ-3 מ"ל פורמאלין 36%* (תמיסת מתאנאל במים).
הוסף כ-1 מ"ל תמיסת 6M NaOH וכחצי מ"ל תמיסת 1M $CuSO_4$.
מתקבל משקע כחול של $Cu(OH)_2$.

חמם את המבחנה במתינות עד לרתיחת התמיסה. יוני הנחושת, Cu^{2+} שב $Cu(OH)_2$, יחזורו ליוני נחושת Cu^+ שב Cu_2O , שצבעו בין צהוב לאדום. (יש ונוצרת אפילו נחושת מתכתית המכתימה את זכוכית המבחנה).



פהלינג (Fehling, 1811 - 1885), היה האיש שהציג את קתיוני הנחושת $Cu^{2+}(aq)$, בסניבה הבסיסית, כמחמצן המתאים לבדיקת הקבוצה האלדהידית בסוכרים, ומשום כך נקראת תגובה זו על שמו: תגובת פהלינג.

2. הגלוקוז: סוכר מחזור

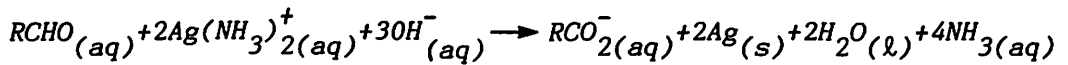
"תמיסת בנדיקט" היא תמיסה מקובלת להפעלת "תגובת פהלינג":
ממיסים 17.3g נתרן ציטראט (מלח נתרני של חומצת הלימון) + 10.0g נתרן פחמתי אל-מימי ב-80 מ"ל מים. מוסיפים, תוך ערבוב, 10 מ"ל תמיסה מימית המכילה 1.74g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ומוהלים עד 100 מ"ל. (הנתרן הפחמתי אחראי ליצירת הסביבה הבסיסית הנחוצה למהלך התגובה; ומלח חומצת הלימון קושר את יוני הנחושת (II), מונע את שקיעתם כ- $Cu(OH)_2(s)$ ומאפשר להם לתפקד בתגובה המבוקשת).

שים במבחנה 2 מ"ל תמיסת גלוקוז 0.5% + 2 מ"ל תמיסת בנדיקט. חמם עד רתיחה. משקע של Cu_2O מעיד על התרחשות התגובה.

* 36% : 36 גרם מומסים ב-100 גרם תמיסה.

3. מראת הכסף: תגובת טולנס

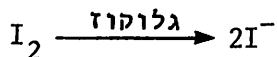
- נקה את המבחנה היטב בסבון ובמים מזוקקים.
- שים במבחנה 5 מ"ל תמיסת כסף חנקתי 5%.
- הוסף, תוך טלטול, טיפה אחר טיפה, תמיסת אמוניה מרוכזת, עד שהמשקע שנוצר תחילה (Ag_2O) יתמוסט. חמנע מעדף אמוניה. תמיסה זו ידועה כ"מגיב טולנס".
- הוסף למגיב טולנס טיפה אחת של תמיסת גלוקוז 0.5%.
- שים את המבחנה במים חמים (50° - 60°) למשך מספר דקות. כשתמרחת התגובה, שוקעת מראת הכסף המרפדת את פנים המבחנה. (אם המבחנה אינה נקיה, נוצר "פשוט" משקע שחור של גרגרי כסף מתכתי).
- לאחר הבדיקה שפוך את תוכן המבחנה לכיור ושטוף בהרבה מים. (התמיסה, כשהיא מתייבשת, עשויה להותיר שאריות נפיצות).



4. תגובה עם "מי-ברום"

- שים במבחנה אחת 10 מ"ל תמיסת גלוקוז 10%, ובמבחנה אחרת - 10 מ"ל מים מזוקקים.
- שים את שתי המבחנות באמבט מים רותחים, והמתן מספר דקות לחימום התמיסה והמים.
- הוסף לכל מבחנה 10 טיפות תמיסת-ברום רוויה. המתן מספר דקות. התבונן בצבע התמיסה.
- בדוק את שתי התמיסות עם נייר לקמוס כחול. (שים לב: מי-הברום יכולים להלבין את הלקמוס...).
- רשום ניסוח לתגובת הברום עם הגלוקוז כאדלהיד.

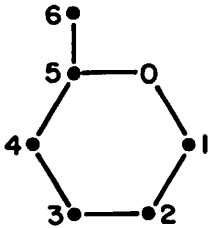
יש המוסיפים למלח הבישול אשלגן יודי כמרכיב חשוב במזון, לצורך בנין הורמון תירוקסין. את היודיד יש לשמור מפני חימצון אפשרי ליוד, בתגובה עם החמצן שבאוויר; ואת זאת ניתן להשיג על-ידי תוספת זעירה של גלוקוז, מבלי לפגוע בטעם המלח. הגלוקוז, שהוא גורם מחזר, מחזיר את היוד ליודיד:



פרק שני: הגלוקוז - יחידת הבנין

הגלוקוז הוא הסוכר הנפוץ ביותר, הידוע ביותר. הוא המתלווה אלינו מאז ימי גן-העדן, שכן הוא מצוי בלין ובדבש; אך שמו ניתן לו רק לפני כמאה וחמישים שנה, על-ידי כימאי צרפתי, דיומא שמו, לאחר שהצליח לבודד אותו ולגבשו. והיה זה אמיל פישר (1852-1919), כימאי גרמני, מבכירי הכימאים בדורו, שהעלה את הגלוקוז "על המפה" המדעית, כשפיענח את מבנהו המולקולרי וזכה בשל כך באחד מפרסי הנובל הראשונים (1902).

עד היום הגלוקוז הוא הסוכר הנחקר יותר מכולם, ואפשר לראות בו אב-טיפוס לשושלת הסוכרים כולה, הן מבחינת התכונות המולקולריות שלו, הן מבחינת תרומתו לבנין הרב-סוכרים, והן מבחינת מעמדו המרכזי בתהליכים המטאבוליים: חלק נכבד במעגל הביולוגי בטבע קשור בייצור גלוקוז ובניצולו. ובגופנו



אנו - הגלוקוז הוא יחידת הסוכר הזמינה שבדם.

לכן נתחיל גם אנחנו בגלוקוז: $C_6H_{12}O_6$.

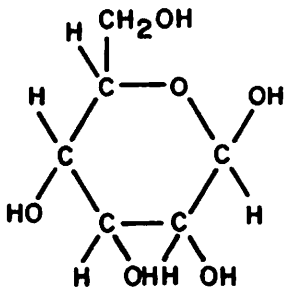
בדיקות כימיות ופיסיקאליות רבות מראות

שלמולקולת הגלוקוז יש מבנה של טבעת משושה:

5 אטומי פחמן ואטום חמצן אחד בטבעת.

לאטומי הפחמן 1, 2, 3, 4 קשור הידרוקסיל

ולאטום הפחמן 5 קשור הידרוקסי-מתיל (מתילול).



אם אמנם זוהי נוסחת המבנה המקובלת עלינו -

להיכן נעלם האלדהיד? יש לנו תשובה - אך

היא תתאר קמעה...

אל טבעת הגלוקוז: תרגיל בשישה מסעים

(אנליזה של קונפורמציות)

שים לב: בטבעת המשושה יש חמישה אטומי פחמן קיראליים*, כלומר - אפשרות ל איזומרים אופטיים. על מנת להבחין באיזומרים האופטיים השונים, ובייחודו של הגלוקוז ביניהם, עלינו ללמוד להכיר את ההיבט המרחבי של המבנה המשושה הזה ואת התכונות המאפיינות אותו. זה מה שהכימאים מכנים אנליזה של קונפורמציות.

* אם זר לך המושג "אטום פחמן קיראלי" - צא ולמד!

עומדת לרשותך חוברת לעבודה עצמית: "פנים חדשות במראה".

קונפורמציות הן הצורות השונות של המולקולה, הנוצרות כאשר חלקיה השונים מסתובבים סביב הקשרים הקולנטיים היחידים, המצויים בה. (מבלי לנתק קשר קולנטי כל שהוא בתוך המולקולה).

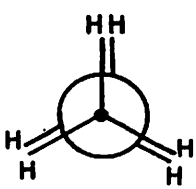
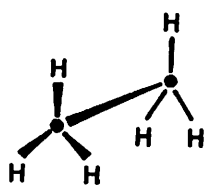
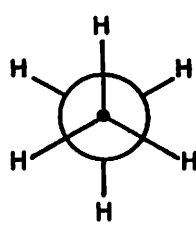
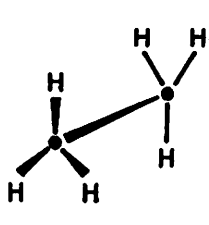
אל-נא תיבהל מהנוסח הזה, הנראה כפורמלי, להגדרת הקונפורמציות - לכשתבנה מודל ותנסה אותו, תיווכח לדעת שענין הצורות השונות מסתבר מאליו.

1. המסע הראשון: חופף וחורג

נתחיל במצב פשוט: באתאן, שהוא ראש וראשון לאנליזת הקונפורמציות. (למתאן, CH_4 , אין קונפורמציות. הוא תמיד אותו הטראדר).

בנה מודל של אתאן, CH_3-CH_3 . סובב במודל את האטומים השונים; האם נוצרות כאן צורות שונות? אם בחרת בקשר C-C כציר הסיבוב - התשובה חיובית.

מולקולת האתאן יכולה לקיים מספר רב של קונפורמציות, לפי עמדתם ההדדית של שני המתילים, זה מול זה. שתי קונפורמציות מובהקות זכו לכינוי: חופפת וחורגת.

ליצוג בנוסחת ניומן*		הקונפורמציה
		<u>חופפת</u> : כאן אטומי המימן הנגדיים סמוכים זה לזה.
		<u>חורגת</u> : כאן אטומי המימן הנגדיים רחוקים זה מזה, ככל האפשר.

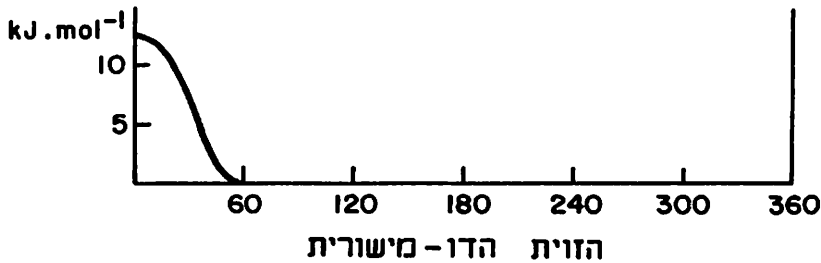
* כדי לרשום ייצוג בנוסחת ניומן, עלינו להביט לאורך הקשר הנבדק: אטום הפחמן הקרוב מיוצג על ידי נקודה, ואטום הפחמן האחורי - על ידי המעגל שמסביב לנקודה. האטומים הקשורים לאטום הפחמן הקדמי נקשרים בקווים הנמשכים אל הנקודה במרכז; ואלה הקשורים לאטום הפחמן האחורי - בקווים אל המעגל.

איזו משתי הקונפורמציות האלה נוחה יותר לאתאן?

זו המאפשרת מרחק גדול יותר - דחיה קטנה יותר - בין אטומי המימן הקשורים לשני אטומי הפחמן.

בסיבוב שלם של מתיל אחד לעומת משנהו חוזרות הקונפורמציות האלה, החורגות והחופפות, שלוש פעמים, כשאטומי המימן השכנים מתרחקים ומתקרבים חליפות; וכך גם משתנה תכולת האנרגיה של המולקולה: זו של החופפת הגדולה בכ - $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ מזו של החורגת.

את השנוי בתכולת האנרגיה של הקונפורמציות השונות, כשמתיל אחד מסתובב ביחס לאחר, אפשר לייצג בגרף, שראשיתו נתונה כאן. האם תוכל להשלימו (במחברתך)? סמן בו את מקום הקונפורמציות החורגות והחופפות.



המעבר מעמדה חורגת אחת לרעותה הוא קל ומהיר באתאן, כי המחסום לסיבוב החפשי נמוך למדי (כ- $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, כאמור). בטמפרטורות החדר מתרוצצות מולקולות גז האתאן, מתרוצצות ומתנגשות זו בזו, ומשנות ללא הרף את הקונפורמציה שלהן. אך, כמובן, רוב זמנן הן מבלות בעמדה העדיפה יותר, החורגת: 99% מהן מצויות, בטמפרטורת החדר, בקונפורמציה החורגת, או קרוב לה. או בנוסח אחר: 99% מן הזמן מצויה כל מולקולה בקונפורמציה החורגת, ו - 1% מן הזמן היא עוברת את החפיפה. "צילום" מולקולה כזאת, בפרק זמן קצר, כ- 10^{-6} s , יראה אותה בדרך כלל בקונפורמציה חורגת; "צילום" על פני זמן ארוך, 10^{-2} s , למשל, יראה אותה סובבת כסביבון.

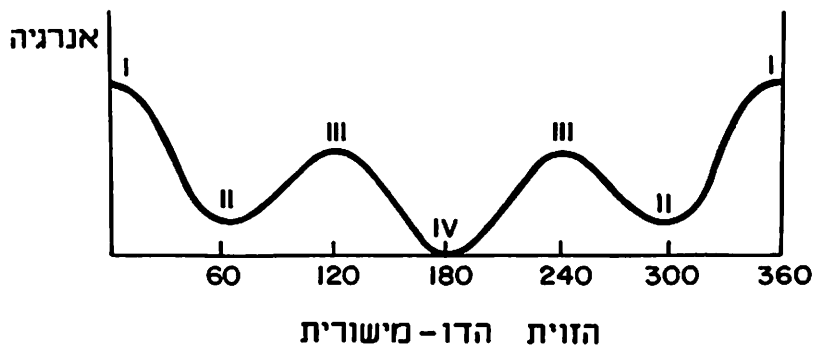
המחסום האנרגטי לסיבוב, המשמר את המולקולות בקונפורמציה המועדפת, תלוי כמובן בגדלה של הקבוצה המסתובבת:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	$12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$	13.8
$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16.3
$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	20.1

2. המטע השני: פיתול ואנטי

בנה מודל של 1,2 דוברומו-אתאן $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$. יש כאן מצב חדש!

הקונפורמציות החופפות, או החורגות, שוב אינן שוות זו לזו, בתוך עצמן - כי בנוסף לאינטראקציה בין אטומי המימן, המוכרת מן האתאן, יש כאן אינטראקציה בין אטומי המימן לאטומי הברום, וגם אינטראקציה בין שני אטומי הברום, שהיא בודאי הגדולה מכולן.

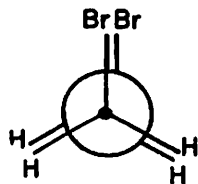


נתונה כאן עקומת האנרגיה היחסית של הקונפורמציות השונות של הדוברומו-אתאן. נבחר בנקודת ההתחלה את הקונפורמציה

שבה שני אטומי הברום חופפים

(I, זווית דו-מישורית = 0°);

נוסחת ניומן תיראה כך:



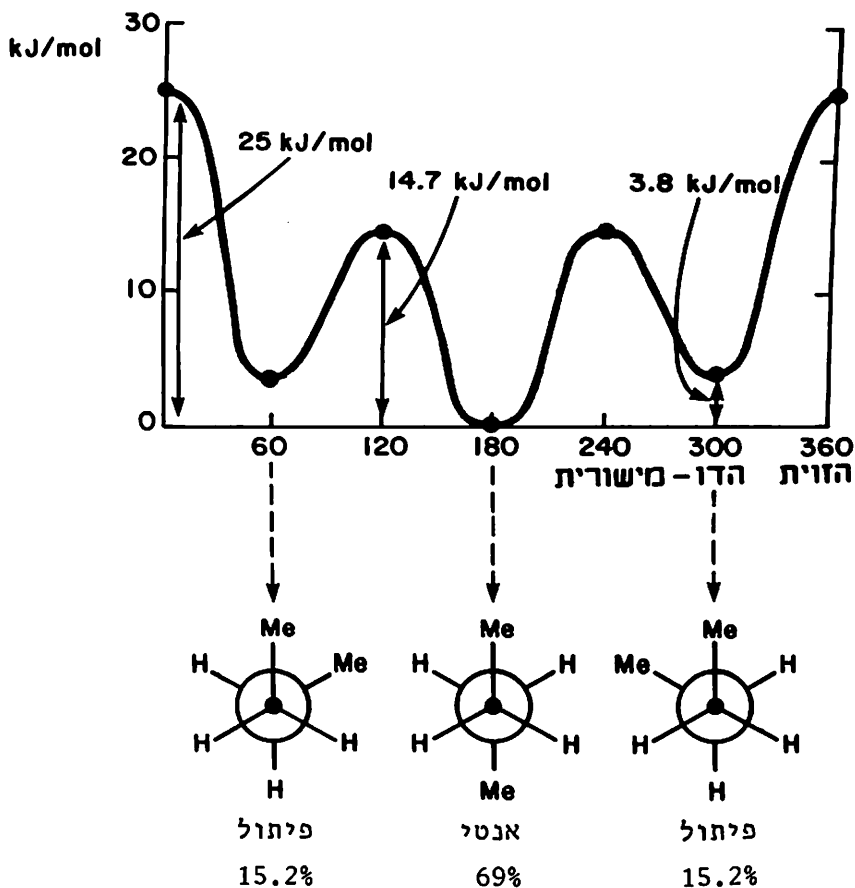
מה הן הקונפורמציות המתאימות לנקודות II, III, IV?

רשום את נוסחות ניומן שלהן.

קעת החלף את שני אטומי הברום בשני מתילים: קיבלת בוטאן

לא מסועף (נורמלי).

יש כאן שלושה קשרי C-C, וכל אחד מהם בונה את הקונפורמציות שלו. הדיון המשמעותי עבורנו הוא, כמובן, מצב הקונפורמציות של הקשר שבין C-2 ל-C-3. העדיפות נתונה, בודאי, לקונפורמציה החורגת - אך יש שתיים כאלה, שונות זו מזו: האחת מכונה אנטי, והאחרת - פיתול. בפיתול הזווית הדו-מישורית בין שני המתילים היא 60°; ובאנטי - 180°.



Me- מייצג מחיל, CH_3^-

אכן, שתי קונפורמציות חורגות: האנטי עדיפה כדי 3.8 kJ.mol^{-1} , משום שהיא מרחיקה את המתילים זה מזה, ככל שניתן: ומחסום הסיבוב ביניהן - 14.7 kJ.mol^{-1} - נוצר בחפיפה שבין המתיל ואטום המימן. חפיפת שני המתילים, בסיבוב מפיתול לפיתול, יוצרת מחסום של כ- 25 kJ.mol^{-1} . מחסומים כאלה עדיין אינם מונעים, בטמפרטורת החדר, מעבר מקונפורמציה אחת לאחרת, אך רוב הבוטאן מצוי, כמובן, בקונפורמציה האנטי. יש כאן גם ייצוג נכבד לקונפורמציה הפיתול, ונותר עוד ייצוג זעיר גם לקונפורמציות החופפות.

3. המסע השלישי : סירה או כסא

כעת אנו מוכנים לבחון את הטבעת המשושה. נוח יותר לדון כאן, תחילה, בציקלוהקסאן, C_6H_{12} , שגם הוא טבעת משושה; פשוט מן הגלוקוז, אך מייצג אותו היטב, כי אורך הקשרים של אטום החמצן והזוויות שביניהם דומים מספיק לאלו של אטום הפחמן.

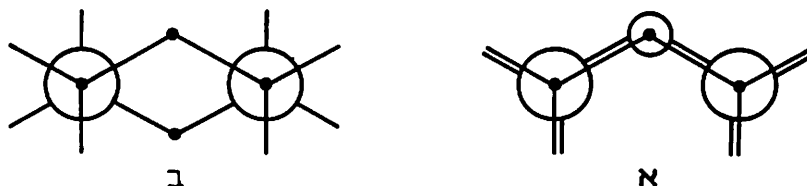
בנה מודל של ציקלוהקסאן (בינתיים - אטומי פחמן בלבד). ששת אטומי הטבעת אינם מצויים במישור אחד - זוויות הטטראדרים אינן מאפשרות זאת. מהי, אם כן, הצורה המרחבית האפשרית לטבעת? כשתנסה את שלד הטבעת שבידך, תוכל להבחין בשתי צורות מרחביות סבירות, "המסתדרות" היטב עם הזוויות הנתונות לטטראדרים. את האחת מדמים לסירה ואת האחרת - לכיסא.



אחוז בארבעת אטומי הפחמן 2, 3, 5, 6, המצויים במישור משותף, ומבלי "לשבור" קשרים דחק את אטום C-1 למטה, או למעלה - כך הפכת סירה לכסא, או להיפך. בין שתי הקונפורמציות יכול להתקיים שווי משקל דינמי - אך איזו מהן עדיפה? יש לנו כלי לבדיקה: אנליזה של קונפורמציות. ובכן, הבה נבדוק:

צרף למודל את אטומי המימן ובחן את מעמדם ההדדי באטומי פחמן שכנים - האם הוא חופף או חורג?

נרשום את נוסחות ניומן המתאימות א' ו-ב', איזו מהן מייצגת סירה ואיזו - כיסא? איזו היא אם כן, העדיפה?



בכיסא, כל אחד מקשרי ה-C-C בונה עמדה חורגת, בעוד ששני קשרי C-C בקירה (שניים משה) בונים עמדה חופפת. הכיסא, לכן עדיף על הסירה כדי $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (כפליים תרומת ההבדל בין החורג לחופף באתאן; ועוד "קצת" - תרומת אטומי ה"דגל" של C-1 ו-C-4 בסירה. בכיסא שווה

מעמדם של כל אטומי הפחמן שבטבעת; ולא כך בסירה: כאן שונה מצבם של אטומי החרטום והירכתיים מזה של אטומי בסיח הסירה, וכך גם מצבם של אטומי המימן הקשורים אליהם והמכונים אטומי הדגל).

מחסום ההיפוך כאן כבר ניכר למדי: כ- 45 kJ.mol^{-1} , ועדיפות הכסא נשמרת היטב. בטמפרטורת החדר, רק מולקולה אחת ממאה אלף מצויה כסירה, כל היתר - כיסא!

הכיסא, המוצג כאן בציקלוהקסאן הוא אחד המבנים הטבעתיים הנפוצים בטבע. הוא יחידת המבנה בגביש היהלום ובהרבה חמרים ביולוגיים כדוגמת ויטאמינים והורמונים. ההכרה בחשיבותו ובחשיבות האנליזה של הקונפורמציות בכלל, היא פרי עבודתם של אוד האסל (Odd Hassel) שחקר את מבנה הציקלוהקסאן ושל דרק ברטון (Sir Derek Barton), שבחן את מבנה הסטרואידיים. בשל כך הם זכו יחדיו בפרס נובל ב-1969.

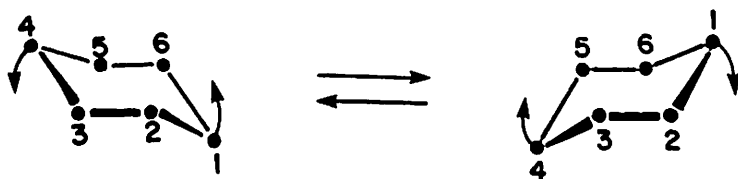
4. המטע הרכיעי: צירי ומשווני?

צורת הכיסא העדיפה תשמש לנו מודל לגלוקוז, ולכן נתבונן בה בתשומת לב: הצב את מודל הכיסא של הציקלוהקסאן על השולחן, כך שה"רגליים" יעמדו מאונך לשולחן. כמה אטומי מימן משמשים לו כרגליים?

אטומי מימן אלה, הקשורים בקשר אנכי למישור הטבעת, מכונים ציריים (axial). יש בטבעת עוד שלושה כאלה, ניצבים כלפי מעלה, אטום מימן צירי אחד לכל אטום פחמן.

ששת אטומי המימן האחרים שלוחים לצדדים: אלה מכונים משווניים (equatorial).

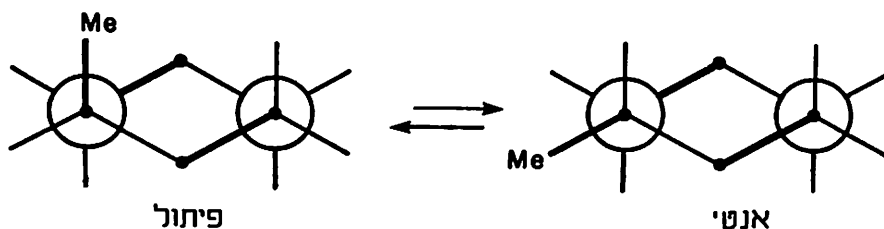
החלף את אטומי המימן המשווניים בחלקיקים בני צבע אחר. כך יהיו במודל שלך שישה אטומי מימן ציריים לבנים, כמקובל, ושישה אטומי מימן משווניים בצבע שונה. אחוז באטומי הפחמן 1, 2, 3, 5, 6 והפוך את כוונם של אטומי הפחמן 1 ו-4. איזו קונפורמציה קיבלת?



מה קרה לאטומי המימן הציריים והמשווניים? היש עדיפות לכיסא אחד על משנהו?

היפוך כזה יכול להתבצע במולקולה בטמפרטורת החדר; אך הואיל וכאן, בציקלוהקסאן, כל אטומי המימן שווים, שוות גם שתי הצורות בכל.

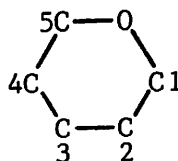
להיפוך יכולה להיות משמעות חשובה אם במקום אחד מאטומי המימן יוצב אטום אחר, או קבוצת אטומים, למשל מתיל: מתיל ציקלוהקסאן. בצע שוב היפוך כיסא לכיסא ושים לב למצבו של המתיל הצירי והמשווני: מתי הוא בעמדת אנטי, ומתי - בעמדת פיתול? אם כן, איזו קונפורמציה עדיפה - זו שבה המתיל צירי (a), או זו שבה המתיל משווני (e)?



במתיל ציקלוהקסאן האינטראקציה של המתיל הצירי עם הקשרים של C-2 ושל C-6, כדוגמת האינטראקציה בבוטאן המפותל, מפחיתה את יציבותה של הקונפורמציה הזאת כדי $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \times 3.8$ (כפליים ההבדל בין אנטי ופיתול בבוטאן), בהשוואה למתיל המשווני. זו הסיבה שבגללה בטמפרטורת החדר, 95% של המתיל-ציקלוהקסאן הם כיסא משווני. והצורה המשוונת תהיה, כצפוי, יציבה יותר - יחסית לצורה הצירית - ככל שהקבוצה המתחמירה את אטום המימן גדולה יותר, וככל שגדל מספר הקבוצות המתמירות.

5. המסע החמישי: סוף סוף - גלוקוז!

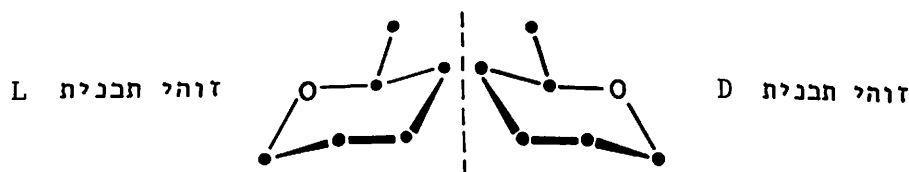
חזור אל מודל השלד של הציקלוהקסאן (ללא אטומי המימן) והחלף בו אטום פחמן אחד באטום חמצן. זהו שלד המודל של טבעת הגלוקוז. ויש בו חמישה אטומי פחמן קיראליים המחכים להחלטתך: הידרוקסיל, או מימן - לאן? (באטום הפחמן מס' 5: מתילול או מימן):



הגלוקוז "בחר" לעצמו את התכנית ה"נוחה" ביותר, היציבה ביותר: כיסא שבו מצויות כל הקבוצות הגדולות בעמדה המשוונת. השלם את בנין מודל הגלוקוז.

הנה כך, כמובטח, נפתרה שאלת עדיפותו של הגלוקוז על פני תבניות החד-סוכרים האחרים: הגלוקוז הוא האיזומר היציב מכולם ואולי משום כך גם הנפוץ מכולם. היפוך כיסא הגלוקוז יעביר את ההידרוקסילים והמתילול המשוונים לעמדה הצירית - תבנית יציבה פחות, כדי $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. כלומר ההסתברות למצוא מולקולה כזאת בתמיסה מימית של גלוקוז תהיה, בערך, רק אחת לעשרים אלף.

לאמיתו של דבר יש לגלוקוז עצמו שני איזומרים אופטיים, שני אנאטיומרים, האחד תמונת ראי של משנהו:

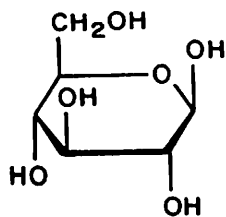


אל תטעה לחשוב שיש כאן "סתם" היפוך הכסא, שכן היפוך כזה היה, כאמור, מציב את כל הקבוצות הגדולות בעמדה הצירית; ולא כך הוא ה-L - גם בו כולן בעמדה המשונית.

הגלוקוז המצוי בטבע הוא D-גלוקוז.

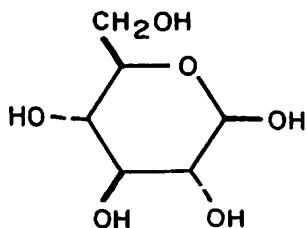
כיצד לרשום את נוסחת המבנה של הגלוקוז?

יש קושי מובן לרשום נוסחת מבנה לגלוקוז, כפי שנהגנו עד כה: צורת הכסא אינה נוחה לרישום מהיר, וצירוף ההידרוקסילים יסרב לאת הרישום עוד יותר.



השיטה המקובלת בספרי ביוכימיה רבים היא זו של האורת (Haworth): מתייחסים לטבעת כאילו היתה מישורית ומציירים אותה כניצבת למישור הנייר.

אל הטבעת קשורים, מטה ומעלה, ההידרוקסילים והמתילול. אמנם הקישור נראה כניצב לטבעת, אך אנו יודעים, כמובן, שאין זה כך; כבר ראינו במודל שלנו, שכל העמדות כאן משוונות הן.



ייצוג אחר, המקובל על הכימאים, הוצע על ידי מילס (Mills): רושמים את הטבעת במישור הנייר. הקבוצות הקשורות אליה בקו עבה נמצאות מעל למישור הנייר,

והקבוצות הקשורות בקו-מקוטע נמצאות מתחת לו.
גם כאן אין ציון מפורש מי צירי ומי משווני - אך שוב, כאמור,
בגלוקוז כל אלה משווניים.
נוסחת האורת היא כמבט מן הצד. נוסחת מילס היא כמבט מלמעלה.
אנו, כאן, נעדיף את נוסחת מילס.

סוכרים אחרים, איזומרים אופטיים (דיאמרים) של גלוקוז, נבדלים זה
מזה בעמדות השונות של ההידרוקסילים והמתילול. מצויים אנזימים
שונים, המסוגלים לבצע היפוך בתכניתו של אטום פחמן הנתון בטבעת,
על-ידי ניתוק הקשרים הקוולנטיים להידרוקסיל או לאטום המימן ויצירתם
מחדש בסדר הפוך.

שני חד-סוכרים השונים בתכניתו של אטום פחמן אחד, אחד בלבד, נקראים
אפימרים (epimers), ותהליך ההיפוך נקרא לכן: אפימריזציה (epimerization).
מאנוז (mannose) הוא אפימר של גלוקוז בפחמן מספר 2.
גאלאקטוז (galactose) הוא אפימר של גלוקוז בפחמן מספר 4.

אנו יכולים לחקות במודל שלנו את תהליך האפימריזציה,
בעקבות האנזימים: החלף את ההידרוקסיל ואטום המימן
הקשורים לאטום פחמן 4, זה במקומו של זה, ולפניך מודל
של גאלאקטוז. חזור לגלוקוז, והחלף הפעם את ההידרוקסיל
ואטום המימן של C-2. קיבלת מודל של מאנוז.

יש אמנם גם אנזימים ההופכים את תכנית C-5 - אך בדרך כלל נשמרת
בטבע תכניתו של C-5 כזו הנתונה ב-D-גלוקוז. ולכן אנו מכנים את
כל אלה - D-סוכרים. הגלוקוז והמאנוז, שבנית, מופיעים בטבע רק
בתכנית D. הגאלאקטוז, לעומת זאת, מצוי גם בתכנית L (למשל באגאר -
רב-סוכר המצוי באצות): תכנית C-5 שלו כזו של L-גלוקוז.
הגאלאקטוז שבנית כאן, הוא, כמובן, D-גאלאקטוז.
האנזימים שבגופנו יודעים להבחין בין ה-D-סוכרים, לבין ה-L-סוכרים,
וברוב המקרים ה-D סוכרים הם אלה המשתלבים במטאבוליזם שלנו.
ה-L-גלוקוז יכול להיות "מעניין": מתוק ואינו משמין...
רשום נוסחות מבנה, בנוסח מילס, לסוכרים הנזכרים פה.

מכאן ולהבא נתייחס תמיד לסוכרים השונים בתבנית D שלהם, אלא אם כן מצויין במפורש אחרת.

ומה על ההיפוך בתבנית אטום הפחמן 1?

יש אנזים גם למטרה זו, אך מסתבר שכאן אין בו צורך מיוחד.

ההיפוך הזה מתנהל גם בלעדיו, בתמיסה מהולה ובטמפרטורת החדר.

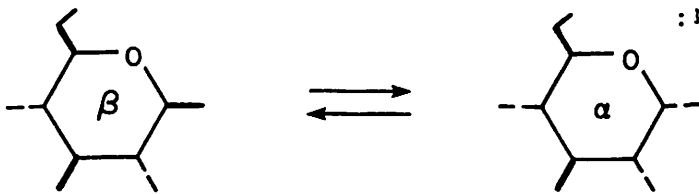
למעשה, כל הסוכרים שהזכרנו מצויים בתמיסה המימית כתערובת שווי-משקל של שני איזומרים השונים זה מזה בתבניתו של C-1.

האם איזומרים אלה הם אנאנטיומרים או דיאמרים?

שווי-המשקל הזה הוא גם הפתרון לחידת קבוצת האלדהיד הנעלמת ונליחד לו את המסע השישי, והאחרון, בתרגיל ארוך זה.

6. המסע השישי: α או β : מוטארוטאציה (Mutarotation)

הגלוקוז, כאמור, מצוי בתמיסה מימית בשווי-משקל דינאמי של שתי צורות:

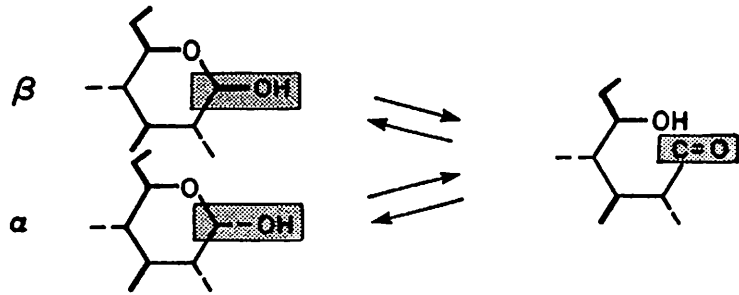


בנוסחת המבנה השמאלית מצוי ההידרוקסיל של C-1 בעמדה משוונית, כפי שבנינו את המודל שלנו במסע החמישי - וסימנה β .

בנוסחת המבנה הימנית מצוי ההידרוקסיל של C-1 בעמדה צירית וסימנה α .

(על פי המוסכם: β - כאשר כווננו של ההידרוקסיל של C-1 כשל המתילול שעל C-5; α - כאשר כווננו של ההידרוקסיל של C-1 הפוך לכוונו של המתילול שעל C-5).

יש לנו, אם כן, שיווי משקל בין שתי הצורות, α -D-גלוקוז ו- β -D-גלוקוז. תהליך ההיפוך ביניהן נקרא מוטארוטאציה: מכנים אותו כך, משום שהוא כרוך בשינוי הסבוב בפעילות האופטית של התמיסה. אין צורך באנזים מיוחד כדי לקיים מוטארוטאציה; חומצה חלשה (גם המים) יכולה לשמש כאן כרז.



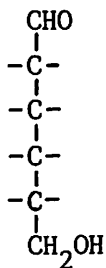
המהפך הזה מתאפשר בשל נדידת יון המימן, המסתייעת במים, מן ההידרוקסיל של C-1 אל אטום החמצן שבטבעת ובחזרה - דרך שלב-ביניים שבו הטבעת נפתחת לשרשרת, שבראשה מצויה קבוצת אלדהיד.

אטום הפחמן האלדהידי צורתו מישורית, וההידרוקסיל של C-5, כשהוא מחדש את הטבעת, יכול לפגוש בו מכל צד - וכך ההידרוקסיל ה"חדש" של C-1 הנוצר מאטום החמצן האלדהידי, יכול לפנות למעלה (β) או למטה (α).

אנו יכולים לעקוב אחרי מהלך המהפך באמצעות המודל שלנו: נתק את הקשר שבין אטום החמצן שבטבעת לבין C-1, על-ידי כך שתוציא את "צינורית הקשר" שביניהם.

העבר את אטום המימן מההידרוקסיל של C-1 אל אטום החמצן של C-5. הטבעת נפתחת לשרשרת, שבראשה אמור להיות "ראש" האלדהיד. אטום הפחמן האלדהידי הוא מישורי - לכן הוצא את C-1 הסטרהדי והצב במקומו אטום פחמן מישורי-משולש, הקשור ל C-2, לאטום חמצן ולאטום מימן.

הנה לפניך שרשרת הבנויה מקבוצת אלדהיד בראשה ומתילול בבסיסה, וכן - ארבעה אטומי פחמן שניוניים, קיראליים, הקושרים כל אחד ואחד, ההידרוקסיל ואטום מימן. אך לאיזה צד בתבנית השרשרת פונה כל ההידרוקסיל?



הנח את השרשרת על שולחנך, כך שקבוצת המתילול (C-6) תהיה קרובה אליך (למטה) וקבוצת האלדהיד (C-1) תהיה ממך והלאה (למעלה). רשום כעת את נוסחת המבנה של אטומי הפחמן שבשרשרת הגלוקוז, אחד לאחד, לפי "שיטת פישר". [תזכורת: על הקשרים האפקיים של כל אטום פחמן, בתורו, לפנות אליך; הקשרים האנכיים נוטים לאחור].

זוהי נוסחת המבנה של שרשרת הגלוקוז כפי שפוישר רשם אותה. הסדר המרחבי המסויים, בו מציבה השרשרת את ההידרוקסילים שלה, אינו יכול להיות מוסבר מתוך עצמו. ה"הצדקה" לסדר הזה מצויה בטבעת הגלוקוז שממנה נוצרה השרשרת: זהו הסדר הנקבע מן העמדה המשוונית של ההידרוקסילים.

כמה איזומרים אופטיים יכולים להיות לשרשרת הגלוקוז?

מי הם האיזומרים ה"חסרים" כאן בהשוואה לטבעת?

פוישר לא הכיר כלל את המבנה הטבעתי של הגלוקוז, שהוצא לראשונה רק ב-1923, כבר לאחר מותו. כיצד, אם כן, מצא את הסדר המרחבי המתאים לשרשרת הגלוקוז דווקא? על כך תוכל לקרוא ב"נספח למעוניינים" המצורף לפרק זה.

בשיווי המשקל טבעת \rightleftharpoons שרשרת יש עדיפות מכרעת לטבעת. בתמיסת הגלוקוז במים רק מולקולה אחת מארבעים אלף לערך מצויה כשרשרת. בכל זאת יש תגובות ה"מוצאות" את האלדהיד ומצביעות על קיומו: למשל, תגובת פהלינג הזכורה לטוב, שבה מחומצנת קבוצת האלדהיד לקבוצת קרבוקסילית; או תגובת חיזור קבוצת האלדהיד לקבוצת כהלית על ידי NaBH_4 . תגובות כאלה, הפועלות על האלדהיד, מגיעות בסופו של דבר, בעקבות לה-שטליה, לגלוקוז כולו; וכך נחשף גם האלדהיד ה"נעלם".

נשוב כעת אל הטבעת:

הוצא את אטום הפחמן המישורי שבראש השרשרת והצב במקומו את אטום הפחמן הסטראודי, C-1. קשור ל- C-1 זה אטום מימן ואטום חמצן, כדרוש. את אטום המימן של ההידרוקסיל של C-5 העבר אל אטום החמצן של C-1. כעת קשור את C-1 עם אטום החמצן של C-5. השרשרת נסגרת לטבעת.

תן לטבעת את צורת הכסא המקובלת, ושים לב: ההידרוקסיל של C-1 יכול להקלע לעמדה α או β כיז המקרה, לפי האופן שבחרת לקשור את קשרי C-1 חשוניים. חתר את הטבעת בקשר של C-1 אל ה-O של C-5 והחלף את מקומו של ההידרוקסיל על פני C-1 - וזאת כדי להיווכח שאמנם קיימות כאן שתי האפשרויות.

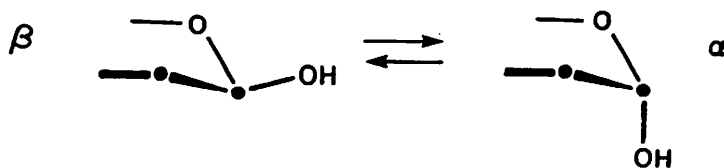
ומה קורה בתמיסה? כאן מושג מצב שיווי-משקל בין α ל- β .
בתמיסת גלוקוז, בטמפרטורת החדר, מהווה תבנית α 36% ותבנית β 64%.

$$K = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{64}{36} = 1.78 \quad \text{כלומר}$$

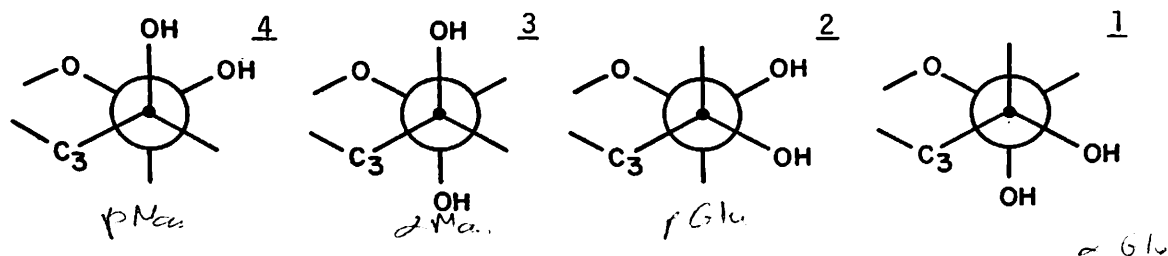
גם בגאלאקטוז יש עדיפות ברורה לתבנית β ; ואילו במאנוז מתהפכות היוצרות: העדיפות לתבנית α . $K = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{33}{67} = 0.49$.

אילו נקבעה עמדת ההידרוקסיל של C-1 באקראי, היה צריך להיות תמיד $K = 1$; אלא שלתבנית β המשוונית יש יתרון מרחבי ברור, הבא לידי ביטוי בגלוקוז ובגאלאקטוז.

אך יש, מסתבר, גורם נוסף בענין זה - הנה במאנוז מעדיפות הטבעות את תבנית α דווקא: זוהי הדחיה הדו-קטבית המרחיקה את ההידרוקסיל של C-1 מאטום החמצן שבטבעת; ובמאנוז עוד מתחזקת הדחיה הזאת בשל עמדתו הצירית של ההידרוקסיל של C-2



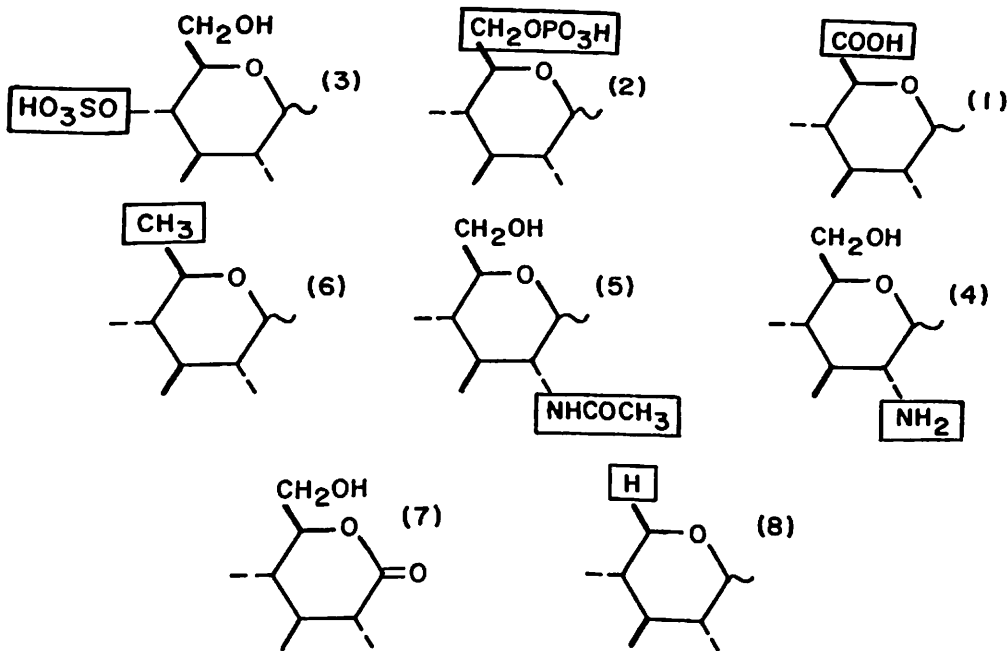
הכימאים קוראים לדחיה הזו בשם: האפקט האנומרי - משום שלאפיומרים של C-1 קוראים הכימאים אנומרים (anomers).



רשומות כאן, לגלוקוז ולמאנוז, נוסחות ניומן חלקיות;
מבט על חלק מן הטבעת, הכולל את אטום החמצן (מאחור);
את C-1 ו-C-2 נושאי ההידרוקסיל, האחד מאחורי השני;
ואת C-3 (מלפנים).

ציינו מי כאן גלוקוז ומי מאנוז? מי α ומי β ?

לפני שניפרד מן הגלוקוז כשלעצמו, כדאי להכיר אפשרויות נוספות לגיוון בסוכרים: התמרה בהידרוקסיל, דחיסה, חלמצון או חיזור - פתח למיגוון עשיר של תגובות.



הסימן ~ מליצג כאן את שתי האפשרויות האנומריות, α או β .

לפניך שמונה שמות. התאם אותם לנוסחות המבנה הנתונות:

- גלוקוזאמין (glucosamine), שבו התחלף ההידרוקסיל באמין.
האמין נדחס בדרך כלל עם חומצה אתאנואית (חומצת חומץ)
ונותן את התוצר הבא -

- אצטילגלוקוזאמין (acetylglucosamine)

- חומצה גלוקונית (gluconic acid), תוצר חימצון קבוצת האלדהיד.

- חומצה גלוקורונית (glucuronic acid), תוצר חימצון קבוצת המתילול.

- גלוקוז 4-גפרתי (glucose 4-sulphate), אסטר של גלוקוז וחומצה גפרתית.

- גלוקוז 6-זרחתי (glucose 6-phosphate), אסטר של גלוקוז וחומצה זרחתית.

- 6-דאוקסיגלוקוז (6-deoxyglucose), דאוקסי - משמע חסר אטום חמצן.
- קסילוז (Xylose), פנטוז - סוכר חמש פחמני.

בכל הנוסחות למעלה רשמנו תבנית לא מוגדרת ב- C-1, היכולה להיות כידוע, α או β . זאת גם זאת מופיעות בסוכרים השונים.

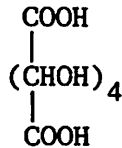
באופן דומה אפשר להציג גם נגזרות של גאלאקטוז, או של מאנוז; פוגשים אותן ברב-סוכרים.

בספח למעוניינים, לפרק שני:

כיצד הגיע פישר לנוסחת המבנה של הגלוקוז? (1891)

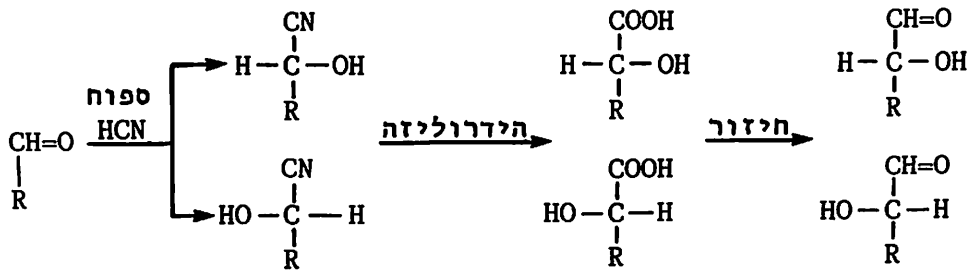
הצגת פתרון, בקיצורים אחדים

"מכונה" לפישר (כלומר, תגובות שפישר נעזר בהן במהלך עבודתו)

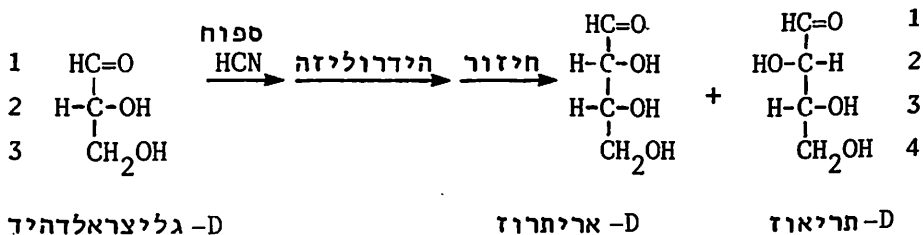


א. חומצה חנקתית מחמצנת את קבוצות הקצה של הגלוקוז - את האלדהיד ואת המתילול, בלא לפגוע בהידרוקסילים השניוניים. כך מקבלים חומצה דו-קרבוקסילית.

ב. HCN מגיב עם אלדהיד ומקבלים תוצר ספוח המכונה ציאנוהידרין. תוצר זה נותן, בהידרוליזה, קבוצה קרבוקסילית, אשר בחיזור מתון (NaBH₄, 0°C) נותן שוב אלדהיד. האלדהיד החדש, לא רק שהוא ארוך יותר באטום פחמן אחד, הוא למעשה "שניים": אטום הפחמן המישורי של האלדהיד המגיב, הופך במהלך הסיפוח לאטום סטראדרי קיראלי - והתוצר כולל אם כך, כצפוי, את שני הדיאמרים:

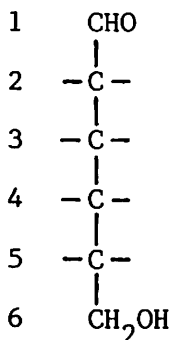


אפשר, למשל, בדרך זו לצאת מ-D-גליצראלדהיד (סוכר תלת-פחמני, טריז, הנחשב מבחינת ההגדרה, לסוכר הפשוט ביותר), ולהגיע אל שני הטטרוזים (טטרוז, סוכר ארבע-פחמני):



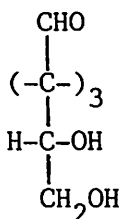
וכך גם מן הטטרוז אל הפנטוז (סוכר חמש פחמני) ואל ההקסוז (סוכר שש פחמני, כגלוקוז). זוהי שיטת קיליאני-פישר (Kiliani-Fischer) לצעידה הדרגתית במעלה הסוכרים. שים לב למהלך המיספור, המתחיל תמיד באטום הפחמן של קבוצת האלדהיד; בשל כך, במעבר מהטריז לטטרוז (וכן הלאה...) גדל מספרו הסידורי של כל אטום פחמן ביחידה אחת: מי שהיה C-1 בטריז, יהיה C-2 בטטרוז, וכן הלאה...

וכעת, לעבודה, אל השרשרת:



1. נרשום את השלד הפחמני של הגלוקוז כשרשרת: ראשו - אלדהיד ובסיסו - מתילול. עלינו לטפל, בעזרת פישר, בתבניתן של ארבעת אטומי הפחמן השניוניים.

באופן שרירותי, שלמזלנו הסתבר, מאוחר יותר (ב-1951), כנכון-קבע פישר שבגלוקוז הטבעי, בתבנית C-5 יורשם ההידרוקסיל מימין, והוא ייכלל בסידרה המכונה D. להבדיל מסידרת L, שבה, בתבנית C-5, ההידרוקסיל יבוא משמאל. ומאז רואים באטום הפחמן C-5 את "אטום הייחוס המשפחתי" של הסוכרים.

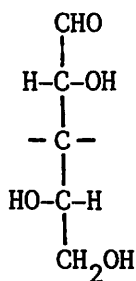


אם כן, תהיה נוסחת הפתיחה שלנו כזו
 הנתונה כאן - והמשימה הנותרת היא
 לקבוע את תבניתם של C-2, C-3 ו-C-4.

2. האראבינוז הטבעי ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), פנטוז המצוי כיחידת בנין בדופן תאי
 (הצמחים), מגיב עם HCN ונותן, לאחר הידרוליזה זוג חומצות דיאמריות,
 השונות זו מזו, כצפוי לפי דרך הולדתן, בתבנית C-2 שלהן. פישר מצא,
 שלאחר חיזור מתון שלהן, כאמור ב"מכינה", מתקבלים שני הקסוזים שהם
 דמות ראי (אנאנטיומרים) לגלוקוז ולמאנוז (דיאמר של גלוקוז, המצוי
 גם הוא כיחידת בנין במעטפת התא של השמרים).

מסקנה:

- א. הגלוקוז והמאנוז שונים זה מזה בתבנית C-2.
 ב. האראבינוז הטבעי הוא מסידרה L, כלומר ב-C-4 שלו (זה המתאים
 ל-C-5 של הגלוקוז) ההידרוקסיל קשור משמאל.



3. חימצון L-אראבינוז עם חומצה חנקתית
 נותן תוצר (דו-חומצה) פעיל מבחינה
 אופטית - כלומר התוצר אינו מסו,
 כי אין במולקולה שלו מישור סימטריה.

מסקנה: ל-C-2 באראבינוז תבנית
 הפוכה מזו של C-4.

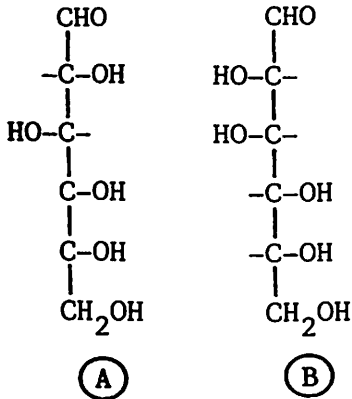
מה למד מכך פישר על C-3 של הגלוקוז והמאנוז?

4. חימצון D-גלוקוז ו-D-מאנוז עם חומצה חנקתית נותן גם כאן
 דו-חומצות - שתיהן פעילות מבחינה אופטית: כלומר אינן מסו.

מסקנה: ב-C-4 שלהם פונה ההידרוקסיל ימינה. וזאת מניין?

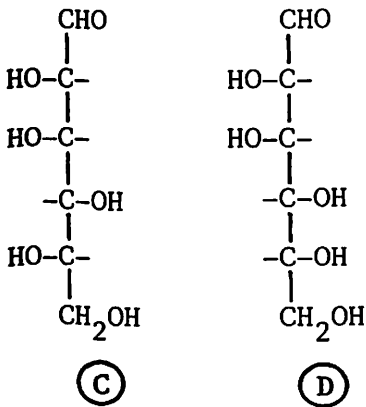
5. נותרה שאלת C-2 בלבד.

יש כאן, כמובן, שתי אפשרויות:



אחת מאלה היא נוסחת ה-D-גלוקוז, והאחרת - D-מאנוז אך מי היא מי? רגע...חושבים!!

נדמה נא לעצמנו שאנו מחליפים עליונים בתחתונים, כלומר את קבוצת האלדהיד וקבוצת המתילול, זו במקומה של זו, כשהרביעיה הפנימית נשארת בתכניתה הנתונה.



נקבל נוסחות מבנה חדשות, הרשומות באופן הפוך למקובל עלינו. לכן נסובב אותו, במישור הנייר, ב- 180° , כך שהאלדהיד ישוב לעמוד בראש:

- (A) נותן את (C)
 (B) נותן את (D)

האם (A) ו-(C) זהים? ודאי שלא: (A) הוא מסידרה D ו-(C) - מסדרה L.

האם (B) ו-(D) זהים?

אי אפשר כמובן לבצע חילוף כזה כפשוטו - אך אפשר להגיע אליו מכיוון הפוך: החומצה החנקית (שוב!), כאמור, מביאה את C-1 ואת C-6 למצב זהה - שניהם יהיו קבוצה קרבוקסילית.

לפיכך ברור, שחייבים להיות שני סוכרים שונים, (A) ו-(C), שזיתנו את אותה החומצה הדו-קרבוקסילית.

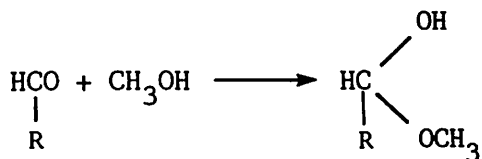
לעומת זאת הדו-חומצה הנגזרת מ-(B), נולדת מסוכר אחד ויחיד, שהרי (D) ו-(B) חד-הם. פשוט, שהיו בידינו כל הסוכרים האפשריים, חלקם מן הטבע וחלקם מעשה ידיו, מצא שהדו-חומצה המתקבלת מן ה-D-גלוקוז מתקבלת גם מסוכר אחד (L-גולוז שמו); ובהתאמה - אין כל סוכר אחר המוליד דו-חומצה כשל המאנוז.

מסקנה: A הוא D-גלוקוז!!!

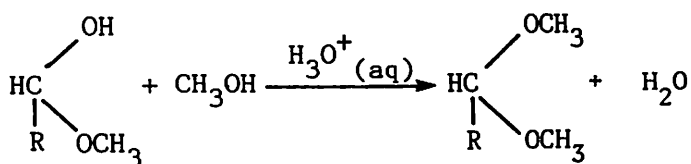
בראו!!! הישג מרשים, לא כן?

פרק שלישי: הקשר הגליקוזידי

ספוח כהל לאלדהיד, הכימאים יודעים זאת, מוליד סמיאצטאל (או המיאצטאל): כלומר - חצי אצטאל, כך מכנים את התוצר הבא:

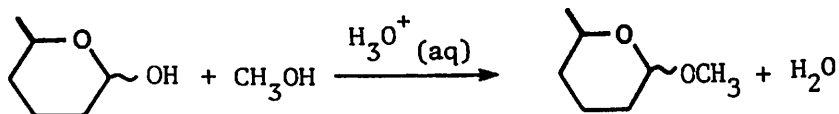


תרכבות כאלה, בדרך כלל, אינן יציבות ואי אפשר לבודדן. אך בנוכחות חומצה יש לתגובה המשך עם מולקולת כהל נוספת, הפעם, בדחיסה:



זהו האצטאל השלם.

הגלוקוז, שהוא עצמו כבר סמיאצטאל, יגיב כך, גם הוא, עם כהל נוסף:



הסימן ~ מייצג, כזכור, את שתי האפשרויות, α או β .

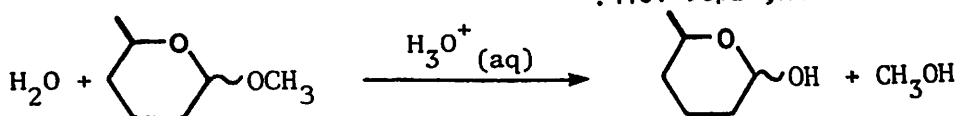
לאצטאל של הסוכרים קוראים הביוכימאים: גליקוזיד.

גליקוזיד של גלוקוז הוא גלוקוזיד.

גליקוזיד של גאלאקטוז הוא גאלאקטוזיד.

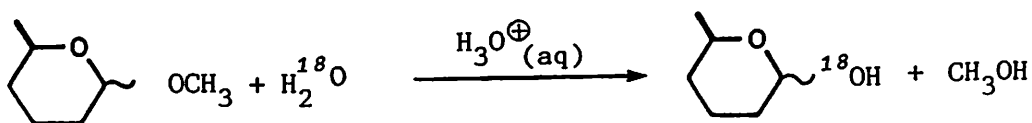
גליקוזיד של מאנוז הוא מאנוזיד.

הגלוקוזיד נולד בדחיסה ויכול להתפרק בהידרוליזה. גם זו מתנהלת בנוכחות החומצה, כקטליזטור:

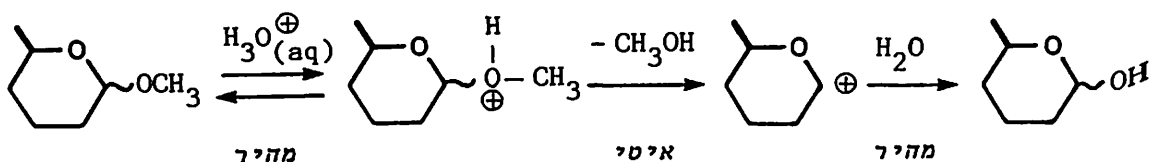


יש לנו "שאלה מנגנונית": ברשות מי נשאר החמצן הגליקוזידי? כהל או בגלוקוז?

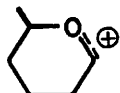
התשובה ניתנת על-ידי ביצוע ההידרוליזה במים עשירים ב- ^{18}O : החמצן הגליקוזי שייך לכהל!



המנגנון, המסתמך על הנתון הזה, מציע יון קארבוניום כשלב ביניים:



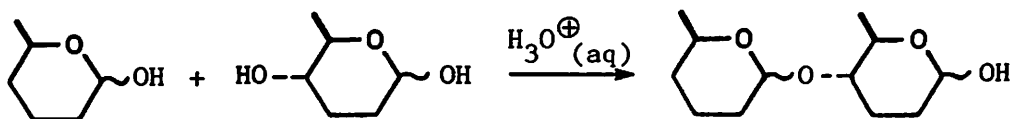
אפשר לראות שיש במנגנון פרוטונאציה של אטום החמצן הגליקוזידי ושכירת הקשר לקבלת יון קארבוניום. האלקטרונים הפנויים של אטום החמצן השכן בטבעת, נותנים, יש להניח, פיצוי חלקי למטען החיובי של יון הקארבוניום:



יון הקארבוניום מותקף במהירות על ידי המים ונוצר הסוכר החפשי.

האם גם מוטארוטאציה במים עשירים ב- ^{18}O תוליד סוכר עם ^{18}O ?

הגלוקוז, בהיותו רב-כהל, יכול להיות הוא עצמו הכהל הנדחס אל הקשר הגליקוזידי, וליצור כך יחידת דו-סוכר:



סינתזה של דו-סוכר, מוגדר במיבנהו, כזה המוצג כאן, נחשבת להישג משום שבמולקולות הגלוקוז יש 5 הידרוקסילים היכולים להגיב. מסתבר שאפשר לסנתז מגלוקוז 11 דו סוכרים שונים. נסה למנות אותם, אחד לאחד. (האם לקחת בחשבון את תבניתו של הפחמן האנומרי? יש α וגם β ...)

D-גלוקוז הוא הסוכר היחיד שהכינו ממנו את כל סידרת האיזומרים הזאת - 11 במספר. רק אחד מהם מצוי חפשי בטבע בכמות משמעותית: הטריהלוז (trehalose), שהוא מרכיב עיקרי בסוכר הדם של החרקים הבוגרים ומשמש בהם עתודה פחמימתית. הטריהלוז מצוי גם בפטריות, בשמרים ובאצות אחדות.

הטריהלוז מהו? α -גלוקוזיל- α -גלוקוזיד: $\text{Glc-}\alpha(1-1)\alpha\text{-Glc}$; כלומר, הקשר הגליקוזידי מחבר כאן את שני אטומי הפחמן C-1, שניהם כתבנית α .

דו-סוכרים אחרים של הגלוקוז מופיעים רק כתוצרי פרוק של רב סוכרים.

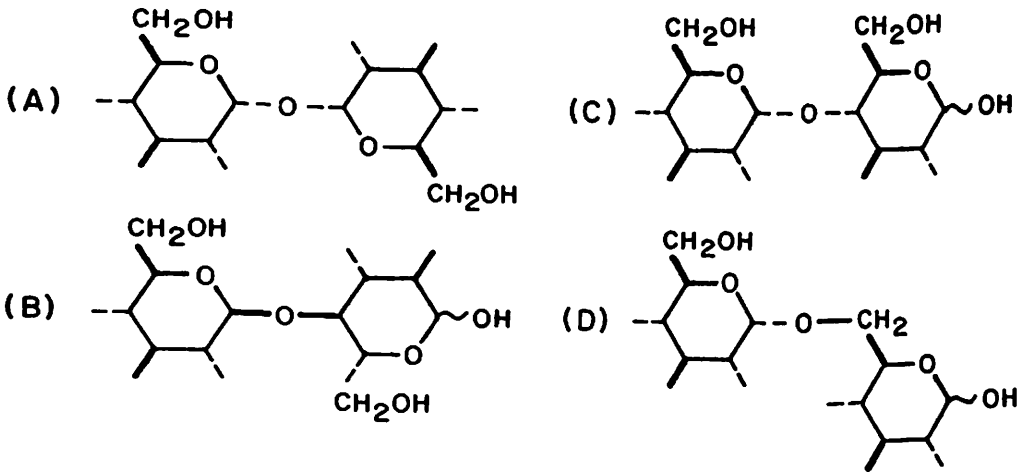
- Glc- α (1-4)Glc : למשל : מעמילן מקבלים מאלטוז:
 Glc- α (1-6)Glc : ולעתים גם איזומאלטוז:
 Glc- β (1-4)Glc : מתאית מקבלים צלוביוז:

שם לב לאופן רישום נוסחת הדו-סוכר:

א. שם הסוכר מיוצג בשלוש אותיות. Glc בעבור הגלוקוז,
 Gal - גאלאקטוז, Man - מאנוז.

ב. המספרים בסוגריים מציינים את אטומי הפחמן, בשתי הטבעות,
 המשתתפים בקשר הגליקוזידי.

ג. וכמובן, יש ציון לתבנית אטום הפחמן האנומרי, α או β .



[Glc- α (1-4)Glc] : לפניך ארבע נוסחות דו-סוכרים : מאלטוז

[Glc- α (1-6)Glc] : איזו-מאלטוז

[Glc- β (1-4)Glc] : צלוביוז

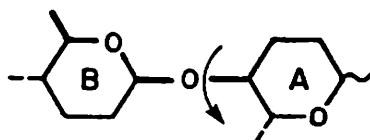
[Glc- α (1-1) α -Glc] : טריהלוז

ציין את השמות המתאימים לנוסחות, לפי סדר האותיות A, B, C, D.

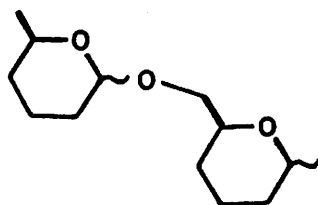
רישום מרכיביו של הקשר הגליקוזידי נחוץ לא רק למען "הסדר הקטלוגי", אלא גם משום שמרכיבים אלה קובעים את תבניתו של הקשר ואת צורתו של הדו-סוכר כולו. (וכפי שעוד ניווכח לדעת - את צורתו של הרב-סוכר).

נבחן זאת בעזרת המודל:

1. הכן שתי טבעות גלוקוז, אחת α (נקרא לה A) ואחת β (נקרא לה B), כפי שכבר בנית כמותן. (הפעם, למען פשטות המבנה, אתחיל יכול לצרף לטבעת רק את שלוש הקבוצות הבאות: C-6 משווני על C-5; OH משווני על C-4; ו-OH על C-1, צירי או משווני, A או B.
2. בנה כעת קשר גליקוזידי (1-4) α , בין C-1 של טבעת A ו-C-4 של טבעת B. התבונן בצורת הדו-סוכר שיצרת: ככל שתסובב את טבעת B, ביחס לטבעת A, תחיה טבעת B תמיד במדרגה מתחת למישור טבעת A.
3. חפוף את סדר הקשרים, ובנה קשר גליקוזידי (1-4) β בין C-1 של טבעת B ו-C-4 של טבעת A. הפעם, כשהדו-סוכר קשור בקשר β , אפשר לתת לו צורה שטוחה; כלומר, להציב את שתי הטבעות על מישור אחד. (זכור זאת לכשנגיע לרב-סוכרים).



הקשר הגליקוזידי קובע לא רק את צורת המולקולה, כמתואר עד כה - הוא קובע גם את מידת גמישותה: הקשר הגליקוזידי (1-4) מאפשר לשתי הטבעות להסתובב סביב שני הקשרים של אטום החמצן החמצן הגליקוזידי. כך יהיה גם בקשרים (1-2) ו-(1-3). אך כשהקשר הוא (1-6) יש שלושה קשרים המאפשרים סיבוב. אתה יכול לנסות זאת במודל שלך. יש לכך משמעות רבה - בקשר הגליקוזידי (1-6) יש דרגת חפש נוספת, התורמת לגמישות המולקולה (גם לזאת נשוב לכשנגיע לרב-סוכרים).



דו סוכר אפשר לקבל גם משני סוכרים שונים, כדוגמת הלאקטוז והסוכרוז. הלאקטוז הוא Gal-β(1-4)Glc. זהו סוכר המצוי בחלב בלבד. חלק מן הגלוקוז המצוי בגוף הופך לגאלאקטוז, אשר מתרכב, כבלוטת החלב, עם הגלוקוז המצוי בה, ללאקטוז. התינוק הניזון מן החלב צריך לפרק את הלאקטוז ולהפוך את הגאלאקטוז בחזרה לגלוקוז, על מנת שישתלב במהלך המטאבולי שלו, מבלי להזיק.

לשם מה, אם כן, ההיפוך הראשון? חידה היא...

(ההיפוך והקישור אינם מתרחשים בסוכרים החפשיים אלא בגליקוזידים שלהם. על כך עוד יסופר: ראה מסגרת בעמ' 46.)

מהו החיפוף הנדרש בין הגלוקוז לגאלאקטוז?

רשום נוסחת מבנה של לאקטוז.

תינוקות וילדים יכולים בדרך כלל לעכל לאקטוז בעזרת האנזים לאקטאז, המסייע להידרוליזה של הדו-סוכר. לעומת זאת יש בוגרים שאינם "סובלניים" לחלב ולמוצריו, בגלל מחסור באנזים הזה, או בגלל כך שכבר אינו פעיל בהם דיו. חסרון זה נפוץ בארצות שאין בהן מסורת של שתיית חלב, והוא אחד הגורמים המקשים על שיפור רמת התזונה בארצות העולם השלישי, בדרך של תוספת חלב לתפריט. שתיית חלב גרמה שם להפרעות עכול, אפילו בין ילדים.

אפשר להתגבר על המחסור על-ידי הוספת לאקטאז לחלב הטרי, לפני שתייתו. אולם נוסף למחירה המרתיע, זוהי שיטה מטרידה, המחייבת את הצרכן לבצע את ההוספה הזאת בעצמו, כל פעם שיחפוץ בחלב...

חברה שוודית, האורזת מוצרי מזון נוזליים, פיתחה שיטה חדשה: מוסיפים כמות זעירה של לאקטאז למיכלי חלב עמיד. החלב עובר עכול מוקדם, כ-7-10 ימים, באמצעות האנזים, וכך הוא בלתי-מזיק לצרכנים הרגישים ללאקטוז. החלב העמיד מטופל בעיקור בזק לפני אריזתו במיכלי הנייר, וניתן לאחסנו ללא קירור עד חצי שנה. החברה טוענת ששיטת עבוד חדשה זו גורמת לייקור לא משמעותי בהוצאות הייצור. (על פי "מדע", כרך ה' מס' 2, 1981.)

צרה אחרת: גאלאקטוסמיה (galactosemia), מחלה תורשתית נדירה, שנושאה אינו יכול להפוך גאלאקטוז לגלוקוז, והוא מפסיד אותו בשתן. לרוע המזל אין זה הנזק היחיד: ימים אחדים לאחר הלידה מתחיל התינוק לסבול מהפרעות במערכת העכול ומנזקים לכבד, היכולים אף לגרום למוות - אך אפשר להנצל, הודות לביוכימאים(!), על ידי דיאטה חסרת גאלאקטוז.

הסוכרוז - הוא, הסוכר "הרגיל", הנפוץ בעולם הצומח, ולכן גם במזוננו.

איש אינו יודע בודאות היכן מצא האדם את הסוכר לראשונה; ספורי-עם פולינסיים מצביעים אל דרום האוקיאנוס השקט, אלפי שנים לאחור. סוד הפקת המתיקות מקנה-הסוכר התגלגל לסין ולהודו, ומשם בא שמו "סוכר" (Sarkara בסנסקריט).

במסעותיהם הצבאיים לעמק ההינדוס גילו הפרסים את הקנים הנותנים "דבש ללא דבורים", ואלכסנדר מוקדון שכבש את מלכות פרס (331 לפנה"ס) הביא אתו את "קנה הדבש" לאירופה כמוצר מותרות וכתרופה.

במאה ה-7 כשכבשו הערבים את פרס הם גילו את גידול קנה-הסוכר, והפיצוהו ברחבי האימפריה שלהם. ב-1099 פגשו בו הצלבנים והחלו להפיצו בהתלהבות רבה בכל ארצות אירופה, אלא שמחירו הרב הגביל אותו לאצולה בלבד... קולומבוס הוא האיש שהביא את הסוכר מספרד לאמריקה - לסנטו דומינגו. מכאן החל גלגול מהיר למקסיקו, קובה, ברזיל, פרו וארגנטינה. כך, במחצית המאה ה-17 היתה אמריקה המשוונית ליצרנית הסוכר הגדולה בעולם. ההולנדים והצרפתים, עם צמיחת האימפריה שלהם, הביאוהו לאיי האוקיאנוס ההודי והאוקיאנוס השקט, להוואי, לפיליפינים, לאינדונסיה - וכך השלים קנה-סוכר את מסעו מסביב לעולם, וחזר למקורותיו במעמד מכובד: מטעי קנה-הסוכר נחשבו כאוצר גדול, ומכאן גם השם שטבעו אז: "הזהב הלבן".

הבריטים, שחלשו על אימפריה רבתי, בנו את בתי-הזקוק לסוכר כבתי-חרושת במובן המודרני - בראשיתה של המהפכה התעשייתית. בסוף המאה ה-18 פעלו באנגליה עשרות בתי חרושת לסוכר, שהפיקו כ-30,000 טון לשנה.

מארגראף (A.S. Marggraf), כימאי גרמני, הפיק לראשונה סוכר מסלק-סוכר (1747), והראה שהוא זהה לסוכר הקנה. נפוליון בונפרטה, משנותקה צרפת ממושבותיה בשל ההסגר הימי הבריטי, חיפש מקור אירופי לסוכר וביקש את עזרת הכימאים. דלסר (Delessert) הצליח להפיקו ברמה מסחרית (1812) וזכה להוקרת נפוליון ולהכרזת העתון Monitor Universal: "מהפכה גדולה בכלכלת צרפת החלה היום". ואמנם במהרה השתנתה תעשיית הסוכר באירופה כולה, וסלק-הסוכר דחק את קנה-הסוכר, בעיקר משום שהוא מתאים לאזורי אקלים שונים, בכללם קנדה וארצות-הברית.

במאה ה-19, בכל זאת, שלטה לונדון בסחר הסוכר, והבריטים לא החמיצו את האפשרות להטיל עליו מס מותרות (יחד עם הרום והטבק), כמקור הכנסה חשוב לאוצרם. גלדסטון, מדינאי בריטי, ביטל את המס (1874) והפך את הסוכר, לראשונה, למיצרך עממי: סוכר לכל דיכפין.

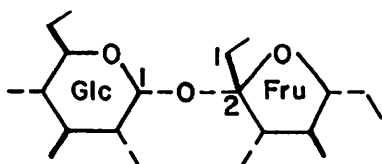
יצרני קנה-הסוכר הגדולים בעולם: ברזיל, קובה והודו.
יצרני סלק-הסוכר הגדולים הם: ארצות השוק המשותף, רוסיה וארצות הברית.

הסוכר מהווה חומר גלם לייצור ממתקים, משקאות, תרופות ומכשירים קוסמטיים; ובכלל, כחומר אורגני יחיד, הוא המוצר העולמי הגדול ביותר - כ-100 מיליון טון בשנה. מתמיה, אך הכימיה שלו לא נחקרה רבות, פחות ממה שצריך היה לצפות לגבי חומר זמין וזול כמוהו, היכול לתרום לא רק לייצור ממתקים ותרופות, אלא גם - כשהנפט מתמעט ומתייקר - לתשתית התעשייה הכימית בכללה. כיום מנסים להדביק את הפיגור; וכבר אמר עליו פרופסור ולאיוטוס (A.J. Vlitos), ראש המכון לחקר הסוכר באנגליה (1980):

"Almost anything you can do with OIL could be done more cheaply with SUGAR".

לכך עוד נחזור, כשנפגוש את הסוכר בביוטכנולוגיה.

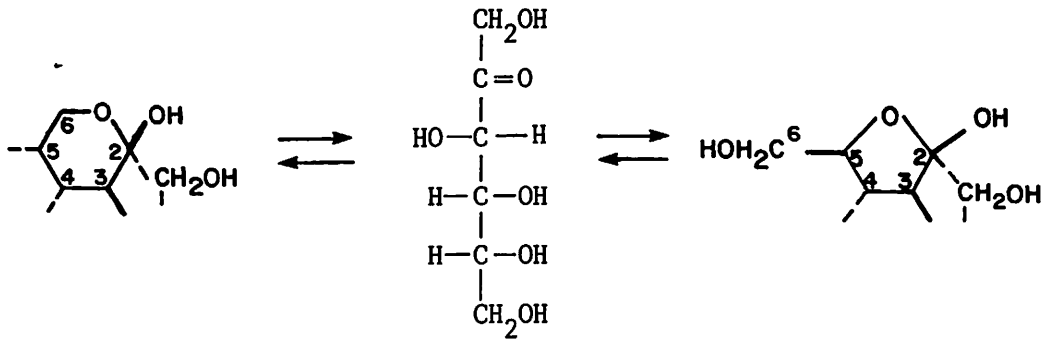
נוסחת הסוכרוז היא



יש כאן חד-סוכר חדש עבורנו, הפרוקטוז, "סוכר הפירות", שסימנו Fru. הפרוקטוז, גם הוא סוכר נפוץ בטבע, בצורתו החופשית בפירות ובדבש, וקשור כגליקוזיד בדו-וברב-סוכרים רבים.

שלא כגלוקוז ובני משפחתו, המאנוז והגאלאקטוז, שבהם נושאת השרשרת ראש אלדהיד, כאן, בשרשרת, יש קטון, על אטום הפחמן C-2; ולכך, כמובן, יש השפעה על מבנה הטבעת שלו.

הפרוקטוז החפשי, כגלוקוז, יוצר טבעת משושה - אך דווקא הטבעת המחומשת היא זו המופיעה בתרכובותיו, משום שהמנגנון הביולוגי אינו "משתמש" בפרוקטוז החפשי, אלא באסטר הזרחתי של הכול הראשוני שלו: פרוקטוז-6-ז'רחתי. וכאן יאין אפשרות לטבעת משושה.



את הטבעת המחומשת אפשר לראות כתבנית מישורית, שיציבותה מושפעת כמובן, מיחסי השכנות הנוצרים בה: טראנס עדיף על ציס.

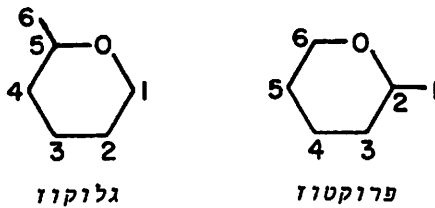
התבונן בנוסחת הפרוקטוז שבטוכרוז:

- מהו מצבם ההדדי של שני ההידרוקסילים של C-3 ו- C-4: ציס או טראנס?

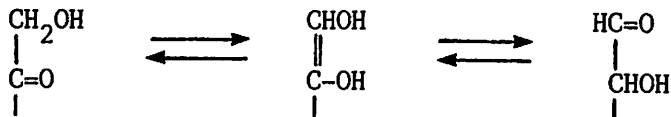
- מהו מצבם ההדדי של שני המתילולים היושבים על C-2 ו- C-5: ציס או טראנס?

- מהו מצבם ההדדי של המתילול של C-2 (ושל C-5) וההידרוקסיל של C-3 (ושל C-4): ציס או טראנס?

הנה כי כן, אלה "נקודות הזכות" של הפרוקטוז המחומש. כי זאת לדעת, בפרוקטוז המשושה יש שני הידרוקסילים בעמדות ציריות, ואין הטבעת המשושה כאן נוחה כטבעת הגלוקוז. אפשר כמובן, כתמיד, לבחון את המודלים: תבניתם של C-3, C-4 ו- C-5 בפרוקטוז, כתבניתם בגלוקוז - אך מיקומם בטבעת המשושה שונה הוא:



הפרוקטוז, למרות "קטוניותו", מגיב עם תמיסת-פהלינג כאלדהיד. תגובה זו אפשרית כאן משום שהפרוקטוז יוצר, בסביבה הבסיסית, שיווי-משקל עם אנדיאול (endiol): מבנה, שסמוכים בו קשר כפול (אנ-) ושני הידרוקסילים (-דיאול); והאנדיאול עצמו יכול להתגלגל לאלדהיד. כל אלה תהליכי חומצה-בסיס, שנודד בהם פרוטון=יון המימן, והאלקטרונים אחריו, בהתאמה:



האלדחיד, חנוצר מן הפרוקטוז, מחו: גלוקוז, מאנוז, או גאלאקטוז?
הסוכרוז נמס היטב במים, ויחסית אינו פעיל בגלל "תפישתם" של שני אטומי
הפחמן האנומריים. יחד עם זאת, בגלל נחיתות יציבותה של הטבעת המחומשת
של הפרוקטוז, הסוכרוז נוח להידרוליזה; וכך הוא מתאים להיות שומר
הגלוקוז ומעבירו בצמח, נכון תמיד למסור אותו, לפי הצורך, לתהליכים
המטאבוליים.

הפרוקטוז והגלוקוז מגיבים עם תמיסות פהלינג ובנדיקט, ומכונים בשל כך
"סוכרים מחזרים". זאת כבר אמרנו. האם גם הסוכרוז יגיב עם פהלינג (או
בנדיקט)?

והדו-סוכרים האחרים: המאלטוז והלאקטוז?

הבה נבדוק זאת:

ניסוי 3: הסוכר המחזר

א. חכן תמיסות 5% של גלוקוז, פרוקטוז, מאלטוז, לאקטוז וסוכרוז.

ב. שים במבחנות כ-3 מ"ל תמיסת בנדיקט, חוסף כ-1 מ"ל מתמיסת

הסוכר וטבול אותן באמבט מים רותחים למשך 5 דקות.

ציין אם נוצר משקע.

ג. שים במבחנה אחרת כ-3 מ"ל תמיסת סוכרוז. חוסף 3 סיפות

תמיסת HCl מרוכזת ושים באמבט מים רותחים למשך 5 דקות.

ד. בדוק כעת תגובת בנדיקט. (זכור: יש לסתור תחילה את החומצה;

תגובת בנדיקט מתנחלת בטביבה בסיסית).

ה. בדוק גם עם מגיב סליוואנוף (Selivanoff).

בדיקת בנדיקט מוכרו, לך (ראה ניסוי 1). אך מהי בדיקת סליוואנוף?

בדיקת סליוואנוף היא דרך לזיהוי סוכר קטוני; כלומר פרוקטוז:

-שים במבחנה 3 מ"ל תמיסת סליוואנוף + 3 מ"ל התמיסה הנבדקת,

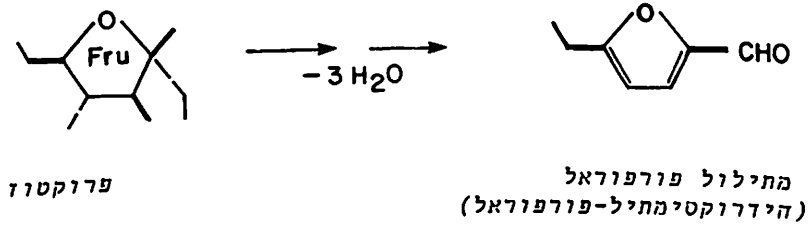
וטבול אותה באמבט מים רותחים למשך 5 דקות. צבע אדום הוא

סימן לתגובה חיובית.

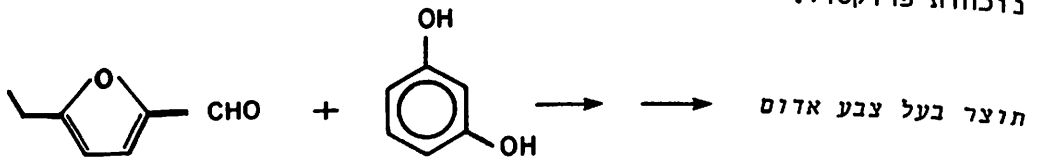
[תמיסת סליוואנוף: 0.05 ג' רסורצינול (1, 3 בנזן דואול)

ב-100 מ"ל תמיסת HCl מחולה 1:2]

כאשר מחממים חד-סוכרים עם חומצה חזקה, חל אל-מיום חלקי ומקבלים תוצר מיוחד הנקרא הידרוקסימתיל פורפוראל (hydroxymethyl furfural), (או מתילול פורפוראל). הפורפוראל ונגזרותיו יכולים להגיב עם תרככות פנוליות שונות ומתקבלים תוצרים צבעוניים - תוצרי התגובה של הפנול והאלדהיד. במקרים רבים משמשים צבעים אלה לזהוי הסוכר שהיה בתגובה.



יש הצעות מספר למנגנון התגובה, אך מוסכם על כולן שעמדת הפתיחה לתגובה היא טבעת מחומשת. בשל כך הפרוקטוז, שהוא נוח יותר ליצור טבעת מחומשת, מגיב מהר יותר מן הגלוקוז או הגאלאקטוז. סליואנוף ניצל את ההבדל הזה, ובתנאים שבחר מקדים הפרוקטוז להגיב עם הרסורצינול (1, 3 בנזן דו-אול) ביצירת צבע אדום-דובדבני. לכן, תגובה חיובית בזמן הנתון מעידה על נוכחות פרוקטוז.

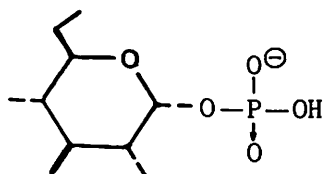


דו-סוכרים, העוברים הידרוליזה בתנאים החומציים של התגובה, יכולים לתת גם הם תוצר צבעוני, אם מצוי פרוקטוז בבנינם.

המס מעט דבש במים. בדוק תגובת בנדיקט וסליואנוף.

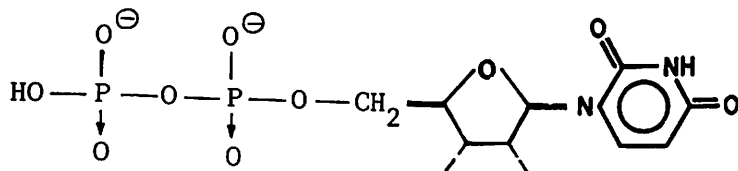
גליקוזידים "נבחרים", הראויים לציון מיוחד

בדרך כלל נעים הסוכרים בגוף ומשתתפים בתגובות הביולוגיות לא בצורתם החפשית, אלא קשורים כגליקוזידים. הגליקוזיד, שלא כסוכר החפשי, אינו נתון בתערובת שווי-משקל של צורות שונות, והוא מצוי בתכנית אחת בלבד, המתאימה למנגנון האנזימטי. למשל: גלוקוז 1- α -זרחתי הוא אסטר-גליקוזידי של גלוקוז וחומצה זרחתית, המצוי בכל התאים החיים וידוע כבר שנים רבות כתוצר ביניים במטאבוליזם הפחמימתי.

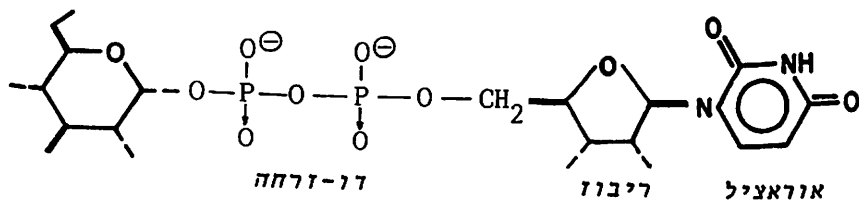


גלוקוז 1- α -זרחתי:

תכניות מורכבות יותר פוגשים כאשר הסוכרים קשורים לנוקלאוטידים. הנוקלאוטיד עצמו גם הוא גליקוזיד: ריבוז, שהוא סוכר חמש פחמני-פנטוז, (ולעתים דאוקסיריבוז), הקשור בקשר גליקוזידי לבסיס חנקני-ארומטי ובקשר אסטרי לחומצה זרחתית. מוכר היטב, למשל, הנוקלאוטיד של הריבוז והאוראציל, הנקרא אורידין דו-זרחתי, וסימנו: UDP.

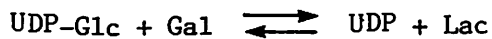
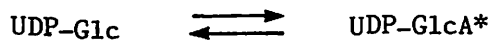
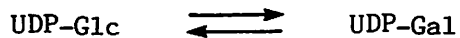


אל הזרחה של ה-UDP יכול הגלוקוז (או סוכר אחר) להתקשר בקשר אסטרי-גליקוזידי. כך מתקבל UDP-Glc.



UDP-Glc התגלה ב-1950 על ידי ללואר (L.F. Leloir), כשבחן את הפיכת הגאלאקטוז 1-זרחתי לגלוקוז 1-זרחתי (פרס נובל 1970).

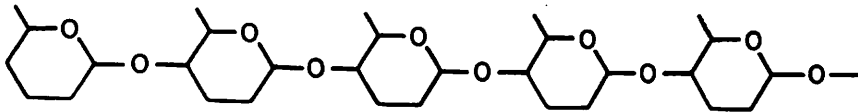
מסתבר שתבנית זאת של UDP-Glc היא אחת הצורות הפעילות של הגלוקוז, וכך הוא מתגלגל בתגובות אנזימטיות שונות כהיפוך תבנית, חימצון וחיזור, או העברה וקישור לסוכר אחר ביצירת דו-סוכר או רב-סוכר:



GlcA* : חומצה גלוקורונית.
 אבני הבנין של חומצות הגרעין גם הן נוקלאוטידים, של ריבוז
 ושל דאוקסיריבוז - אך זהו כבר ספור אחר...

פרק רביעי: רב-סוכרים

תאית (צלולוז), עמילן, כיטין, גליקוגן, אגאר - אלה רב-סוכרים; שמש מעיד על כך, הם פולימרים של סוכרים, הנדחסים יחדיו ונקשרים זה בזה בקשרים גליקוזידיים. תהליך הדחיסה שפגשנו ביצירת הדו-סוכר יכול לחזור על עצמו, שוב ושוב ביצירת תלת-סוכר, ארבע-סוכר ו...רב-סוכר. כל עוד לא נדחסות בשרשרת יותר מעשר יחידות חד-סוכר מכנים את התוצר אוליגו-סוכר. (אוליגו, Oligo, בלטינית פירושו מעט).



שתי בעיות מיוחדות ניצבות בפני חוקרי הרב-סוכרים.

האחת נובעת מן הדמיון הרב שבין יחידות המבנה החד-סוכריות: אלה שונות זו מזו מבחינה ביולוגית, בשל תכניתן - אך מבחינה כימית לא קל להבחין ביניהן.

האחרת, גם זאת מיוחדת לרב-סוכרים, היא ריבוי האפשרויות לקישור בין היחידות החד-סוכריות (כמה דו-סוכרים שונים יכול ליצור הגלוקוז? זוכר?)

שתי אלה, ואולי גם קצת יחס של "חסר-חשיבות", דחקו את הטיפול ברב-סוכרים לשוליים. רק לאחרונה חזר ועלה נושא זה לכותרות המדעיות, וטכניקות מחקר שהצליחו בתחומים אחרים, זכו לטיפול ולהתאמה לרב-סוכרים.

גם אנו, עד כאן, התחמקנו מעט מטכניקות מחקר - ולפני שנחבוק מבנים מסובכים, כדאי להכירן ולו רק ברמז...

ובכן, כיצד מאפיינים מבנה?

גדלן של מולקולות הרב-סוכר ניתן על ידי מדידת המסה המולרית שלו, ולא נדון בכך כאן.

מעבר לענין הגודל עלינו להשיב לשלוש שאלות מבנה:

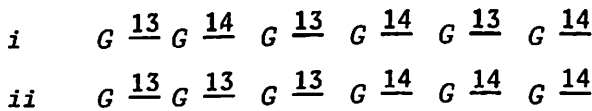
- א. מי הם החד-סוכרים המרכיבים את הרב-סוכר?
 - ב. וכאשר יש מספר מרכיבים - באיזה סדר הם נתונים?
 - ג. אילו הן נקודות הקישור של החד-סוכרים, זה אל זה?
 - ד. מהי תכנית הקשר הגליקוזידי, α או β ?
- ויש גם שאלה רביעית: שאלת הקונפורמציה - שאלה מוכרת הזוכה ברב-סוכרינ למעמד חדש. רמז לענינה היה בתרגיל שבו השווינו מודל של מאלטוז למודל של צלוביוז.

מכנים מסודרים כמו שיש ברב-סוכרים הסיביים (כדוגמת התאית והכיטין) ניתנים לבדיקה בשיטות פיסיקליות; וגם בהן לא נדון כאן. רב-סוכרים שאינם מאורגנים כסיבים (כמו הגליקוגן או העמילן), מסועפים מכדי להילמד בשיטות פיסיקליות אלה, ולגביהן צריך לסמוך על הבדיקה הכימית והאנזימטית; ובאלה עלינו לדון.

הידרוליזה וכרומטוגרפיה

הידרוליזה שלימה, חומצית או אנזימטית, וכרומטוגרפיה של ההידרוליזאט, למלדות על הרכב החד-סוכרים המצוי ברב-סוכר. וכאשר קיימת שאלת הסדר, יכולה הידרוליזה חלקית או בררנית לתת כלים לתשובה.

למשל: נתון רב-סוכר שיש בו גם קשרי (1-4) וגם קשרי (1-3), באחת משתי האפשרויות:

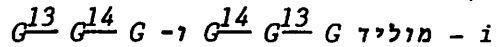


(בנוסח רישום זה G מייצג, כמובן, גלוקוז).

שני הרב-סוכרים יכולים לחד, בחידרוליזה חלקית, את אותם הדו-סוכרים.



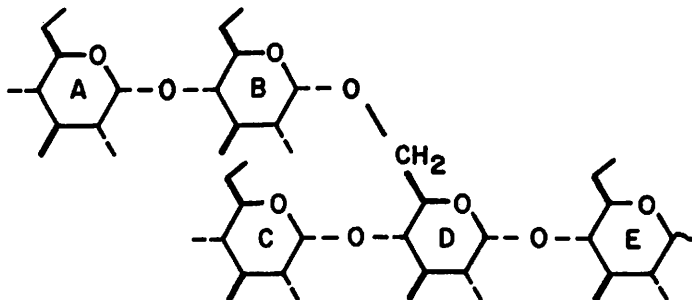
אך בתלת-סוכרים הם נבדלים זה מזה:



ואילו $ii - ?$

אנזימים המפרקים רב-סוכרים נפוצים מאד בטבע; הם מצויים בצמחים, בבעלי-חיים (כולל חרקים), בפטריות ובחיידקים. בשל הייחודיות האפיינית להם, הם מכשיר טוב להבחנה בין נקודות ההסתעפות השונות ולזיהוי תבנית הקשר הגליקוזידי, α , או β .

למשל: נתון פנטא-גלוקוזיד (חמש סוכר):



כמה מקטעים ייוצרו אחר הידרוליזה אנזימטית על-ידי האנזימים הבאים:

א. $\alpha(1-4)$ גלוקוזידאז - (כלומר, אנזים המנתק את הקשר $(1-4)\alpha$ בלבד).

ב. $\alpha(1-6)$ גלוקוזידאז -

ג. $\beta(1-4)$ גלוקוזידאז -

את התוצרים אפשר לזהות על-ידי השוואה כרומטוגרפית עם סוכרים ידועים.

ניסוי 4: כרומטוגרפיה של סוכרים על רובד-דק (T.L.C.)

נתונות תמיסות של גלוקוז (0.5%), מאלטוז (0.5%) ועמילן (1%).

אנו נבדוק את הסוכרים הנתונים ואת תוצרי ההידרוליזה שלהם:

א. הידרוליזה חומצית של מאלטוז ושל עמילן: שים במבחנות

מסומנות 5 מ"ל מהתמיסות המתאימות + 3 טיפות תמיסת HCl

מרוכזת - וטבול אותן בכוס מים רותחים למשך 40 דקות.

ב. הידרוליזה אנזימטית של עמילן: שים בכוס קטנה 10 מ"ל תמיסת

עמילן + טיפת רוק והנח אותה בטמפרטורת החדר, 10 דקות

לפחות.

ג. כרומטוגרפיה:

1. הממיס-המריץ הוא:

אתיל-אצטאט: חומצת חומץ: מתאנול: מים:

12 : 3 : 3 : 2

הכנס את הממיס לכוס 600 מ"ל בגובה של כ-1 ס"מ, וכסה את

הכוס בזכוכית שעון.

2. הכן לוח רובד-דק במימדים המתאימים לכלי הכרומטוגרפיה.

סמן עליו בעפרון, בעדינות רבה, קו-רוחב, כ-1.5 ס"מ

מקצהו התחתון. על קו זה סמן 6 נקודות במרחקים שווים

זו מזו.

3. שים, בעזרת צינור-נימי, טיפה מכל תמיסה על הנקודה

המסומנת עבודה: גלוקוז, מאלטוז, עמילן, עמילן+רוק,

עמילן+חומצה, מאלטוז+חומצה. המתן עד שתתייבשנה

הטיפות כולן.

4. שים את לוח הכרומטוגרפיה בכלי כך שהנקודות תימצאנה בחלק התחתון. פני הממיס חייבים להימצא מתחת לקו המסומן. תן לממיס לעלות בלוח לגובה של 5-7 ס"מ מעל לקו. (יש להשאיר רווח זמן של כ-20 דקות לצורך הפיתוח).

5. בתום ההרצה ייבש את לוח הכרומטוגרפיה עד שלא יוותר ריחו של הממיס. רסט את הלוח בתמיסת 10% H_2SO_4 (!) באתאנול, וחמם אותו כ-10 דקות בתנור של $105^{\circ}C$.

6. התבונן בלוח הכרומטוגרפיה, לאחר הפיתוח, ושים לב למקומם של החד-סוכרים והדו-סוכרים.

האם יש כאן עדות להידרוליזה של המאלטוז?
והעמילן - מה הם תוצרי ההידרוליזה האנזימטית שלו?
- ומה הם תוצרי ההידרוליזה החומצית?

אם יש זמן וענין - ראוי לנסות גם הידרוליזה חומצית של לאקטוז או של סוכרוז.

במערכת הסוכרוז כדאי לנסות מפתח אחר (במקום תמיסת החומצה הגפרתית): 2 ג' דיפניל-אמין + 2 מ"ל אנילין + 100 מ"ל אצטון + 13 מ"ל חומצה זרחתית מרוכזת. מגיב זה יוצר עם הסוכרים השונים נקודות צבעוניות:

הגלוקוז והסוכרוז - כחול.

הפרוקטוז - ורוד.

ובהידרוליזאט של הסוכרוז - תערובת של כחול-ורוד.

כך, שגם אם המימס-המריץ אינו מפריד בין החד-סוכרים על פי מיקומם בכרומטוגרם, הרי הצבעים השונים מאפשרים לזהותם.

אנליזה כימית של רב-סוכר

מיקומן של נקודות הקישור שבין יחידות הסוכרים שבשרשרת ומציאותן של קבוצות פעילות לאורכה, הן נושא לבחינה מיוחדת. עניננו כאן מתרכז בעיקר בכהלים ראשוניים ושניוניים, ובקבוצת אלדהיד. קבוצת האלדהיד, היא, כידוע, קבוצה מחזרת - ואם אינה תפושה בקשר גליקוזידי, הרי היא פנויה, בתמיסה, לתגובת בנדיקט, (תגובת פהלינג). ברב-סוכרים תגובה כזו "בטלה בשישים", משום שריכוז הקצוות החפשיים, המחזרים, נמוך עד מאד.

באוליגו-סוכר, לעומתם, זו בדיקה בעלת ערך:

מחזר או לא מחזר? זו השאלה!

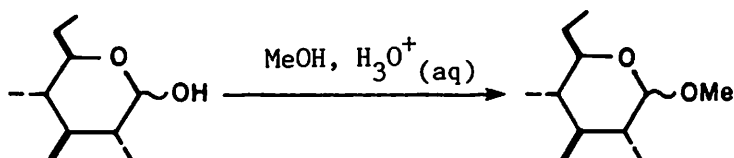
"בנדיקט" הוא התשובה.

האוליגו-סוכר, הפנטא-גלוקוז, הנתון בתרגיל שבעמ' 49, האם הוא סוכר מחזור?

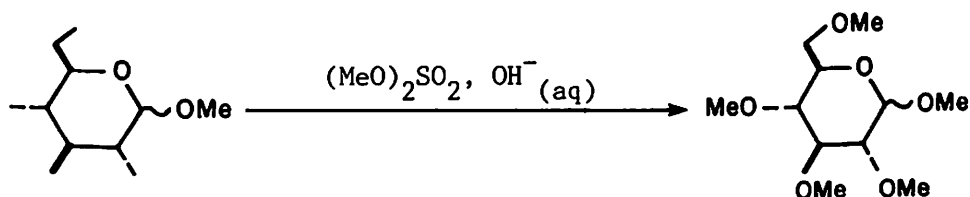
הקבוצות הכהליות זמינות, כצפוי, למתילציה ולחימצון - שיטות ותיקות ועדיין מועילות מאד.

מתילציה

הסוכר החופשי, כבר אמרנו, מגיב עם מתאנול (MeOH) בסביבה חומצית, ומוליד בדחיסה מתיל-גליקוזיד:



אחר-כך, בסביבה בסיסית, יגיבו גם ההידרוקסילים האחרים עם "תורם מתיל", כדוגמת דו-מתיל גפרתי $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$:



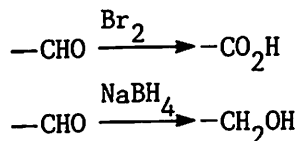
כך אפשר, גם ברב-סוכר, להפוך כל ההידרוקסיל פנוי למתיל-אתר. ההידרוליזה חומצית "חותכת" רק את הקשרים הגליקוזידיים ואינה פוגעת בקשרים האתריים. לפיכך, ההידרוקסילים המופיעים חפשיים לאחר ההידרוליזה כזאת, הם אלה שלא היו פנויים ליצור קשר אתרי בזמן המתילציה - כלומר, הם אלה שהיו עסוקים בקישור שבין יחידות החד-סוכר.

למשל, הטריהלוז והמאלטוז, שניהם דו-סוכרים, שניהם דו-גלוקוז, שניהם נותנים במתילציה סוכר אוקטא-מתילי. ובהידרוליזה? הטריהלוז מוליד 2, 3, 4, 6 טטרא-מתיל גלוקוז. והמאלטוז - מה?

איפיון כמותי של תוצרי המתילציה, לאחר ההידרוליזה, "מצירר" את תמונת הרב-סוכר, כי כך מבחינים ביחידות "זנב" (המכילות ארבע קבוצות מתיל), ביחידות שרשרת (המכילות שלוש קבוצות מתיל), ובנקודות הסתעפות (יחידות

המכילות שתי קבוצות מתיל); ממבנה הנגזרות המתיליות ובעזרת שיטות מחקר נוספות, אפשר להסיק על מיקום נקודות הקישור.

גם יחידת ה"ראש" (בעל הקצה המחזר) תכיל שלוש קבוצות מתיל, כמו יחידת שרשרת. אפשר, בכל זאת, להבחין בה בנפרד אם, קודם לכן, לפני המתילציה, מחמצנים את קבוצת האלדהיד - בעזרת $Br_2(aq)$ למשל - לקבוצה קרבוקסילית; או מחזרים אותה לקבוצה כהלית - בעזרת $NaBH_4$.



כך או כך-אפשר לזהות את התוצר בכרומטוגרפיה.

מאמץ כזה לאיתור נקודות הקישור ברב-סוכר - על שום מה?

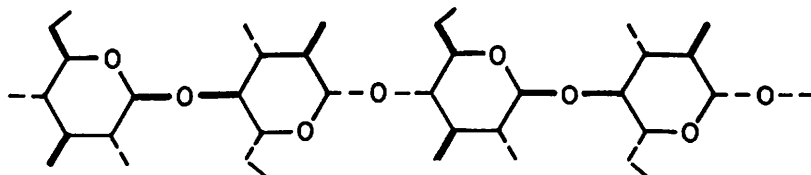
על שום שהמבנה המרחבי של שרשרות הרב-סוכר ואופן אריזתן תלוי בתבניתן של נקודות הקישור האלה. נשים לב אליהן, כשנכיר את הרב-סוכרים שלפנינו.

רב-סוכרים סיביים: תאית וכיטין

סיבי התאית בצמחים והכיטין בחרקים ובסרטנים, הם הנותנים להם צורה, חוזק ותמיכה. צפידות היא התכונה החשובה כאן, וכדי להשיגה, על התאית והכיטין לאמץ תבנית של שרשרת קווית, כרצועת סרט, הנוחה לאריזה; וכן - להבטיח קשרים בין-מולקולריים המיצבים את האריזה הזאת. וכל אלה, כפועל יוצא ממבנה יחידות החד-סוכר הבונות את השרשרת.

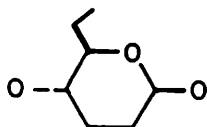
התאית, כמרכיב עיקרי של דופן תאי הצמחים, הוא הנפוץ מכל הרב-סוכרים ומתרכבות הפחמן בכלל... "רואי-חשבון" מעריכים שכ- 10^{10} טון תאית נוצרים על-פני כדור הארץ מדי שנה.

המבנה כאן פשוט: שרשרת קווית, ללא הסתעפויות, הבנויה מ-4000-5000 (ולעתים אף יותר) יחידות גלוקוז, הקשורות בקשרי $\beta(1-4)$.

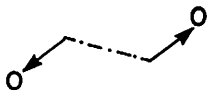


קל, יחסית, לאפיון את המבנה הזה בשיטות הכימיות והאנזימטיות המקובלות; אלא, שלבניית מודל שלם של תאית צריך גם לדעת מהי הקונפורמציה המתאימה

לו. הצעת מודל כזו מתבססת, כמובן, על "צילום" הסיבים בקרני-X, ועל הידיעה שהקשרים הגליקוזידיים $\beta(1-4)$ יוצרים תבנית זיג-זג, המקנה לשרשרת צורת סרט, שהוא מישורי ונוח לאריזה. צורת הזיג-זג מתבררת כשבוחנים את היחסים הגיאומטריים של נקודות הקישור $\beta(1-4)$:



מבט מלמעלה:



מבט "חתך" מן הצד:

אפשר לראות בנוסחת המבנה של התאית הרשומה למעלה, שטבעות שכנות מסובכות כך שקבוצות ה-C-6 שלהן נתונות, לסרוגין, בצדדים הנגדיים של השרשרת - וכבר עמדת על כך בפרק הקודם, כשבנית מודל המדגים את הצלוביוז, שהוא כידוע, דו-גלוקוז הקשור בקשר $\beta(1-4)$.

ומה בעניין הקשרים הבין-מולקולריים?

אלה הם, כצפוי, קשרי-מימן; וראוי לבנות למענם שוב את המודל:

1. בנה את מודל הדו-גלוקוז בקשר $\beta(1-4)$, המוכר לך כבר. הצב את המודל הדו-טבעתי על מישור השולחן, כך ששני ה-C-6 יהיו בצדדים הנגדיים של מישור המודל - כפי שמראה נוסחת המבנה. זוהי יחידה המייצגת קטע מסיב הצלולוז.

2. כדי "לראות" את הקשר-המימני הנוצר בין הטבעות הסמוכות

בשרשרת, שים לב לכך

שהאטומים O ו-H

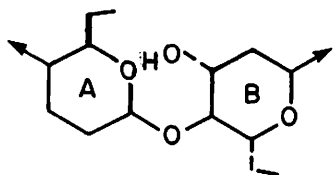
של C-3 בטבעת B, ואטום החמצן

שבטבעת A יוצרים, בקרוב טוב,

קו ישר, המאפשר יצירת קשר-מימני.

קשרים כאלה לאורך השרשרת מהווים

תרומה חשובה לצפידות הסיב ולחוזקו.



3. את קשרי-המימן שבין השרשרות תוכל "לראות" כשתבחין בשני

ההידרוקסילים הנותרים של C-2 ו-C-6, הנמצאים בטבעת

זה מול זה. אלה נמצאים במישור השרשרת ופונים לצדדים,

אל השרשרות השכנות, ומקיימים איתן את קשרי-המימן הבין-

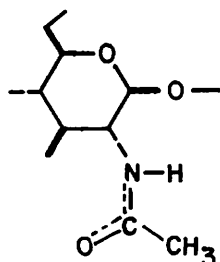
שרשרתיים.

הצלולוז אינו נעכל בגופנו, כי אין לנו אנזים היכול לתקוף את קשרי ה- β שלו. לחיידקים - יש! ומעלי-הגירה נעזרים באוכלוסית החיידקים שבקיבתם לניצול הצלולוז שבמזונם.

בדופן התא הצמחי מצויות גם שרשרות של גאלאקטאן, שהיא פולי-גאלאקטוז, שהקשר הגליקוזידי שלו הוא $\alpha(1-4)$ ולא $\beta(1-4)$ כבצלולוז.

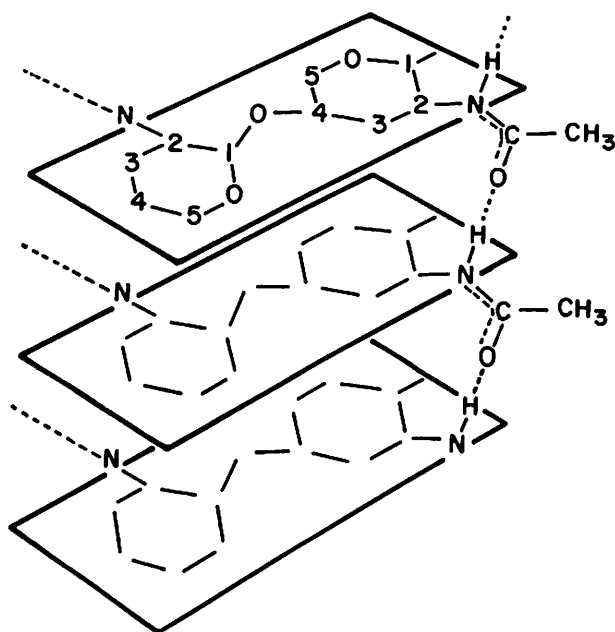
כיצד יכול להתאים לכאן קשר α דווקא?

הכיסין, כאמור, הוא המרכיב העיקרי של השלד החיצוני של החרקים והסרטנים, וכן של דופן תאי פטריות שונות; ומסתבר



שבתפוצתו הוא מתחרה בצלולוז. הוא גם דומה לו במבנהו הסיבי - אלא שבו, ביחידות הגלוקוז שלו, מתחלף ההידרוקסיל של C-2 בקבוצת אצטאמיד: $-NHCOCH_3$. שרשרות הכיסין צמודות זו לזו, כמו בצלולוז - אך כאן המבנה קשוח יותר בזכות קשרי המימן הנוספים שבין קבוצות האמיד.

קבוצת האמיד, כיחידה מישורית, ניצבת למישור השרשרת ויוצרת קשרי מימן בין ה-NH- וה-CO: ה-NH- אל ה-CO- שבשרשרת שמעל, וה-CO- אל ה-NH- שבשרשרת שמחת.

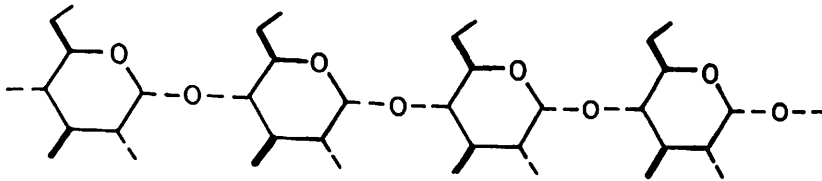


רב-סוכרים למשמרת-מזון: עמילן וגליקוגן

איחסון מוצרי מזון למשמרת, לעת צורך בחמרי בנין או במקור אנרגיה - הוא צורך ברור בכל עולם-החיי והצומח. אלא שיש כאן, לכאורה, שתי דרישות מתנגשות: התרכבת הנישמרת צריכה להיות זמינה לחילוף החומרים הסדיר, ולשם כך עליה להיות בנויה ממולקולות קטנות הנמסות במים. וכנגד זאת, אין-היא אמורה לתפוס מקום רב, ובעיקר שלא ליצור ריכוזים גבוהים שיפגעו במאזן התמיסות של התא. הגלוקוז כשלעצמו אינו עומד בדרישות הסותרות האלה; העמילן והגליקוגן - כן! הם פולימרים של גלוקוז, המצויים בתאים כגרגירים נקבובים, בלתי מסיסים, שאינם שותפים למאזן התמיסות של התא - אך תכולת הגלוקוז שבהם ניתנת לגיוס מידי על-ידי הידרוליזה אנזימטית ופעפוע אל מחוץ לגרגיר האיחסון.

העמילן, הנפוץ מאוד בצמחים, הוא למעשה תערובת של שניים: מיעוטו עמילוז ועיקרו עמילופקטין.

העמילוז בנוי משרשרות גלוקוז, בקשרי $\alpha(1-4)$; כ-3000 יחידות בשרשרת (כ- 5×10^5 גרם למול).

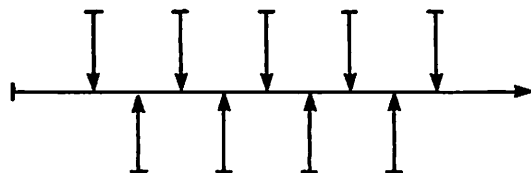


לעמילופקטין מסה מולרית גדולה בהרבה: כ- 10^8 גרם למול, שהם כ- 6×10^5 יחידות גלוקוז - אך שרשרותיו אינן ארוכות, משום שיש לו מבנה מסועף מאד: שרשרות של 20-25 יחידות גלוקוז $\alpha(1-4)$, הקשורות ביניהן בקשרי $\alpha(1-6)$.

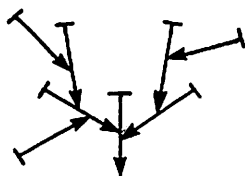
בשל תפוצתו של העמילן, מצויים בטבע אנזימים רבים התוקפים אותו, בתגובות הידרוליזה, בצמחים ובעלי-החיים: α -עמילאז - אנזים המצוי ברוק ובמעיים, תוקף קשרי $\alpha(1-4)$, באקראי, ברב-סוכר ובאוליגו-סוכר המכיל יותר משלוש יחידות גלוקוז - (ניסית אותו, כזכור, בניסוי הכרומוטוגרפיה); β -עמילאז, המצוי בלחת, חותך קשרי $\alpha(1-4)$ בדרך מסודרת - יחידות מאלטוז, האחת אחר השניה, מן הקצה הלא מחזר, עד שהוא מגיע להסתעפות ונעצר... (שים לב: כאן ה- α וה- β אינם מציינים את הקשר הגליקוזידי, אלא את אופן פעולת האנזימים. שניהם, מסתבר, תוקפים קשרים גליקוזידיים כתבנית α). וישנו גם אנזים החותך קשרי $\alpha(1-6)$ - "אנזים-R" שמו.

אפשר להציע למולקולת העמילופקטין שתי צורות:

"שידרת-דג":



או הסתעפות באקראי, כדמות עץ:



קצה C-1 →

קצה C-4 ←

קשר (1-6) ↓

שני אנזימים, β עמילאז ו- α אנזים-R, כשהם פועלים זה אחר זה, יכולים להבחין בין שתי ההצעות:

א. אם נפעיל תחילה אנזים-R ואחר כך β -עמילאז - יהיו תוצרים דומים בשתי ההצעות.

ב. אך אם נפעיל תחילה β -עמילאז ואחר כך אנזים-R, אמורה כל צורה להוליד תוצרים אחרים.

מה הם התוצרים האפשריים בכל מקרה?

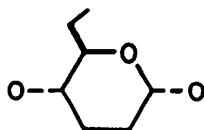
בפועל, כך לומדים מן האנזימים, מולקולות העמילופקטין מסועפות באקראי, כדמות-עץ.

המבנה הסלילי של העמילוז

קשרי $\beta(1-4)$, כך ראינו בתאית, מקנים לה צורת זיג-זג הנוחה לסרט הסיבי. וכאן, קשרים אחרים וצורה אחרת: קשרי ה- $\alpha(1-4)$ יוצרים סיבוב לאחור,

U-turn:

מבט מלמעלה:



מבט-חתך מן הצד:

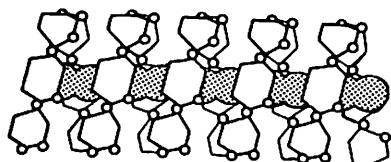


סידרת סיבובים כאלה, לאחור, בונים בעמילוז צורת סליל, כעין קנה חלול; בדרך כלל, שש יחידות גלוקוז משלימות סיבוב אחד. זהו המבנה הסלילי הראשון שתואר על-ידי הכימאים, לפני כ-50 שנה - זמן רב לפני שהתברר המבנה

הסלילי בחלבונים ובחומצות-הגרעין. יש בסליל הזה מערכת מייצבת של קשרי-מימן: בין 0-2 ו-0-3 של יחידות שכנות, או בין 0-2 ו-0-6 של יחידות הנמצאות בסליל האחת מעל האחרת (טבעות הגלוקוז ניצבות בסליל כך, שאם C-6 פונה כלפי מעלה, בכיוון ציר האורך של הסליל, הרי C-2 יפנה כלפי מטה).

גורם נוסף וחשוב לייצוב הסליל הוא

ללא ספק, יכולתו להכיל בתוכו מולקולות



קטנות, מתאימות - כדוגמת התצמיד המפורסם

של העמילן והיוד, הידוע בצבעו הכחול-כהה.

נראה שמולקולות של חומרים רבים יכולות

להכנס לתצמיד כזה, בתנאי שהן מתאימות,

כמובן, בגודל; ובתנאי שהן מעדיפות

סביבה הידרופובית: שני אטומי המימן

תרשים תצמיד של מולקולות יוד בתוך סליל עמילוז.

הציריים, של C-3 ושל C-5, וכן אחד מאטומי המימן של C-6 פונים פנימה,

ומקנים שם לסליל אופי הידרופובי. לכן, כשמצויים חמרים המעדיפים פחמימן

או אתר כמימס, יכולות המולקולות שלהם להימלט מן הסביבה המימית ולהתחבא

בתוך הסליל של העמילוז. כך היוד וכך גם, למשל, חומצות שומניות. ייתכן

שיש כאן "תפקיד" נוסף לעמילוז: להיות מעטפת הידרופילית לחומצות השומניות

במהלך גילגוליהן בסביבה המימית של התא.

בחלזונות מצוי פולי-גאלאקטוז $\beta(1-3)$, ובמספר אצות-

פולי-גלוקוז $\beta(1-3)$.

האם גם רב-סוכרים אלה מתאימים ליצירת סליל?

הגליקוגן מצוי בחד-תאים, בחיידקים, כבעלי-חי שונים, וכמובן, גם בגופנו

אנו- בעיקר בכבד ובשרירים, בהם הוא נתון לפיקוח אנזימטי והורמונלי,

המווסת את שיווי המשקל בינו לבין הגלוקוז שבדם. כבד נורמלי מכיל

כ-80-100 גרם גליקוגן, ובמשך 12-24 שעות שלאחר הארוחה מספק הגליקוגן

הזה את מרבית דרישות הגוף לגלוקוז. בשריר מצוי הגליקוגן כדי 0.7% ממשקלו.

[אדם שמשקלו 70 ק"ג, ששרירי השלד שלו הם כ-40% ממשקל גופו, צובר

בשרירים כ-200 גרם גליקוגן]. שלא ככבד, המספק גלוקוז לאברים השונים

בגוף (במיוחד למוח) השריר שומר את הגליקוגן לעצמו - ליצירת ATP הנחוץ

לו לעבודתו.

הגליקוגן דומה לעמילופקטין, אלא ששרותיו קצרות יותר, 10-12 יחידות

בלבד, ומידת הסתעפותו רבה יותר. קשרי ה- $\beta(1-6)$ שבנקודות הקישור שבין

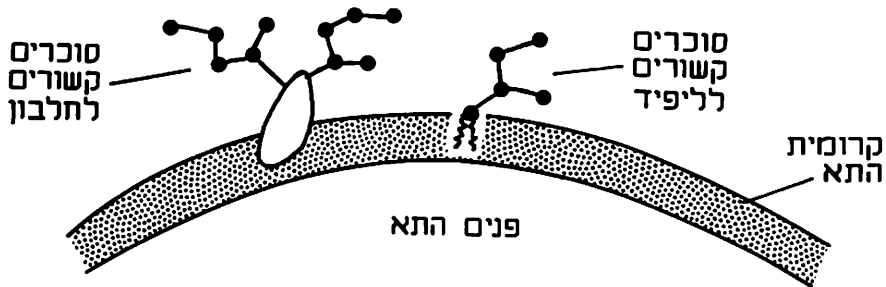
השרשרות מאפשרים, כידוע לך, חפש פיתול, המקנה לגרגיר הגליקוגן מבנה

פתוח ונקבובי, הנוח להתקפה האנזימטית-ההידרוליטית ולפעפוע הגלוקוז

סוכרים כתגי זהוי ביולוגיים

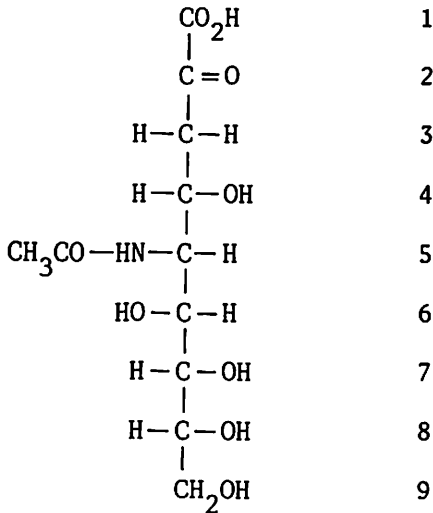
התאים, שהם יחידות התיפקוד של עולם החי, זקוקים לתקשורת עם סביבתם, בין שהיא ידידותית ובין שהיא עויינת. במחקרים, המתחקים אחר המנגנונים המולקולריים של תקשורת זו, מתברר והולך חלקם המיוחד של הסוכרים הממוקמים על פני התא, כשהם קשורים לחלבונים (גליקופרוטאינים) או כשהם קשורים לליפידים (גליקוליפידים), הבונים את קרומית התא. במקביל לכך גם נמצא, שחלבונים רבים, הפעילים בתחומים ביולוגיים שונים, הם למעשה גליקופרוטאינים: אנזימים, הורמונים, מרכיבי מערכת קרישת הדם, נוגדנים למיניהם וכיוצא באלה...

הסוכרים, אם כן, אינם רק חמרי-בניין ותישמורת, אלא גם כלי מידע ותיקשורת. להרכב הסוכרים, לאופן הקישור ביניהם ולרצף שלהם על פני התאים יש השפעה מכרעת על "הפרופיל החברתי" של התאים, למשל בקביעת סוג הדם לעירווי ואולי גם בהתאמת רקמות שתולות.

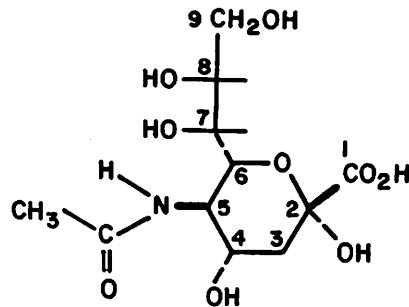


המקרה הראשון שבו נמצא הסוכר כאתר זיהוי על פני התא היה, כשהתברר (לפני כ-40 שנה) שנגיף השפעת נצמד לתאי-דם אדומים ולקרומים של דרכי הנשימה רק כשמצויה על פניהם חומצה סיאלית (Sialic Acid): זהו שם קבוצתי לסוכרים שהם גם חומצות, שהמולקולות שלהם בנויות מתשעה אטומי פחמן; כמו, למשל, החומצה N-אצטיל-נאורמינית (N'Acetyl Neuraminic Acid) שסימנה NeuAc, והיא תוצר סיפוח של חומצה פירובית ($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$) לאצטיל-מאנוזאמין:

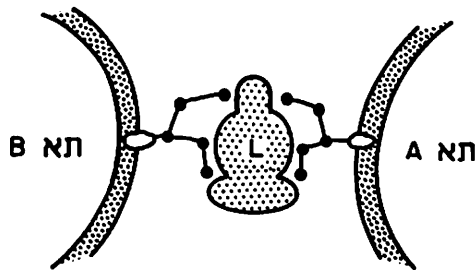
תכנית השרשרת הפתוחה:



תכנית טבעתית:



שנים לאחר מכן התברר שחיידקי *E. coli* נצמדים ליחידות מאנוז שעל פני תאים; ורעלן הכולירע - לגאלאקטוז. שייכים לעניננו כאן גם הלקטינים (Lectins): אלה חלבונים המתקשרים לסוכרים ויכולים בשל כך לקשור אליהם גליקופרוטאינים שונים ואף תאים שלמים, לפי הסוכרים המצויים בשטח הפנים שלהם, ולגרום כך להצמתתם לצברים - תופעה הקרויה בשם אגלוטינציה (Agglutination). הלקטינים נפוצים במיוחד בצמחים, אך כמוהם נמצאו גם בבעלי-חיים שונים. מניחים כי הם יכולים לשמש כ"דבק מגע" בין תאים המצטרפים יחדיו לרקמה אחת.

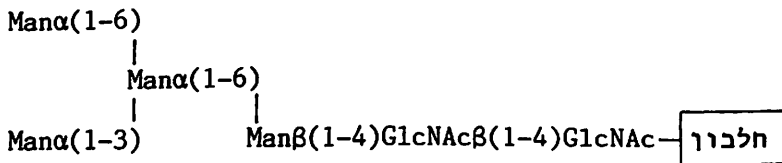


ידועים כיום כבר למעלה מ-100 לקטינים שונים, ובשל גיוונם הרב וזיקתם הייחודית לסוכרים - גם אם לא ברורה פעילותם הביולוגית - הם משמשים כלי-מחקר רב ערך בתחומים ביולוגיים ורפואיים: באיתור סוכרים בתמיסות ועל פני תאים, באיפיון גליקופרוטאינים והפרדתם, בהבחנה בין מיני חיידקים,

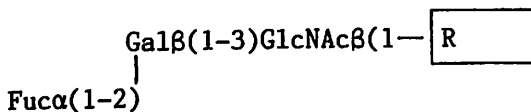
במחקר תאים ורקמות - התמיינותם בעובר, הזדקנותם או גלגולם למצבים פתולוגיים. יש בהם, למשל, המגיבים עם תאי הדם לפי סוגיהם הידועים כ-A, או B, או O (בנק-הדם נעזר בהם לזיהוי סוגי הדם); ויש אחרים המצמיחים תאים סרטניים.

אפשר לבטל או לעכב את צימות התאים על ידי הלקטינים כשמוסיפים סוכר אפייני למערכת הנסוי. מסבירים זאת בכך שהסוכר המוסף נקשר ללקטין, "סותם" את אתר הקישור שלו ומונע ממנו להתקשר לסוכר המתאים, המצוי בקרומית התא. כך מצאו שאצטילגאלאקטוזאמין מעכב פעולת לקטין בצימות תאי-דם מסוג A; וגאלאקטוז מעכב צימות תאי-דם מסוג B. ומכאן הסיקו, שסוכרים אלה הם הקובעים את סוגי הדם: כל ההבדל בין תאי-דם מסוג A לבין תאי דם מסוג B, הוא בקבוצה אחת בגאלאקטוז שעל פני קרומית התא - NHCOCH_3 לעומת -OH . כעשרה סוכרים שונים מופיעים בגליקופרוטאינים ובגליקוליפידים, בהם: גלוקוז, חומצה גלוקורונית (GlcA), אצטיל-גלוקוז-אמין (GlcNAc), גאלאקטוז, אצטיל-גאלאקטוז-אמין (GalNAc), מאנוז, L-פוקוז (Fuc) - שהוא 6-דאוקסי L-גאלאקטוז, קסילוז (Xyl) וחומצה סיאליית שהזכרנו כבר. וודא נא לעצמך את נוסחות המבנה של הסוכרים האלה.

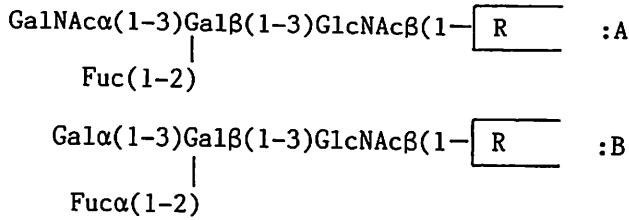
לעיתים רחוקות קשורים הסוכרים האלה למרכיבי החלבון או הליפיד כיחידות חד-סוכריות. בדרך כלל הם מופיעים בשרשרות קצרות או ארוכות של אוליגו-סוכרים, ישרים או מסועפים, במיגוון אפשרויות רב ועצום בשל אופני הקישור הרבים כל כך; כדוגמת אוליגו-סוכר הקשור לנוגדנים שבדמנו:



או למשל, בדוגמת קבוצת הדם השונות - כבר אמרנו זאת - הנבדלות זו מזו בסוכרים הקשורים לקרומית תאי-הדם האדומים. הקטע האוליגו-סוכרי האופייני לקבוצת O, המכונה גורם H, מיוחד בפוקוז שבו, הקשור ל-2 C של גאלאקטוז:



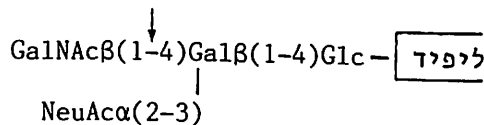
גורם H הופך להיות גורם A, כשמתקשר אליו אצטיל-גאלאקטוז אמין;
 וגורם B - כשמתקשר אליו גאלאקטוז:



ה-R שכאן הוא עצמו קטע קט-סוכרי נוסף, המתקשר אל החלבון או אל הליפיד שבקרומית התא-האדום.

ההבדל בין גורם A וגורם B נראה כפרט קטן - אך אם, בשל טעות בעירווי, יחדרו לדם ה"רגיל" לתאי דם אדומים מסוג A תאי דם אדומים מסוג B, הן יזוהו על ידי מערכת החיסון כתאים זרים וייהרסו במהירות; והתוצאות יכולות להיות קטלניות.

כיום ידועים כבר מאות גליקוליפידים שונים, בהם המעוררים עניין מיוחד בשל חלקם במבנה קרומיות תאי העצבים, והמח בכלל זה. אלה נוצרים ומתפרקים ברציפות, בדחיסה או בהידרוליזה, על-ידי אנזימים ייחודיים, המצויים בתאים וקובעים את הרכב היחידות וסדר הופעתן באוליגו-סוכרים. והיה אם יחסר אנזים מסויים, חסר תורשתי, ייפגם חילוף החמרים האלה בגוף ויופיעו בו סימני מחלה. ידועה במקומותינו מחלת הטאי-זאקס (Tay-Sachs disease), האפיינית לאוכלוסייה היהודית האשכנזית. המחלה מופיעה בתינוק, הסובל מחולשה וקשיי תפקוד, עד כדי עוורון ומוות. במערכת העצבים ובמוחו של התינוק מצטבר גליקוליפיד המכונה Gm_2 :



Gm_2 מצטבר כשחסר האנזים הקסוזאמינידאז (Hexosaminidase), האמור "לחתוך" את הקשר המסומן בחץ. ניתן לאתר את המחלה עוד בזמן ההריון, על ידי בדיקת מציאותו או חסרונו של האנזים המבוקש במי-השפיר.

כיום בשל מחקר פעיל מאד (גם אצלנו, במכון ויצמן למדע) מתרחב המידע אודות הסוכרים האלה: מיבנם, דרך יצירתם ואופני קישורם לחלבונים או לליפידים; וכך מתבהרת בהדרגה פעילותם הייחודית כחיישנים, כתגי-זיהוי או כאתרי-קישור בין-תאיים.

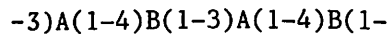
בספח למעונינים, לפרק רביעי:

רב-סוכרים לוכדי-המים

נסוי 5: מיקפא רב-סוכרי.

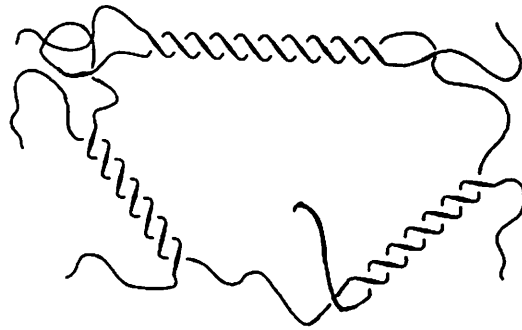
הכך תמיסות 1% של סוכרוז, עמילן ואגאר.
בהכנת תמיסת העמילן והאגאר יש צורך לערבב תחילה את הרב-סוכר
במנה קטנה של מים ואת העיסה הנוצרת שופכים, תוך ערבוב, למים
רותחים. ממשיכים להרתיח את התמיסה כדקה ומניחים לה להתקרר.
השווה את צמיגותן של התמיסות האלה.

המיקפא, גל בלשון הכימאים, בנוי סבך חוטים, מעשה רשת תלת-מימדית, ובה
לכודים מים רבים. זהו מבנה מוצק, אך גמיש, שקשיותו באה לו לא מסיבי
הרב-סוכר, אלא מן המים הלכודים בו.
גלים מצויים במקומות שנחוצה בהם תמיכה רכה וגמישה: בדופן התא הראשוני
של תאי הצמחים, לפני שהתעצה; ברקמות החיבור וברקמות הריריות המרפדות
את המערכות הפנימיות בגוף בעלי-החי; ובאצות ובטחבים - דוגמת האגאר
המפורסם, המגן עליהם מפני התייבשות בעת שפל.
האגאר מוכר לביולוגים כתשתית מצע המזון לתרבית חיידקים. לכימאי העוסק
ברב-סוכרים הוא אב-טיפוס לגל, שנוסחתו:



A ו- B מייצגים שני סוכרים שונים.

המיוחד לרב-סוכרים מטיפוס האגאר הוא, שהרכבם מוליך ליצירת מבנה סלילי.
ולא "סתם" סליל, אלא סליל כפול. שרשרת של רב-סוכר כזה יכולה להשתתף
ב-8-10 קטעים קצרים של סליל כפול עם שרשרות אחרות, וכך נוצרת הרשת
הסבוכה. הצעת מודל של סליל כפול ברב-סוכרים דווקא, באה תחילה אולי
כהפתעה - אך למה להשאיר את הסליל הכפול כמונופול של חומצות הגרעין
בלבד? ...מה גם שהופעתו הראשונה של הסליל היתה, כפי שספרנו כבר,
קשורה בעמילן.

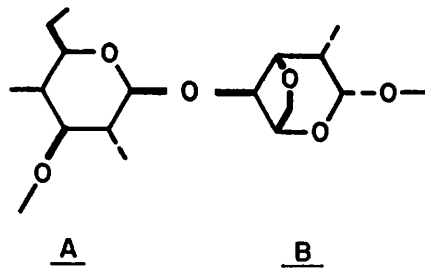


תרשים רשת סלילים כפולים.

באגארוז, (aggarose), שהוא הרב-סוכר העיקרי באגאר, יחידות הבנין גזורות מגאלאקטוז:

A: β -D-Gal

B: α -3,6 anhydro-L-Gal [אל-מימה של L-Gal]



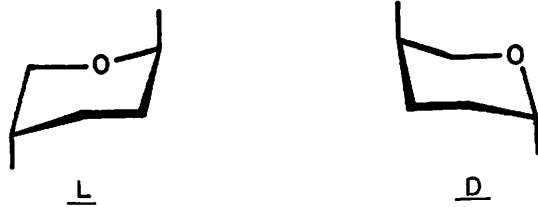
יש כאן, ב-"B", יחידת מבנה לא רגילה: L-גאלאקטוז, שנוצר בו קשר אתרי פנימי, בין C-6 ל-C-3. את הקונפורמציה המתאימה ליחידת מבנה כזאת כדאי לברר בעזרת מודל. (שוב מודל? ... כן, זו הדרך... לעניננו בפרק זה - בפעם האחרונה).

1. בנה מודל של β גאלאקטוז, שהוא תבנית A.

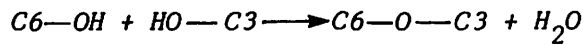
שים לב: יחידת A קשורה בשרשרת באמצעות ההידרוקסילים של C-1 ו- C-3. וכבר אמרנו, קישור כזה מתאים לצורת הסליל.

2. בנה מודל של α -L-גאלאקטוז:

כמו ב- α -D-גאלאקטוז, ההידרוקסילים של C-1 ו- C-4 בעמדות ציריות, והיתר - בעמדות משווניות, אלא שהוא "הפוך":



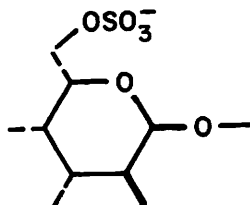
העמדה הצירית של ההידרוקסילים של C-1 ו- C-4 אינה מתאימה למבנה הסליל, וכדי להביאם לעמדה המשוונית, צריך הכסא להתהפך. אלא שאז העמדות של קבוצות C-2, C-3 ו- C-5 תהיינה ציריות. שימור החיפוף הזה מושג על ידי הגשר האל-מימי המיוחד שבין C-3 ל- C-6. נסה "להגיב" בדחיסה את זוג ההידרוקסילים של C-3 ו- C-6.



יתברר לך מיד שלא תוכל "לבצע את התגובה" במודל שלך, אלא אם כן תהפוך תחילה את הכסא, כך שההידרוקסילים המתאימים יעברו לעמדה הצירית ויוכלו להפגש זה עם זה. זוהי תבנית B.

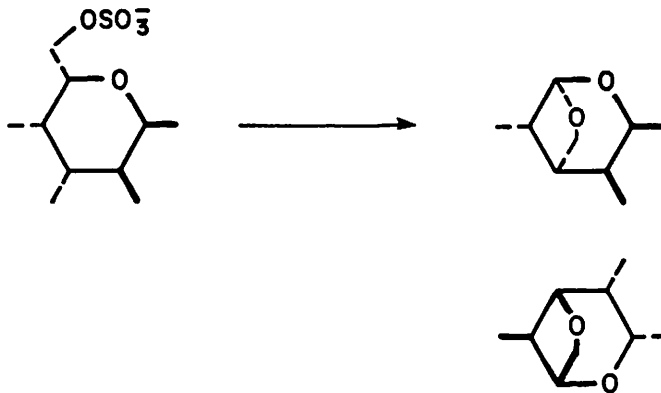
היחידה הכפולה AB היא הבונה את השרשרות של הסליל הכפול, המיוצב כמובן בעזרת קשרי המימן (אלא מי?) של ההידרוקסילים המצויים ב-A וב-B. אך מפעם לפעם, לאורך השרשרת מופיעה יחידת B אחרת:

L-גאלאקטוז-6-גפרתי



כאן אי אפשר ליצור גשר אל-מימה, ואין הפוך הכסא, והקשרים ב- C-1 ו- C-4 חוזרים לעמדה הצירית. זוהי נקודת עיקול הקוטעת את רצף התבניות המתאימות לסליל הכפול.

הכוונת היחידה B להיות חלק מן הסליל הכפול או להיות נקודת עיקול הקוטעת אותו, נעשית על-ידי אנזים מתאים. בכיוסינתיזה של האגאר נוצרת תחילה שרשרת, שכל ה" B"-ים שלה הם L-גאלאקטוז-6-גפרתי, ובשל כך אינה מתאימה עדיין לסליל הכפול. אזורי הסליל הכפול נוצרים בשלב מאוחר יותר, על ידי האנזים "המטייל" על פני השרשרת והופך את יחידות ה-L-גאלאקטוז-6-גפרתי ליחידות L-גאלאקטוז 6-3 אל-מימה:



העיקולים בשרשרת האגארוז, השוברים את מבנה הסליל הכפול, הם, אם כן, שרידים שנתרו משרשרת הרב-סוכר הראשונית. אלה העקולים, כמובן, שמאפשרים לשרשרת אגארוז אחת להשתתף בכמה סלילים כפולים עם שרשרות אחרות, במבנה הרשת, הלוכד את המים במיקפא.

באצות הים, ובצמחים בכלל, מצויים רב-סוכרים נוספים, המסוגלים ליצור מיקפא כמו האגארוז. כאלה הם הפקטין (pectine), הקאראג'ינאן (carraginate) או האלגינאט* (alginate), שמוסיפים אותם למזון כ"מעבים"; כלומר, כגורמים המעלים את צמיגותו ומשמרים את צורתו ולחותו של המוצר.

כשתהנה מ"שוקו", גלידה, ריבה, מעשה אופה או רסק פירות - בדוק נא את התווית: אולי האחראי הוא רב-סוכר.

* על מבנה האלגינאט - ראה בפרק החמישי.

פרק חמישי: פרפרת סוכרים

בפרק זה נציע לך לבצע, במסגרת אפשרויות הזמן והמקום, מספר ניסויים, היכולים להוסיף גוון לתמונת הסוכרים ולרמוז על היבטים אחדים בקשר שלהם לתעשיה.

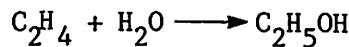
* * * * *

הצעה ראשונה: "כניני שמרים" - ביוטכנולוגיה עתיקה בלבוש חדש

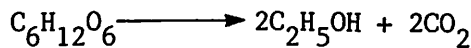
(עמודת-תסיסה, של תאי שמרים מקובעים, לייצור אתאנול).

האתאנול - לבד מהיותו המרכיב החשוב ביותר של היין, הבירה, ומיני השיכר השונים - ידוע כממיס וכמגייב בתהליכי ייצור רבים: צבעים, תרופות, דטרגנטים, חומרי-סיכה, קוטלי-חרקים, חמרי-נפץ, פולימרים שונים... ולאחרונה גם ב"גזוהול" (Gasohole) שהוא תערובת של בנזין ואתאנול, המשמשת כדלק למכוניות; תחילה בברזיל, באמצע שנות ה-70, ואחר-כך גם במדינות אחדות בארצות הברית.

ייצור האתאנול נשען כיום על תעשיית הנפט, המספקת אתן. האתן מספח מים, בטמפרטורה גבוהה ובנוכחות זרז מתאים:



לביוטכנולוגיה, שענינה יישום תהליכים ביולוגיים לייצור תעשייתי, יש דרך אחרת לייצור אתאנול: התסיסה. זהו תהליך עתיק יומין הזוכה כיום להתחדשות:



חמרי-הגלם המסורתיים באים מצמחי העמילן: התירס ותפוח-האדמה; ומצמחי הסוכרוז: סלק-הסוכר וקנה-הסוכר.

כלי הייצור הם תאי השמרים, המפעילים את התסיסה בסידרת תגובות אנזימטיות.

האתאנול הנוצר כאן יכול הוא עצמו להיות, בתגובת אל-מיוס, כחומר גלם לייצור אתן לכל שלוחותיו ומוצריו. כיום עדיין יקר יותר לייצר אתן מאתאנול מאשר לייצרו מנפט - אך היתרון הצפוי לאתאנול מצוי בחומרי הגלם לתסיסה, שהם גידולים חקלאיים המתחדשים מדי שנה. ועוד חזויה לנו תחרות כלכלית בשאלה: הסוכר לאן? למזון, לתעשיה, או לשריפה? וכזכור, כבר כונה הסוכר פעם: הזהב הלבן...

השימוש בתהליכי תסיסה לצרכים תעשייתיים אינו חדש - שמרים לייצור יין ובירה, או להכשרת בצק לאפיה; פטריות ל"הבשלת" הגבינה; חיידקים להחמצת החלב ומוצריה, או - להבדיל - לטיהור שפכים. אלה ידועים דורות רבים, אך רק בסוף המאה ה-19 למדו הביוכימאים להכיר את האנזימים השונים הפועלים כאן, לבדוד אותם, ולהכינם בצורה נקיה. כיום משמשים עשרות אנזימים שונים למשימות תעשייתיות מסחריות: באבקות הכביסה, בייצור גבינות, בפירוק עמילן וסוכרוז, בתעשיית תרופות, הורמונים, ויטאמינים; ועוד יד "ה'כיו" בטויה...

תגובות אנזימטיות ניתנות לביצוע ביעילות, בתנאים פשוטים יחסית, ובכל זאת המחיר הוא גורם מגביל, משום שבדרך כלל ניתנים האנזימים לשימוש חד-פעמי בלבד. אמנם, כקטליזטורים, הם אינם מתכלים בתגובה - אך הואיל והם פועלים בתמיסות, קשה להפריד בינם לבין מוצריהם מבלי לפגוע בהם, וכך הם מתכלים בכל זאת.

הפתרון: אנזימים מקובעים (immobilized enzymes), הקשורים לחמרים בלתי-מסיסים (כמו תאית או פוליסטירן). אנזימים מקובעים יציבים יותר מן המסיסים, קל להפריד בינם לבין מוצריהם, וכך להשתמש בהם שימוש חוזר. באופן זה מאפשר הקיבוע תהליך רציף: טוענים בהם עמודות ומזרימים דרכן, ברציפות, את תמיסות המגיבים.

מצויים כיום כבר כיום כחריסר תהליכים תעשייתיים המבוססים על שימוש באנזימים מקובעים. הנפוץ בהם: איזומראז של גלוקוז (glucose isomerase), המסייע להפיכת גלוקוז לפרוקטוז:

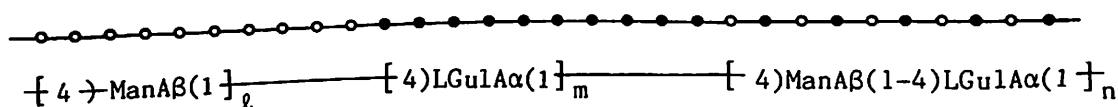


זהו שלב חשוב בייצור תרכיז ממתיק, המשמש את תעשיית המזון והמשקאות הקלים. תחילתו בעמילן התירס, שהוא זול יחסית, המפורק בתהליכים אנזימטיים לגלוקוז; ומכאן, עם האיזומראז, לתרכיז המכיל פרוקטוז וגלוקוז גם יחד. הואיל והפרוקטוז מתוק מן הגלוקוז כמעט כפליים (ופעם וחצי, לערך, מן הסוכרוז) - הרי מספיקה כמות קטנה יותר של תרכיז; ויש בכך חסכון ברור במחיר ובעומס הקלורי.

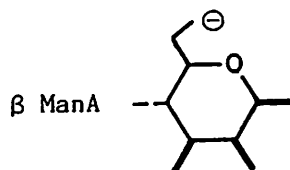
חדש: לאקטאז מקובע יטפל בלאקטוז, בתהליך
הכשרת החלב לשתיה. ראה עמ' 40

אנו כאן נדגים קיבוע של תאים שלמים: נילכוד תאי שמרים בכדוריות העשויות מגל של סידן אלגינאט. האלגינאט הוא עצמו רב-סוכר המופק מאצות ים חומות,

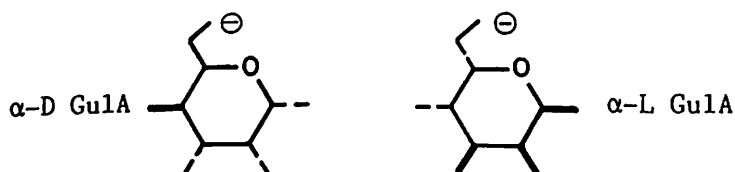
והוא מיוחד בכך שהוא נקרש כמיקפא בעזרת יונים דו-ערכיים כסידן. הגל הנקבובי לוכד בתוכו את תאי השמרים מבלי לגרום להם לדנאטורציה. בכנין האלגינאט משתתפים שלושה גושים:



(א) פולי חומצה מאנורונית, ManA : נגזרת של מאנוז, שהמתילול שלו חומצן לקרבוקסיל, לכן הוא נושא, בתמיסה, יחידת מטען שלילי:

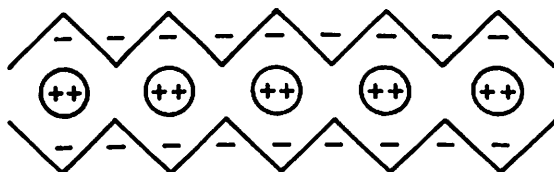


(ב) פולי L-חומצה גולורונית, L-GuA: ניגזרת של גולוז, שהמתילול שלו חומצן לקרבוקסיל, הנושא גם הוא יחידת מטען שלילי; (הגולוז שונה מהגלוקוז בתכנית C3 ו-C4):



(ג) קטע חילופין, שבו נמצאות שתי החומצות ה-ManA וה-L-GuA, לסרוגין, זו אחר זו.

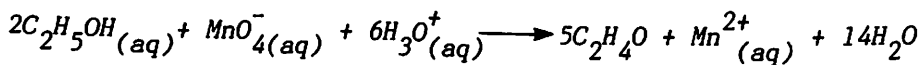
תמיסת נתרן אלגינאט במים צמיגה מאד; ויונים דו-ערכיים, כיוני סידן, מקרישים אותה ויוצרים גל. היונים האלה נמצאים בין הטבעות של השרשרת הזיגזגית, ומאזנים כך את המטענים השליליים של הקבוצות הקרבוקסיליות. באופן זה נוצרת אריזה המכונה "מודל תכנית בליצים".



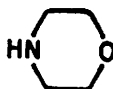
בדיקות קפדניות מראות שיוני הסידן מעדיפים את הגוש הגולורוני דווקא, ומזניחים את הקטעים האחרים. הגושים הגולורוניים נלכדים איפוא באריזה הצפופה של "תכנית הביצים", בעוד הגושים האחרים שומרים על חופש הפיתול שלהם; וכך נוצרת רשת הגל, הלוכדת את תאי השמרים בסבכיה.

מהלך הניסוי:

1. הכן תמיסת נתרן אלגינאט 1.5%. הנתרן אלגינאט מתמוסט לאיטו, לכן הוסף את האבקה למים תוך בחישה שתימשך כשעה. כדאי להכין את התמיסה מראש, כך שיינתן לרב-סוכר זמן מספיק להתמוסט בשלמותו ולבועות האויר להשתחרר. אפשר לשמור את התמיסה במקרר.
2. ערבב היטב, במכתש, 10 גרם שמרים ב-10 מ"ל תמיסת אלגינאט.
3. טפטף במזלף את תמיסת השמרים באלגינאט לתוך כוס עם תמיסת 0.1 M CaCl_2 , טיפה אחר טיפה, מגובה נמוך. כל טיפה יוצרת "פנינה": כדורית גל אלגינאט שתאי שמרים לכודים בה. המתן כ-10 דקות להשלמת הקרישה.
4. העבר את "פניני השמרים" לכוס המכילה תמיסת סוכרוז 10%. אחרי זמן המתנה, הרוש לפעפוע הסוכרוז לתוך התאים, מתחילה התסיסה, הניכרת ביצירת הגז CO_2 . בועות הגז הנאספות סביב הכדוריות מעלות אותן לפני התמיסה.
5. העבר את הכדוריות לעמודה המתאימה, כך שתמיסת הסוכרוז תחלחל דרכה לאיטה, מספר טיפות בדקה.
6. בדיקת האתאנול הנוצר: ריכוז האתאנול יכול להגיע, בתהליך התסיסה, עד כ-12%. ריכוז גבוה יותר מעכב את התסיסה. (איך ניתן להשיג תמיסות המכילות אתאנול בריכוז גבוה יותר?) נבדוק את האתאנול במגיב מחמצן המבחין בינו לבין קבוצות כהליות אחרות המצויות בתמיסה (בסוכרוז עצמו, וכן בפרוקטוז ובגלוקוז הנוצרים עם פירוקו).
האתאנול יחומצן לאתאנאל על-ידי על-מנגאנאט, בנוכחות חומצה גפרתית:



את האתאנאל המתנדף מן התמיסה מזהים, בפזה הגזית, באמצעות צבע כחול שהוא יוצר בתגובה עם תמיסת נתרן ניטרופרוסייד אדום ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ sodium nitroprusside), המכילה גם מורפולין (Morpholine, נוזל חסר צבע, בעל ריח כאמוניה)



מגיב א' : נפחים שווים של על-מנגנאט 0.2M
ושל תמיסת חומצה גפרתית 1:1.

מגיב ב' : תערובת טרייה של נפחים שווים של תמיסת מורפולין 20%
ותמיסת נתרן ניטרופרוסיד 5%.

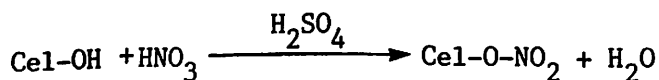
מערבבים טיפה אחת של התמיסה הנבדקת, במבחנה קטנה או בלוח
טפי + טיפה אחת של מגיב א'.

מכסים את פי המבחנה (או הטפי) בנייר סינון ספוג בתמיסת
מגיב ב'. צבע כחול, המתפתח תוך מספר דקות, מעיד על היות
אתאנול בתמיסה הנבדקת.

הצעה שניה: ניגזרות של תאית

יש לתאית שימושים רבים, לברד משימושו העיקרי בייצור נייר. אפשר לקבל
ממנו מוצרים שונים בתהליך איסטור. לאסטרים הנוצרים יכולות להיות תכונות
תרמופלסטיות טובות, הם נמסים בממיסים שונים ואפשר לעשות מהם סיבים
ואריגים, רצועות וקרומים דקים, מסננים לסיגריות, מסגרות למשקפיים או
ידיעות למברשות שיניים...

תאית חנקתית (צלולוז ניטראט, המכונה גם "ניטרולולוז"), היה האסטר
הראשון שזכה לחשיבות טכנולוגית: מסופר על פרופ' כריסטיאן שיינבין
(Schoenbein), מבזל שבשווייץ, שתוך כדי עריכת ניסויים במטבח (1846) שבר
בשוגג בקבוק שהכיל תערובת של חומצה גפרתית וחומצה חנקתית. הוא ניקה
את הריצפה בסינור הכותנה של אשתו, שטף אותו במים ותלה אותו לייבוש ליד
תנור חם - הסינור לא התייבש, הוא התלקח ונעלם כלא היה. כך נולד אבק
השריפה ללא עשן, שהיה לו שימוש רב בעבר...

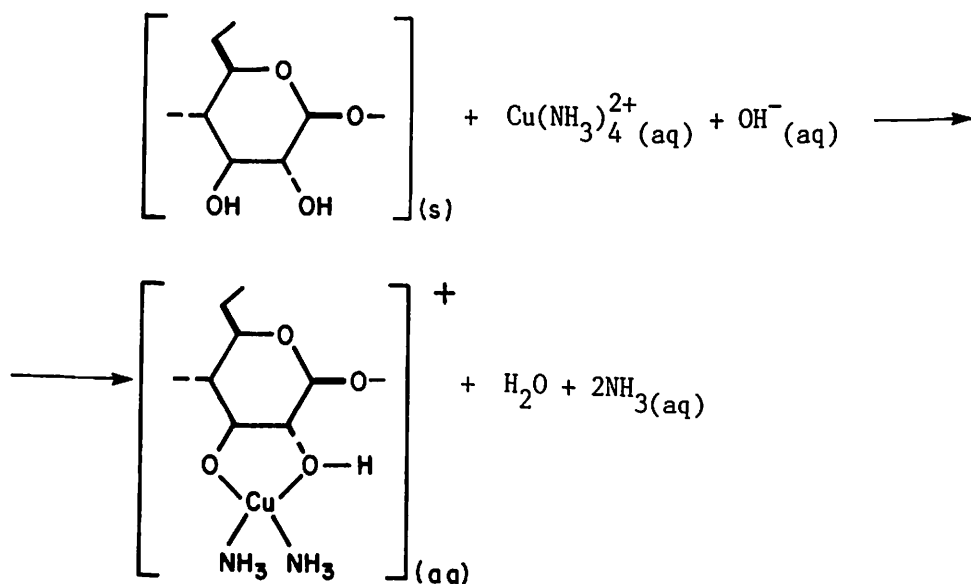


התאית מיוצגת כאן כ-Ce1-OH.
והסיפור ממשיך אל שנת 1863. בשנה זו, בשל מחסור בשנהב, הציעו יצרני
כדורי ביליארד בניו יורק פרס בן 10,000 דולר למי שייצור "שנהב מלאכותי".
איש לא זכה אז בפרס, אך הנסיונות הולידו את הצלולויד, שהוא תערובת של
תאית חנקתית וקאמפור; חומר שלא נראה כמוהו עד אז: חלק, קשה, שקוף,
שניתן לצקת אותו - ה"פלסטיק" הראשון.

תאית אצטית (צלולוז אצטט) ($Ce1-O-COCH_3$) הוא כיום האסטר החשוב יותר, כחומר תרמופלסטי שקוף בעל חוסן מכני. הוא משמש לייצור לוחות צילום או כמרכיב סיבי טקסטיל.

יש נגזרות של תאית, הנמסות במים, כמו מתיל צלולוז ($Ce1-O-CH_3$), הידרוקסי-מתיל-צלולוז ($Ce1-O-CH_2CH_2OH$) או קרבווקסי-מתיל צלולוז, CMC, ($Ce1-O-CH_2CO_2Na$). אלה משמשים בתערובות צבעים, בדבקים, בטרנגטים ובמזון (בגלידה, למשל), כאמצעי לשליטה בצמיגות ובכושר הזרימה של המוצר.

אך רב ערך מכולם הוא הצלולוז "המשוחזר" (Regenerated), המשמש בסיבי הזהרית (Rayon) (שהיו לסיבים המלאכותיים הראשונים שזכו למעמד מסחרי בהיותם דמויי משי), בייצור הצלופן, או בקרומיות הכלייה המלאכותית. יש כאן שימוש ב"מגיב שוויצר" (Schweitzer), המוכר כבר כ-200 שנה: תמיסה אמוניאקלית של נחושת הידרוקסידית, שהיא מימס טוב לצלולוז. הצלולוז נמס תוך כדי קיצור אורך שרשרתיו. את התמיסה משחילים דרך פומיות טוויה, והחוטים הנמשכלים דרך חורי הפומיות נשטפים בתמיסת חומצה המסלקת את שרידי הנחושת והאמוניה. בתהליך ההמסה נקשרים יוני הנחושת, בסביבה האמוניאקלית-בסיסית, להידרוקסילים של התאית, מרחיקים את השרשרות זו מזו ומנתקים את קשרי המימן שביניהן.



בסביבה החומצית מתהפך כוון התגובה, השרשרות משתחררות מיוני הנחושת ונארזות שוב כסיבים.

ניסוי א': סביב זהרית

1. שים בכוס 20 מ"ל תמיסת אמוניה מרוכזת. הוסף גבישי נחושת פחמתית, $\text{CuCO}_3(\text{s})$, או נחושת הידרוקסידית פחמתית, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$, עד לרדיויה. ערבב היטב והנח לעודף לשקוע. את התמיסה הכחולה שפה לכוס אחרת.
2. הוסף לתמיסה הכחולה פיסות קטנות של נייר (ממחטות נייר רכות מתאימות לכאן). ערבב את התמיסה עד שתיעשה כסירופ.
3. שים בכוס נפרדת תמיסת חומצה גפרתית 1M. שאב את הסירופ במזרק. טבול את פתח המזרק בתמיסת החומצה ולחץ בזהירות את המזרק ליצירת הסיבים. המתן זמן מה - והסיבים הכחולים ילבינו...

ניסוי ב': תאית אצטית

יום ראשון:

1. שים 10 מ"ל חומצת חומץ, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l})$, בכוס של 100 מ"ל. הוסף 3 מ"ל אל-מימה של חומצת החומץ (acetic anhydrid) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ושתי טיפות של חומצה גפרתית מרוכזת.
2. טבול בכוס כרבע גרם צמר-גפן לבן ולחץ אותו במקל זכוכית לסילוק בועות האויר.

יום שני

3. שפוך כמחצית התמיסה לזכוכית שעון, וכסה אותה באיטיות במים המשקיעים מתוכה גל תאית אצטית.
4. שטוף את גל התאית האצטית פעמים אחדות תוך כדי הפיכתו מצד אל צד.
5. ייבש את גל התאית האצטית על-ידי לחיצתו בחזקה בתוך נייר ייבוש.
6. שים בכוס קטנה 5 מ"ל כלורופורם $\text{CHCl}_3(\text{l})$ ו-10 טיפות אתאנול. קרע את התאית האצטית לגזרים קטנים ושים אותם בכוס. ערבב עד שיימס גל התאית האצטית.

7. סנן את התמיסה אל זכוכית שעון נקיה.
8. טובב קלות את זכוכית השעון תוך כדי התנדפות המימס על מנת לקבל קרום דק של תאית אצטית. את הקרום הדק אפשר להסיר בזהירות בעזרת מלקטת. השווה את מראו ואת חוזקו של המוצר הסופי לזה שקיבלת בסעיף 5.

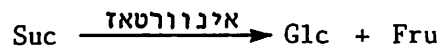
ניסוי ג': תאית חנקתית

1. שים בכוס קטנה 10 מ"ל חומצה גפרתית מרוכזת והוסף באיטיות 5 מ"ל חומצה חנקתית מרוכזת. הנח לתערובת להתקרר. (כסה את הכוס בזכוכית שעון).
2. שים בתערובת צמר גפן לבן ודחוק אותו לתמיסה בעזרת מקל זכוכית. המתן כ-20 דקות.
3. הוצא את התוצר, תאית חנקתית, אל משפך, ושטוף אותו במים, עד שמי השטיפה לא יהיו חומציים.
4. סחט היטב וייבש בתוך נייר ייבוש.
5. הרטב את התאית החנקתית בכהל, סחט וייבש. חזור על הפעולה הזאת שנית.
6. ייבש את התוצר באויר חם.
7. נסה כעת להצית את התאית החנקתית.
ז ה י ר ו ת! לא בבת אחת...

דובדבנים מצופים בשוקולד.

כימאי בשם פיין (H.S. Paine) המציא, בשנת 1924, את השוקולד ה"ממורכז נוזלי", על-ידי ניצול ההבדל במסיסותם של שלושה סוכרים שונים: תערובת של גלוקוז ופרוקטוז, במנות שוות, נמסה במים טוב מאד, בעוד שהסוכרוז נמס פחות טוב מהם - כמות שווה של סוכרוז יוצרת עם המים כעין מימרח גרגירי.

פיין הוסיף למימרח הסוכרוז כמות קטנה של האנזים אינוורטאז (invertase), המופק משמרים, מרח אותו מסביב לדובדבן וטבל את המיכלול בשוקולד מותך. האינוורטאז מפרק את הסוכרוז לסוכרים המסיסים יותר, היוצרים כך, סביב הדובדבן, את הנוזל הסמיך והמתוק:



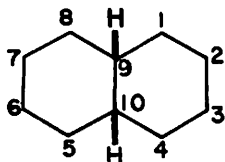
דרושים מספר שבועות כדי שהמימרח יהפוך לסירופ המתוק, כי השוקולד נשמר בטמפרטורה של 18°C, ובטמפרטורה זו האנזים "עובד" לאט - אך כדאי להמתין... דובדבנים מצופים בשוקולד, טעמם, כידוע - נופת צופים.

שאלות לבירור ולחזרה

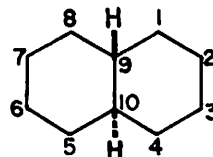
1. (א) כמה איזומרים אופטיים יש לציקלופרופאנדיאול?
כמה מהם - מסו?
- (ב) כמה איזומרים אופטיים יש לכלורו-ציקלופרופאנול?
האם יש ביניהם - מסו?
- (ג) ציקלובוטאנדיאול וכלורו-ציקלובוטאנול - כמה איזומרים של מקום
יש לכל אחד? - כמה איזומרים אופטיים? וכמה - מסו?
2. רשום נוסחות ניומן לשתי הקונפורמציות של 2,1, אתאנדואול, והסבר
בעזרתן מדוע יש כאן עדיפות לפיתול דווקא.
3. (א) בנה מודל כסא של ציקלוקסאן 3,1 דואול משווניים.
הפוך את הכסא כך שההידרוקסילים יהיו ציריים:
מסתבר שזו הצורה העדיפה כאן. מדוע?
- (ב) בציקלוקסאן 4,1 דואול יש עדיפות לצורת סירה. מדוע?
4. (א) בנה מודל כסא 2,1 דומתיל ציקלוקסאן. שים לב לעמדות האפשריות
של שני המתילים, צירית ומשונית, והיפוכן, כשמתהפך הכסא.
כמה איזומרים יש כאן?
- (ב) טבעות ציקלוקסאן צמודות מצויות בחמרי-טבע רבים, בהם הורמונים,
ויטאמינים, תרופות ...
- גם כאן מצטרפים שיקולי קונפורמציה להבחנה בין האיזומרים
האפשריים. נבחן את הדוגמא הפשוטה ביותר, הדקאלין (decalin)



ציס



טראנס



בנה מודל של דקאלין ובו שתי הטבעות בצורת כסא. שים לב לאפשרויות הקישור בין שתי הטבעות, בעמדות של אטומי הפחמן 9 ו-10: צירי או משווני; ולעמדתם של אטומי המימן, בהתאמה.

יש כאן, כמו בחלק א' של השאלה, שני איזומרים, המכונים ציס וטראנס. בחן את יחסי הקונפורמציה בין שתי הטבעות בכל אחד מן האיזומרים, לפי סדר אטומי הפחמן, וקבע בכל מקרה: אנטי או פיתול:

5 - 10 - 9 - 1	7 - 8 - 9 - 1	8 - 9 - 1 - 2
4 - 10 - 9 - 8	6 - 5 - 10 - 4	5 - 10 - 4 - 3

איזה איזומר עדיף מבחינה מרחבית?

באחד האיזומרים יכולים הכסאות להתהפך, ואילו בשני הם "נעולים" בצורתם ואינם מתהפכים. מי הוא מי?

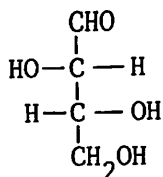
5. שרשרת טטרוז (סוכר בעל ארבעה אטומי פחמן במולקולה) יכולה להיסגר לטבעת מחומשת, מישרית:



(א) כמה אטומי פחמן קיראליים יש בשרשרת? כמה איזומרים אופטיים יכולים להיות כאן?

(ב) כמה אטומי פחמן קיראליים יש בטבעת? כמה איזומרים אופטיים יכולים להיות כאן?

(ג) רשום נוסחת מבנה טבעתית (נוסחת מילס) לטטרוז המתקבל מן השרשרת הבאה:



(ד) אפשר לחזר את שרשרת הטטרוז לבוטאנטראול. כמה איזומרים אופטיים אפשריים כעת?

6. כשממיסים גלוקוז במים שהם D_2O , מוצאים שחמישה אטומי דאוטריום נכנסים במהירות למולקולות הסוכר, כשהם תופשים את מקומם של חמישה אטומי מימן שלהן.
- כשממיסים גלוקוז במים שהם $H_2^{18}O$ - מוצאים שאטום חמצן אחד מתחלף באיטיות, ומקבלים גלוקוז המכיל ^{18}O אחד.
- רשום נוסחת מבנה של גלוקוז, וסמן בה את חמשת אטומי המימן ואת אטום החמצן בני החילוף.
- הצע הסבר לדרך החילוף.
7. איך אפשר לקבוע בלאקטוז מיהו בעל הקצה המחזר - הגלוקוז או הגאלאקטוז?
8. פאנוז (panose) הוא תלת-סוכר המצוי בתרבית החיידקים *Aspergillus niger*. בהידרוליזה חלקית של פאנוז מקבלים גלוקוז, מאלטוז ואיזומאלטוז. מתילציה והידרוליזה נותנים מנות שוות של: 4,3,2 תלת-מתיל- 6,3,2 תלת-מתיל- ו- 6,4,3,2 טטראמתיל-גלוקוז.
- רשום נוסחת מבנה של פאנוז.
9. ראפינוז (raffinose) שנוסחתו $C_{18}H_{32}O_{16}$, הוא סוכר לא מחזר המצוי בסלק.
- הידרוליזה חומצית של ראפינוז נותנת פרוקטוז, גלוקוז וגאלאקטוז.
- הידרוליזה על-ידי האנזים α -גאלאקטוזידאז נותנת גאלאקטוז וסוכרוז.
- הידרוליזה על-ידי האנזים אינוורטאז נותנת פרוקטוז ודו-סוכר, המכונה מליביוז (melibiose).
- במתילציה והידרוליזה מקבלים: 6,4,3,1 טטראמתיל-פרוקטוז;
6,4,3,2 טטראמתיל-גאלאקטוז;
4,3,2 תלת מתיל-גלוקוז.
- מהו מבנה הראפינוז והמליביוז?

10. דקסטראן (dextran) הוא רב-סוכר הנוצר בפעולת החיידקים *Leuconostoc* כשהם גדלים על סוכרוז. תמיסת דקסטראן יכולה לשמש בעירוי כתחליף לפלסמת-הדם.

הידרוליזה של דקסטראן נותנת גלוקוז בלבד. במתיליזיה והידרוליזה מקבלים בעיקר 2,3,4 תלת-מתיל גלוקוז, וכן קצת 2,4 דומתיל-גלוקוז וכמות שווה של 2,3,4,6 טטראמתיל גלוקוז.

(א) הצע מבנה לדקסטראן.

(ב) אילו דו-סוכרים ותלת-סוכרים אפשר לקבל בהידרוליזה חלקית של דקסטראן.



5
L 547.781 LUL

תשנ"א 1990

לולב, אילן
מתוק מדבש
יהוד' ניסויית

SYSTEM NO. מס' מערכת
34305-1-1