

پلیمرهای کربوهیدرات: موادی طبیعی با کارکردی عالی (۱)

Carbohydrate Polymers:

Nature's High-performance Materials.

By: R. H. Marchessault, Chem Tech September 1984.

Trans: O. Rabbani.

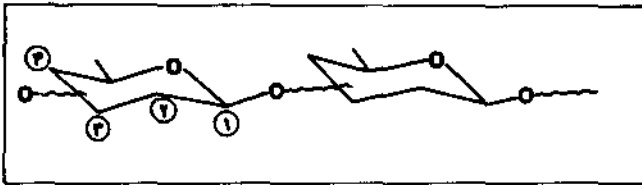
ترجمه: دکتر علیرضا ربانی

واژه‌های کلیدی:

کربوهیدرات، گلیکانها، سلولز، اگزوپلی ساکاریدها، صمغ گزانتین، صورت‌بندی گلیکانها

Key Words:

Carbohydrates, Glycans, Cellulose, Exopoly Saccharides, Xanthan Gum, Glycans Conformation



شکل ۱ - طرح ساختارهای پلی ساکارید ممکن از قندهای پیرانوز، کربن ۱ - C در آزمایش فضایی بتا (B) و حلقه پیرانوز در حالت صندلی C₁ است.

لیگنین). از این رو اصطلاح «پلی مرهای کربوهیدرات» فراگیر بودن سیستمهای مولکولی حاوی کربوهیدرات را در طبیعت توضیح می دهد. علاوه بر این شیمی دانسان از مشتقات سلولز به عنوان اولین مدل های پلی مرهای مصنوعی استفاده کردند. بررسی عمیقتر مواد بیولوژیکی، پیچیدگی ذاتی سیستمهای حیاتی را روشن ساخت، بدین ترتیب نام «پلی ساکاریدهای مرکب» نیز مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱ - ب).

تنوع پلی ساکاریدهای تولید شده در سیستمهای حیاتی را نمی توان تخمین زد. مثلاً بیش از ۲۵۰۰۰ گونه جلیک شناخته شده است، لیکن از گلیکانها فقط ۱۵۰ گونه بررسی شده اند. مدارک بسیار زیادی وجود دارد مبنی بر اینکه قندهای D در طبیعت فراوان ترند و اینکه انتخاب تکاملی با در نظر گرفتن کلیه تغییر و تبدیلهای مولکولی «انواع نامحدودی» را ایجاد نکرده است. برخی از پلی ساکاریدهای خطی که از نظر صنعتی متداول ترند در جدول ۱ نشان داده شده اند. اگرچه همه این ترکیبات خطی هستند، اما برخی کوپلی مرند، مانند هوموگلوکانها با انواع اتصالات متغیر. با قطع اتصالات (۱-۴) B در سلولز و برخی از اتصالات (۳-۴) B مانند گلوکانهای غلات و گُلستگها، می توان خواص عملی کاملاً متفاوتی را در دیواره های سلولی ایجاد کرد.

تنوع زیاد پلی ساکاریدهای مرکب از طریق مطالعات بیولوژیکی آنها آشکار می شود که شامل موارد زیرند:

- پیچیدگی گلیکانها
- گلیکوپروتئینها
- پروتئوگلیکانها
- لیپوپلی ساکاریدها

با وجود اینکه هنوز ساختارهای این ترکیبات کاملاً مشخص نشده اند، در دهه گذشته نسبت به دو دهه قبل مسایل بسیاری در مورد آنها روشن شده است. مثلاً شکل ۲ به وضوح تفاوت بین گلیکوپروتئینها و پروتئوگلیکونها را نشان می دهد. در هر دو مورد اتصال کووالانسی با پروتئین وجود دارد. در قسمت بالا، یک مولکول کروی که به شکل یک قطعه ماریچج آلفا ترسیم و همراه با شاخکهای الیگوساکاریدی نشان داده شده است.

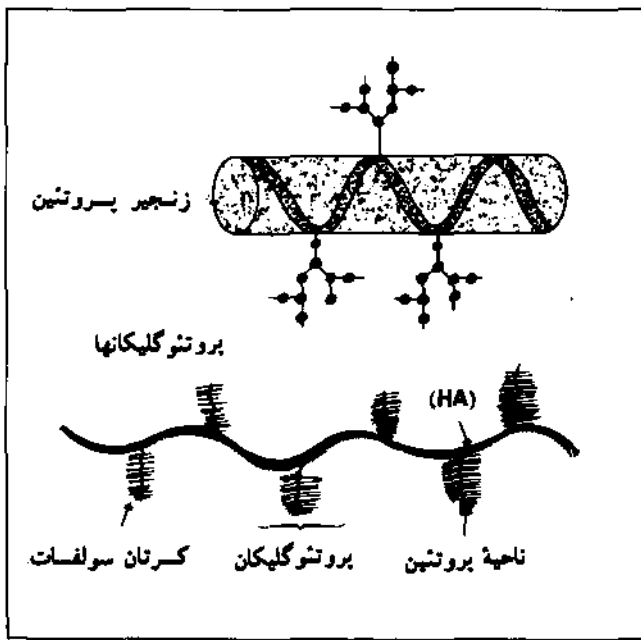
در قسمت پایین، یک مولکول پروتئوگلیکان به شکل اسکلت ماریچجی با وزن مولکولی زیاد هیلورونیک اسید (HA) رسم شده است و به زنجیره جانبی پروتئین مرکزی شاخکهای کوتاهی از پلی ساکاریدهای

پلی مرهای کربوهیدرات از واحدهای مونومری تشکیل شده اند که در آن واحدهای قند پیرانوز به وسیله اتصالات گلیکوزیدی به هم متصل می شوند. در اثر چرخش زوایای ϕ و ψ مولکولهای قند مجاور، صورتبندیهای مختلفی از مولکول حاصل می شود. با رسم نقشه انرژی می توان نوع صورتبندیهای مجاز را برای پلی ساکاریدها تعیین کرد. پلی ساکاریدها ترکیباتی هستند که در طبیعت فراوانند و تنوع بسیار دارند. ترکیبات پیچیده تری از طریق اتصال سایر مواد مانند پروتئینها، لیپیدها و غیره به پلی ساکاریدها حاصل می شوند، مانند: گلیکوپروتئینها، گلیکولیپیدها. این ترکیبات اساس ساختار غشاهای سلولی، پوسته خارجی سلولها و پاکت سلولهای باکتری را تشکیل می دهند. برخی از پلی ساکاریدها مانند سلولز کاملاً شناخته شده اند. مسئله تکامل این ترکیبات از نظر سنتز خودگرد هم آبی منظم، خود کاتالیزوری و منشأ تکامل از پلی ساکاریدها، موضوع دیگر مورد بحث در این مقاله است. وجود کربوهیدرات در سطح خارجی سلول، موجب بروز اعمال متنوعی در آنها می شود که از نظر مسائل زیستی اهمیت بسیار دارند. به طوری که این مولکولها در تماس سلولها به یکدیگر و به سطوح محیطی، برهم کنشهای مولکولها با پذیرنده های سطح سلول، اتصال و ایجاد کمپلکس آنتی ژن - آنتی بادی و غیره، دخالت دارند. به عبارت دیگر پلی ساکاریدها در چسبندگی سلولها و انتقال اطلاعات نقش اساسی دارند. امروزه پلی ساکاریدها در صنعت شیمی و پزشکی، در تهیه واکسنها، پلی استرها، صمغها و به عنوان مواد قابل جذب در جراحی استفاده فراوان دارند.

پلی مرهای کربوهیدرات - موادی طبیعی با کارکردی عالی

پلی مرهای کربوهیدرات در طبیعت فراوانند، در تمام اشکال حیات وجود دارند و به علت خواص غیر عادی خود عرضه کننده منبع بی نظیری از مواد شیمیایی اند. در موجودات زنده به عنوان تسرکیبات ساختاری، ذخیره کننده های انرژی، عوامل چسبندگی و انتقال اطلاعات نقش دارند. در این بررسی جامع، نشان داده می شود که چگونه ساختار شیمیایی این ترکیبات تنوع اعمال آنها را باعث می شود و چگونه می توان برای اصلاح استانداردهای زندگی نوع بشر از این مواد استفاده کرد.

پلی مرهای کربوهیدرات از ظرفیت طبیعت در تسبیل مولکولهای کربوهیدرات به پلی استال ناشی می شوند. کربن شماره ۱ (۱-C) قند پیرانوز به چهار طریق مختلف به گروههای هیدروکسیل قند دوم پیوند می شود (شکل ۱). به علاوه، آرایش فضایی پیوند در ۱-C ممکن است محوری یا استوایی (آلفا یا بتا) باشد که به ایزومرهای فضایی منجر می شود. بدین ترتیب هر دو واحد گلوکوپیرانوز می توانند به هشت طریق مختلف پیوند استال ایجاد کنند (۱-الف). ماکرومولکولهای حاصل معمولاً پلی ساکارید خوانده می شوند. در هر حال، بسیاری از سیستمهای پلی ساکارید طبیعی مستلزم کربوهیدراتهایی هستند که از طریق پیوند کووالانسی به سایر ترکیبات شیمیایی متصل اند. (مانند پروتئین، لیپید،



شکل ۲ - مدلهایی که اختلاف بین گلیکو پروتئینها و پروتوگلیکانها را نمایش می دهند. ضمانت پلی ساکاریدی به صورت مدلهای گوی و دسته در گلیکو پروتئینها نشان داده شده است و پروتوگلیکانها به صورت اشکال پسر مانند بر روی یک ستون هیالورونیک اسید مارپیچی (HA) واقع شده اند.

کربوهیدرات، ساخته شده اند و اهمیت قطعی آنها در واکنشهای ایمنی، موجبات مطالعه وسیع آنها را فراهم ساخته است. از آنجا که این پلی ساکاریدها سلول را احاطه می کنند یا به عبارت دیگر سطح سلول را می پوشانند این ترکیبات اغلب کپسولی نامیده می شوند و چون کپسول غالباً در محیط کشت جدا می شود اصطلاح عام تری پلی ساکاریدهای خارجی یا ماده لزج به آن اطلاق شده است (شکل ۳). مثالهای نوعی در این مورد عبارتند از: پلی ساکاریدهای پنوموکوک (*Pneumococcus*) اشری شیاکلی (*Escherichiacoli*) و کلبسیلا (*Klebsiella*).

آزمایشهای سروزیمیکی (*Serological*)، ۷۷ نوع مختلف از کلبسیلا را مشخص و ساختارهای پلی ساکاریدهای کپسولی ۵۵ نوع از آنها را ارائه کرده است. برخی از ساختارهای پلی ساکاریدهای کلبسیلا نوعی در جدول شماره ۲ آمده است.

شیمی و تکنولوژی کربوهیدرات دسترسی منابع تازه و تجدید پذیر مواد آلی خام و مواد با کارکرد عالی را میسر می سازند. این امر زمانی حقیقت می یابد که ترکیبات حاصل از مهندسی ژنتیکی به تکنولوژی میکروبی موجود اضافه شود. از دیگر مسائل بسیار جالب، انتقال اطلاعات با وساطت کربوهیدرات است. این خاصیت ویژه پلی مرهای کربوهیدرات مانند حلقه ای گمشده در موضوعات پژوهشی شیمیدانانی است که روی پلی مرهای سنتزی کار می کنند. برای روشن ساختن مسئله، هیچ راهی بهتر از این نیست که مفاهیم جدیدی از تکامل که مستلزم پلی ساکاریدهاست، به

منبع	نام	قندها	زنجیره
گیاهان	سلولز	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$
		<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$
	گلوکانهای غلات	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$
		<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$
	آمیلاز	<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$
	پتريك اسيد	<i>Gla-A</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$
اینولین	فردکتوز	$\beta(2 \rightarrow 1)$	
مانانها	<i>Man(Gal)</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$	
گزیرلانها	<i>Xyl (Glc-A, Ara)</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$	
جلبکها	گارا فبان	<i>Gal</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$
		<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$
	جلبکهای سبز	<i>Xyl</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$
	لامینارنها	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$
	ککین	<i>N-Acetyl Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$
		<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$
پولولان	<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	
	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 6)$	
نیگران یا نیجران	<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 3)$	
	<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	
گیکان	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$	
	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$	
اسکر و گلوکان	<i>Glc(Glc)</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$	
صمغ گزانتین	<i>Glc, Man, GlcA</i>	$\beta(1 \rightarrow 4)$	
کردلان	<i>Glc</i>	$\beta(1 \rightarrow 3)$	
دکتران	<i>Glc</i>	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	

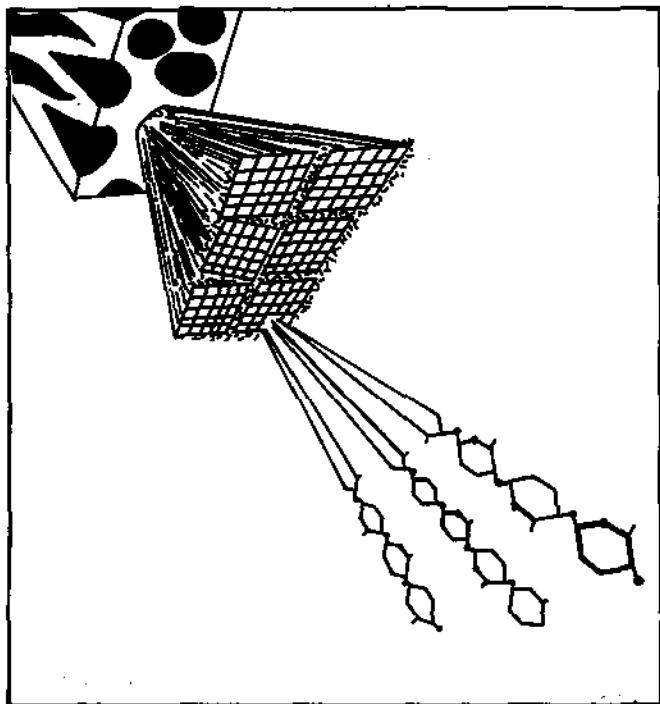
(a) قندهای موجود در برانتز به صورت اختلاف، روی زنجیر اصلی وجود دارند.

(b) گاما نشانه کوبلی ساکاریدهای منظم است و علامت / نشانه یک کوبلی ساکارید متناوب است.

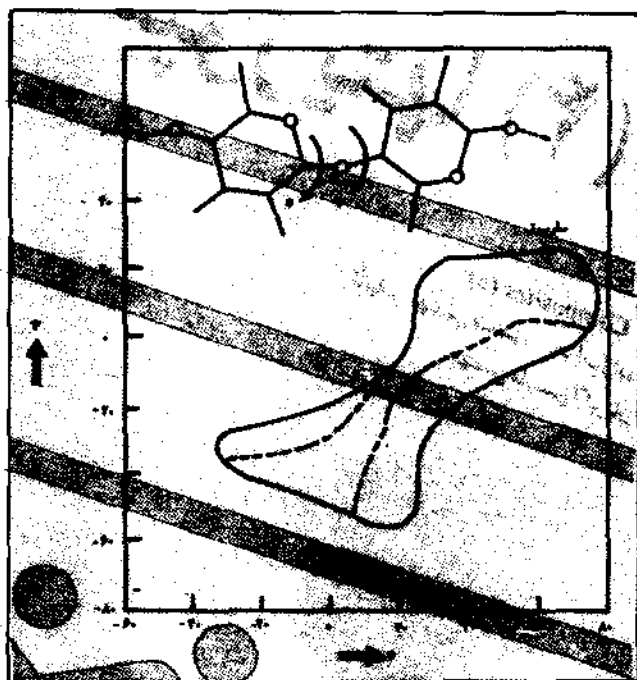
سولفاتنی متصل شده است.

گلیکوپروتئینها و پروتوگلیکانها دو زمینه متمایز بیوشیمی را تشکیل می دهند و توگلیکانها به نام موکوبلی ساکارید جانوران عالی نیز معروف اند. در این مقاله فقط درباره گلیکوپروتئینها بحث خواهد شد. در سالهای اخیر درک این نکته که پلی ساکاریدهای میکروبی از واحدهای تکرار شونده و منظم متشکل از یک تا حداقل هفت واحد

هیچگونه همپوشانی فضایی وجود ندارد. معیار فاصله مجاز مورد استفاده برای چنین نقشه‌ای از روی فواصل غیرپیوندی بین اتمی، که در ساختارهای بلوری مولکولهای کوچک - مشابه مشاهده شده است، تعیین می‌شود فواصل حد نهایی، متراکم شدن آنها را مجاز می‌سازد.



شکل ۶ - پیوستگی ساختاری از مولکول نوار مانند سلولز به میکروفیبریلهای بلور مانند مستفرد. خوشه‌های میکروفیبریلها در ماتریس کمپلکس لیگین - کربوهیدرات جای داده شده‌اند تا ترکیب دیوار و سلول را بسازند.



شکل ۵ - نمودار واحد که زوایای چرخش ϕ و ϕ_0 را نشان می‌دهد و نقشه فاصله تماس را در بر می‌گیرد که با استفاده از معیارهای حد نهایی بنا شده است. نواحی سیاه زده شده به صورت تبدیلی که در آنها پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی امکانپذیر است، تعلق دارد.

نواقص در نظم بلوری باید کمتر باشد.

صلب بودن بلور از نظر صورتبندی را می‌توان به حد بالای کمال شبکه سلولز طبیعی نسبت داد. در هر حال سلولز بازسازی شده این کمال شبکه را ندارد. فقط با انجام گرفتن پدیده پیوستن و بلورسازی به طور همزمان که به مورفولوژی نوظهوری منجر می‌شود می‌توان به یک چنین ساختار ظریف جالب توجهی یعنی خودنظمی در ابتدایی ترین مرحله ممکن رسید. این پدیده به سلولز منحصر نمی‌شود، زیرا سایر پلی ساکاریدهای طبیعی مانند کتین (Chitin) و پارامیلون (Paramylon) در حالت طبیعی حدود ۱۰۰٪ نظم بلوری رشته‌های ریز را از خود نشان می‌دهند. ادامه دارد...



نقشه فاصله تماس در شکل ۵ نشان می‌دهد که صورتبندیهای قابل حصول برای سلولیوز بسیار محدودند. به طوری که تنها ۵٪ سطح $(\phi_0 \text{ و } \phi)$ را تشکیل می‌دهد و نشان می‌دهد که چرخش آزاد باقیمانده‌ها بسیار محدود شده است. این واقعیت بدان معناست که مولکول سلولز تمایل زیادی به کش دادن واحدهای گلوکز مجاور هم دارد که آرایش نوارمانند دارند. این آرایش به وضعیت قرار گرفتن ϕ و ϕ_0 در نقشه فاصله تماس منبسط است. این صورتبندی نوارمانند، در کرسیتالیت سلولز نیز وجود دارد که در آن نوارها به ترتیب در جهت محور الیاف طبیعی، مانند الیاف گیاه زمی (Ramie) و کتان، چوب و غیره ردیف می‌شوند (شکل ۶). واقعیت مهم این است که سلولز در طول میکروفیبریلهای بلوری خود هیچ گونه اختلاف چگالی نشان نمی‌دهد. میکروسکوپ الکترونی بنا کنتراست پراش نشان می‌دهد که میکروفیبریلهای آگ - Atga، والونیا و نتریکاسا (Valonia Ventricosa) لبه‌های دقیقاً موازی با عرض 200 \AA و یک ساختار بلوری پیوسته تا چندین میکرومتر ($< 10000 \text{ \AA}$) دارند. چون سلولز در مقابل اشعه ماهیت حساسی دارد، درجه تفکیک به پایداری شیمیایی نمونه در مقابل الکترونها بستگی داشته و $50 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$ است.