الباب الحادى عشر
الكربوهيدرات

الباب الحادي عشر

" الكربوهيـــــــدرات "

" Carbohydrates "

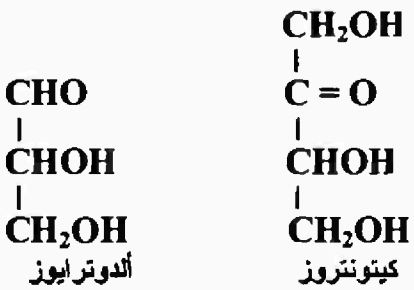
الكربوهيدرات هي مجموعة من المركبات العضوية الطبيعية واسعة الانتشـــار خاصة في المملكة النباتية ولها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$. وتعرف الكربوهيدرات في الوقت الحاضر بأنها مركبات تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة إضافة إلـــي مجموعة كربونيل بشكل كيتون أو ألديهايد أو مركبات تتحلل مائياً الي مركبات أبســـط لها عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كربونيل .

وبناءاً علي هذا التعريف فإن أبسط أنواع الكربوهيدرات التي لا تتحلل مائياً الي جزيئات أصغر تسمي بالسكريات الأحادية (mono Saccharides) . وجزيئـــات الكربوهيدرات التي تنتج جزيئيتين من سكر أحادي عند تحللها المائي تسمي بالسكريات الثنائية (disaccharides) . وهكذا فإن تلك التي تنتج ثلاث جزيئات أحادية تسمي بالسكريات الثلاثية (trisaccharides) . ان الكربوهيدرات التي تنتج عند تحللهـــا من أثنين الي عشرة جزيئات من سكريات أحادية تسمي بالسكريات قليلـــة الجزيئـــات (Oligosaccharides) والسكريات التي تنتج أكثر من عشرة جزيئات أحادية فإنها تسمي بالسكريات المتعددة (Polysaccharides) .

تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها :

تنتهي أسماء السكريات الأحادية بـــ المقطع أوز (ose) وتسمي الســـكريات التي تحتوي علي مجموعة ألدهايد ب ألدوز (aldose) . والسكريات التـــي تحتـــوي علي مجموعة كيتون بـــ الكيتوز (Ketose) . وتصنف السكريات الي مجاميع حسب عدد ذرات الكربون في الجزيئة . فالسكريات الأحادية التي تحتوي علي ثـــلاث ذرات كربون ومجموعة ألدهايد تسمي بـــ ألدوترايوز (aldotriose) . والسكر الأحـــادي

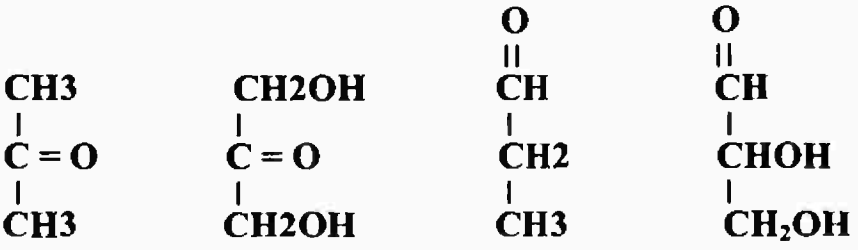
الذي يحتوي علي أربعة ذرات كربون ومجموعة كيتون بـــ كيتونتروز (Ketotetrose) .



ألدوترايوز كيتونتروز

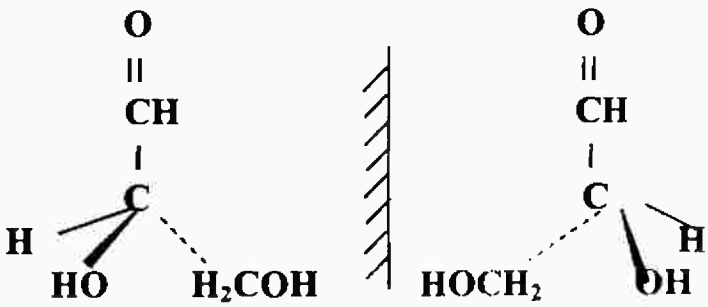
السكريات الأحادية (D) و (L) :-

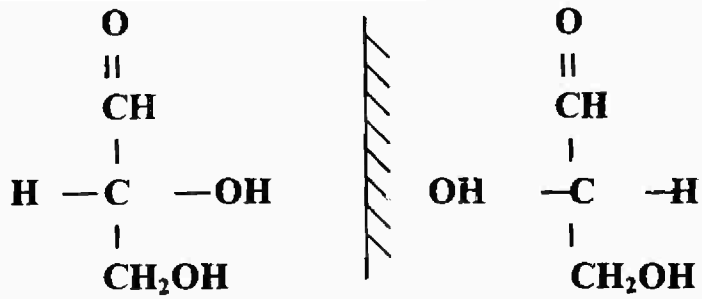
وحسب التعريف السابق فأن أبسط أنواع السكريات الأحادية (تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة وعلي مجموعة كربونيل) هما جلسرالهايد (2 ، 3 – ثنائي هيدروكسيد بروبيونالدهايد) و 1 ، 3 – ثنائي هيدروكسي – 2- بروبانون (1 ، 3 – ثنائي هيدروكسي أسيتون) .



أسيتون 3.1 ثنائي هيدروكسيد بروبان بروبيونالديهايد جليسر ألديهايد

ان ذرة الكربون الثانية المعلمة بنجمة في جزيئة الجلسرالدهيد هي ذرة كربون غير متناظرة لذلك فإن هذه الجزيئة لها التوزيعان الفراغيان المطلقان التاليان :





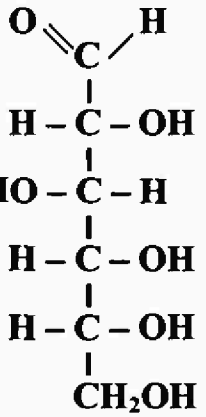
(ح) (ز)

D - (+) جليسر ألديهايد L - (-) جليسر ألديهايد

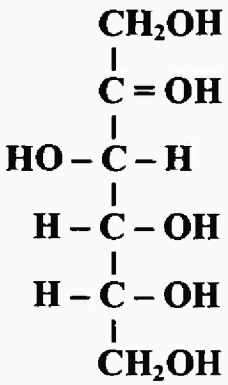
- (+) جليسر ألديهايد أو S - (-) جليسر ألديهايد

ان وضع إشارة (+) في بدء الاسم يعني ان الشكل الضوئي جليسر ألدهايد يدير الضوء المستقطب نحو اليمين (Dextrorotatry) (D) ، ووجود إشارة (-) بالآخر يعني تدويره للضوء المستقطب نحو اليسار (Levorotary) (L) . وعند وصف الشكل الفراغي المطلق لذرة الكربون غير المتناظرة يطبق نظام (R) و (S) . فالاسم الكامل يكون : R - (+) - جليسرألديهايد و S - (-) - جليسر ألدهايد .

ولكن قبل معرفتنا بنظام (R) و (S) فإن نظاماً آخر كان سائداً في توضيح الكيمياء الفراغية ، وحسب هذا النظام فإن (+) - جليسر ألدهايد يعرف بـ D - (+) - جليسر ألدهايد وان (-) - جليسرالدهايد يعرف بـ L - (-) - جليسر ألدهايد . وقد استعمل هذان التركيبان كمرجع في تسمية جميع السكريات الأحادية . ان السكريات الأحادية التي تكون فيها ذرة الكربون غير المتناظرة البعيدة عن مجموعة الكربونيل لها نفس التوزيع الفراغي لـ D - (+) - جليسرالدهايد - تعرف بـ سكريات العائلة - D . والسكريات الأحادية التي تكون فيها نفس التوزيع الفراغي لـ L - (-) - جليسرالدهايد تعرف بسكر - L . ليس اتسمية السكريات بـ (D) و (L) علاقة باتجاه الدوران الضوئي تماماً مثل تسميتها بـ (R) و (S) . لذا فإن سكر الجلوكوز الطبيعي يسمي بـ D - (+) - جلوكوز وسكر الفركتوز بـ D - (-) - فركتوز :



D - (-) - فركتوز



D - (+) - جلوكوز

ويلاحظ من السكرين أعلاه أنهما يحتويان علي أكثر من ذرة كربون غير متـــاظرة . ان عدد الأشباه الجزيئية (الأيزومرات) المتوقعة لمثل هذه المركبات هو 2^n حيث n هو عدد المراكز غير المتناظرة في الجزيئة .

ونستنتج من ذلك ان أبسط المركبات السكرية – الدوترايوز ، حيث يحتوي علي مركز غير متناظر واحد .

يكون عدد الأيزومرات $2^1 = 2$. وهكذا يكون لـــ – الدوتتروز أربعة أشباه ولـــ – الدوبنتوز ثمانية ولـــ – الدوهكسوز ستة عشر . ان نصف هذا العدد ينتمي الي العائلة (D) والنصف الآخر الي العائلة (L) .

الصيغة التركيبية والشكل الحلقي :

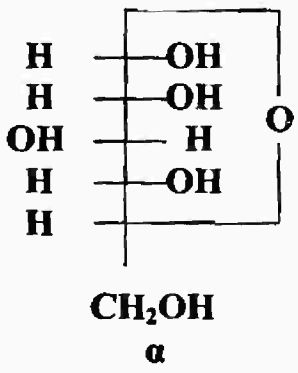
سوف نأخذ D – (+) – جلوكوز كمثال لتوضيح الطرق المختلفة في كتابـــة الصيغة التركيبية للسكريات الأحادية .

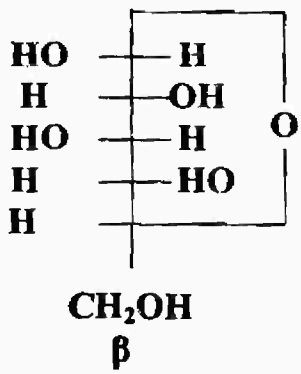
لقد قدم العالم فشر (Fischer) الصيغة المتقاطعة (1-) لـــ D – (+) – جلوكوز وتسمي الصيغ من هذا النوع بمساقط فشر . في هذه الصيغ فإن الروابط الأفقية تكـــون متجهة من سطح الصفحة بإتجاه القارئ الي الخارج والروابط العمودية تكون متجهـــة الي خلف سطح الصفحة .

وعلي الرغم من أن كثيراً من خواص D – (+) – جلوكوز يمكن تفسيرها بالصيغة التركيبية المفتوحة (1 ، 2 ، 3) ، لكن من جهة أخري تتوفر أدلة كثيرة توضح أن التركيب المفتوح يوجد في المحلول في حالة توازن مع تركيبين حلقيين . ان هذين الشكلين الحلقين للجلوكوز هما في الحقيقة همي الأسيالان تكوناً عن طريق تفاعل ضمن الجزيئة بين مجموعة هيدروكسيل الكربون – 5 ومجموعة الألدهايد .

وكما يلاحظ أن احتمال مهاجمة مجموعة الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل الألدهايد يكون أما من الأعلي أو من الأسفل ويؤدي ذلك الي خلق مركز غير متناظر جديد في ذرة الكربون – 1 . مما يوضح وجود الشكلين الحلقيين . وهذان الشكلان الحلقيان هما شبهان فراغيان يختلفان فقط في التوزيع الفراغي لذرة الكربون – 1 . وتسمي الأشباه من هذا النوع بالأنومترات (anomers) . وتسمي ذرة الكربون –1 بذرة الكربون الأنومرية (anomeric) ويطلق علي الأنومرين بـ α – أنومر و β – أنومر حسب موقع مجموعة الهيدروكسيل علي ذرة الكربون – 1 : يكون الهيدروكسيل متجهاً الي الأسفل في الشكل الحلقي لأنومر – α ويكون متجهاً الي الأعلي للأنومر – β .

ويسمي الشكلان الحلقيان للجلوكوز بصيغ هاورث Hawarth نسبة الي العالم هاورث الذي اقترح وجود الجلوكوز بالشكل الحلقي السداسي .





ويطلق علي الحلقة السداسية للسكر الأحادية بالبايرونوز Pyranose وهذا الأسم مشتق من ذي حلقة سداسية غير متجانسة يحتوي علي الأكسجين يسمي بالبايران

Pyran ولتشابه الشكلين الحلقيين تسمي السكريات ذات الحلقة السداسية بـــ بايرن وز (يضاف [وز] بعد اسم الحلقة للدلالة علي أن المركـــب ســـكر حلقـــي) . وتوجـــد السكريات في الطبيعة أيضاً بشكل حلقة خماسية تسمي السكريات الحلقية في هذه الحالة بـــ فيورانوز (Furanose) نسبة الي الفيوران المركب ذا الحلقة الخماســـية غيـــر المتجانسة .

تفاعلات السكريات الأحادية :

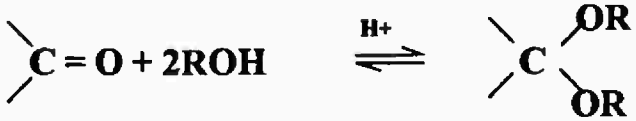
ان جزيئة السكر الأحادي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة ومجموعـــة كربونيل ، أما بشكل ألديهايد أو كيتون . لذلك نتوقع أن تتبـــع الســـكريات التفـــاعلات المعروفة للكحولات وكذلك لمركبات الكربونيل . ان تكون الهمي اسيتال والجلايكوسيد ما هي الا تفاعلات الألديهيدات مع الكحولات .

أ- تكوين الأيثـــرات :-

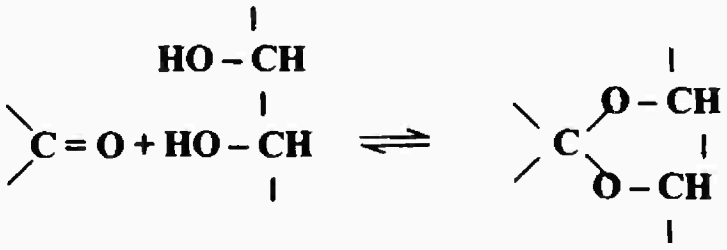
يمكن تحويل مجاميع الهيدروكسيل الأخري في جزيئة السكر الأحـــادي الـــي ايثرات . وذلك باتباع طريقة وليامسون في تحضير الأيثـــرات . إن معاملـــة الســـكر الجلايكوسيدي مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وكبريتـــات ثنـــائي المثيـــل أو باستعمال أكسيد الفضة مع يوديد المثيل يتكون ايثر المثيل للسكر .

ب- تكوين الأسيتالات والكيتالات الحلقية : :-

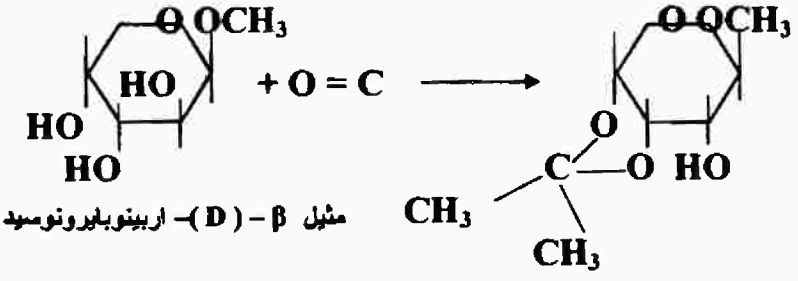
وجدنا عند دراستنا للألدهيدات والكيتونات ان تفاعلها مع جزيئتي كحول يعطي أسيتالات أو كيتالات



فإذا استعملنا مركب يحتوي علي مجموعتين هيدروكسيل (دايول Diol) بدلاً من جزيئتي كحول فإننا سوف نحصل علي أسيتالات أو كيتالات حلقية .



وبما ان السكريات هي مركبات متعددة الهيدروكسيل فإننا نتوقع أيضاً أن تتفاعل مع الألديهيدات والكيتونات بنفس الطريقة . الا أن سرعة هذه التفاعلات ونوع الناتج محدد بموقع مجاميع الهيدروكسيل ونوع مركب الكربونيك . فالكيتونات ، الأسيتون مثلاً ، تفضل تكوين كيتالات ذات حلقة خماسية مع السكريات .



مثيل β – (D) – اربينوبايرونوسيد

كيتال حلقة خماسية (تفضل ان تكون مجموعتي الهيدروكسيل في سس لبعضها)

أما الألديهيدات ، الفورمالديهايد أو البنزالديهايد مثلاً ، فإنها تنتج أسيتالات ذات حلقة سداسية .

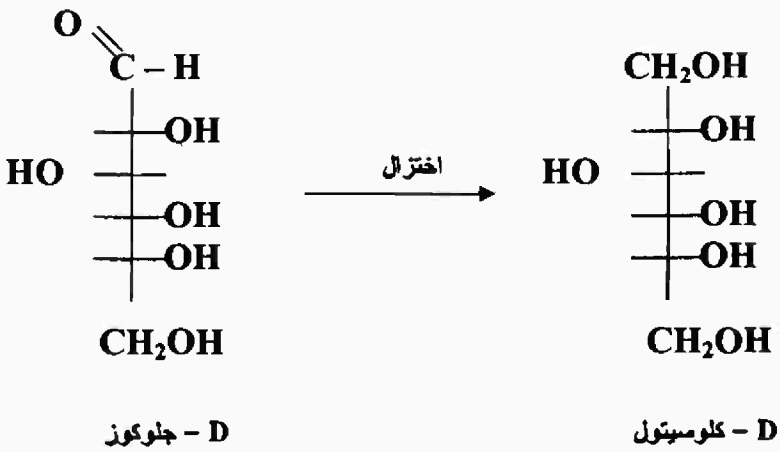
جـ- تكوين الأسترات :-

تتفاعل مجاميع الهيدروكسيل للسكريات الأحادية مع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية تحت نفس الظروف المستعملة لتفاعلات الأسترة بين الكحولات وهذه المشتقات حيث يتفاعل السكر مع أنهايدريد الخليك (الأسيتيك) بوجود البريدين

Pyridene كعامل محفز ونحصل علي الأسيتات ، حيث بمعاملة الجلوكوز مع أنهايدريد الخليك نحصل علي أسيتات الجلوكوز .

د- اختزال مجموعة الكربونيل :-

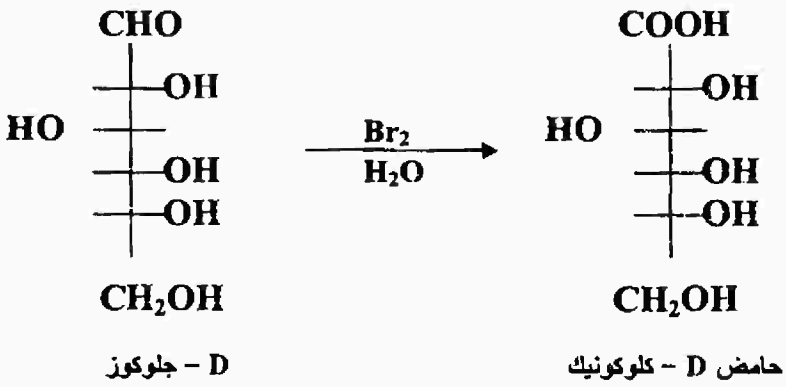
يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحادية وتحويلها الي مركبات متعدد الكحول . تسمي بـ الدتولات (**Alditols**) . ان اختزال الجلوكوز ينتج الجلوسيتول (**Glucitol**) . ويستعمل لهذا الغرض ، اما الهدرجة المحفزة أو الكواشف المختزلة مثل بورهيدرات الصوديوم ($NaBH_4$) .



D – جلوكوز　　D – كلوسيتول

هـ- الأكسدة : تكوين حامض الدونيك (aldonic) :-

تتأكسد السكريات المختزلة بطرق متعددة الي حامض الدونيك وتكون الألدوزات أكثر حساسة لتفاعل الأكسدة لأحتوائها علي مجموعة الألديهايد . فعند معاملة الجلوكوز مثلاً مع ماء البروم يتكون حامض الكلوركونيك (**Gluconic**) حيث تتأكسد فقط مجموعة الألديهايد .



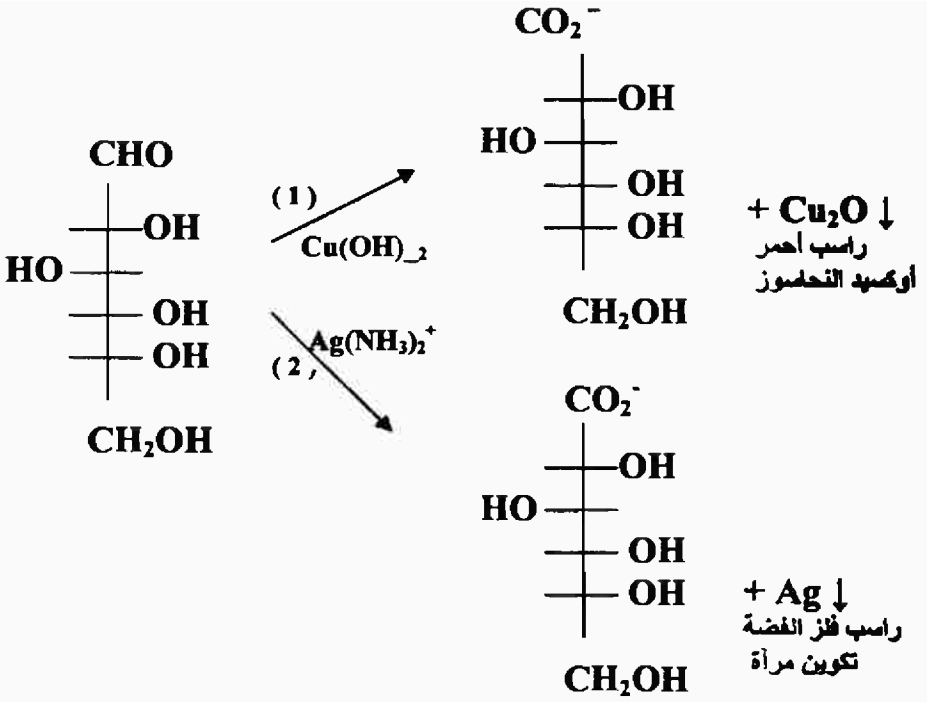
D – جلوكوز

حامض D – كلوكونيك

1- الأكسدة بواسطة كاشفي فهلنك وطولن :-

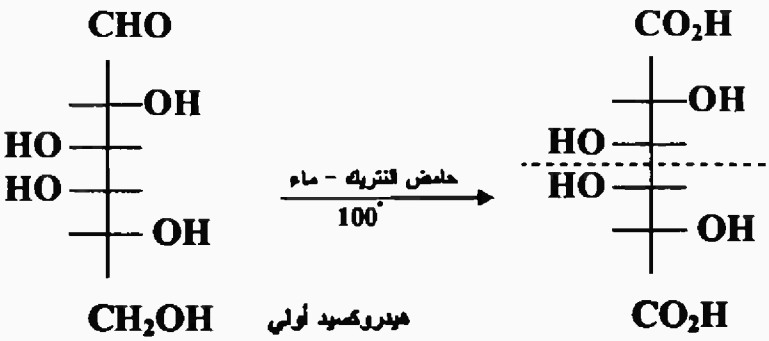
وتهيء لنا سهولة أكسدة الألدوزات طريقة تحليل في معرفة السكريات المحتوية علي مجموعة الألديهايد والكشف عنها . فوجود مجموعة الديهايد يعطي كشفاً موجباً مع كاشفي فهلنج (**Fehling**) وطولن (**Tollen**) : حيث يستعمل في الكاشف الأول أيون النحاسيك كعامل مؤكسد أما في الكاشف الثاني فإنه يستعمل أيون الفضة كعامل مؤكسد .

ففي تفاعل فهلنج (المعادلة 1) فإن تكون أكسيد النحاسوز الأحمر دليل علي وجود مجموعة الألديهايد . أما في تفاعل طولن فإن أيون الفضة يختزل الي فلز الفضة حيث يترسب بشكل مرآة علي السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار (المعادلة 2) . ومثل هذه المركبات لا تختزل المحاليل القاعدية لـ Cu^{+2} و Ag^{+} تسمي بالسكريات غير المختزلة (**non-reducing sugars**) أما السكريات التي تختزل هذا المحلول فإنها تسمي بالسكريات المختزلة (**reducing sugars**) .



2- الأكسدة بواسطة حامض النتريك :

وتحت ظروف أكسدة أقوي فإن مجموعة الهيدروكسيل الأولية تتأكسد أيضاً الي حامض كربوكسيلي . ان ناتج الأكسدة هذه هو حامض ثنائي الكربوكسيل متعدد الهيدروكسيل يسمي بـ حامض الساكاريك (Saccharic) ويستعمل حامض النتريك كمادة مؤكسدة لهذا الغرض .



هيدروكسيد أولي

D – كالاكتوز الديهايد

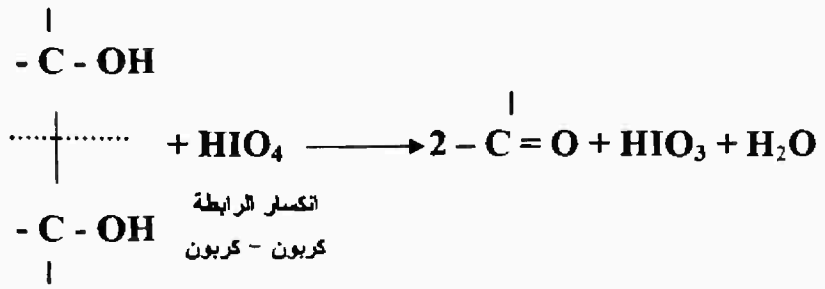
حامض كالاكتارتيك (ميوزك) Meso form

ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في تعيين التوزيع الفراغي النسبي للألدوزات . ان طرفي المركب الناتج هما مجموعتا كربوكسيل ، وبما أن المجموعتين متشابهتان فإن من المحتمل أن يكون الناتج غير فعال ضوئياً (مركب ميزو meso) .

وان أكسدة D – جلاكتوز ينتج حامضاً ثنائي الكربوكسيل (ميزو) ويظهر ذلك بوضوح فيما لو رسمنا خطاً وهمياً يقسم الجزيئة الي نصفين هما صورة مرآة الواحد للأخر مما يعطي تناظر للجزيئة . والوصول الي هذه المعلومات يحدد من الاحتمالات التركيبية . فمثلاً ان التوصل الي ان D – جالاكتوز ينتج حامض الميوزيك غير الفعال ضوئياً (ميزو) يؤدي بصورة تلقائية الي حصر احتمالات التوزيع الفراغي للكالاكتوز بواحد من أربعة توزيعات بدلاً من 16 توزيعاً فراغياً لألدوهكسوزات .

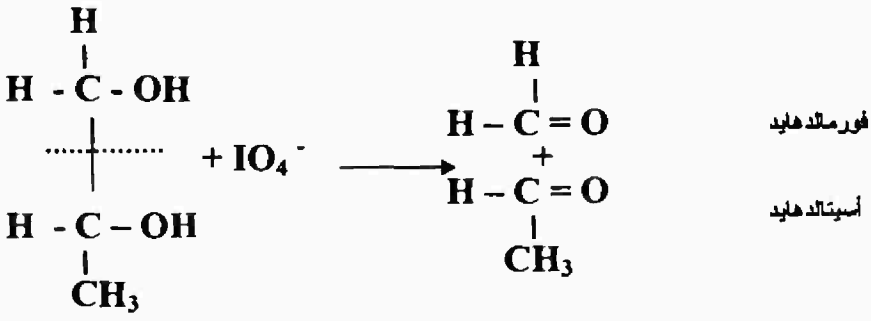
ز – الأكسدة بواسطة حامض البريوديك :-

تعاني المركبات التي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيلية علي ذرات كربون متجاورة أكسدة انشقاقية عند معاملتها بحامض البريوديك مؤدية الي انكسار الرابطة بين ذرتي الكربون ومكونة مركبات تحتوي علي مجموعة كربونيل (الديهايد أو كيتون أو كربوكسيل) .

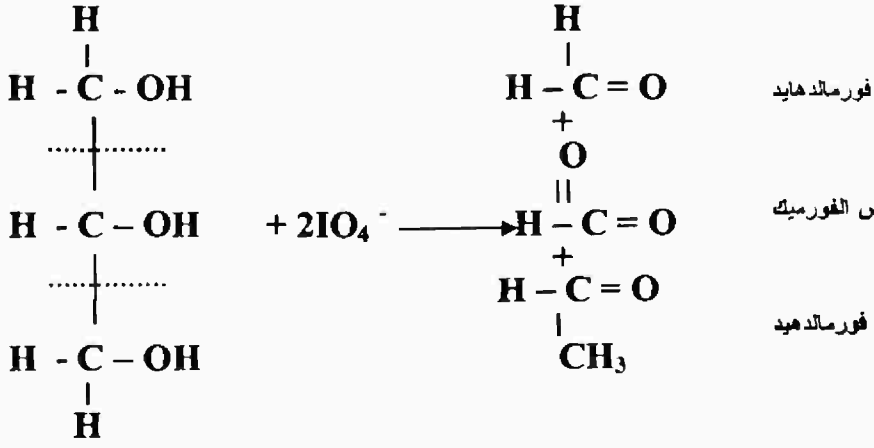


وتحدث هذه التفاعلات بصورة تامة وبمنتوج كمي . ويمكن الحصول علي معلومات مهمة وذلك عن طريق قياس عدد المولات المكافئة المستعملة من حامض البريوديك في

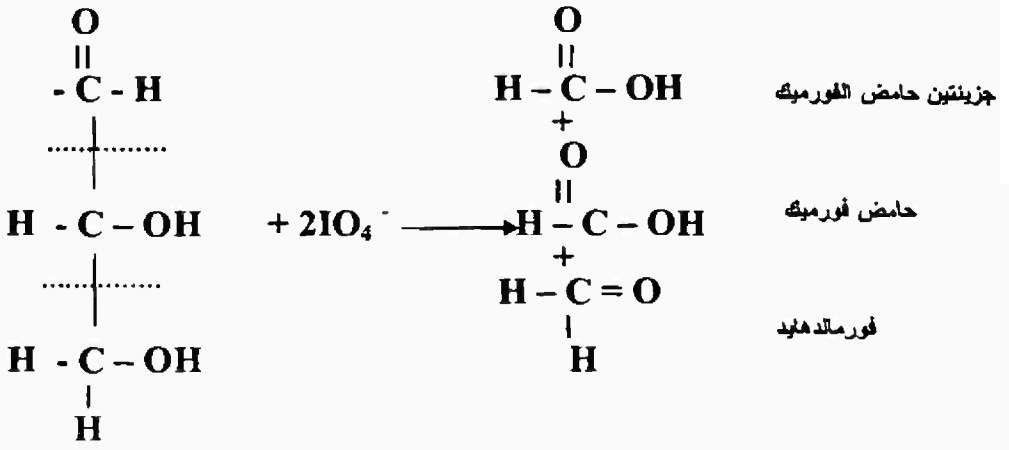
التفاعل ومن تشخيص نوع مركبات الكربونيل الناتجة ان الأكسدة الأنشـــقاقية لجزيئـــة 2.1 بروبان دايول مثلاً تؤدي الي جزيئة فورمالديهايد وجزيئة أسيتالديهايد .



وعند وجود ثلاث مجاميع هيدروكسيل متجاورة أو أكثر فإن أحد النواتج يكون حامض الفورميك .



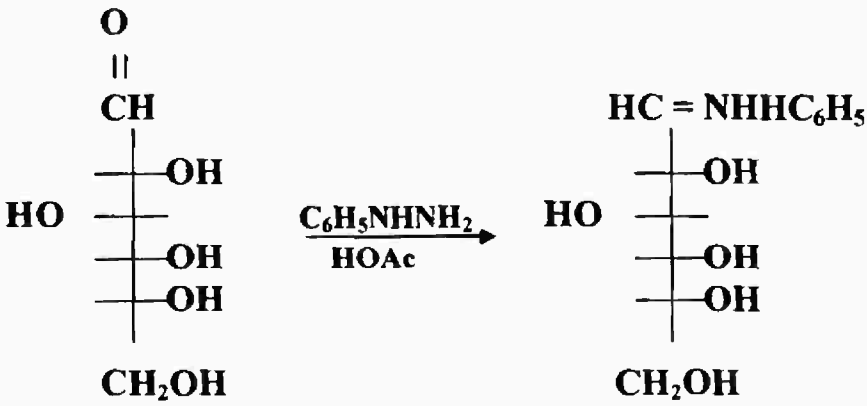
وتحدث أيضاً مثل هذه الأكسدة مع السكريات لتشابهما في التركيـــب مـــع المركبـــات المذكورة سابقاً كأكسدة جلسرلديهايد مثلاً :-



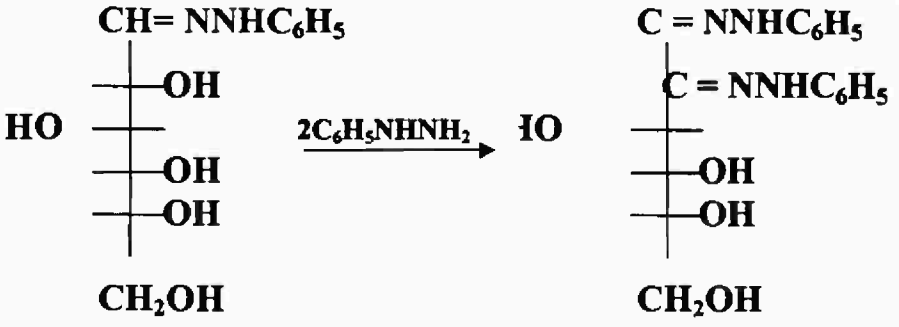
2- تفاعلات السكريات مع الفنيل هيدرازين : الهيدرازون والأوسازون :

أ- الهيدرازون :-

تتفاعل مجموعة الألديهايد في السكريات الأحادية مع مشتقات الأمونيا ، خاصة مع الفنيل هيدرازين مكوناً مشتق الفنيل هيدرازون .



لكن استعمال كميات زائدة من الهيدرازين أي استعمال مكافئين إضافة منه مع الهيدرازين الناتج يتكون مشتق الأوسازون (Osazone)



هيدرزون أوسوزون

السكريـــات الثنائيـــــة :-

السكريات الثنائية هي كربوهيدرات جزيئاتها من وحدتي سكر أحادي وينـتج عند تحللها مائياً جزيئتان من سكر أحادي .

أ- السكروز (سكر المادة) : Sucrose :-

يعتبر السكروز الثنائية انتشاراً في الطبيعة ويحضر تجارياً من قصب والتبخر . عند التحلل المائي المحفز بالحامض للسكروز نحصل علي جزيئة فركتـورز (مـول واحد) وجزيئة جلوكوز (مول واحد) . وترتبط الجزيئـات مـع بعضـها برابطـة جلايكوسيدية بين ذرة الكربون – 1 من الجلوكوز مع ذرة الكربون – 2 من الفركتوز (ارتباط بين ذرتي كربون أنومريتين) .

وبما أن ذرتي الكربون الأنومريتيم للسكرين الأحادين يشتركان فـي تكـوين اسيتال فإن السكروز سكر غير مختزل . ان عدم تكوينه اوسازوناً مع الفنيل هيدرزين وإعطائه كشفاً سالباً مع كل من كاشف بندكت وطولين وعدم معاناته ظـاهرة تحـول الدوران (Muterotation) . كلها أدلة علي أن سكر السكروز هـو سـكر غيـر مختزل .

وتظهر دراسات مثيلة جزيئة السـكروز ومـن ثـم التحلـل المـائي للنـاتج مـــركبين همـــا : 2 ، 3 – 4 ، 6 ربـــاعي – O – مثيـــل جلوكـــوز

و 1 ، 3 ، 4 ، 6 – رباعي – O – مثيل فركتوز . ويدل تشخيص هذين المركبين علي أن وحدة الجلوكوز الموجودة في جزيئة السكروز تكون بشكل حلقة سداسية . أما وحدة الفركتوز فإنها تكون بشكل حلقة خماسية ، وتؤكد دراسات التحلل الانتقالي بواسطة الأنزيمات (أنزيم الأنفر من الخميرة) ان الأرتباط الكلايكوسيدي للجلوكوز يكون بشكل (α) أما الفركتوز فهو مرتبط بشكل (β) .

ب- المالتوز : Maltose :-

يتكون المالتوز ، بالإضافة الي نواتج أخري ، من التحلل المائي المحفز بالحامض للنشا . ان الصيغة الجزيئية لـ (+) مالتوز هي $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة ، بعكس السكروز لأنه يختزل كاشفي طولين وفهلنج ولتفاعله مع الفنيل هيدرازين حيث يتكون أحادي أسازون (أي أن لأحدي وحدتي السكرين الأحاديين مركزاً مختزلاً) .

ويتأكسد المالتوز بماء البروم الي حامض أحادي الكربوكسيل هو حامض المالتوبايونيك D.Maltobiocacid . يوجد المالتوز في شكلين أنومريين هما α مالتوز (دورانه النوعي $[\alpha]_D$ = + 168) و β مالتوز (دورانه النوعي $[\alpha]_D$ = + 112) لذلك يعاني ظاهرة تحول الدوران $[\alpha]_D$ = + 136 للتوازن) .

كل هذه الحقائق توضح ان المالتوز يحتوي علي مجموعة كربونيك واحدة بشكل همي اسيتال فعال . مثلما هي الحال في السكريات الأحادية المختزلة التي سبق ان درسنا صفاتها .

وعند التحلل المائي للمالتوز المعجل بالحامض أو بولسطة أنزيم مالتيز (Maltase) تتكون جزيئتان (مولين) من سكر D – (+) – جلوكوز مما يدل علي أن المالتوز يتكون من وحدتي D – (+) جلوكوز تربطهما ارتباط جلايكوسيدتي من نوع α لأنه يتحلل بفعل أنزيم مالتيز (أنزيم مالتيز خاص يحلل إرتباط كلايكوسيد . ونستنتج من ذلك ان لأحدي وحدتي الجلوكوز القدرة علي الإختزال اما الوحدة الأخري فإنها موجودة بشكل كلايكوسيد .

جـ- اللاكتوز : Lactose :-

يحتوي حليب الأبقار وكذلك الإنسان علي 5 % من سكر اللكتوز . وينتج تجارياً شرس الحليب (المحلول المائي المتبقي من تصليح الأجبان) . ويتحميص الحليب أي بتحوله الي لبن يتحول سكر اللاكتوز الي حامض اللاكتيك . وسكر اللاكتوز هو أيضاً سكر ثنائي صيغته الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة لأنه يكون أوسازون مع الفنيل هيدرزين .

ويوجد بشكل ألوميرين β و α ويعاني من ظاهرة تحول الدوران . ويتحلل مائياً بواسطة حامض أو بمعاملة اللاكتوز بأنزيم أمولسين (Emulsin) (الذي يشق ارتباط β فقط) الي جزيئة (مول واحد) من D – جلوكوز وجزيئة (مول واحد) من D – جلاكتوز (D . Galactose) ويتضح مما جاء ان D – لاكتوز هو جلايكوسيد – β ناتج عن اتحاد جزيئة D – جلوكوز مع جزيئة D – كالاكتوز .

د- السلوبايوز : Cellubiose :-

ينتج السلوبايوز من التحلل المائي الجزيئي للسليلوز (Cellulose) . يشابه السلوبايوز المالثوز في خواصه الكيميائية وهو من السكريات الثنائية المختزلة حيث تتأكسد بماء البروم الي حامض سلوبايونيك (Cellublonic) ويتفاعل مع الفنيل هيدرزين ليكون أوسازون ويتحلل مائياً – بالحامض ليعطي جزيئتين من D (+) جلوكوز ويعاني أيضاً من ظاهرة تحول الدوران .

ويختلف السلوبايوز في ارتباطه الجلايكوسيدي عن المالثون حيث يكون ارتباط β بعكس المالثوز حيث يكون ارتباط – α . فالإرتباط الكلايكوسيدي للسلوبايوز يتحلل بواسطة أنزيم أموسلن (emulsion) وليس بواسطة أنزيم مالتيز (maltose) وبما أن أنزيم أموسلن مختص في تحلل أرتباط الكلوكوسيد β فإننا يمكن ان نستنتج ان وحدتي الجلوكوز في السلوبايوز يربطهما ارتباط β .

السكريـــات المتعددة : (Poly Saccharides) :-

تعتبر السكريات المتعددة الجزيئات لدائن طبيعية لسكريات أحادية (الدوزات أو كيتوزات) حيث ترتبط وحدات السكريات الأحادية مع بعضها بروابط جلايكوسيدية مع فقد الماء .

ويطلق الاسم السكريات المتعددة علي المركبات التي تحتوي علي أكثـر مـن عشـرة وحدات من السكريات أحادية . ان معظم السكريات المتعددة الطبيعية تحتـوي علـي جزيئات كبيرة مثل جزيئة السليلوز حيث تحتوي علي 3000 وحدة جلوكوز ومعظـم السكريات المتعددة تكون ارتباط وحداتها بين ذرة الكربون – أو من وحدة سكر الي أي من مجاميع الهيدروكسيل لوحدة سكر أخري ولها تركيب مستوي (Planer) . وقـد يكون في بعض الأحيان تركيب متفـرع (branched) (أي أن بعـض وحـدات التركيب المستوي الأساس تشترك في تكوين ارتباط جلايكوسيدي جانبي بواسطة أحدي مجاميع الهيدروكسيل الأخري .

أ- النشـــــا : Starch :-

يوجد النشا علي شكل حبيبات دقيقة في جذور ودرنات وبذور النباتات . وتعتبر الحنطة والبطاطة والذرة والرز من المصادر المهمة للنشا . عند تسخين النشـا تنـتفخ حبيباته ويتكون عالق غروي يمكن فصله الـي جـزيئين أساسـيين هـي الأميلـوز (Amylose) والأميلوبكتين (Amylopectin) ز

قد أظهرت الدراسات ان الأميلوز يتكون من أكثر من ألف وحدة D – جلوكوز ترتبط مع بعضها بارتباط كلايكوسيد – α بين ذرة الكربون – 1 من ودحة جلوكـوز وذرة الكربون – 4 من وحدة الجلوكوز التالية :

وتركيب الأميلوبكتين مشابه للأميلوز ، عدا ان الهيكل الكربوني يكون فيهـا متفرعـاً ويكون التفرع عند ذرة الكربون – 6 من وحدة جلوكوز الي ذرة الكربـون – 1 مـن وحدة جلوكوز أخري . ويحدث التفرع علي مسافات متعاقبة بـين 20 – 25 وحـدة جلوكوز .

ان معاملة النشا مع محلول حامضي أو مع الأنزيمات يتحلل بصورة تدريجية الي أولاً الدكسترين **Dextrin** (مزيج من سكريات متعددة لها أوزان جزيئية واطئة ومن ثم الي المالتوز وأخيراً الي **D** – (+) جلوكوز .

ب- السليلوز : Cellulose :-

يعتبر السليلوز من أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الطبيعة . ويكون الجزء الأساس من خلايا النبات ويشمل 10 – 20% من الوزن الجاف لأوراق النباتات وحوالي **50** % من خشب وقشرة الأشجار و **90** % من ألياف القطن .

ويحتوي السليلوزفي تركيبه علي وحدات من **D** – كلوكوبايرونوسيد مرتبطة مع بعضها بين ذرة الكربون – 1 من وحدة جلوكوز أخري في سلسلة طويلة غير متفرعة . ومثل النشا يتحلل السليلوز الي **D** – جلوكوز فقط عند معاملته مع محلول حامضي . ويختلف عن النشا بنوع ارتباطه الجلايكوسيدي حيث تكون الروابط الجلايكوسيدية من نوع – **β** لذا فإن جزيئات السليلوز تبقي خطية لا تلتوي الي تركيب حلزوني كما عند وجود ارتباط **α** – (1 – 4) مثل النشا ان التركيب البنيوي الخطي لسلاسل جزيئة السليلوز يجعل من مجاميع الهيدروكسيل أن تكون في وضع يساعدها علي ربط السلاسل الطبقية مع بعضها عن طريق تكوين روابط هيدروجينية . وتلاحم طبقات سلاسل السليلوز بهذا الشكل يجعل السليلوز صعب الذوبان في الماء ويعطي استقراراً ومتانة لألياف السليلوز مما يجعلها مادة مثالية لبنية جدار الخلية في النباتات .

جـ- الجلايكوجين : Glycogen :-

يشابه تركيب الجلايكوجين الأميلوبكتين لكن سلاسله أكثر تفرعاً . وتحدث التفرعات بين كل ستة وحدات جلوكوز . وللجلايكوجين وزن جزيئي عالي . وهو المادة التي تستعملها الحيوانات في خزن الجلوكوز لحين استعمالها . وتخزن عادة في انسجة الكبد والعضلات .

استعمالات السليلوز الصناعية :-

لقد تمكن الكيميائيون من الاستفادة من المركبات الطبيعية ذات الجزيئات الكبيرة مثل السليلوز وتحويرها الي مواد ذات قيمة صناعية عالية . ان كل وحدة جلوكوز في السليلوز تحتوي علي ثلاثة مجاميع هيدروكسيل .

أ- خلات (أسيتات) السليلوز (Celluose acetate) :-

يمكن تحويل السليلوز الي ثلاثي خلات السليلوز بوجود انهايدريد الخليك وحامض الخليك وقليل من حمض الكبريتيك . ويزيل التحلل الجزئي بعضاً من مجاميع الخلات ويجزئ سلاسل السليلوز الي أجزاء أصغر (كل جزء يحتوي علي 20 – 300 وحدة) منتجة ما يعرف تجارياً بخلات السليلوز .

ويستعمل خلات السليلوز في عمل شرائح الأفلام الفوتوغرافية . ان دفع محلول خلات السليلوز في الأسيتون من خلال فتحات مغزل دقيقة وتبخر المذيب يؤدي الي تكوين ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تحول الي نسيج صناعي يعرف بالرايون (**ryon**) ومن الأقمشة الي تحتوي علي خيوط الرايون قماش البطانيات وكذلك بعض الأقمشة النسائية .

ب- نترات السليلوز :-

يتحول السليلوز عند معاملته مع مزيج من حامض النتريك وحامض الكبريتيك الي نترات السليلوز (راجع تفاعلات الكحولات مع حامض النتريك) . وتعتمد خواص واستعمالات هذا الناتج علي درجة النيترة . ويستعمل في إنتاج الألواح الفوتوغرافية وكذلك في تحضير البارود .

جـ- ايثرات السليلوز :-

تتم الكلة السليلوز بواسطة كلوريدات الألكيل بوجود قاعدة . ولايثرات المثيل والأيثيل والبنزيل استعمالات مهمة في الصناعة مثل انتاج الأنسجة والشرائح وكذلك البلاستيك .

د- الحرير الصناعي :-

عند معاملة الكحول مع ثاني كبريتيد الكربون بوجود القاعدة . نحصل علي أستر يسمي زانتات (**Xanthate**) .

$$R-OH + NaOH \rightleftharpoons RONa$$

$$RONa + S=C+S \rightleftharpoons R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa$$

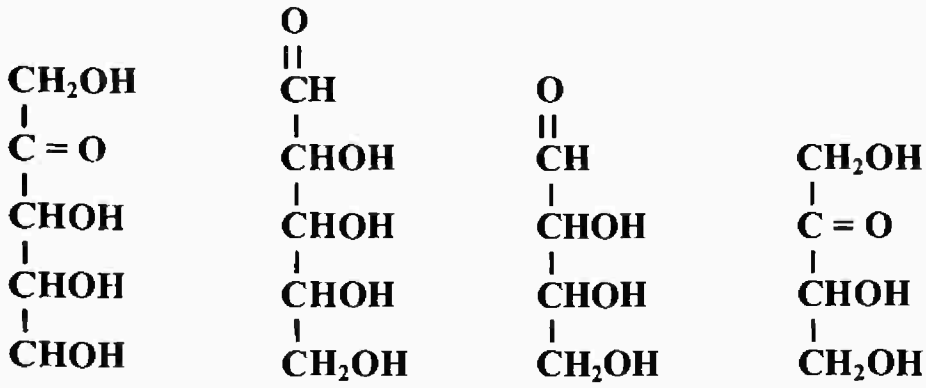
زانتات

$$R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa \xrightarrow{H^+} ROH + CS_2$$

والسليلوز يتفاعل بنفس الطريقة مكوناً زانتات السليلوز . وبإمرار محلول الزانثات في القاعدة (مادة لزجة) من خلال فتحات مغزلية دقيقة في حوض يحتوي علي حامض . يعاد تكوين السليلوز بشكل ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تعرف بـــالرايون (**ryon**) أو الحرير الصناعي . وفي قضاء الهندية يوجد معمل ضخم لإنتاج الحرير الصـــناعي من سليلوز الأخشاب .

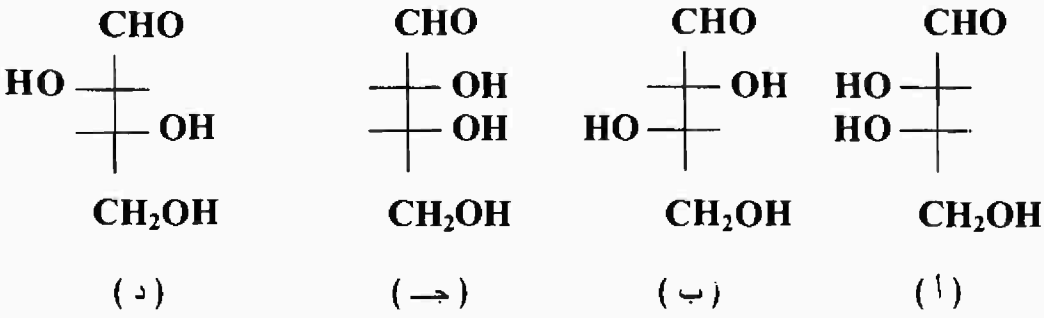
الأسئلـــــة

1- صنف السكريات الأحادية التالية ومن ثم حـدد عـدد ذرات الكربـون غيـر المتناظرة وعدد الأشباه الفراغية لكل من الصيغ التركيبية :-



(أ) (ب) (جـ) (د)

2- ضع العلامة D و L وكذلك (S – R) لكل من السكريات الأحادية التالية.



(أ) (ب) (جـ) (د)

3- أعط مثالاً لكل من المركبات التالية :

أ- سكر ثنائي

ب- سكر أحادي

ج- ألدوينثور

د- كيتو بنتوز

هـ- ألدوهكسوز (حلقي خماسي)

و- كيتوهكسوز (حلقي سداسي (بايرونوز)

ز- كلايكوسيد

ح – D – كيثوبنتوز

ط- L – كيثوهكسوز

4- أكتب ناتج تفاعل أسئلة كل من

أ – اللاكتوز ب- المانوز جـ- السكروز

5- اشرح ما هو الفرق بين التركيب البنائي للنشأ والسليلوز .

6- أعط ميكانيكية توضح فيها كيفية تكون **D** – كلوكوبايرنزو في المحلول .

7- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكن بواسطته التمييز بين كل من ز

أ- **D**- جلوكوز و **D**- كلوسيثول

ب – **D**- جلوكوز و **D**- فركتوز

جـ- **D**- جلوكوز و **D**- كالوز

د- سكروز ومالتوز

هـ- مثيل **α** – **D** – كلوكوبايرنوسيد و 2 ، 3 ، 4 ، 6 – رباعي – **O** – مثيل –**β** – **D** –

8- التحلل المائي للرافينوز يعطي **D** – جلوكوز و **D** – فركتوز و **D** – كالتوز أكتب كافة احتمالات ارتباط هذه السكريات لتكوين الرافينوز .

9- ارسم صيغة الحلقة الخماسية وصيغة الحلقة السداسية للـ **D** – رايبوز _ يمكنك الإستعانة بجدول السكريات الأحادية) . كيف يمكن استعمال الأكسدة بحامض البروديك للتميز بين مثيل **α** – **D** – رايبو فيورانوسيد ومثيل **α** – **D** – رايبو بايرونوسيد .