

الباب الرابع عشر الكاربوهيدرات

الباب الرابع عشر

الكاربوهيدرات

الكاربوهيدرات من أكثر المركبات العضوية الموجودة في النباتات والحيوانات انتشاراً فمنها سكر القصب والجلوكوز والسلوز والصمغ . كما أن وظائف هذه المركبات متعددة (مثل النشاء والجلايكوجين) وتلعب دوراً أساسياً في خزن الكثير من المواد لحين الحاجة إليها .

كما أنها تعتبر أنسجة مساندة للنباتات (السليلوز) ، إضافة إلى ذلك فهي تعتبر من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة النشاء ، الورق ، الخشب ، المنسوجات ، البلاستيك ، وغيرها . تبني هذه المركبات في النباتات من ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء بواسطة عملية التركيب الضوئي ، بينما تعتمد الحيوانات بتجهيزاتها على النباتات .

ويعتبر كل من الكربون والهيدروجين والأوكسجين من العناصر الرئيسية في المركبات الكربوهيدراتية وإن الأوكسجين والهيدروجين يوجدان كما هما في الماء وأعطيت لهذه المركبات الصيغة الجزيئية $C_x(H_2O)_y$ وعلى ضوء ذلك فقد سميت بهيدرات الكربون $C_x(H_2O)_y$.

وهناك حالات من مركبات غير كربوهيدراتية تملك صيغة جزيئية تشابه المركبات الكربوهيدراتية مثل حامض الخليك وأن هناك بعض من المركبات الكربوهيدراتية التي لا يوجد كل من الأوكسجين والهيدروجين بها نفس نسبة وجودهما في الماء مثل سكر الرامينوز .

ومن ناحية التركيب الكيميائي فيمكن تعريف الكربوهيدرات بأنها مركبات الدهيدية أو كيتونية متعددة مجموعة الهيدروكسيل ، أو هي المركبات التي بتحليلها مائياً ينتج عنها الدهايد كحولي أو كيتون كحولي متعددة الهيدروكسيل .

يمكن تقسيم المركبات الكربوهيدراتية إلى مجموعتين رئيسيتين هما :

أ- السكريات البسيطة Simple Sugars

ب- السكريات المتعددة Poly Saccharides

فالسكريات البسيطة حلوة المذاق ، ذائبة في الماء ، توجد بشكل متبلور وأوزانها الجزيئية معروفة وتقسم الكربوهيدرات إلى السكريات الأحادية ، الثنائية ، الثلاثية ، الرباعية . ولا تتحلل السكريات الأحادية مائياً . بينما يحدث ذلك إلى السكريات الثنائية بحامض مخفف ، معطية جزيئات من السكريات الأحادية . أما السكريات المتعددة فلها صفات اللدائن العالية وتتحلل مائياً بالأحماض المخففة .

تقسيم الكربوهيدرات :

يمكن تقسيم الكربوهيدرات تبعاً لتحللها المائي إلى :

أ- السكريات الأحادية ب- السكريات الاليجو ج- السكريات العديدة
والسكريات الأحادية المسماة أيضاً بالسكريات البسيطة تتكون من وحدة واحدة من الكحول الكيتوني أو الالدهايدي المتعدد الهيدروكسيل والتي لا يمكن تحليلها إلى سكريات أبسط والجلوكوز ذو الشكل الفضائي (D) أكثر هذه السكريات انتشاراً ، حيث تشتق الكثير من المركبات منه وهناك أمثلة أخرى كثيرة منها المانوز ، الفركتوز .

أما سكريات الاليجو فتتحلل مائياً مكونة عدد من الوحدات السكرية الأحادية مثل :

(1) سكريات ثلاثية : Trisaccharides

تنتج هذه السكريات عند تحللها المائي 3 جزيئات (وحدات) سكريات أحادية مثل سكر الرافنوز **Raffinose** والذي ينتج عند تحلله المائي كل من الفركتوز ، الجلوكوز ، الجالاكتوز .

أما السكريات العديدة **Poly Saccharides** مثل النشاء ، السيلولوز الجلايكوجين ، الصمغ النباتية فتنتج وحدات من السكريات الأحادية مختلفة أو متماثلة ذات عدد غير محدد .

(2) السكريات الثنائية : Disaccharides

التي تنتج من وحدتين من السكر الأحادي من نوع واحد أو من نوعين مختلفين مثل سكر اللاكتوز **Lactose** المتكون من الـ **Glucose** والـ **Galactose** . أما سكر الشعير (المالتوز **Maltose**) فهو يتحلل إلى وحدتين من الجلوكوز (**Glucose**) .

(3) السكريات الأحادية : Monosaccharides

إن الهيكل الكربوني للسكريات الأحادية الأكثر انتشاراً غير متشعبة وكل ذرة كربون تحتوي على مجموعة هيدروكسيل (**OH**) ، ما عدا واحدة منها تحتوي الأكسجين الكربونيلي .

وهذه عندما تكون في نهاية السلسلة يصبح المركب من نوع الالدهايد وعند عدمه يكون السكر هذا كيتوني الصفات ، أي تحمل مجموعة الكيتون .

وتتفاوت هذه السكريات الأحادية بعدد ذرات الكربون التي توجد فيها وكذلك حسب نوع المجموعة التي في جزيئاتها (الالدهايد ، أو الكيتون) .

وتسمى السكريات التي تحمل مجموعة الالدهايد بالالدوز **Aldose** وتلك السكريات الأحادية التي تحمل مجموعة الكيتون بالكيتوز **Ketose** ، أي أن كلا المجموعتين تنتهي بالمقطع **Ose** - .

وتقسم السكريات الأحادية حسب عدد الذرات وكذلك حسب نوع المجموعة التي في جزيئاتها ويشق اسمها العام من اللفظ الذي يستعمل ليذل على عدد ذرات الكربون وينتهي بالمقطع (**Ose** -) .

إن أبسط أنواع السكريات الأحادية تلك التي فيها 3 ذرات كربون . أي له مجموعة كيتون و 3 ذرات من الكربون ، وهناك الـ **Trtoses** (4 ذرات كربون) و **Pentoses** (5 ذرات كربون) ، والـ **Hexoses** (6 ذرات كربون) والـ **Heptoses** (7 ذرات كربون) .

وكل منهما يوجد بسلسلتين الأولى تدل على وجود مجموعة الالدهايد والأخرى على وجود الكيتون مثل **Aldotetrose** ، **Ketotetrose** ، **Aldopentose** ، **Ketopentoses** ، **Aldohexose** ، **Ketohexose** .

تكوين السكريات الأحادية :

البناء الكيميائي للسكريات الأحادية :

تتشابه السكريات التابعة لكل قسم من هذه السكريات في نوع أو عدد العناصر المكونة لها وفي اتصال ذرات هذه العناصر ببعضها وتختلف عن بعضها وتوزيعها حول ذرات الكربون مسبباً حدوث التشابه الفضائي الهندسي والضوئي **Geometrical and optical isomerism** .

ويعود التشابه الضوئي وعدد المتشابهات إلى وجود ذرات الكربون غير المتناسقة **Assymmetric** والجدول التالي يبين عدد هذه الذرات في الأنواع المختلفة من السكريات الأحادية .

ذرات الكربون غير المتناسقة في الأنواع المختلفة من السكريات الأحادية

Hexoses (6 ذرات كربون)	Pentoses (5 ذرات كربون)	Tetroses (4 ذرات كربون)	Trioses (3 ذرات كربون)	مجموعة السكريات الأحادية
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Aldoses (ذات مجموعة الإلدهايد)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{*CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Ketoes (ذات مجموعة الكيتون)

إثبات التركيب الكيميائي :

هناك طرق مختلفة تستعمل لإثبات التركيب الكيميائي للسكريات

الأحادية منها :

(1) تعيين الصيغة الجزيئية .

(2) معرفة نوع وعدد مواقع المجموعات الفعالة .

(3) نوع السلسلة الكربونية .

Open chain

أ- السلسلة المفتوحة

Ring chain

ب- السلسلة الحلقية

Branched Chain

ج- السلسلة المتشعبة

Unbranched Chain

د- السلسلة غير المتشعبة

هـ- تعيين الوزن الجزيئي

و- تحليل العناصر

تعيين التركيب الكيميائي للجلوكوز Glucose :

يسمى هذا المركب في بعض الأوقات بالدكتروز **Dexreose** وهو من أكثر السكريات الأحادية انتشاراً ويوجد حراً في عصير الفواكه وكذلك في العسل وينتج الجلوكوز من التحلي المائي لكثير من السكريات الثنائية والمتعددة (مثل المالتوز ، السللوز ، والنشا) .

وقد تم إثبات التركيب الكيميائي للجلوكوز بالطرق التالية :

أ- استعمال طرق التحليل الكمية والوصفية للعناصر المكونة للجزيئة وكذلك تم تقدير الوزن الجزيئي لها ونتج عن ذلك الحصول على الصيغة الجزيئية التالية $C_6H_{12}O_6$.

ب- تم معرفة المجموعات الفعالة (الدهايد) في الجلوكوز بإجراء تفاعلاتها المميزة ، حيث يتأكسد الجلوكوز بعوامل مؤكسدة ضعيفة (ماء البروم) ويختزل إلى السكر الكحولي في وجود ملغم الصوديوم نتيجة وجود مجموعة الالدهايد .

إضافة إلى ذلك فيمكن إثبات وجود مجموعة الالدهايد بأجراء
الاضافة مع حمض الهيدروسيانيك ، يتبعها تحليل مائي لمركب
سيانو هيدرين ليكون حمضاً يختزل بالفسفور الأحمر .

ج- يمكن إثبات وجود خمسة مجاميع هيدروكسيلية في الجلوكوز ،
وذلك بتفاعله مع **Acetic Anhydride** أو **Acetic Chloride**
مكوناً مشتق له خمسة مجاميع من الـ **Acetate** ويكون بهيئة
متبلورة **Franchimont** ويؤكد على ثبات الجلوكوز
بوجود مجموعة واحدة من **OH** على ذرة الكربون ، أي
غياب **CH(OH)₂**.

أن تكون الاستر يدل على وجود مجموعة كحول
من الجلوكوز بينما عدد الاسترات المتكونة يدل على عدد مجموعات
الهيدروكسيل .

وهناك نوعان من ذرات الكربون في جزيئات الجلوكوز
فذرات الكربون الثانية إلى الخامسة تحمل مجموعات كحول
ثنائية بينما ذرة الكربون السادسة فتحمل كحول أولي . والتي
من الممكن إثباتها بأكسدة الجلوكوز بحامض النتريك مكوناً
حمض الـ **Glucaric** .

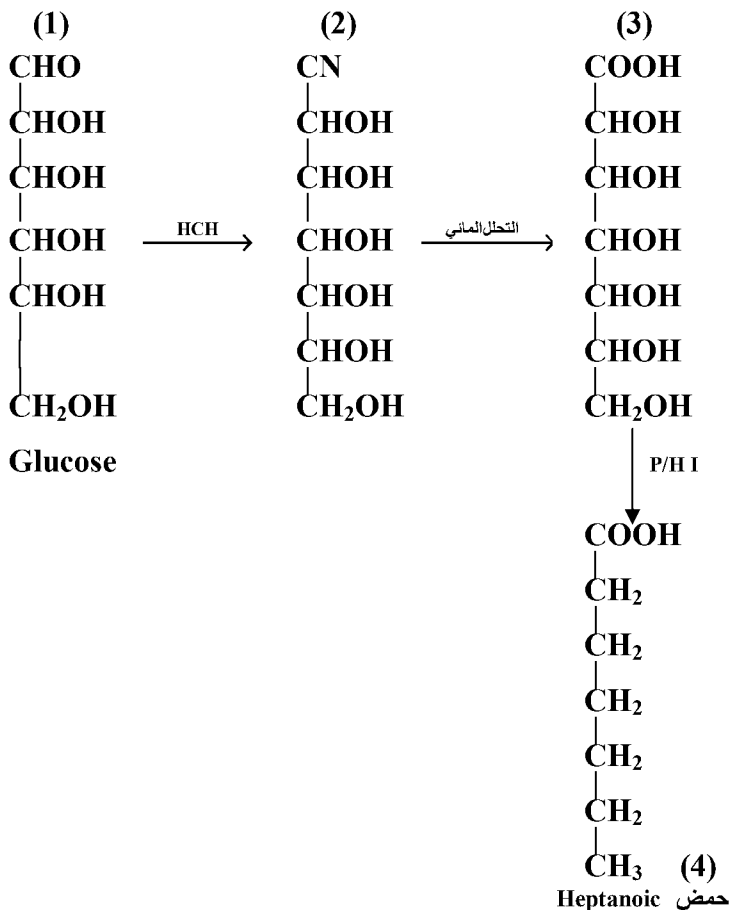
د- للجلوكوز سلسلة كربونية غير متشعبة يمكن إثباتها عن
طريق اختزال هذا المركب إلى السكر الكحولي والآخر
يعامل بـ حمض **Hydroiodic** بوجود الفسفور منتجاً
المركب **2-Iodohehexane** غير المتشعب .

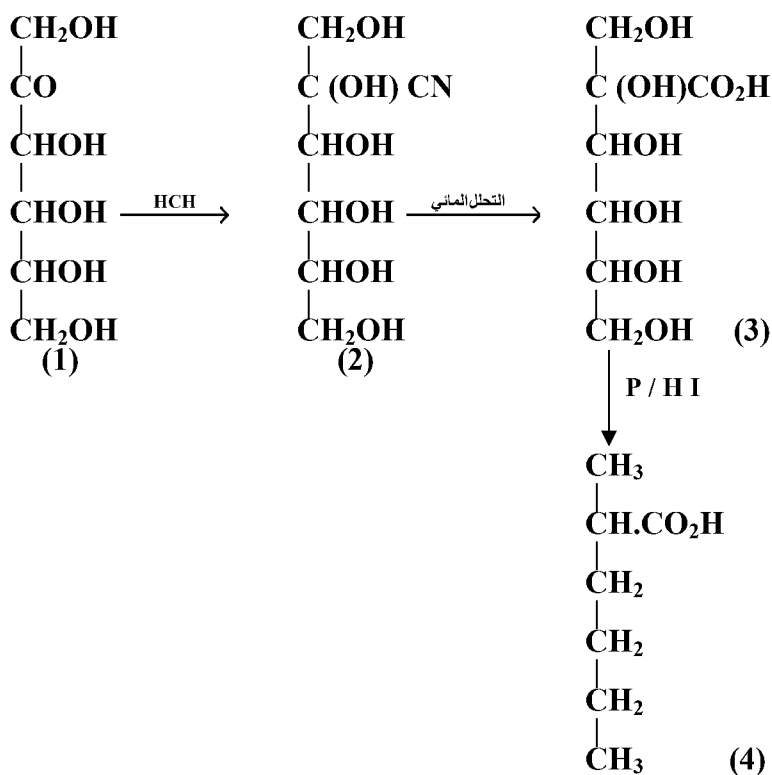
أي أن الجلوكوز هو عبارة عن Aldose أو Aldhexose أي ذو ست ذرات كربون مع عدة مجاميع هيدروكسيل وله مجموعة الدهايد

. Polyhydroxy aldehyde

الشكل الوضعي للسكريات الأحادية :

يتوقف عدد المتشابهات الضوئية على عدد الذرات غير المتناسقة فالمركب الذي يحتوي على ذرة واحدة غير متناسقة يوجد منه متشابهين ضوئيين احدهما صورة مرآة للآخر (Enantiomorphs) ويقدر عدد هذه المتشابهات بما يلي :





حامض 2- methythexanoic

والجدول التالي يوضح عدد المتشابهات الضوئية وكذلك عدد هذه المتشابهات ذات صورة مرآة للآخر .

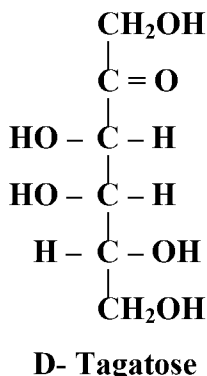
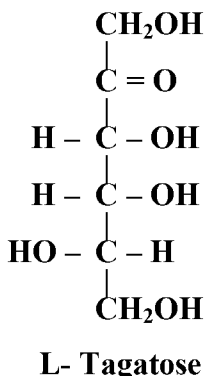
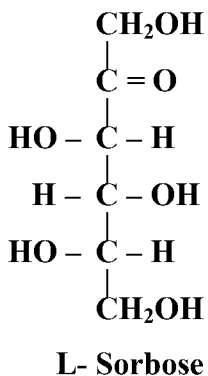
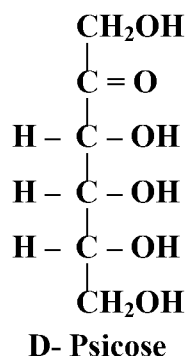
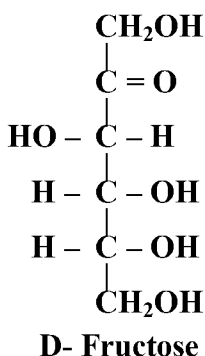
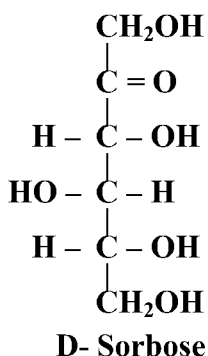
عدد المتناظرات الضوئية والذرات غير المتناسقة

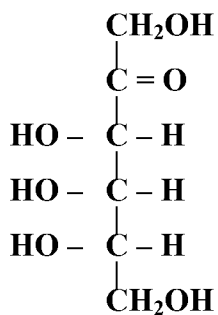
عدد الأزواج ذات صورة مرآة للآخر	عدد المتشابهات الضوئية	عدد الذرات غير المتناسقة	السكر
1	2	1	Aldotriose
2	4	2	Aldotetrose Keto pentose
4	8	3	Aldo pentose Keto hexosls
8	16	4	Aldohexoses

ولو أخذنا أحد أفراد مجموعة (Arabinose) مثلاً لوجدناه يحتوي على 3 ذرات كربون غير متناسقة وهي رقم 2, 3, 4 مكونة 8 متشابهات ضوئية $2^3 = 8$ وهي D و L . وكل من هذه المتشابهات توجد بصورتين أحدهما L والآخر D بصرف النظر عن اتجاه الضوء المستقطب .

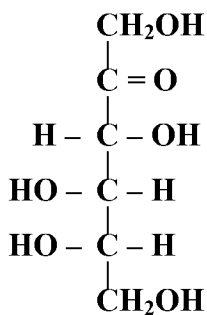
أما السكريات ذات المجاميع الكيتونية مثل الفركتوز الذي يحمل 3 ذرات كربون غير متناسقة ذات 8 متشابهات ضوئية ($2^3 = 8$) متمثلة بأربعة متشابهات .

ولكل واحدة منها متشابهين ضوئيين D و L .

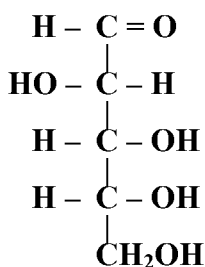




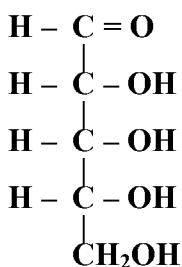
L- Psicose



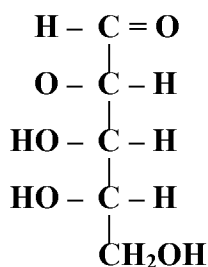
L- Fructose



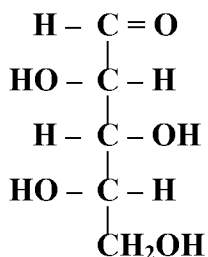
D- arabinose



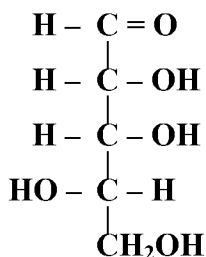
D- ribose



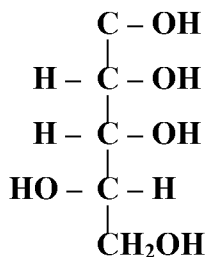
L- ribose



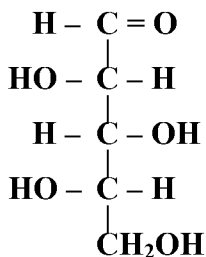
D- Lyxose



D- xylose



L- lyxose

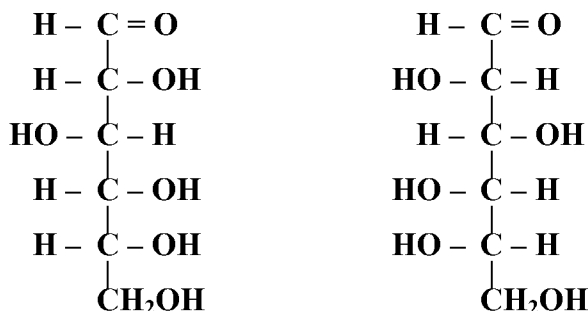


L- xylose

الصيغة المستوية لفischer لكتابة رموز المتشابهات الضوئية :

وضع فيشر طريقة لكتابة الصيغ معتمداً على الاختلافات في التوزيع الفضائي للذرات والمجموعات إلى اليمين أو إلى اليسار وقد اعتمد العالم هذا في كتابة التركيب الفضائي على نفس الأسس التي استعملت للجلوكوز .

وكان ذلك باستعمال الدكسترو والليفو **Dectro** و **Levo** للجلوكوز أي أنه لم يكن يعرف أي من الشكلين التاليين هو **Levo** أو **Dectro** وقد وضعها بصورة اعتباطية وتبين بعد ذلك أن ما اقترحه هو الصحيح .

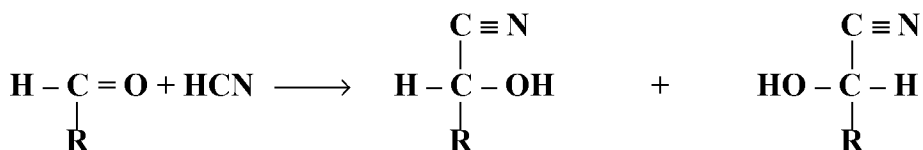


فكل السكريات التي تشابه فضائياً **Dectro** و **Levo** أطلق عليها بـ **D** و **L** على التعاقب .

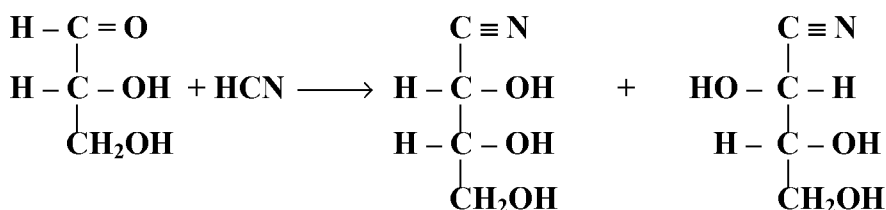


فالتوزيع الفضائي على ذرة الكربون غير المتناسقة لـ **D - Glyceraldehyde** تماثل التوزيع على ذرات الكربون 5 غير المتناسقة لكل من **D** و **L - Glucose** وتعتبر جميع السكريات ذات الالدهايد **Aldo** من مشتقات **L - Glyceraldehyde** .

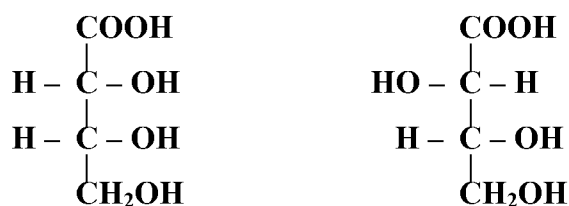
ونفس الشيء ينطبق على الشكل L التي تشتق من L- Glyceric Aldehyde ، ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية حيث
 الـ Hexoses , Pentoses , Tetroses تتكون بطريق صنع
 الـ Cyanhydrin من المركبين L,D Glycerde Aldehyde .



ولو أضيف الـ HCN إلى D- Glyceric Aldehyde يتكون من
 جراء ذلك نوعين من الـ Cyanhydrins



وعند تحلل الـ Cyanhydrins مائياً ، تتكون الأحماض المناسبة

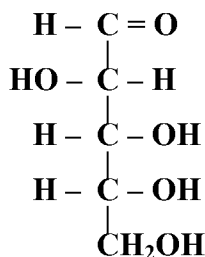


وتختزل مجاميع الكربوكسيل إلى الالدهايد مكوناً نوعان من

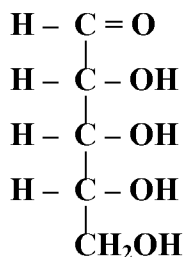
(الرباعيات السكرية ذات مجموعة الالدهايد) Aldotetroses



فيعامل المركب الرباعي (D- Erythrose) مع حامض HCN وتكرر العملية ليتكون الـ Pentoses (الخماسيات السكرية) .

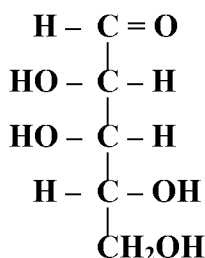


D- AEABINOSE

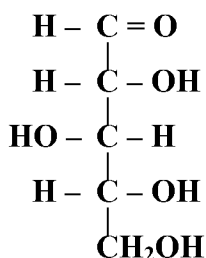


D- RIBOSE

وبنفس الطريقة يعطي المركب الرباعي D-Threose نوعان من الخماسيات السكرية



D- LYXOSE



D- XYLOSE

وكذلك بنفس الطريقة يتحول كل من الخماسيات السكرية الأربع المذكورة أعلاه إلى نوعين من السداسيات السكرية معطية 8 من D- Hexoses (السداسيات السكرية) .

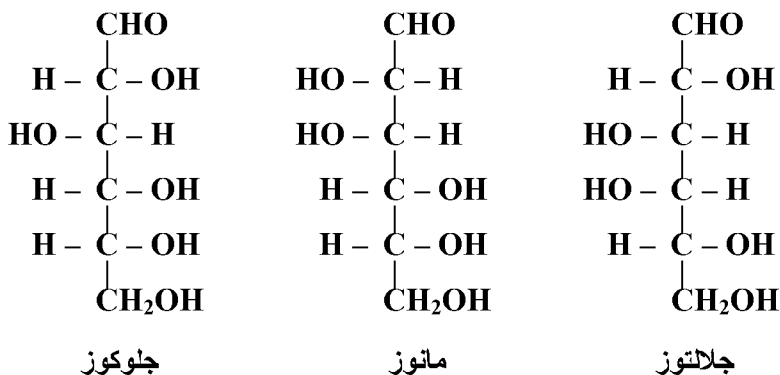
وإذا بدأنا من المركب L- Glyceric وبنينا عليه بنفس الطريقة أعلاه Cyanohydrin نحصل على السكريات التي تعتبر متناظرات ضوئية أو صورة مرآة للمركبات السكرية (D- Glyceric Aldehyde) . وإذا كان موقع الـ OH على يمين ذرة الكربون المنخفضة فيسمى بـ D- Sugar .

أو السكريات ذات الشكل D أما إذا كانت مجموعة الـ OH على يسار هذه الذرة ، فالسكر قد تم اشتقاقه من L- Glyceric Aldehyde ويطلق عليه L- Sugar (السكريات ذات الشكل L) .

الفراغية والمتشابهات الضوئية :

هناك الكثير من المركبات الكربوهيدراتية التي تتساوى في الوزن الجزيئي ونوع وعدد ذرات العناصر المكونة لها إلا أنها تختلف في ترتيب ذراتها لوجود ذرة أو أكثر من الكربون غير المتناسق فمثلاً الصيغة $C_6H_{12}O_6$ تمثل 16 سكر مختلف .

وتختلف هذه السكريات بتوزيع المجاميع المختلفة في الفضاء ، وتسمى هذه السكريات بالمتناظرات الفراغية ونجد أن الصيغ الاسقاطية لثلاث من هذه السكريات موضحة كالآتي :

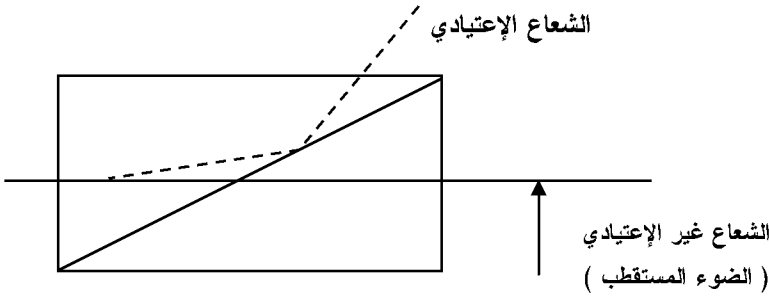


يعطي الكربوهيدرات صفات النشاط الضوئي وتوجد بشكل متناظرات ضوئية مثل الأحماض الامينية والمركبات الأخرى ذات الأهمية الحياتية .

الضوء المستقطب والنشاط الضوئي :

يتكون الضوء من اضطرابات الكتر ومغناطيسية تتكثر بهيئة مجموعات تتذبذب بصورة معاكسة لاتجاه تكاثرها . فبالانعكاس والانكسار يمكن فصل مكونات الضوء والتي تتذبذب في مستوى منفرد يطلق عليه بالضوء المستقطب .

حيث تتذبذب أشعة الضوء المستقطب في مستويات موازية لمصدر الضوء ، مما يسهل الحصول على الضوء المستقطب وذلك بإمرار أشعة الضوء موحد الموجات خلال المستقطب كما بالشكل التالي :



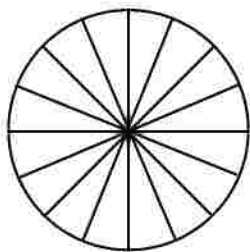
الرسم التخطيطي لمنشور نيكول

ويوضح المنشور نيكول آلية رفض الشعاع الاعتيادي والسماح للأشعة غير الاعتيادية (أي غير المنكسر أو المنعكس - الضوء المستقطب) .

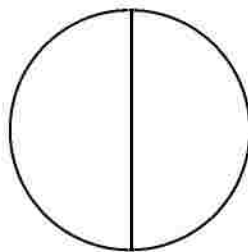
وتقوم الحقول الكهرومغناطيسية للذرات والمجاميع في الجزيئة بالتأثير على الضوء المستقطب مسببة دوران هذا الضوء . ويعود الدوران الضوئي إلى عدم التناسق الجزيئي وفي حالة المركبات الكربونية فهي تظهر

بسبب وجود ذرات الكربون غير المتناسقة حيث تتصل الذرة الواحدة بأربعة مجاميع مختلفة .

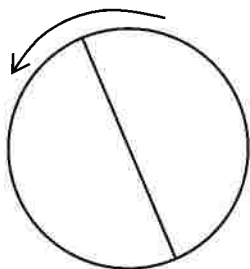
والأشكال التالية توضح الضوء المستقطب ودوران الضوء كما يلي :



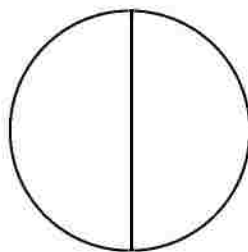
الضوء الاعتيادي والتذبذب في جميع مستويات الشعاع



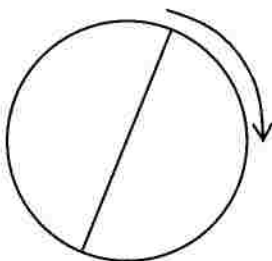
الضوء المستقطب ، التذبذب في مستوى واحد من الشعاع



دوران الضوء المستقطب بعكس اتجاه عقرب الساعة أو " Levo "



الضوء المستقطب قبل الدوران

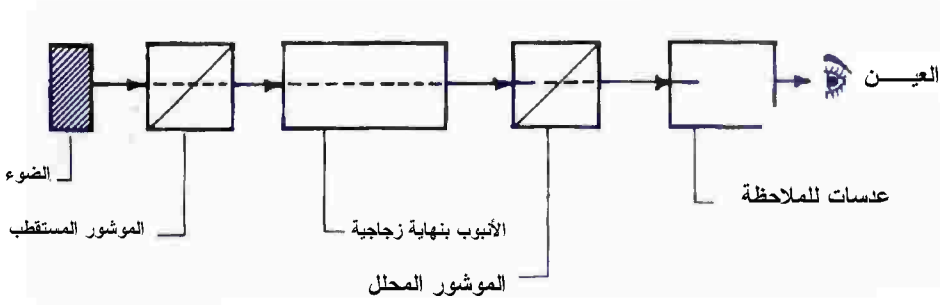


دوران الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة

Dextro

جهاز مقياس الاستقطاب

يستعمل هذا الجهاز بالقياس الحقيقي للدوران الذي يحصل للضوء المستقطب أو ما يسمى بدرجة التحويل الضوئي كما بالشكل التالي :



ويتركب هذا الجهاز من :

الضوء ومصدره : حيث يستعمل الصوديوم أو الزئبق للحصول على ضوء

موحد لموجات **Monochromatic**

المستقطب :

يستعمل الموشور (النيكل) Nicol كمصدر للضوء المستقطب ويتكون من منشورين مصنوعين بطريقة هندسية ليكون زوايا معينة ويصنع من الصورة البلورية لكريونات الكالسيوم محدثة انكساراً مزدوجاً للضوء ويمكن لصق هذين المنشورين .

أنبوب القياس :

وتستعمل لوضع محلول المادة المراد قياس درجة التحويل الضوئي لها .

المحلل :

وهو منشور يشبه المستقطب يتحرك داخلياً ويثبت به قرص وعليه تدريج لقياس درجات التحويل الضوئي لها .

ويحتل الضوء الموحد الموجات خلال منشور المستقطب إلى نوعين من الأشعة :

أ- الأشعة العادية التي تنكسر عند سطح التصاق المنشورين .

ب- الأشعة غير العادية (المستقطبة) وهي التي تؤثر على بعض المواد وتسبب تحويلاً عن مسارها .

وتتوقف درجة التحويل الضوئي للمواد على نوع المادة وتركيز المادة ونوع المذيب وطول أنبوب القياس ومصدر الضوء ودرجة الحرارة .

تقاس درجة التحويل الضوئي النوعي عادة نقية من دوران محلولها الضوئي حسب المعادلة التالية :

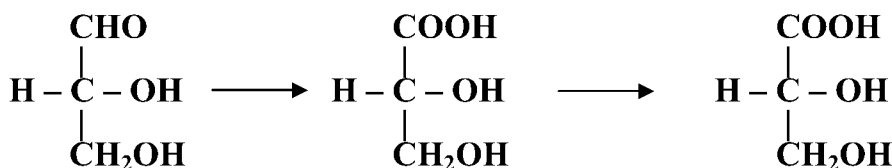
$$\frac{\alpha \times 100}{C \times l} = [\alpha]_D^T$$

حيث : $[\alpha]_D^T$ = درجة التحويل الضوئي النوعي في درجة حرارة (T) لوجود ضوء الصوديوم (D) وعندما يستعمل الزئبق 546 يصبح التعبير $[\alpha]_{546}^T$ وتتم القراءة عادة بدرجة حرارة 20 م ، ويجب تحديد نوع المذيب ونوع الضوء ودرجة الحرارة . ويمكن تحويل القانون أعلاه ، بحيث يمكن حساب تركيز المادة وذلك من معرفة درجة التحويل النوعي .

$$\frac{100 \times \alpha}{[\alpha]_D^T \times l} = C$$

ونجد أن بعض السكريات التي لها الشكل D تحول الضوء المستقطب إلى اليسار **Levo** وبعض السكريات التي لها الرمز L تحول الضوء نفسه إلى اليمين **Dextro** أي لا توجد علاقة صلبة بين توزيع المجاميع الموجودة في المركب مع اتجاه تحول الضوء المستقطب .

ومن أجل التمييز بين **D** ووضع اتجاه الضوء المستقطب **Dextro** وضع للأخير الحرف الصغير (**d**) أو (+) ونفس الشيء بالنسبة اتجاه الضوء المستقطب الذي وضع إليه الرمز (**l**) أو (-) .. فمثلاً **D (+)** ، **D (-)** ، **L (-)** ، **L (+)** . والمثال التالي يوضح ما قد قصدناه .



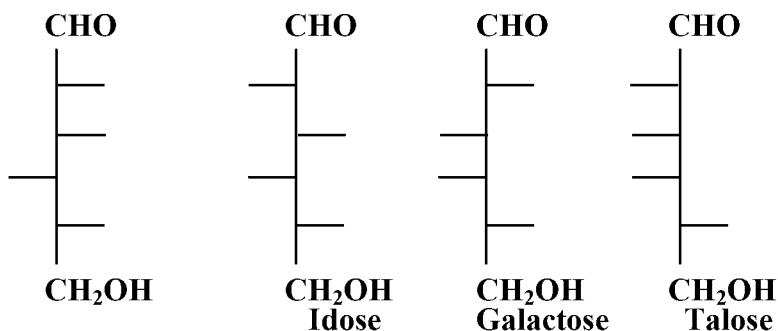
الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات :

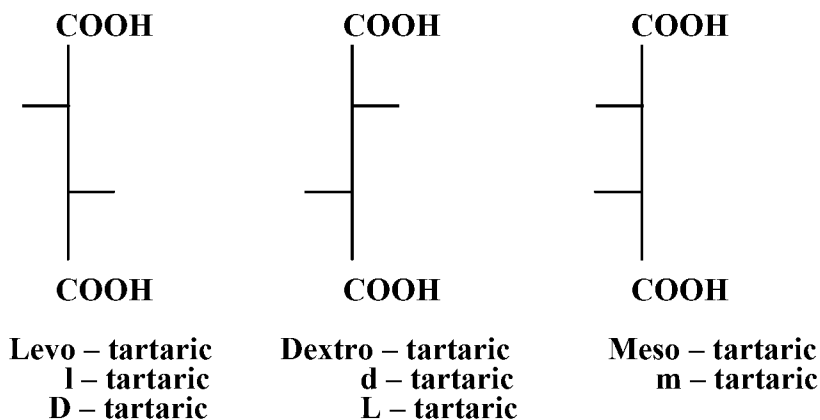
لتوضيح التراكيب البنائية وتبسيطها تستعمل رسوم تخطيطية مبسطة ، وذلك :

أ- رسوم خطوط أفقية لتوضيح المواقع المجاميع الهيدروكسيلية على ذرات الكربون لتوضيح مواقع المجاميع الهيدروكسيلية على ذرات الكربون غير المتناسقة .

ب- حذف ذرات الهيدروجين والأكسجين منها .

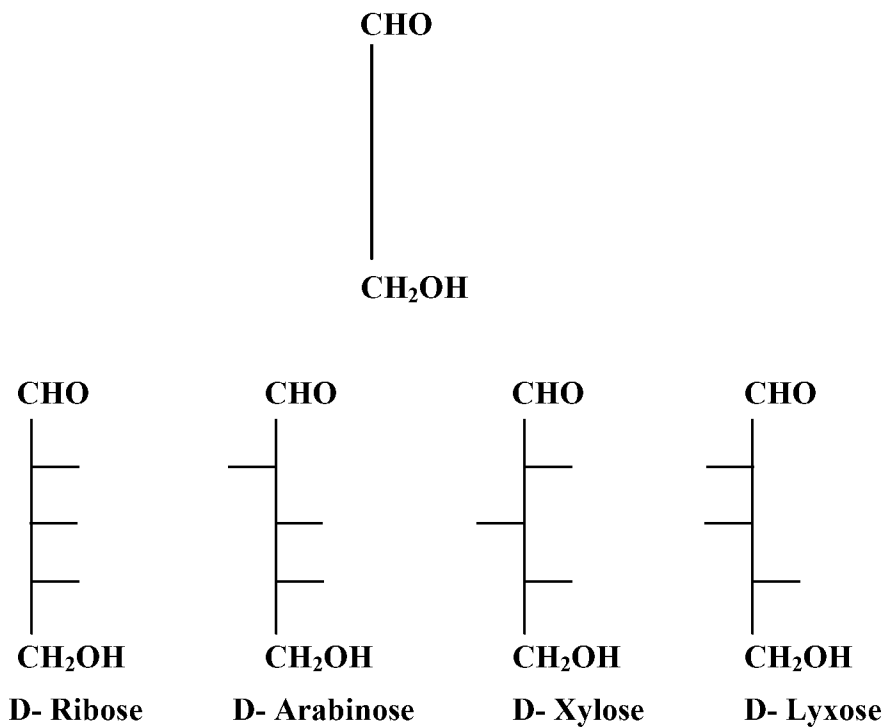
ج- إبقاء مجموعة **CHO** و **CH₂OH** في قمة وقعر الخط العمودي على التوالي .

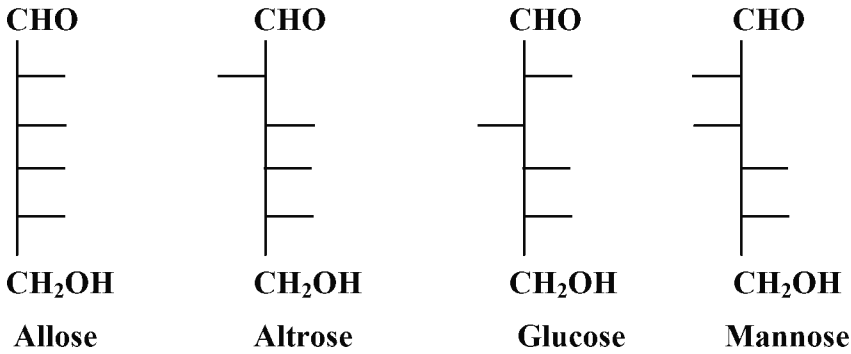




الرسم المبسط التخطيطي للسكريات

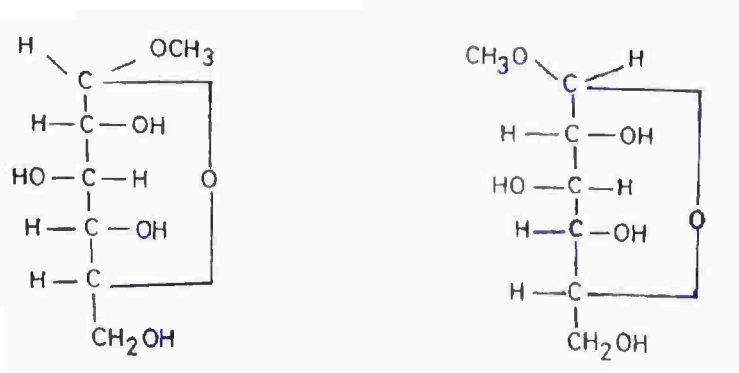
وفي أدناه أمثلة لبعض الرموز المكتوبة بطريقة فيشر





أشكال فيشر الحلقية :

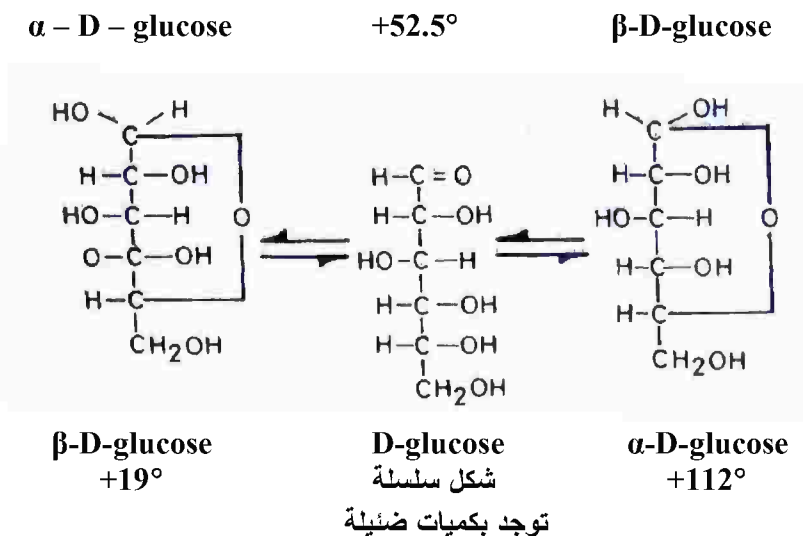
يتكون المشتق الميثيلي للجلوكوز نتيجة تفاعل الجلوكوز مع الكحول الميثيلي بوجود غاز **HCL** ولهذا المشتق متناظرين ضوئيين للأول دوران نوعي قدره $+159^\circ$ وللثاني دوران نوعي قدره -34° وسميتا بـ **Methyl B-D-Glucoside , Methyl α -D-glucoside** .



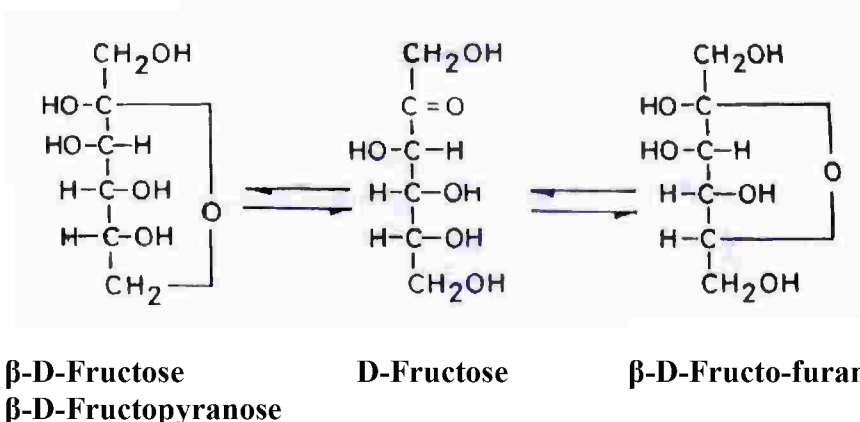
ويعود سبب تكون هذين المتناظرين إلى الحلقة التي تربط ذرات الكربون والتي تزيد من عدد ذرات الكربون غير المتناسقة . إضافة إلى ذلك فقد لوحظ بأن الدوران الضوئي لمحاليل السكريات يتناقص تدريجياً .

وأن التغير في الدوران هذا هو صفة عامة للسكريات المختزلة ما عدا بعض الـ **Ketoses** وقد تمكن العلماء من تحضير أشكال متناظرة لـ **D- Glucose** بواسطة التبلور تحت ظروف مختلفة ، فيفضل مثلاً الشكل الذي له دوران نوعي ($+112^\circ$) من الماء أو الكحول المخفف بدرجة حرارة الغرفة يتناقص هذا الدوران النوعي إلى أن يصبح $+52.5^\circ$.

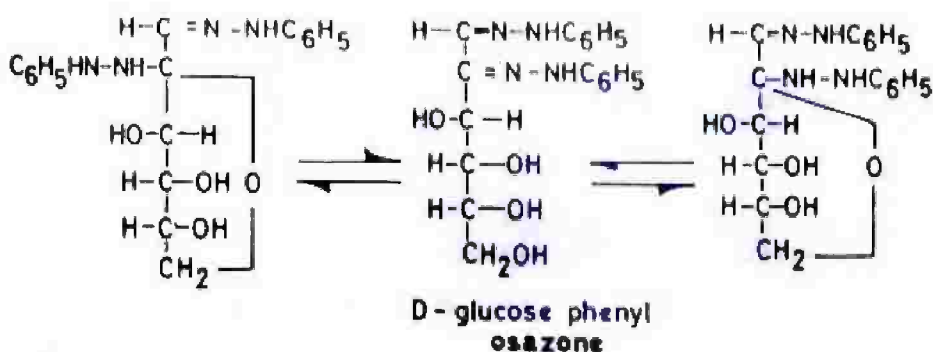
ويتكون شكل آخر من الجلوكوز عندما يتبلور في الماء بدرجة حرارة أكثر من 98°C بدرجة دوران نوعي قدرها $+19^\circ$ يتغير إلى $+52.5^\circ$ بعد فترة زمنية وسمي الشكلان بـ **α -D-glucose** , **β -D-glucose** على التوالي وتعرف العملية " خاصية الدوران التلقائي " .



ويمكن ملاحظة التغير في الدوران النوعي للكثونات السداسية مثل الفركتوز ، حيث يتكون أشكال متعددة لها تابعة إلى النوع بيتا فالأول يحمل حلقة من ذرات كربون والثاني من خمسة ذرات .



وتسمى الأشكال ألفا وبيتا للسكريات بالانومرات **Anomers** أما ذرة الكربون التي تعطي هذه الأشكال " فذرة الكربون الانوميرية " . وقد ثبت بأن السكريات الاسوزونية **Osazones** والسكريات نفسها توجد بأشكال حلقية وغير حلقية .

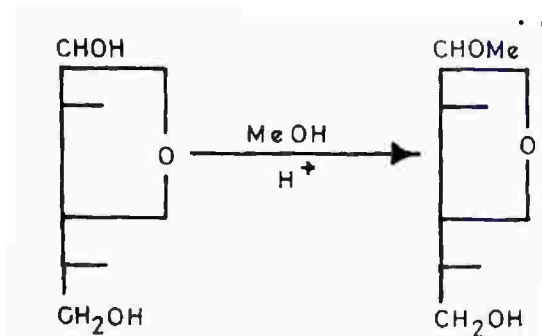


طرق إثبات التركيب الحلقي للسكريات :

الميثلة : Methylation

عند تفاعل الجلوكوز مع الكحول الميثيلي بوجود عامل مساعد (مثل غاز HCl) يتكون خليط من متناظرين يسميان على التوالي $\text{Methyl } \alpha\text{-D-Glucoside}$ و $\text{Methyl } \beta\text{-D-Glucoside}$.

ويتطلب التقابل وجود ذرة كربون رقم (1) غير متناسقة
Hemiacetal داخل الجزيئة أي بين مجموعة كربونيل الالدهايد وإحدى
 مجاميع الهيدروكسيل .



(1) لا يكون محلول الجلوكوز مركبات الشفت **Schiff** نظراً لغياب مجموعة
 الالدهايد .

(2) خاصية الدوران التلقائي **Mutarotation** عند بلورة الجلوكوز يتكون
 المتناظر ألفا الذي يقدر دورانه النوعي $+112^\circ$ تتغير تلقائياً إلى $+52^\circ$
 بسبب حدوث التركيب الحلقي .

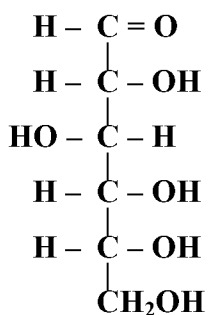
تفاعلات السكريات الأحادية :

للسكريات الأحادية تفاعلات متعددة تعود إلى وجود مجموعة
 الألدهايد والكي-ton والكحول وتلعب خصوصية هذه السكريات وتعدد هذه
 المجاميع أدواراً لتمييز هذه المركبات عن غيرها .

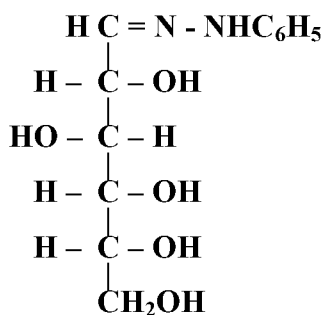
أ- تفاعلات مجاميع الالدهايد والكي-ton :

(1) تفاعلات السكريات مع الهيدرازين

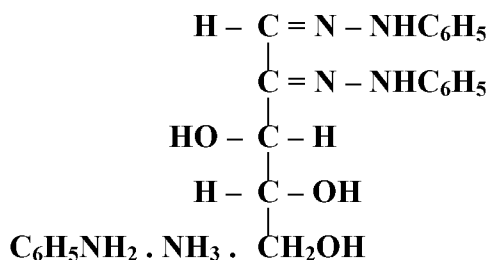
يتفاعل الفينيل هيدرازين ومركباتها المعوضية مع السكريات الأحادية
 والكربوهيدرات ذات مجموعة الالدهايد أو الكي-ton مكونة الهيدرازون
Hydrazones والـ اوسازون **Osazones** .



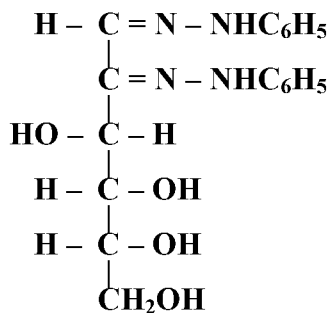
D- Glucose



D- Glucose Phenylthiazone

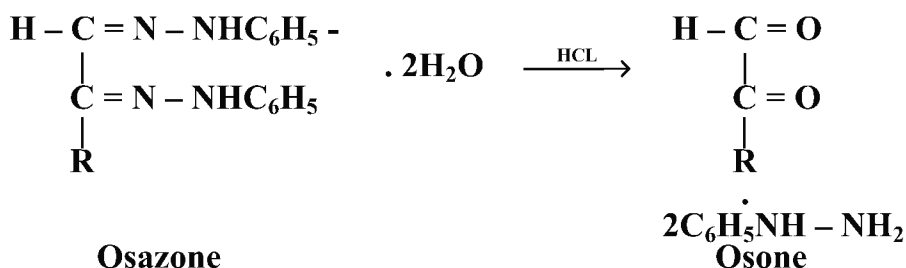


أما الفرقكتوز فيكون مركبات الـ **Hydrazones** والـ **Osazones** بصورة مماثلة للتي ذكرناها للجلوكوز .

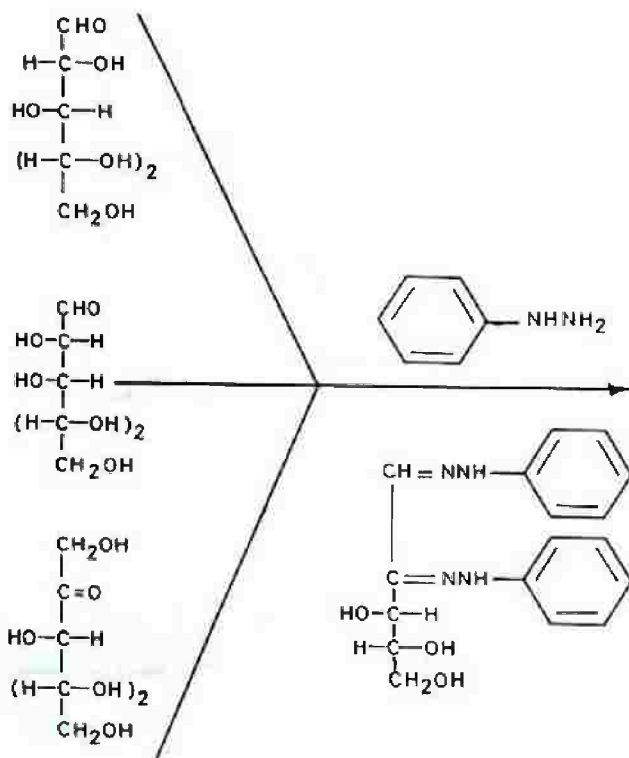


D- Fructose Phenyllosazones

ويتحلل الـ Osazones مائياً إلى Osones عندما يتعامل مع حامض مركز .



ويستفاد من تفاعل الأوزون لمعرفة ترتيب مجموعات الهيدروكسيل للسكريات الأحادية فمثلاً يعطي كل من الجلوكوز ، الفركتوز والمانوز نفس الـ Osazone الناتج من خلال تفاعله مع Phenyl Hydrazine وبالتحديد تشترك ذرتي الكربون 1 و 2 بالتفاعل موضعاً بالتفاعل التالي :



(2) الاختزال وتكوين السكريات الكحولية :

يختزل كل من الـ **Aldose** والـ **Ketoses** إلى الكحول المتعدد لمجاميع الهيدروكسيل وتتحول المجموعة الالدهايدية إلى كحول أولي وتتحول المجموعة الكيتونية إلى كحول ثاني .

ويتكون من كل سكر تابع لـ **Aldose** نوع واحد من السكر الكحولي ومن السكريات الكيتونية نوعين من الكحولات السكرية ، فينتج من اختزال **D- Glucose** السكر الكحولي (**D- Sorbitol**) .

ويتكون من اختزال **Galactose** السكر الكحولي **Dulcitol** ومن سكر الـ **Mannose** يتكون الـ **D- Mannitol** أما اختزال الـ **D- Fructose** فينتج عنه خليط من **D- Sorbitol** و **D- Mannitol** .

ويشتق اسم السكريات الكحولية من الاسم العام لمجموعة السكريات وذلك باستبدال الـ (**-Ose**) بالمقطع (**itol**) بعدها نحصل على الاسم العام للسكريات الكحولية ذات الكربون السداسي (**Hexitol**) . أما التي تحتوي على خمسة ذرات كربون فيطلق عليها **Pentitol** .

وتتم عملية الاختزال باستعمال ملغم الصوديوم **Sodium** أو بالهدرجة تحت ضغط عال بوجود النيكل كعامل مساعد . **Amalgam**

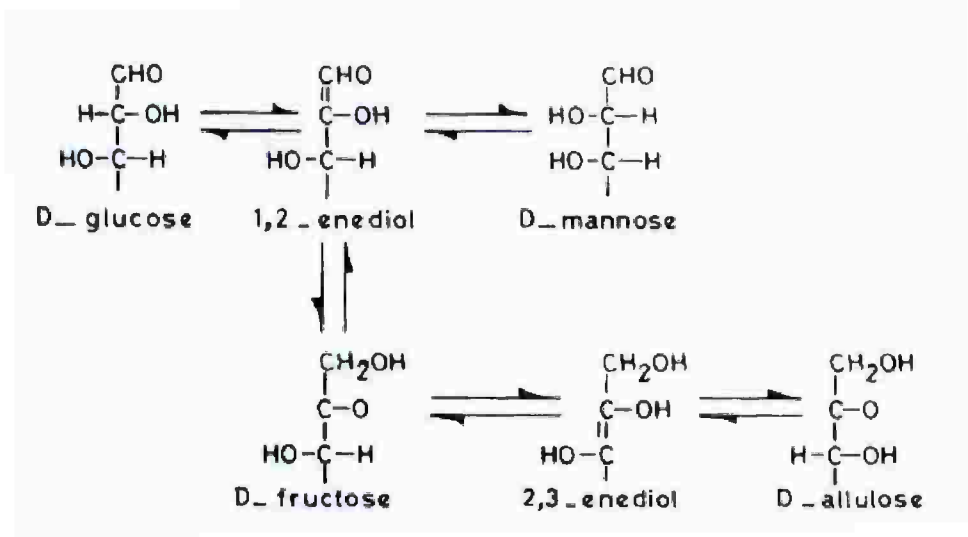
(3) تأثير القلويات على السكريات الأحادية :

تتحسب السكريات الأحادية بالقلويات وتتأثر في القاعدة المعتدلة ، مثل **Lime - Water** المشبع وفي درجة حرارة الغرفة ، وتحدث لها تغيرات داخلية مختلفة في التركيب البنائي للسكر نتيجة انتقال بعض الذرات من موضعها إلى موضع آخر في الجزيء .

فتتحول السكريات بصورة سريعة إلى خليط وتسمى تغيرات (Lobry Debruyn – Alberda Van Ekenstein) والتي تحدث فالسكريات التي تختلف في تركيب ذرتي الكربون الأولى والثانية والتي تماثل في تركيب باقي الجزئ مثل **D- Glucose ، D- Mannose ، D- Fructose** نتيجة حدوث التغير الأيوني في هذا الوسط العادي .

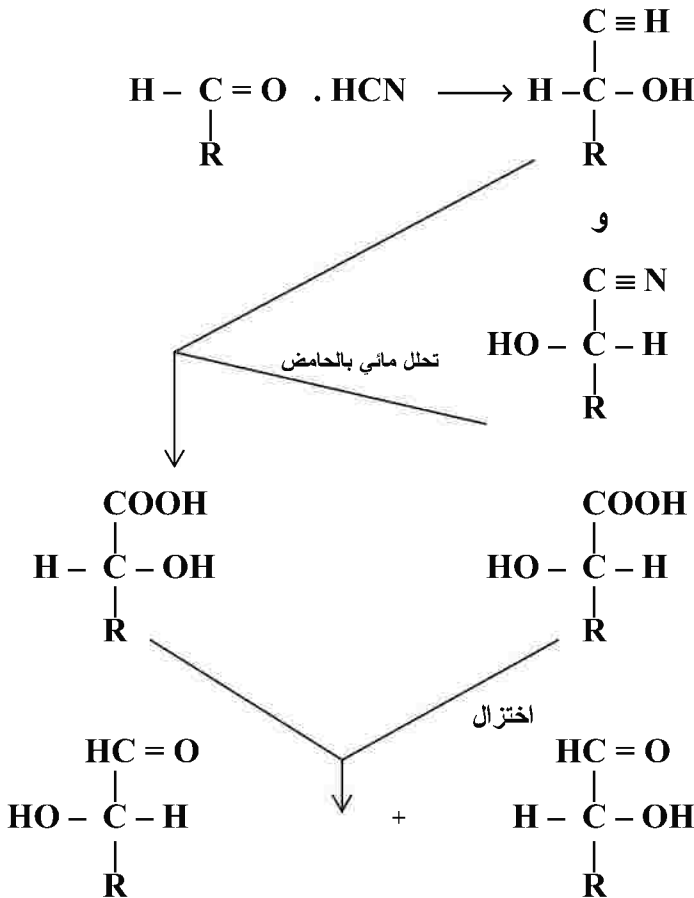
فالجلوكوز يعطي خليط من **D- Mannose** و **D- Fructose** ، وذلك بانتقال ذرة الهيدروجين من ذرة الجلوكوز الثانية مكونة المركب ثنائية الانبول (**Enediol - 1 2**) ذات الرابطة الزوجية بين ذرتي الكربون الأولى والثانية والمركب هذا غير ثابت يتحول إلى الـ **Mannose** أو الـ **Fructose** .

فمثلاً عند معاملة الجلوكوز بـ **0.04 % NaOH** ينتج عنه **D- Fructose** (حوالي 30%) غير المتغير (1%) ويمكن تكون كميته صغيرة من **D- Allulose** في بعض الظروف من خلال **2,3 Enediol** .



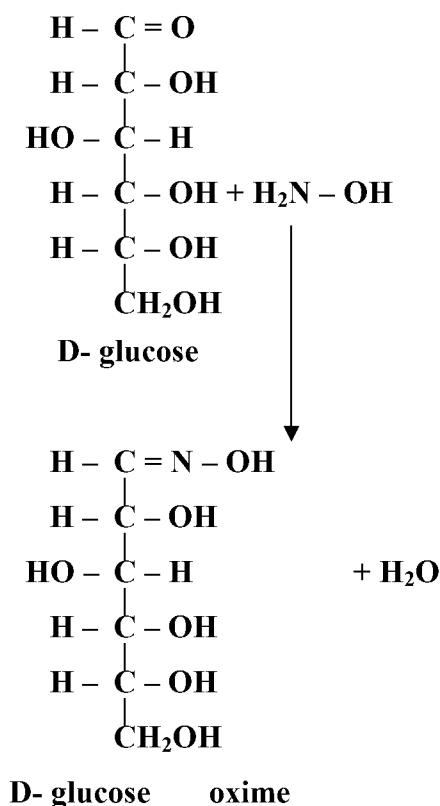
(4) مع سيانيد الهيدروجين :

تتفاعل الـ HCN مع مجموعة الالدهايد مكونة ذرة جديدة كاربونية غير متناسقة (Asymmetric) ينتج عن هذا التفاعل نوعان من الـ Cyanohydrin



(5) مع هيدروكسيل أمين :

يندمج الهيدروكسيل الأمين مع الجلوكوز مثلاً وكذلك مع الالدوزرات والكيتونات الأخرى وينتج مع الجلوكوز مركب الاكريم (Oximes)

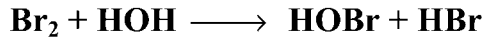


(6) تأثير مختلف العوامل المؤكسدة :

أ- البروم :

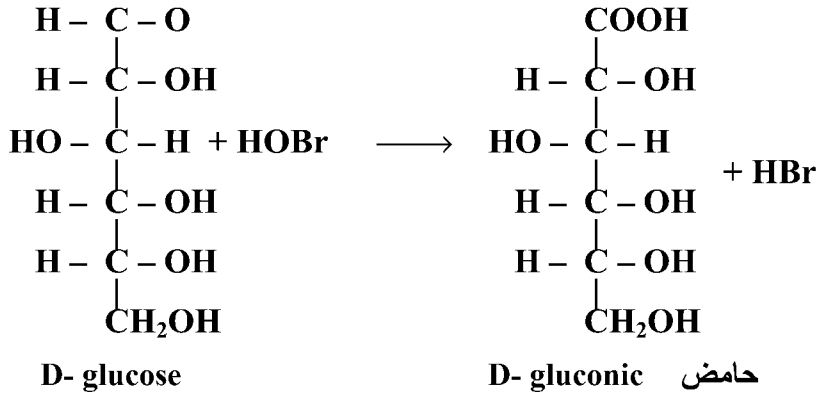
يقوم البروم في وسط متعادل أو حامضي بأكسدة مجموعة بالالدهايد مكوناً حامض الـ **Aldonic** ويتصرف كعامل مؤكسد ضعيف لا يستطيع أكسدة الكيتونات كما يتصرف البروم كعامل مؤكسد قوي في الوسط القاعدي ولمجموعة الكيتونات ومجموعة الكحول الأولية مكوناً أحماضاً ثنائية الكربوكسيل .

ويتأكسد الـ **Aldose** في ماء البروم ويحول الالدهايد إلى مجموعة الكربوكسيل مكوناً حامض الـ **Aldonic** عن طريق التفاعلات التالية :



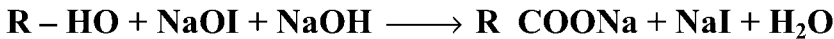
فالجلوكوز يتأكسد إلى حامض **Gluconic** وبنفس الطريقة يتحول إلى

Galactonic ، Mannonic إلى **Mannose ، Galactose ، Arabinose** ، **Arabonic** على التوالي .



ب- محاليل اليود القاعدية :

يتأكسد الـ **Aldoses** بصورة سريعة إلى حامض الـ **Aldonic** في المحيط القاعدي لليود حسب التفاعلات التالية :

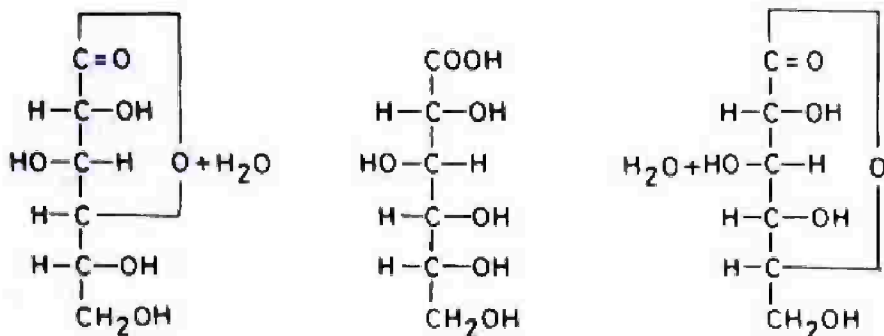


وعند تسخين حامض الـ **Aldonic (Gluconic)** يتحرر الماء

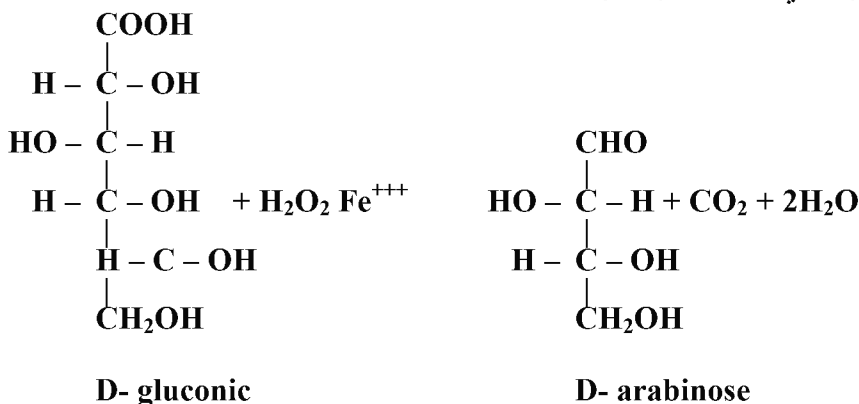
ويتكون خليط من جاما ودلتا لاکتون **Lactone**

يحصل الاتزان في المحاليل المائية بين حامض الجلونيك واللاكتون بنوعيه الجاما والدلتا ، أما الأحماض السكرية الأخرى التي تملك خمسة ذرات كربون أو أكثر فلها نوعين من اللاكتون ، والتي فيها 4 ذرات كربون

فتكون لاكتون واحد . ويمكن أن تختزل هذه اللاكتونات إلى السكريات المناسبة وذلك بمعاملتها بالصوديوم المملغم بوجود الكبريتيك المخفف .



وعندما تتأكسد املاك الكالسيوم للأحماض الالدونية بواسطة بيروكسيد الهيدروجين بوجود Fe^{+++} . كعامل مساعد تتحرر CO_2 ويبقى السكر الذي تنقصه ذرة كربون .



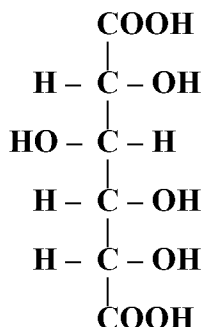
ج- الأكسدة بواسطة حامض فوق الايوديك :

يستعمل حامض فوق الايوديك لكسر الرابطة التي تربط مجموعات الهيدروكسيل المنفردة فمثلاً عند معالجة $\alpha - \text{Methyl} - \text{D} - \text{Glucoside}$

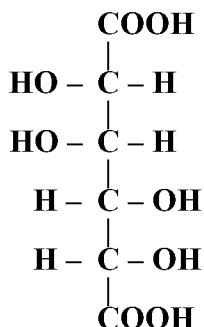
مع حامض فوق الايوديك بنفصل الرابطة بين ذرتي الكربون 2 و 3 وكذلك بين 3 و 4 ونتيجة لذلك ينفصل C_2 وما عليها من مجموعة كحول تحت تأثير العامل المؤكسد .

د - الأكسدة بحامض النتريك :

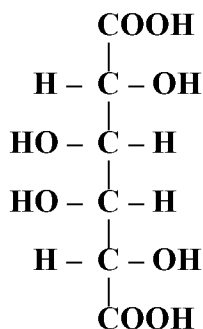
تعتبر المحاليل المخففة لهذا الحامض (أحماضاً ضعيفة وبالتالي فهي تتأكسد الـ Aldose إلى أحماض الدونية وعند زيادة تركيز حامض النتريك (50%) تتأكسد المجموعة الالدهايدية ومجموعة الكحول الأولي لتكوين أحماض الـ Aldaric أو الـ Saccharic



D- glucaric
D- glucosaccharic



D- mannaric
D- mannosaccharic

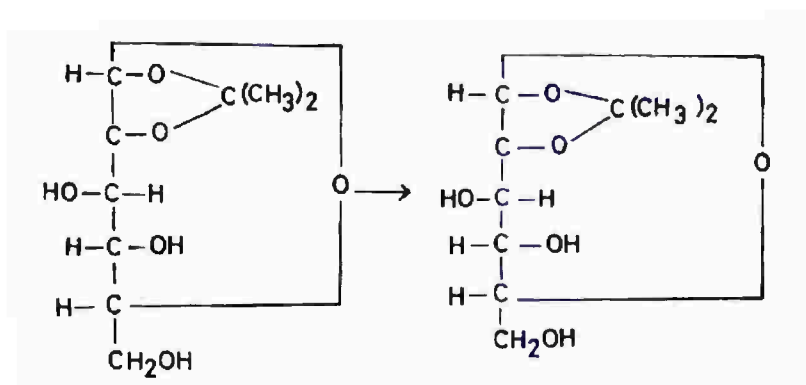


D- galactosaccharic
D- galactaric (music)

تضاف التابع **Saccharic** لاسم السكر فالـ **glucosaccharic** يعني السكر المتكون من أكسدة الجلوكوز في مجموعتيه الالدهايد والكحول الأولي أو يمكن إضافة التابع **aric** للسكر الذي يتأكسد مثل **Glucaric Arabaric**, **Xylaric**

هـ- الأكسدة بوجود عامل مساعد :

وعند أكسدة الالدوز تتحول مجموعة الكحول الأولية إلى الكربوكسيل بدون أكسدة الالدهايد ويتكون حينئذ حامض اليورونيك وعليه يجب المحافظة على مجموعة الالدهايد من الأكسدة بوقايتها عن طريق تحويلها إلى الكلاسكوسايد أو مشتق اسيتوني مثل **1.2 - O - Isoproy Lidene - D Glucose** .



ويمكن رفع **Isopropy lidene** بالأسيتون لتكوين حامض **D - glucuronic**

" الأسئلة "

- 1- تكلم بالتفصيل عن أقسام الكربوهيدرات .
- 2- بين البناء الكيميائي للسكريات الأحادية .
- 3- اثبت التركيب الكيميائي للسكريات الأحادية .
- 4- اذكر الطرق المختلفة لتعيين التركيب الكيميائي للجلوكوز .
- 5- بين بالرسم الشكل الوضعي للسكريات الأحادية .
- 6- بين بالرسم الصيغة المستوية لفischer لكتابة رموز المتشابهات الضوئية .
- 7- تكلم بالتفصيل عن الفراغية والمتشابهات الضوئية .
- 8- أكتب مذكرات علمية عن الضوء المستقطب والنشاط الضوئي . ثم ارسم جهاز مقياس الاستقطاب مع الشرح .
- 9- وضح الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات .
- 10- تكلم مع الرسم عن أشكال Fischer الحلقية .
- 11- أذكر طرق اثبات التركيب الحلقي للسكريات .
- 12- بين بالمعادلات تفاعلات السكريات الأحادية .
- 13- وضع بالمعادلات تأثير القلويات والاختزال علي السكريات الأحادية .