البـــاب الرابـــع عشـــر
الكاربوهيـدرات

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الرابـــع عشـــر

الكاربوهيـــــدرات

الكاربوهيدرات من أكثر المركبات العضوية الموجودة في النباتـــات والحيوانات انتشاراً فمنها سكر القصب والجلوكوز والسللوز والصموغ . 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 للبناتات (السليلوز) ، إضافة إلى ذلك فهي تعتبر من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة النـــشاء ، الـــورق ، الخشب ، المنسوجات ، البلاستيك ، وغيرها . تبني هـــذه المركبـــات فـــي النباتات من ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء بواســطة عمليـــة التركيـــب الضوئي ، بينما تعتمد الحيوانات بتجهيزاتها على النباتات .

ويعتبر كل من الكربون والهيدروجين والأوكسجين مـــن العناصـــر الرئيسية في المركبات الكربوهيدراتية وإن الأوكسجين والهيدروجين يوجدان كما هما في الماء وأعطيت لهذه المركبـــات الـــصيغة الجزئيـــة $Cx(H_2O)_y$ وعلى ضوء ذلك فقد سميت بهيدرات الكربون $Cx(H_2O)_y$.

وهناك حالات من مركبـــات غيـــر كربوهيدراتيـــة تملـــك صـــيغة جزئيـــة تـــشابه المركبـــات الكربوهيدراتيـــة مثـــل حـــامض الخليـــك وأن هناك بعض مـــن المركبـــات الكربوهيدراتيـــة التـــي لا يوجـــد كـــل مـــن الأوكسجين والهيدروجين بهـــا نفـــس نـــسبة وجودهمـــا فـــي المـــاء مثـــل سكر الرامينوز .

obeikandl.com

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 الهيروكسيل .

يمكن تقسيم المركبات الكربوهيدراتية إلى مجموعتين رئيستين 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 .

<u>تقسيم الكربوهيدرات :</u>

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 .

obeikandi.com

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 ، السللوز الجلايكوجين ، الصموغ 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 متشبعة وكل ذرة كربون تحتوي على مجموعة هيدروكسيل **(OH)** ، ما عدا واحدة منها تحتوي الأكسجين الكاربونيلي .

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 بالالـــدوز **Aldose** وتلك السكريات الأحادية التي تحمل مجموعة الكيتون بالكيتوز **Ketose** ، أي أن كلا المجموعتين تنتهي بالمقطع **Ose** – .

وتقسم السكريات الأحادية حسب عدد الذرات وكذلك حـــسب نـــوع المجموعة التي في جزيئاتها ويشتق اسمها العام من اللفظ الذي يستعمل ليدل على عدد ذرات الكربون وينتهي بالمقطع **(Ose –)** .

إن أبسط أنواع السكريات الأحادية تلك التي فيها 3 ذرات كربـــون . أي له مجموعة كيتون و3 ذرات من الكربـــون ، وهنـــاك الـــ **Trtroses** (4 ذرات كربون) و**Pentoses** (5 ذرات كربـــون) ، والـــ **Hexoses** (6 ذرات كربون) والـ **Heptoses** (7 ذرات كربون) .

وكل منهما يوجد بسلسلتين الأولى تدل على وجود مجموعة الالدهايد والأخرى علـــى وجـــود الكيتـــون مثـــل **Aldotetrose** ، **Ketotetrose** ، **Aldopentose** ، **Ketopentoses** ، **Aldohexose** ، **Ketohexose** .

<u>تكوين السكريات الأحادية :</u>

<u>البناء الكيميائي للسكريات الأحادية :</u>

تتشابه السكريات التابعة لكل قسم من هذه السكريات في نوع أو عدد العناصر المكونة لها وفي اتصال ذرات هذه العناصـــر ببعـــضها وتختلـــف عن بعضها وتوزيعها حول ذرات الكربون مسبباً حدوث التـــشابه الفـــضائي 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

مجموعة السكريات الأحادية	Trioses (3ذرات كربون)	Tetroses (4 ذرات كربون)	Pentoses (5 ذرات كربون)	Hexoses (6 ذرات كربون)
Aldoses (ذات مجموعة الالدهايد)	CHO | •CHOH CH_2OH	CHO | •CHOH | •CHOH CH_2OH	CHO | •CHOH | •CHOH | •CHOH CH_2OH	CHO | •CHOH | •CHOH | •CHOH | •CHOH CH_2OH
Ketoes (ذات مجموعة الكيتون)	CH_2OH | C = O | •CHOH CH_2OH	CH_2OH | C = O | •CHOH | •CHOH CH_2OH	CH_2OH | C = O | •CHOH | •CHOH | •CHOH CH_2OH	CH_2OH | C = O | •CHOH | •CHOH | •CHOH | •CHOH CH_2OH

<u>إثبات التركيب الكيميائي :</u>

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 .

أ- السلسلة المفتوحة **Open chain**

ب- السلسلة الحلقية **Ring chain**

جـ- السلسلة المتشعبة **Branched Chain**

د- السلسلة غير المتشعبة **Unbranched Chain**

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 التحللي 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 .

obeikandl.com

إضافة إلى ذلك فيمكن إثبات وجود مجموعة الالدهايد باجراء الاضافة مع حمض الهيدروسيانيك ، يتبعها تحلل مائي لمركب سيانوهيدرين ليكون حمضاً يختزل بالفسفور الأحمر .

جـ- 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 .

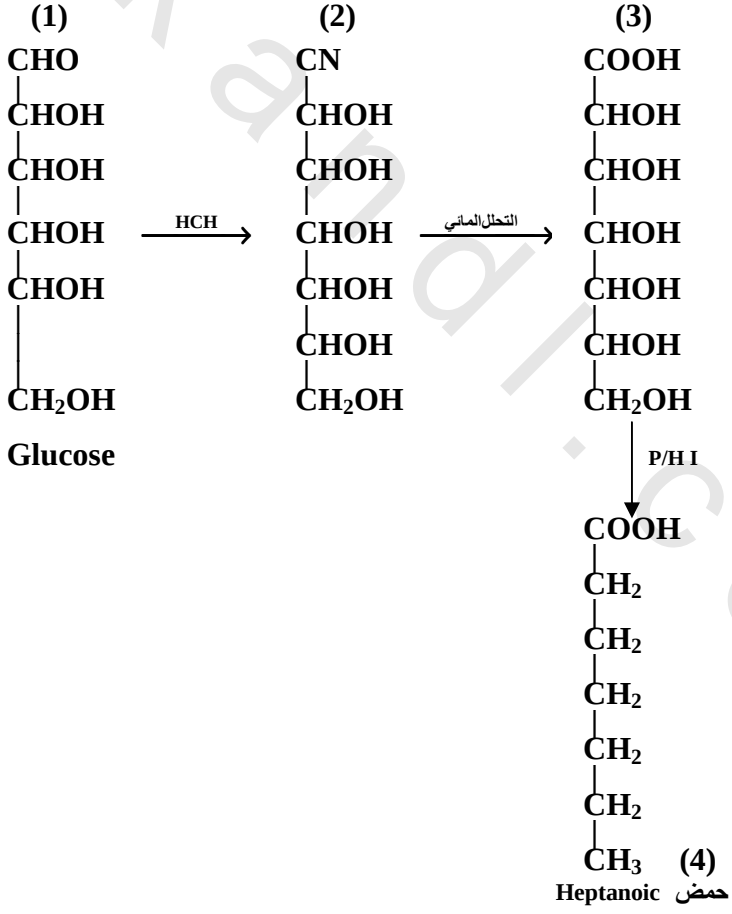
وهناك نوعان من ذرات الكربون في جزيئات الجلوكوز فذرات الكربون الثانية إلى الخامسة تحمل مجموعات كحول ثنائية بينما ذرة الكربون السادسة فتحمل كحول أولي . والتي من الممكن إثباتها بأكسدة الجلوكوز بحامض النتريك مكوناً حمض الـ **Gluaric** .

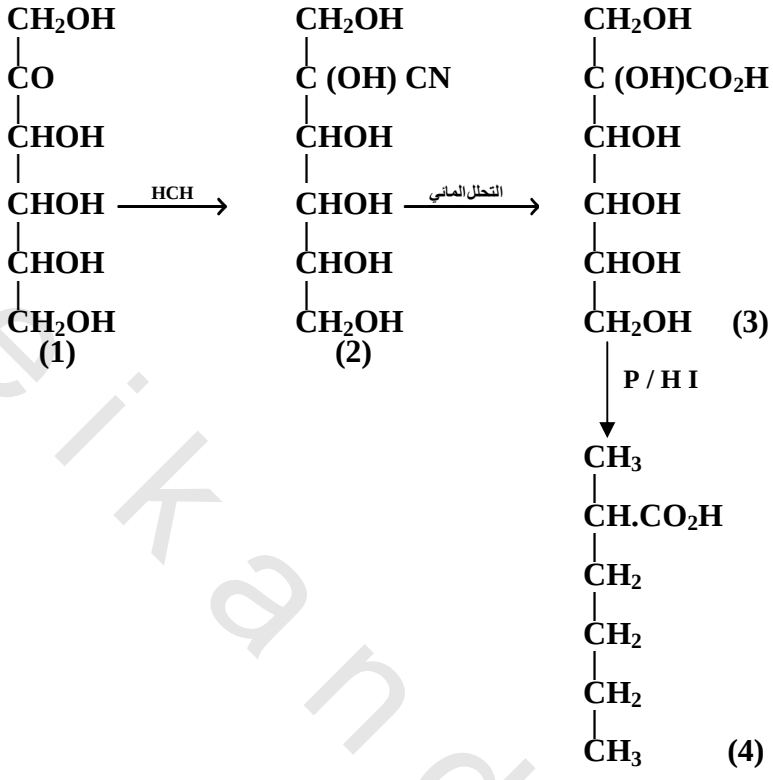
د- للجلوكوز سلسلة كربونية غير متشعبة يمكن إثباتها عن طريق اختزال هذا المركب إلى السكر الكحولي والأخير يعامل بحمض **Hydroiodic** بوجود الفسفور منتجا المركب **2-Iodohexane** غير المتشعب .

أي أن الجلوكوز هو عبـــارة عـــن **Aldose** أو **Aldhexose** أي ذو ستّ ذرات كربون مع عدة مجاميع هيدروكـــسيل ولـــه مجموعـــة الدهايـــد **Polyhydroxy aldyhde** .

الشكل الوضعي للسكريات الأحادية :

يتوقف عدد المتشابهات الضوئية على عدد الذرات غيـــر المتناســـقة فالمركب الذي يحتوي على ذرة واحدة غير متناسقة يوجد منـــه متـــشابهين ضوئيين احدهما صورة مرآة للآخر (**Enantiomorphs**) ويقدّر عدد هذه المتشابهات بما يلي :





حامض 2- methythexanoic

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

عدد المتناظرات الضوئية والذرات غير المتناسقة

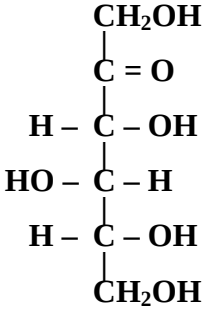
السكر	عدد الذرات غير المتناسقة	عدد المتشابهات الضوئية	عدد الأزواج ذات صورة مرآة للآخر
Aldotriose	**1**	**2**	**1**
Aldotetrose Keto pentose	**2**	**4**	**2**
Aldo pentose Ketohexosls	**3**	**8**	**4**
Aldohexoses	**4**	**16**	**8**

obeikandl.com

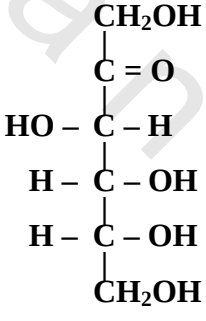
ولو أخذنا أحد أفراد مجموعة **(Arabinose)** مثلاً لوجدناه يحتـــوي على 3 ذرات كربون غير متناسقة وهي رقم **4, 3, 2** مكونـــة 8 متـــشابهات ضوئية $2^2 = 8$ وهي **D** و **L** . وكل من هذه المتشابهات توجد بـــصورتين أحدهما **L** والآخر **D** بصرف النظر عن اتجاه الضوء المستقطب .

أما السكريات ذات المجاميع الكيتونية مثل الفركتوز الذي يحمـــل 3 ذرات كربون غير متناسقة ذات 8 متشابهات ضـــوئية ($2^2 = 8$) متمثلـــة بأربعة متشابهات .

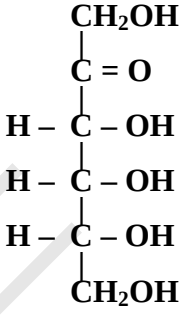
ولكل واحدة منها متشابهين ضوئيين **D** و **L** .



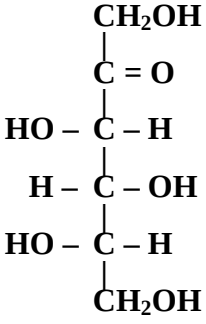
D- Sorbose



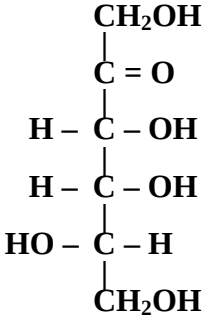
D- Fructose



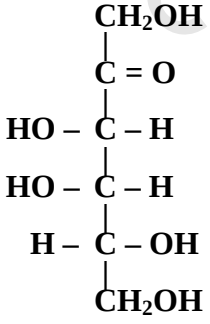
D- Psicose



L- Sorbose

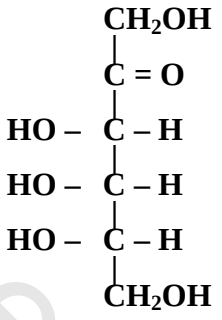


L- Tagatose

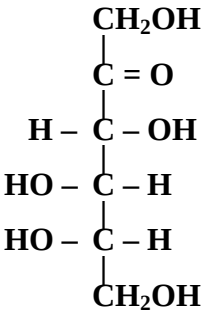


D- Tagatose

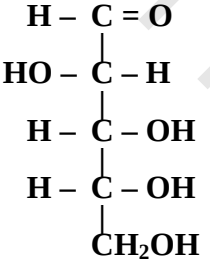
obeikandi.com



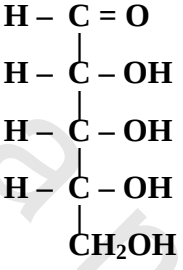
L- Psicose



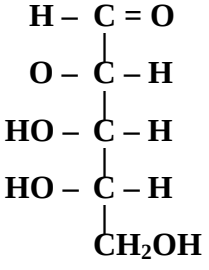
L- Fructose



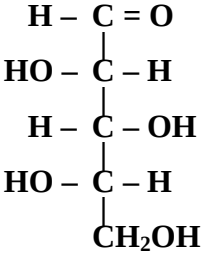
D- arabinose



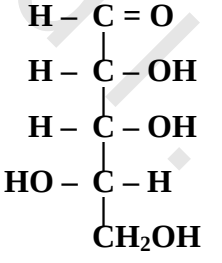
D- ribose



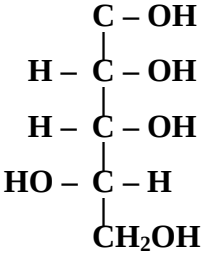
L- ribose



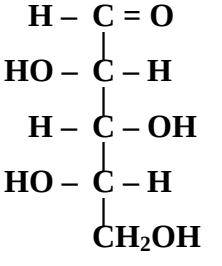
D- Lyxose



D- xylose



L- lyxose

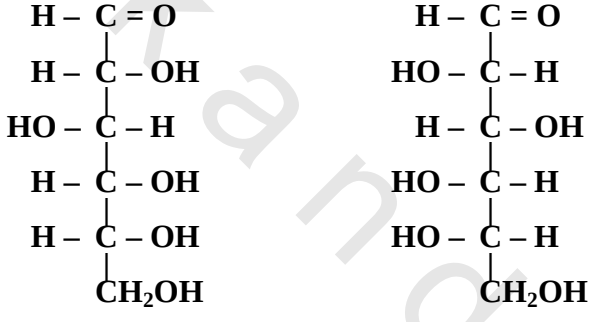


L- xylose

الصيغة المستوية لفيشر 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 .

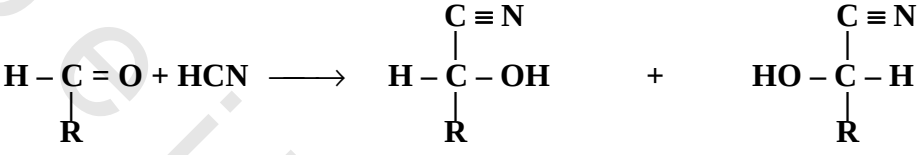
وكان ذلك باستعمال الدكسترو والليفو **Dectro** و **Levo** للجلوكوز أي أنه لم يكن يعرف أي من الشكلين التاليين هو **Levo** أو **Dectro** وقد وضعها بصورة اعتياطية وتبين بعد ذلك أن ما اقترحه هو الصحيح .



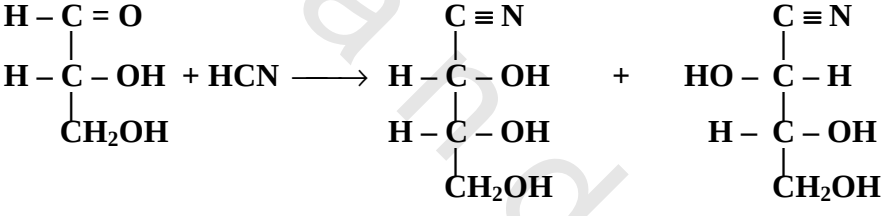
فكل السكريات التي تشابه فضائياً **Dectro** و **Levo** أطلق عليها بـ **D** و **L** على التعاقب .

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

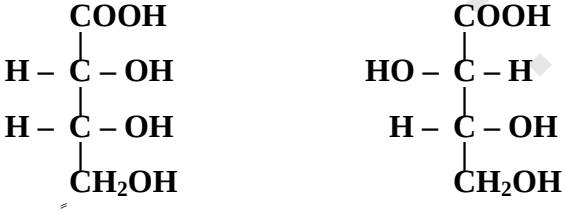
ونفس الشئ ينطبق على الشكل **L** التي تشتق من **L- Glyceric Aldehyde** ، ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية حيث الـ **Hexoses , Pentoses , Tetroses** تتكون بطريق صنع الـ **Cyanhydrin** من المركبين **L,D . Glycerde Aldehyde**



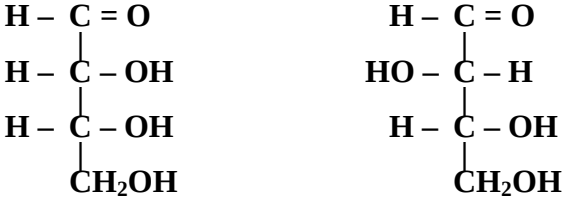
ولو أضيف الـ **HCN** إلى **D- Glyceric Aldehyde** يتكون من جراء ذلك نوعين من الـ **Cyanhydrins**



وعند تحلل الـ **Cyanhydrins** مائياً ، تتكون الأحماض المناسبة

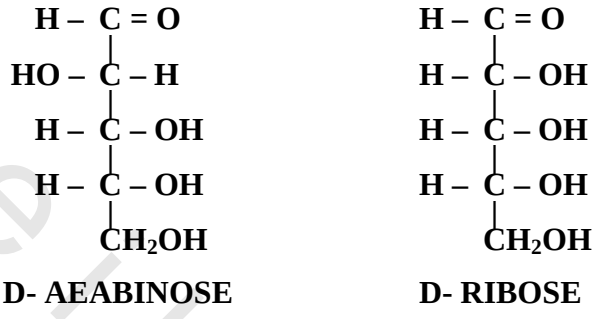


وتختزل مجاميع الكاربوكسيل إلى الالدهايد مكوناً نوعان من **Aldotetroses** (الرباعيات السكرية ذات مجموعة الالدهايد)



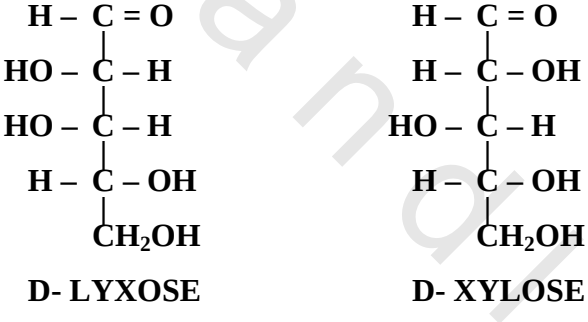
obeikandl.com

فيعامل المركب الرباعي (**D- Erythrose**) مـــع حـــامض **HCN** وتتكرر العملية ليتكون الـــ **Pentoses** (الخماسيات السكرية) .



D- AEABINOSE **D- RIBOSE**

وبنفس الطريقة يعطي المركب الرباعي **D-Threose** نوعان مـــن الخماسيات السكرية



D- LYXOSE **D- XYLOSE**

وكذلك بنفس الطريقـــة يتحـــول كـــل مـــن الخماســـيات الـــسكرية الأربع المذكورة أعلاه إلى نوعين مـــن الـــسداسيات الـــسكرية معطيـــة 8 من **D- Hexoses** (السداسيات السكرية) .

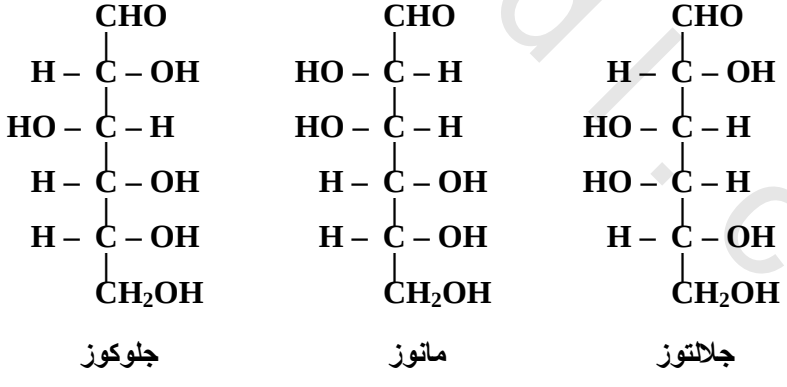
وإذا بدأنا من المركب **L- Glyceric** وبنينا عليـــه بـــنفس الطريقـــة أعلاه **Cyanohydrin** نحصل على الـــسكريات التـــي تعتبـــر متنـــاظرات ضوئية أو صورة مرآة للمركبات الـــسكرية **(D- Glyceric Aldehyde)** . وإذا كـــان موقـــع الـــــ **OH** علـــى يمـــين ذرة الكربـــون المنخفـــضة فيسمى بـــ **D- Sugar** .

أو السكريات ذات الشكل **D** أما إذا كانت مجموعة الـــ **OH** علـــى يسار هذه الذرة ، فالسكر قد تـــم اشـــتقاقه مـــن **L- Glyceric Aldehyde** ويطلق عليه **L- Sugar** (السكريات ذات الشكل **L**) .

<u>الفراغية والمتشابهات الضوئية :</u>

هناك الكثير من المركبات الكربوهيدراتية التي تتساوى في الـــوزن الجزيئي ونوع وعدد ذرات العناصر المكونة لها إلا أنها تختلف في ترتيـــب ذراتها لوجود ذرة أو أكثر من الكربون غيـــر المتناســـق فمـــثلاً الـــصيغة $C_6H_{12}O_6$ تمثل 16 سكر مختلف .

وتختلف هذه السكريات بتوزيع المجاميع المختلفـــة فـــي الفـــضاء ، وتسمى هذه السكريات بالمتناظرات الفراغية ونجد أن الصيغ الاسقاطية لثلاث من هذه السكريات موضحة كالآتي :



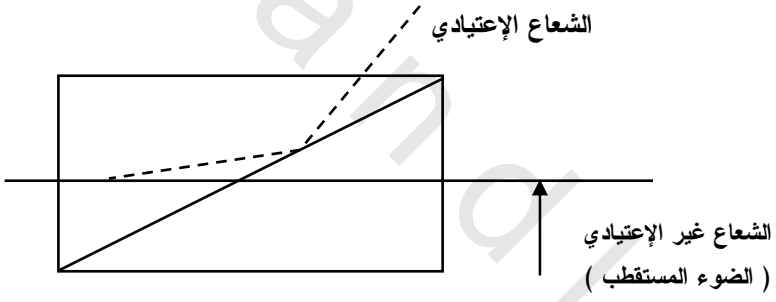
يعطي الكربوهيدرات صـــفات النـــشاط الـــضوئي وتوجـــد بـــشكل متناظرات ضوئية مثـــل الأحمـــاض الامينيـــة والمركبـــات الأخـــرى ذات الأهمية الحياتية .

obeikandl.com

الضوء المستقطب والنشاط الضوئي :

يتكون الضوء من اضطرابات الكترومغناطيسية 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 :



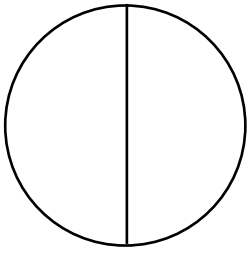
الرسم التخطيطي لمنشور نيكول

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

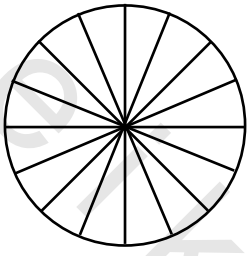
وتقوم الحقول الكهرومغناطيسية للذرات والمجاميع في الجزيئة بالتأثير على الضوء المستقطب مسببة دوران هذا الضوء . ويعود الدوران الضوئي إلى عدم التناسق الجزيئي وفي حالة المركبات الكربونية فهي تظهر

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

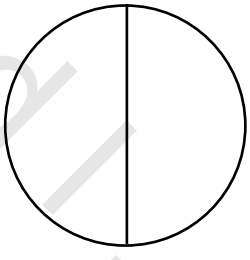
والأشكال التالية توضح الضوء المستقطب ودوران الضوء كما يلي :



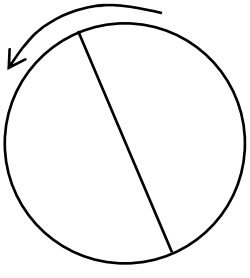
الضوء المستقطب ، التذبذب في مستوى واحد من الشعاع



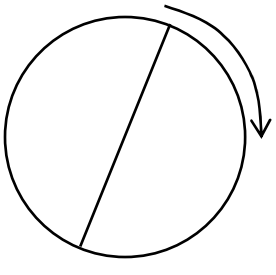
الضوء الاعتيادي والتذبذب في جميع مستويات الشعاع



الضوء المستقطب قبل الدوران



دوران الضوء المستقطب بعكس اتجاه عقرب الساعة أو " Levo "

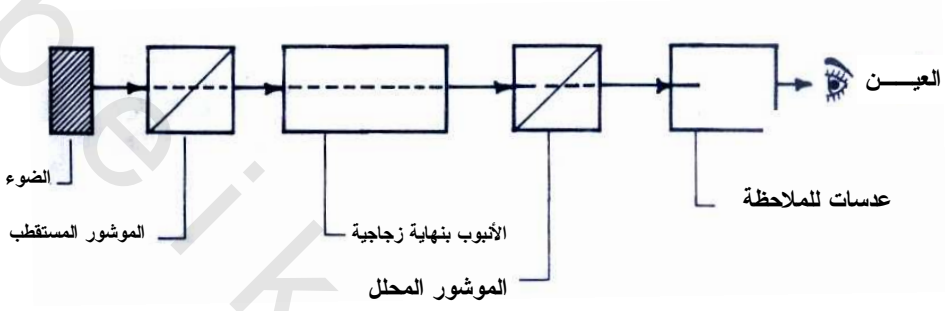


دوران الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة Dextro

obeikandl.com

جهاز مقياس الاستقطاب

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



ويتركب هذا الجهاز من :

الضوء ومصدره : حيث يستعمل الصوديوم أو الزئبق للحصول على ضـــوء موحد لموجات **Monochromatic**

المستقطب :

يستعمل الموشور (النيكل) **Nicol** كمـــصدر للـــضوء المـــستقطب ويتكون من منشورين مصنوعين بطريقة هندسية ليكون زوايا معينة ويصنع من الصورة البللورية لكربونات الكالسيوم محدثة انكساراً مزدوجـــاً للـــضوء 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 وعليـــه تدريج لقياس درجات التحويل الضوئي لها .

ويتحلل الضوء الموحد الموجات خـــلال منـــشور المـــستقطب إلـــى 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 محلولهـــا الضوئي حسب المعادلة التالية :

$$[\alpha]_D^T = \frac{\text{الملاحظة } \alpha \times 100}{\text{طول انبوب القياس}(\iota) \times C}$$

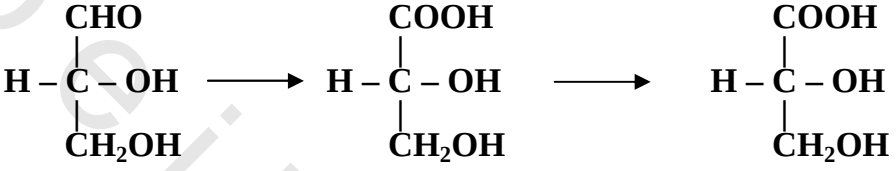
حيث : $[\alpha]_D^T$ = درجة التحويل الضوئي النوعي في درجة حرارة (T) لوجود ضوء الصوديوم (D) وعندما يستعمل الزئبق 546 يصبح التعبيـــر $[a]_{546}^T$ وتتم القراءة عادة بدرجة حرارة 20 م ، ويجب تحديد نوع المذيب ونوع الضوء ودرجة الحرارة . ويمكن تحوير القانون أعلاه ، بحيث يمكـــن حساب تركيز المادة وذلك من معرفة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

$$C = \frac{\text{الملاحظة } \alpha \times 100}{[\alpha]_D^T \times \iota}$$

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

obeikandl.com

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



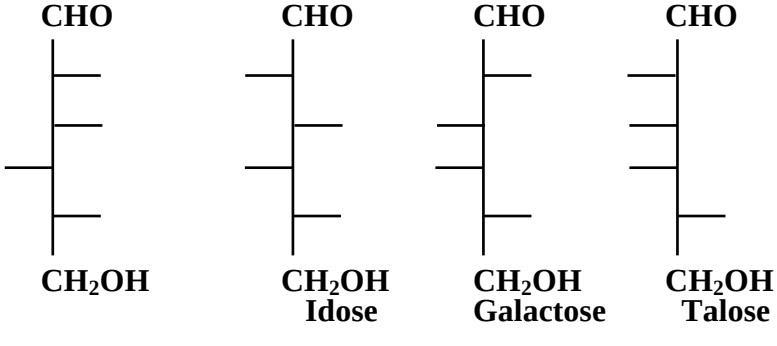
الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات :

لتوضيح التراكيب البنائية وتبسيطها تستعمل رسوم تخطيطية مبسطة ، وذلك :

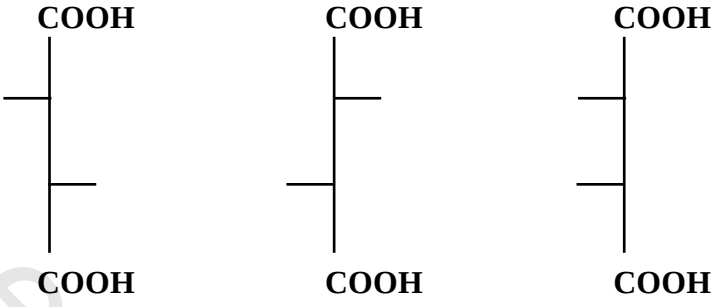
أ- رسوم خطوط أفقية لتوضيح المواقع المجاميع الهيدروكسيلية على ذرات الكربون لتوضيح مواقع المجاميع الهيدروكسيلية على ذرات الكربون غير المتناسقة .

ب- حذف ذرات الهيدروجين والأوكسجين منها .

جـ- إبقاء مجموعة **CHO** و**CH_2OH** في قمة وقعر الخط العمودي على التوالي .



obeikandl.com



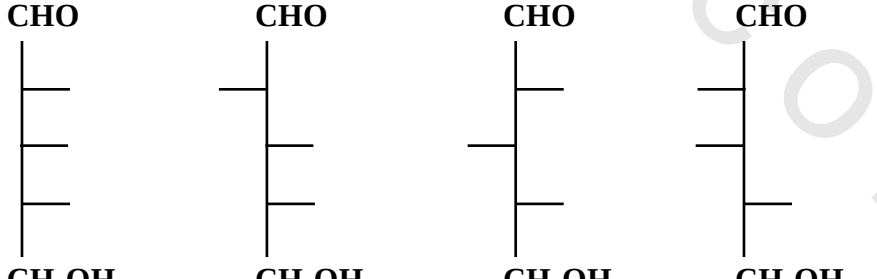
Levo – tartaric
l – tartaric
D – tartaric

Dextro – tartaric
d – tartaric
L – tartaric

Meso – tartaric
m – tartaric

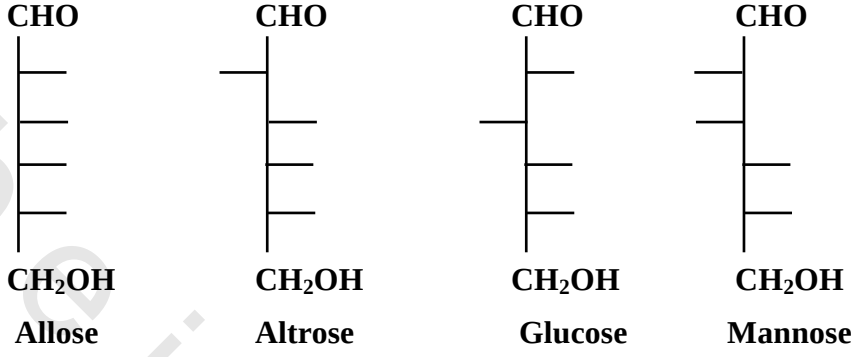
الرسم المبسّط التخطيطي للسكريات

وفي أدناه أمثلة لبعض الرموز المكتوبة بطريقة فيشر



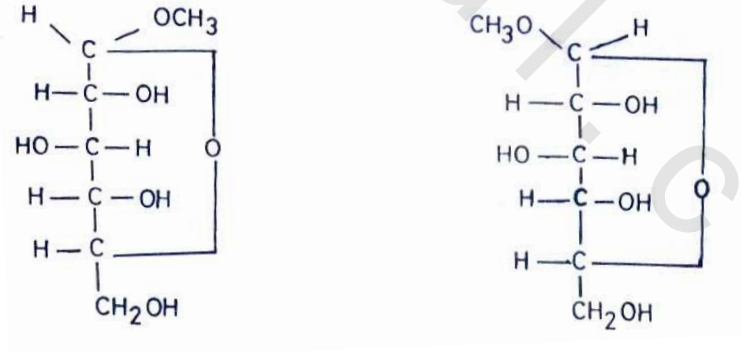
D- Ribose **D- Arabinose** **D- Xylose** **D- Lyxose**

obeikandl.com



أشكال فيشر الحلقية :

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



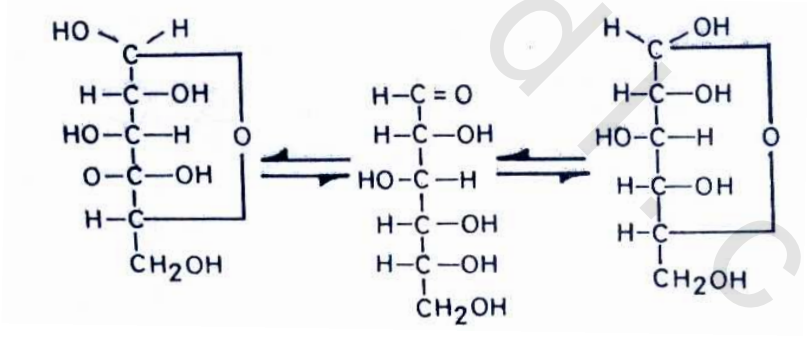
ويعود سبب تكون هذين المتناظرين إلى الحلقة التي تربط ذرات الكربون والتي تزيد من عدد ذرات الكربون غير المتناسقة . إضافة إلى ذلك فقد لوحظ بأن الدوران الضوئي لمحاليل السكريات يتناقص تدريجياً .

obeikandl.com

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°) من الماء أو الكحول المخفف بدرجة حرارة الغرفة يتناقص هذا الدوران النوعي إلى أن يصبح +52.5° .

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

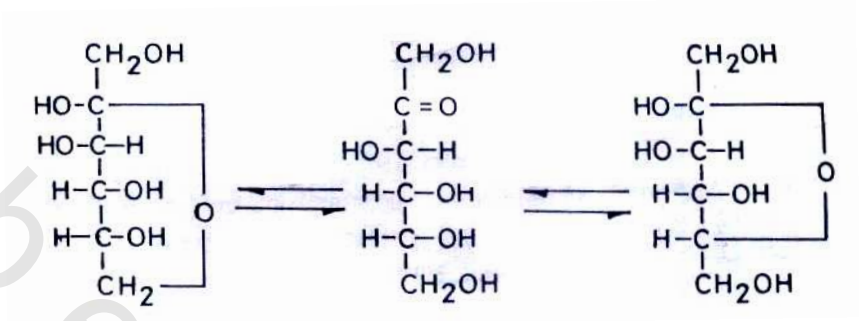
α – D – glucose **+52.5°** **β-D-glucose**



β-D-glucose **+19°** | **D-glucose** **شكل سلسلة** | **α-D-glucose** **+112°**

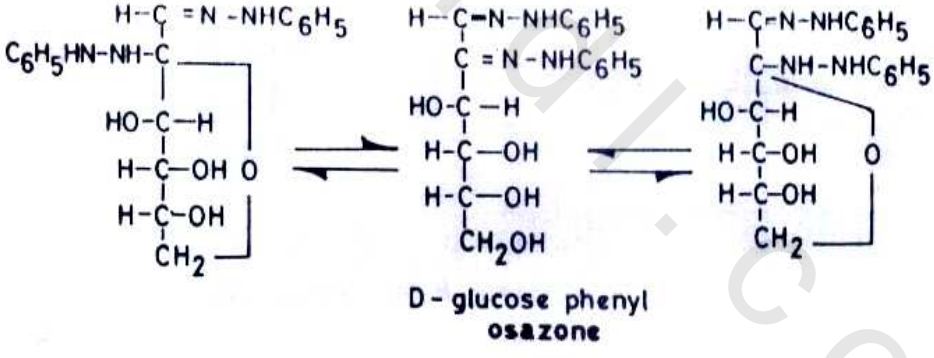
توجد بكميات ضئيلة

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



β-D-Fructose **D-Fructose** **β-D-Fructo-furanose**
β-D-Fructopyranose

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 .

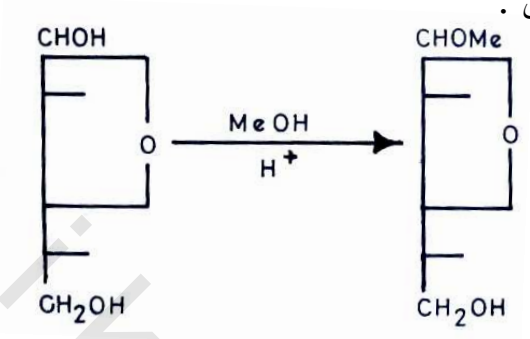


طرق إثبات التركيب الحلقي للسكريات :

الميثلـــة : Methylation

عند تفاعل الجلوكوز مع الكحول المثيلي بوجود عامل مساعد (مثل غاز **HCl**) يتكون خليط من متناظرين يسميان على التوالي بـ **Methyl β-D-Glucoside** و **Methyl α-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+ تتغير تلقائياً إلى °52+ بسبب حدوث التركيب الحلقي .

تفاعلات السكريات الأحادية :

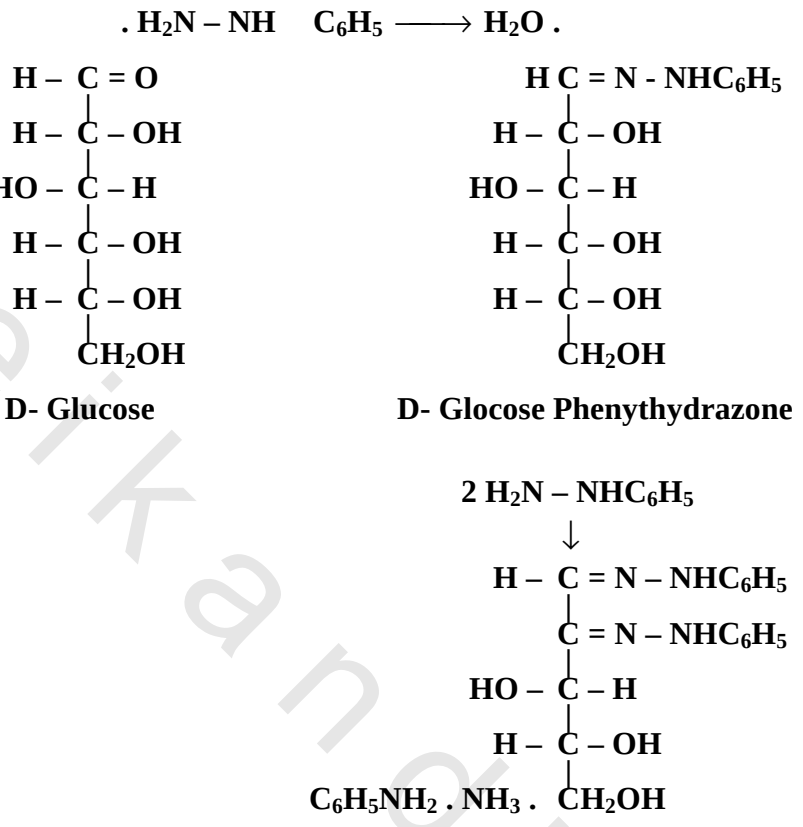
للسكريات الأحادية تفاعلات متعددة تعود إلى وجود مجموعة الألدهايد والكيتون والكحول وتلعب خصوصية هذه السكريات وتعدد هذه المجاميع أدواراً لتميز هذه المركبات عن غيرها .

أ- تفاعلات مجاميع الالدهايد والكيتون :

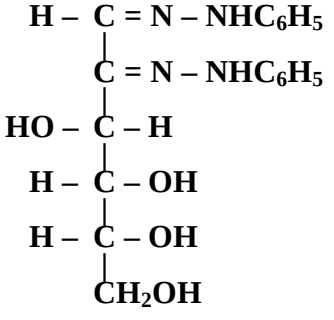
(1) تفاعلات السكريات مع الهيدرازين

يتفاعل الفنيل هيدرازين ومركباتها المعوضية مع السكريات الأحادية والكربوهيدرات ذات مجموعة الالدهايد أو الكيتون مكونة الهيدرازون **Hydrazones** والـ اوسازون **Osazones** .

obeikandl.com



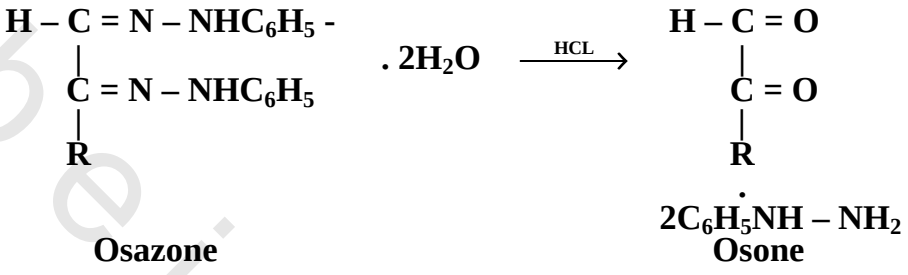
أما الفركتوز فيكون مركبات الـ **Hydrazones** والـــ **Osazones** بصورة مماثلة للتي ذكرناها للجلوكوز .



D- Fructose Phenylosazones

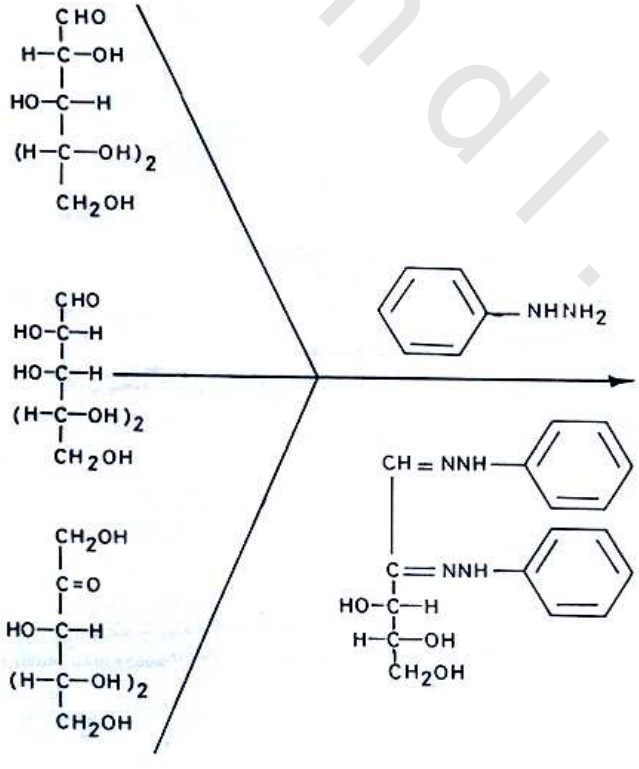
obeikandl.com

ويتحلل الـــ **Osazones** مائياً إلـــى **Osones** عنـــدما يتعامـــل مـــع حامض مركز .



Osazone **Osone**

ويستفاد من تفاعل الأوزون لمعرفة ترتيب مجموعات الهيدروكـــسيل للسكريات الأحادية فمثلاً يعطي كل من الجلوكوز ، الفركتوز والمانوز نفـــس الـــ **Osazone** الناتج من خلال تفاعله مع **Phenyl Hydraine** وبالتحديـــد تشترك ذرتي الكربون 1 و 2 بالتفاعل موضحاً 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 Amalgam** أو بالهدرجة تحت ضغط عال بوجود النيكل كعامل مساعد .

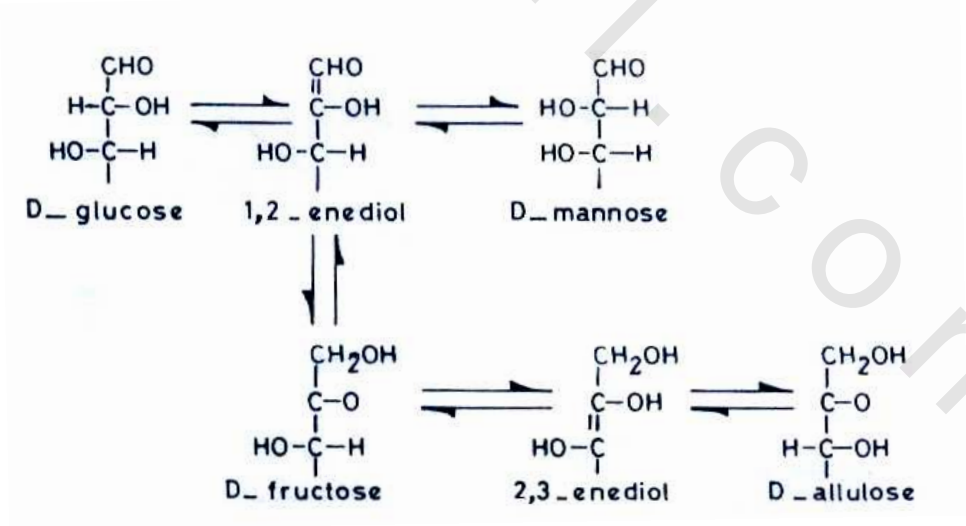
(3)تأثير القلويات على السكريات الأحادية :

تتحسس 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 الجزئ .

فتتحـــول الـــسكريات بـــصورة ســـريعة إلـــى خلـــيط وتـــسمى تغيرات **(Lobry Debruyn – Alberda Van Ekenstein)** والتي تحدث فالسكريات التي تختلف في تركيب ذرّتي الكربون الأولى والثانية والتي تماثل في تركيب باقي الجزئ مثل **D- Glucose D- Mannose ، D- Fructose** نتيجة حدوث التغير الأيوني في هذا الوسط العادي .

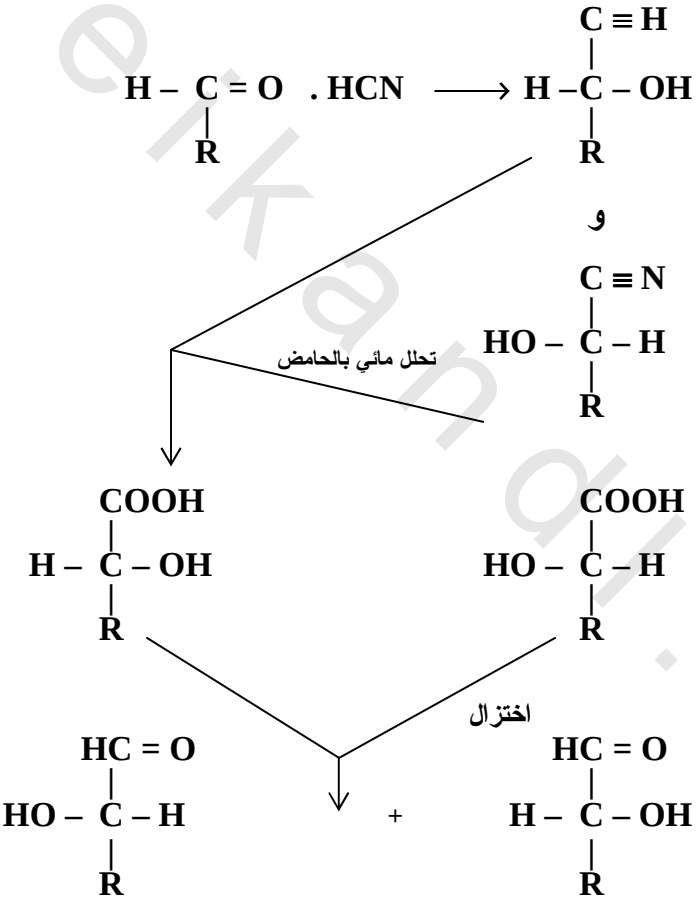
فالجلوكوز يعطي خليط من **D- Mannose** و **D- Fructose** ، وذلك بانتقال ذرة الهيدروجين من ذرة الجلوكوز الثانية مكونـــة المركـــب ثنائيـــة الانيول **(Enediol – 2 1)** ذات الرابطة الزوجية بين ذرتي الكربون الأولى والثانية والمركـــب هـــذا غيـــر ثابـــت يتحـــول إلـــى الـــ **Mannose** أو الـــ **Fructose** .

فمثلاً عند معاملة الجلوكوز بـــ **NaOH% 0.04** ينـــتج عنـــه **D-Fructose** (حوالي 30%) غير المتغير (1%) ويمكـــن تكـــون كميتـــه صغيرة من **D- Allulose** في بعض الظروف من خلال **2,3 Enediol** .



(4)مع سيانيد الهيدروجين :

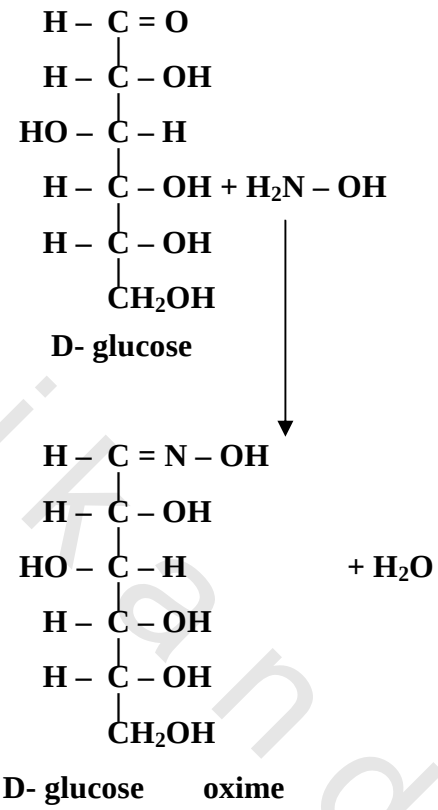
تتفاعل الـ **HCN** مـع مجموعـة الالدهايـد مكونـة ذرة جديـدة كربونية غير متناسقة (**Asymmetric**) ينتج عن هـذا التفاعـل نوعـان من الـ **Cyanohydrin**



(5)مع هيدروكسيل أمين :

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

openkandi.com



(6)تأثير مختلف العوامل المؤكسدة :

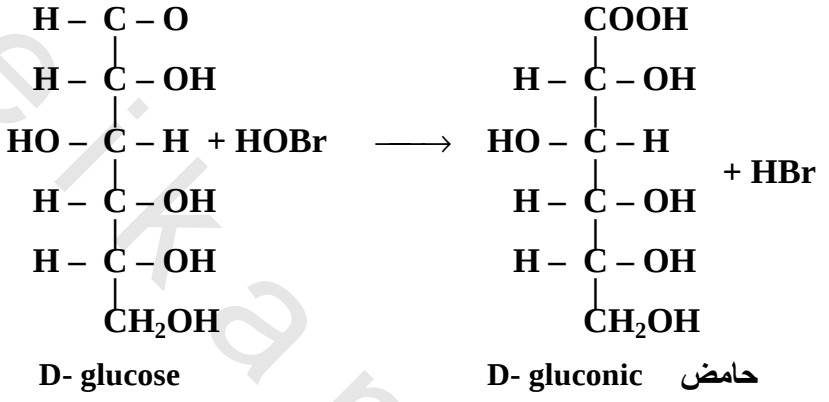
أ- البـــــروم :

يقوم البروم في وسط متعادل أو حامضي بأكسدة مجموعة بالالدهايد مكوناً حـــامض الـــ **Aldonic** ويتـــصرف كعامـــل مؤكـــسد ضـــعيف لا يستطيع أكسدة الكيتونات كما يتصرف البروم كعامـــل مؤكـــسد قـــوي فـــي الوسط القاعدي ولمجموعة الكيتونات ومجموعة الكحـــول الأوليـــة مكونـــاً أحماضاً ثنائية الكربوكسيل .

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

$$Br_2 + HOH \longrightarrow HOBr + HBr$$

فالجلوكوز يتأكسد إلى حامض **Gluconic** وبنفس الطريقة يتحول إلى **Arabinose** ، **Galactose** ، **Mannose** إلـــى **Galactonic** ، **Mannoic** ، **Arabonic** على التوالي .



D- glucose **D- gluconic حامض**

ب– محاليل اليود القاعدية :

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

$$I_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaOI + NaI + H_2O$$

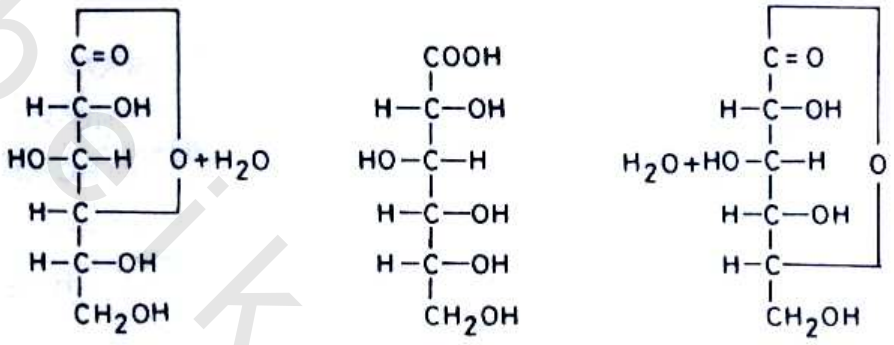
$$R – HO + NaOI + NaOH \longrightarrow R\ COONa + NaI + H_2O$$

وعند تسخين حامض الـــ **Aldonic (Gluconic)** يتحـــرر المـــاء ويتكون خليط من جاما ودلتا لاكتون **Lactone**

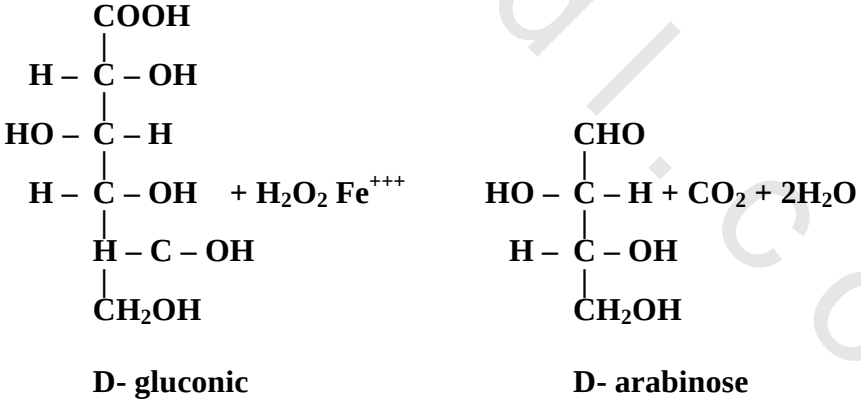
يحصل الاتزان في المحاليل المائية بين حامض الجلونيك واللاكتون بنوعيه الجاما والدلتا ، أما الأحماض السكرية الأخرى التـــي تملـــك خمـــسة ذرات كربون أو أكثر فلها نوعين من اللاكتون ، والتي فيها 4 ذرات كربون

obeikandl.com

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 الهايدروجين بوجود Fe^{+++} . كعامل مساعد تتحرر CO_2 ويبقى السكر الذي تنقصه ذرة كربون .



D- gluconic **D- arabinose**

<u>جـ- الأكسدة بواسطة حامض فوق الايوديك :</u>

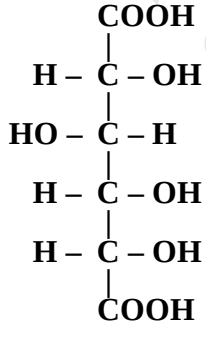
يستعمل حامض فوق الايوديك لكسر الرابطة التي تربط مجموعات الهيدروكسيل المنفردة فمثلاً عند معاملة **α – Methyl – D – Glucoside**

obeikandl.com

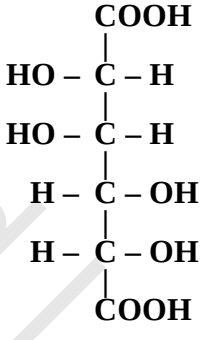
مع حامض فوق الايوديك بنفصل الرابطة بين ذرتي الكربون 2 و 3 وكذلك بين 3 و 4 ونتيجة لذلك ينفصل C_2 وما عليها من مجموعة كحول تحت تأثير العامل المؤكسد .

د- الأكسدة بحامض النتريك :

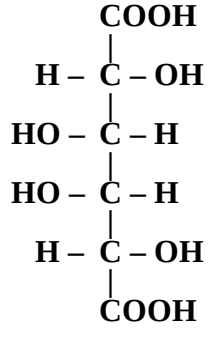
تعتبر المحاليل المخففة لهذا الحامض (أحماضاً ضعيفة وبالتالي فهي تأكسد الـ **Aldose** إلى أحماض الدونية وعند زيادة تركيز حامض النتريك (50%) تتأكسد المجموعة الالدهايدية ومجموعة الكحول الأولي لتكوين أحماض الـ **Aldaric** أو الـ **Saccharic**



D- glucaric
D- glucosaccharic



D- mannaric
D- mannosaccharic



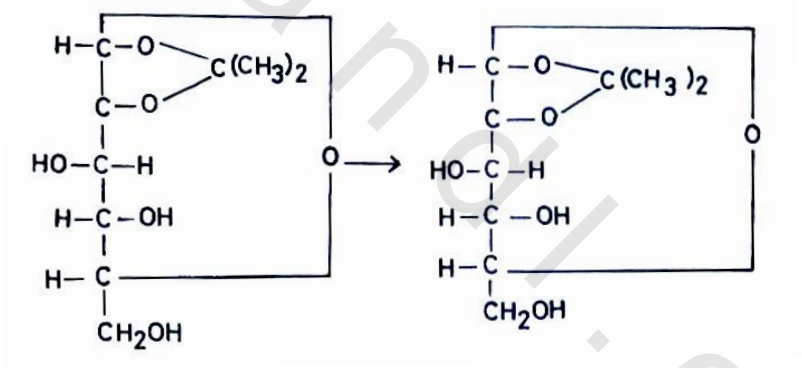
D- galactosaccharic
D- galactaric (music)

obeikandl.com

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 الكاربوكسيل بدون أكسدة الالدهايد ويتكون حينئذ حامض اليورونيك وعليه يجب المحافظة على مجموعة الالدهايد من الأكسدة بوقايتها عن طريق تحويلها إلى الكلاسكوساید أو مشتق اسيتوني مثل **1.2 – O – Isoproy Lidene – D Glucose** .



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

" الأسئلـــــــة "

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 لفيشر لكتابة رموز المتشابهات الضوئية .

7- تكلم بالتفصيل عن الفراغية والمتشابهات الضوئية .

8- أكتب مذكرات علمية عن الضوء المستقطب والنشاط الـــضوئي . ثـــم ارسم جهاز مقياس الاستقطاب مع الشرح .

9- وضح الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات .

10- تكلم مع الرسم عن أشكال فيشر الحلقية .

11- أذكر طرق اثبات التركيب الحلقي للسكريات .

12- بين بالمعادلات تفاعلات السكريات الأحادية .

13- وضع بالمعادلات تأثير القلويات والاختزال علي السكريات الأحادية .

obeikandi.com