

الباب الحادي عشر

الكربوهيدرات

obeikandi.com

الباب الحادي عشر

" الكربوهيدرات "

" Carbohydrates "

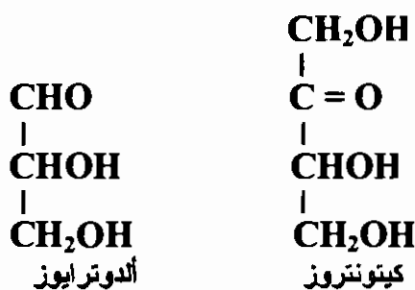
الكربوهيدرات هي مجموعة من المركبات العضوية الطبيعية واسعة الانتشار خاصة في المملكة النباتية ولها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$. وتعرف الكربوهيدرات في الوقت الحاضر بأنها مركبات تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة إضافة إلي مجموعة كربونيل بشكل كيتون أو ألدهايد أو مركبات تتحلل مائياً الي مركبات أبسط لها عدة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

وبناءً علي هذا التعريف فإن أبسط أنواع الكربوهيدرات التي لا تتحلل مائياً الي جزيئات أصغر تسمى بالسكريات الأحادية (mono Saccharides) . وجزيئات الكربوهيدرات التي تنتج جزيئتين من سكر أحادي عند تحللها المائي تسمى بالسكريات الثنائية (disaccharides) . وهكذا فإن تلك التي تنتج ثلاث جزيئات أحادية تسمى بالسكريات الثلاثية (trisaccharides) . ان الكربوهيدرات التي تنتج عند تحللها من اثنين الي عشرة جزيئات من سكريات أحادية تسمى بالسكريات قليلة الجزيئات (Oligosaccharides) والسكريات التي تنتج أكثر من عشرة جزيئات أحادية فإنها تسمى بالسكريات المتعددة (Polysaccharides) .

تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها :

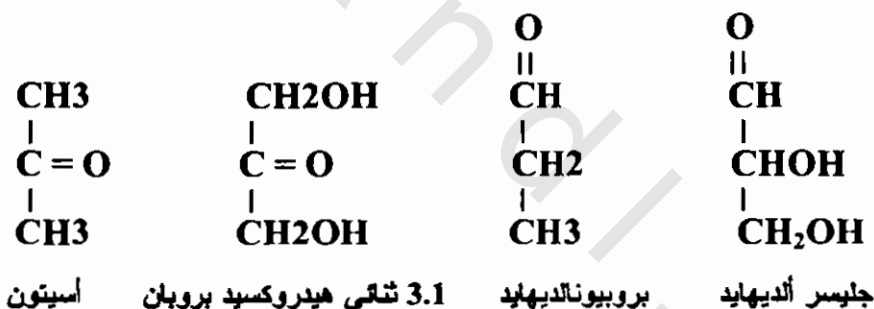
تنتهي أسماء السكريات الأحادية بـ المقطع أوز (ose) وتسمى السكريات التي تحتوي علي مجموعة ألدهايد بـ ألدوز (aldose) . والسكريات التي تحتوي علي مجموعة كيتون بـ الكيتوز (Ketose) . وتصنف السكريات الي مجاميع حسب عدد ذرات الكربون في الجزيئة . فالسكريات الأحادية التي تحتوي علي ثلاث ذرات كربون ومجموعة ألدهايد تسمى بـ ألدوترايوز (aldotriose) . والسكر الأحادي

الذي يحتوي علي أربعة ذرات كربون ومجموعة كيتون — كيتوننتروز
(Ketotetrose) .

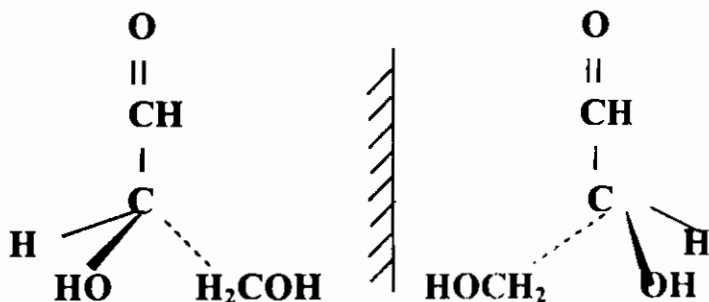


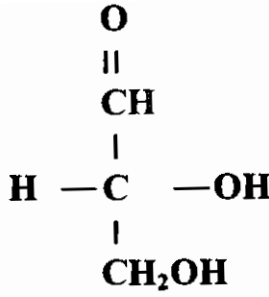
السكريات الأحادية (D) و (L) :-

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



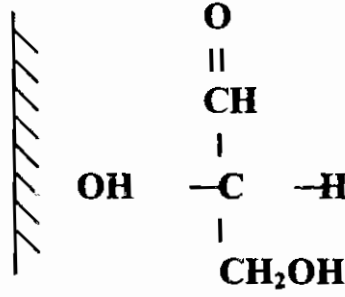
ان ذرة الكربون الثانية المعلمة بنجمة في جزيئة الجلسرالدهيد هي ذرة كربون غير متناظرة لذلك فإن هذه الجزيئة لها التوزيعان الفراغيان المطلقان التاليان :





(ح)

D- (+) جليسر ألدهايد
 - (+) جليسر ألدهايد

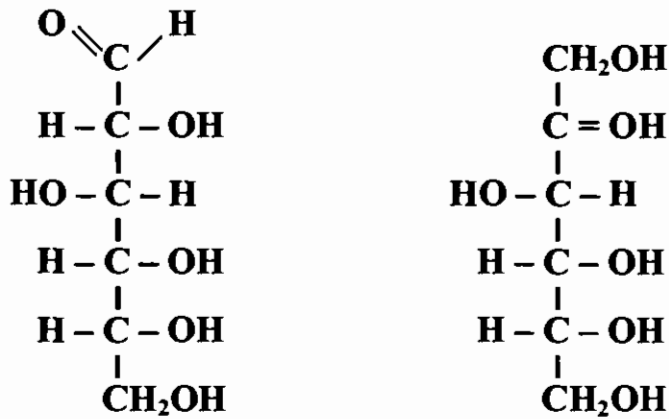


(ز)

L- (-) جليسر ألدهايد
 أو S- (-) جليسر ألدهايد

ان وضع إشارة (+) في بدء الاسم يعني ان الشكل الضوئي جليسر ألدهايد يدير الضوء المستقطب نحو اليمين (D) (Dextrorotaty)، ووجود إشارة (-) بالآخر يعني تدويره للضوء المستقطب نحو اليسار (L) (Levorotary). وعند وصف الشكل الفراغي المطلق لذرة الكربون غير المتناظرة يطبق نظام (R) و (S) (.) فالاسم الكامل يكون: R- (+) - جليسر ألدهايد 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 (-) - جليسر ألدهايد 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- (+) - جليسر ألدهايد - تعرف بـ سكريات العائلة - D. والسكريات الأحادية التي تكون فيها نفس التوزيع الفراغي لـ L- (-) - جليسر ألدهايد تعرف بـ سكر L. ليس اتسمية السكريات بـ (D) و (L) علاقة باتجاه الدوران الضوئي تماماً مثل تسميتها بـ (R) و (S). لذا فإن سكر الجلوكوز الطبيعي يسمى بـ D- (+) - جلوكوز وسكر الفركتوز بـ D- (-) - فركتوز:



D - (+) - جلوكوز

D - (-) - فركتوز

ويلاحظ من السكرين أعلاه أنهما يحتويان علي أكثر من ذرة كربون غير متناظرة .
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 - الدونترايوز ، حيث يحتوي علي مركز
غير متناظر واحد .

يكون عدد الأيزومرات $2^1 = 2$. وهكذا يكون لـ - الدوتتروز أربعة أشباه ولـ -
الدوبنتوز ثمانية ولـ - ألوهكسوز ستة عشر . ان نصف هذا العدد ينتمي الي العائلة
(D) والنصف الآخر الي العائلة (L) .

الصيغة التركيبية والشكل الحلقي :

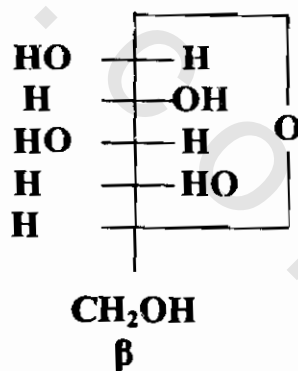
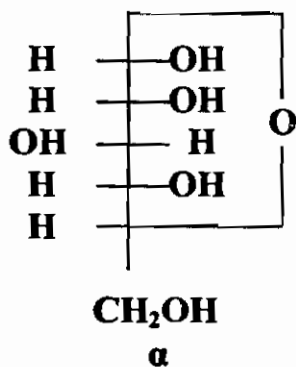
سوف نأخذ D - (+) - جلوكوز كمثال لتوضيح الطرق المختلفة في كتابة
الصيغة التركيبية للسكريات الأحادية .

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

وعلى الرغم من أن كثيراً من خواص $D - (+) -$ جلوكوز يمكن تفسيرها بالصيغة التركيبية المفتوحة (1 ، 2 ، 3) ، لكن من جهة أخرى تتوفر أدلة كثيرة توضح أن التركيب المفتوح يوجد في المحلول في حالة توازن مع تركيبين حقيقيين . ان هذين الشكلين الحقيقين للجلوكوز هما في الحقيقة همي الأسيان تكوناً عن طريق تفاعل ضمن الجزيئة بين مجموعة هيدروكسيل الكربون - 5 ومجموعة الألاهيد .

وكما يلاحظ أن احتمال مهاجمة مجموعة الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل الألاهيد يكون أما من الأعلى أو من الأسفل ويؤدي ذلك الي خلق مركز غير متناظر جديد في ذرة الكربون - 1 . مما يوضح وجود الشكلين الحقيقين . وهذان الشكلان الحقيقان هما شبهان فراغيان يختلفان فقط في التوزيع الفراغي لذرة الكربون - 1 . وتسمى الأشباه من هذا النوع بالأنومترات (anomers) . وتسمى 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 الأعلى للأنومر - β .

ويسمي الشكلان الحقيقان 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 يسمى بالبايرلان

Pyran ولتشابه الشكلين الحلقيين تسمى السكريات ذات الحلقة السادسة بـ بايرن وز (يضاف [وز] بعد اسم الحلقة للدلالة علي أن المركب سكر حلقي) . وتوجد السكريات في الطبيعة أيضاً بشكل حلقة خماسية تسمى السكريات الحلقية في هذه الحالة بـ فيورانوز (Furanose) نسبة الي الفيوران المركب ذا الحلقة الخماسية غير المتجانسة .

تفاعلات السكريات الأحادية :

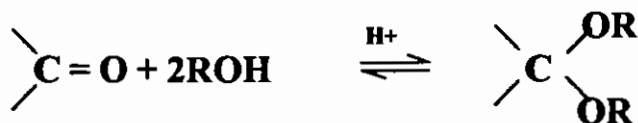
ان جزيئة السكر الأحادي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة ومجموعة كربونيل ، أما بشكل ألديهيد أو كيتون . لذلك نتوقع أن تتبع السكريات التفاعلات المعروفة للكحولات وكذلك لمركبات الكربونيل . ان تكون الهمي اسيتال والجلايكوسيد ما هي الا تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات .

أ- تكوين الأثيرات :-

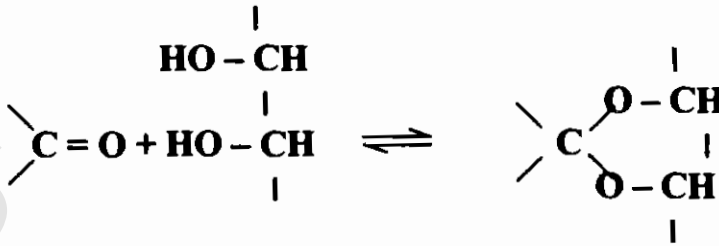
يمكن تحويل مجاميع الهيدروكسيل الأخرى في جزيئة السكر الأحادي الي اثيرات . وذلك باتباع طريقة وليامسون في تحضير الأثيرات . إن معاملة السكر الجلايكوسيدي مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وكبريتات ثنائي المثيل أو بإستعمال أكسيد الفضة مع يوديد المثيل يتكون اثير المثيل للسكر .

ب- تكوين الأسيتالات والكيبتالات الحلقية : :-

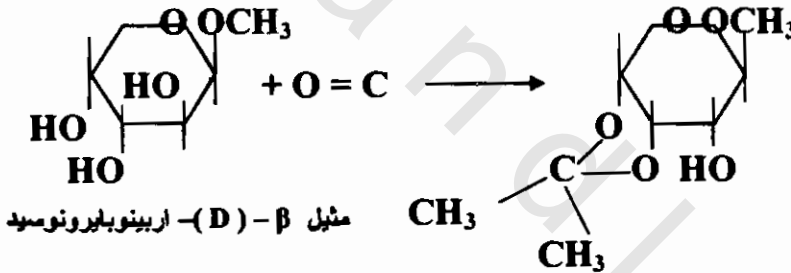
وجدنا عند دراستنا للألدهيدات والكيبتونات ان تفاعلها مع جزيئتي كحول يعطي أسيتالات أو كيبتالات



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



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



(تفضل ان تكون مجموعتي الهيدروكسيل في سس لبعضها)

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

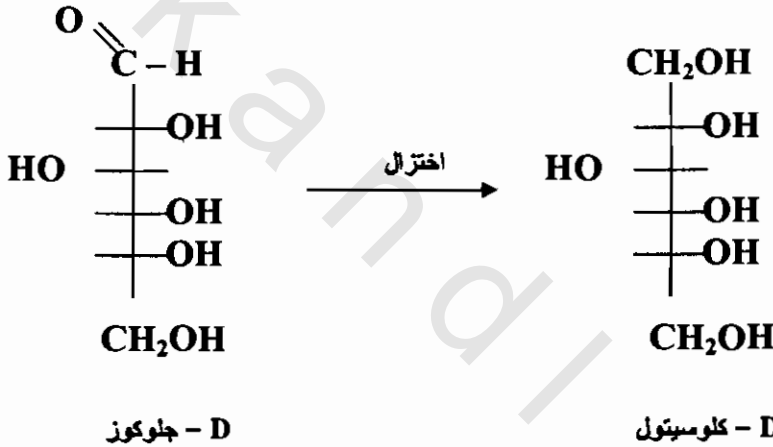
جـ- تكوين الأسترات :-

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

Pyridene كعامل محفز ونحصل علي الأسيئات ، حيث بمعاملة الجلوكوز مع أنهايديد الخليك نحصل علي أسيئات الجلوكوز .

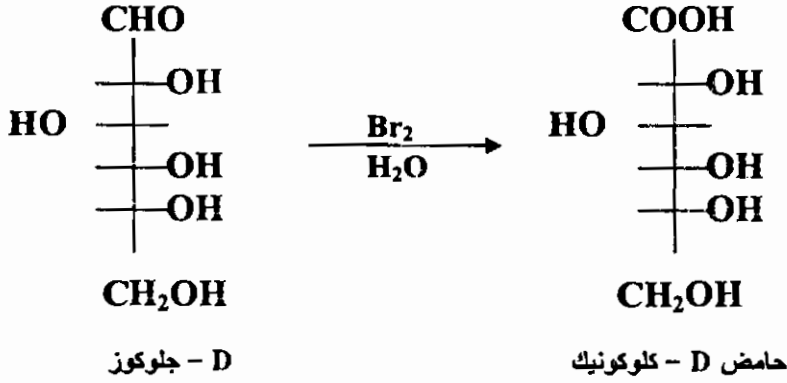
د- اختزال مجموعة الكربونيل :-

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



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

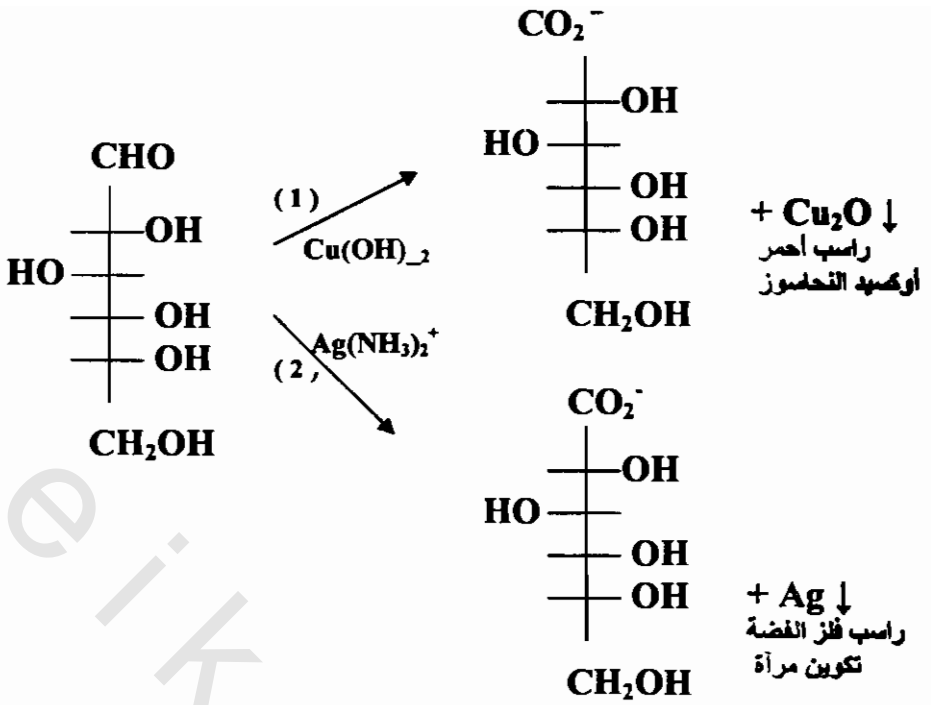
تتأكسد السكريات المختزلة بطرق متعددة الي حامض الدونيك وتكون الألدوزات أكثر حساسة لتفاعل الأكسدة لأحتوائها علي مجموعة الألديهيد . فعند معاملة الجلوكوز مثلاً مع ماء البروم يتكون حامض الكلوركونيك (Gluconic) حيث تتأكسد فقط مجموعة الألديهيد .



1- الأوكسدة بواسطة كاشفي فهلنج وطولن :-

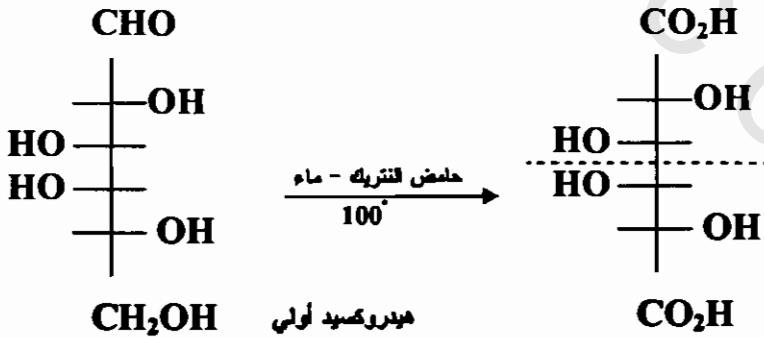
وتهيء لنا سهولة أكسدة الألدوزات طريقة تحليل في معرفة السكريات المحتوية علي مجموعة الألددهايد والكشف عنها . فوجود مجموعة الديهايد يعطي كشفاً موجباً مع كاشفي فهلنج (Fehling) وطولن (Tollen) : حيث يستعمل في الكاشف الأول أيون النحاسيك كعامل مؤكسد أما في الكاشف الثاني فإنه يستعمل أيون الفضة كعامل مؤكسد .

ففي تفاعل فهلنج (المعادلة 1) فإن تكون أكسيد النحاسوز الأحمر دليل علي وجود مجموعة الألددهايد . 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^+ تسمى بالسكريات غير المختزلة (non-reducing sugars) أما السكريات التي تختزل هذا المحلول فإنها تسمى بالسكريات المختزلة (reducing sugars) .



2- الأوكسدة بواسطة حامض النتريك :

وتحت ظروف أكسدة أقوى فإن مجموعة الهيدروكسيل الأولية تتأكسد أيضاً الي حامض كربوكسيلي . ان ناتج الأوكسدة هذه هو حامض ثنائي الكربوكسيل متعدد الهيدروكسيل يسمى بـ حامض السكاريك (Saccharic) ويستعمل حامض النتريك كمادة مؤكسدة لهذا الغرض .



D - كالاكتورز الديهايد

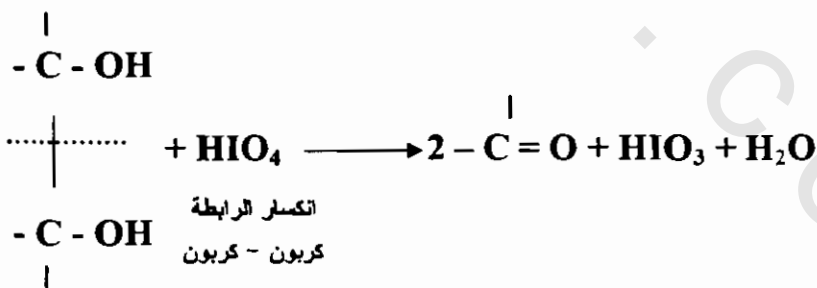
حامض كالاكتارنيك (ميزوك) Meso form

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 خطأً وهماً يقسم الجزيئة الي نصفين هما صورة مرآة الواحد للآخر 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 للكالاكتور بواحد من أربعة توزيعات بدلاً من 16 توزيعاً فراغياً لألدوهكسوزات .

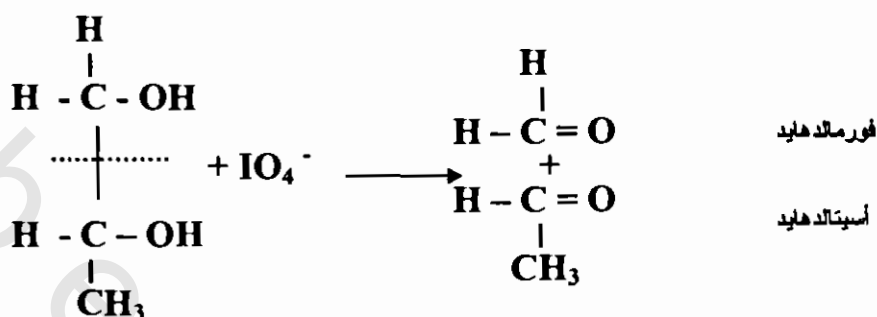
ز - الأكسدة بواسطة حامض البريوديك :-

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) .

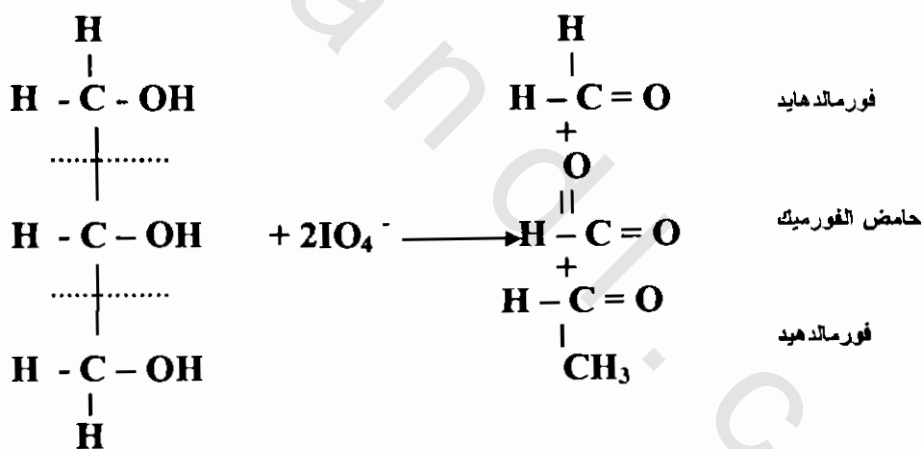


وتحدث هذه التفاعلات بصورة تامة وبمنتوج كمي . ويمكن الحصول علي معلومات مهمة وذلك عن طريق قياس عدد المولات المكافئة المستعملة من حامض البريوديك في

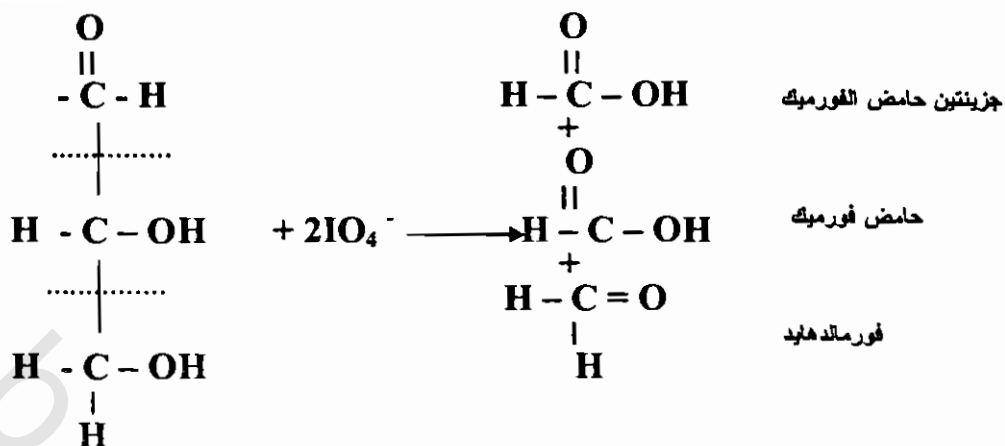
التفاعل ومن تشخيص نوع مركبات الكربونيل الناتجة ان الأوكسدة الأنشاقية لجزئية 2.1 بروبان دايلول مثلاً تؤدي الي جزئية فورمالديهايد وجزئية أسيتالديهايد .



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



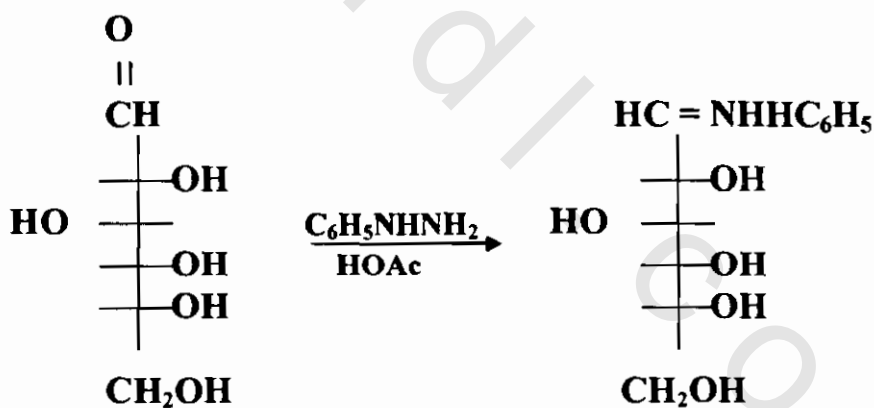
وتحدث أيضاً مثل هذه الأوكسدة مع السكريات لتشابهها في التركيب مع المركبات المذكورة سابقاً كأوكسدة جلسرلديهايد مثلاً :-



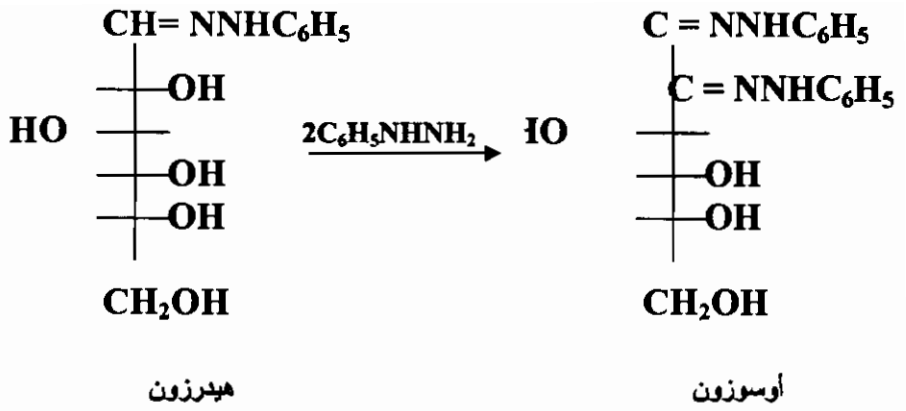
2- تفاعلات السكريات مع الفينيل هيدرازين : الهيدرازون والأوسازون :

أ- الهيدرازون :-

تتفاعل مجموعة الألديهيد في السكريات الأحادية مع مشتقات الأمونيا ، خاصة مع الفينيل هيدرازين مكوناً مشتق الفينيل هيدرازون .



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



السكربات الثنائية :-

السكربات الثنائية هي كربوهيدرات جزيئاتها من وحدتي سكر أحادي وينتج 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 فركتوز (مول واحد) وجزيئة جلوكوز (مول واحد) . وترتبط الجزيئات مع بعضها برابطة جلايكوسيدية بين ذرة الكربون - 1 من الجلوكوز مع ذرة الكربون - 2 من الفركتوز (ارتباط بين ذرتي كربون أنومريتين) .

وبما أن ذرتي الكربون الأنومريتين للسكرب الأحادين يشتركان في تكوين اسيتال فإن السكروز سكر غير مختزل . ان عدم تكوينه اوسازوناً مع الفنيل هيدرزين وإعطائه كشافاً سالباً مع كل من كاشف بندكت وطولين وعدم معاناته ظاهرة تحول الدوران (Muterotation) . كلها أدلة علي أن سكر السكروز هو سكر غير مختزل .

وتظهر دراسات مثيلة جزيئة السكروز ومن ثم التحلل المائي للنواتج مركبين هما : 2 ، 3 - 4 ، 6 رباعي - O - مثيل جلوكوز

و 1 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O - مثل 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 أخرى ، 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 وفهلاج 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 جلايكوسيدي 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 الأخرى فإنها موجودة بشكل كلايكوسيد .

ج- اللاكتوز : Lactose :-

يحتوي حليب الأبقار وكذلك الإنسان علي 5% من سكر اللاكتوز . وينتج تجارياً شرس الحليب (المحلول المائي المتبقي من تصليح الأجبان) . وبتحميص 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 α و β 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 للسليولوز (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 جزيئين 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 أمولسن (emulsion) وليس بواسطة أنزيم مالتيز (maltose) وبما ان أنزيم أمولسن مختص في تحلل ارتباط الكلوكوسيد β فإننا يمكن ان نستنتج ان وحدتي الجلوكوز في السلوبايوز يربطهما ارتباط β .

السكريات 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 أكثر من عشرة وحدات من السكريات أحادية . ان معظم السكريات المتعددة الطبيعية تحتوي علي جزيئات كبيرة مثل جزيئة السليلوز حيث تحتوي علي 3000 وحدة جلوكوز ومعظم السكريات المتعددة تكون ارتباط وحدها بين ذرة الكربون - أو من وحدة سكر الي أي من مجاميع الهيدروكسيل لوحدة سكر أخرى ولها تركيب مستوي (Planer) . وقد يكون في بعض الأحيان تركيب متفرع (branched) (أي أن بعض وحدات التركيب المستوي الأساس تشترك في تكوين ارتباط جلايكوسيدي جانبي بواسطة أحدي مجاميع الهيدروكسيل الأخرى .

أ- النشا : Starch :-

يوجد النشا علي شكل حبيبات دقيقة في جنور ودرنات وبنور النباتات . وتعتبر الحنطة والبطاطة والذرة والرز من المصادر المهمة للنشا . عند تسخين النشا تتفتح حبيباته ويتكون عالق غروي يمكن فصله الي جزئين أساسيين هي الأميلوز

(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 وحدة جلوكوز وذرة الكربون - 4 من وحدة الجلوكوز التالية :

وتركيب الأميلوبكتين مشابه للأميلوز ، عدا ان الهيكل الكربوني يكون فيها متفرعاً ويكون التفرع عند ذرة الكربون - 6 من وحدة جلوكوز الي ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخرى . ويحدث التفرع علي مسافات متعاقبة بين 20 - 25 وحدة جلوكوز .

ان معاملة النشا مع محلول حامضي أو مع الأنزيمات يتحلل بصورة تدرجية الي أولاً الكسترين **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 السليلوز في تركيبه علي وحدات من **D** - كلوكوبايرونوسيد مرتبطة مع بعضها بين ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخرى 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 تبقى خطية لا تلتوي الي تركيب حلزوني كما عند وجود ارتباط α - (1 - 4) مثل النشا ان التركيب البنوي 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 ومثانة لألياف السليلوز مما يجعلها مادة مثالية لبنية جدار الخلية في النباتات .

ج- الجلايكوجين : Glycogen :-

يشابه تركيب الجلايكوجين الأميلوبكتين لكن سلسله 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 وتحويلها الي مواد ذات قيمة صناعية عالية . ان كل وحدة جلوكوز في السليلوز تحتوي علي ثلاثة مجاميع هيدروكسيل .

أ- خلّات (أسيتات) السليلوز (Cellulose acetate) :-

يمكن تحويل السليلوز الي ثلاثي خلّات السليلوز بوجود انهايدير يد الخليك وحامض الخليك وقليل من حمض الكبريتيك . ويزيل التحلل الجزئي بعضاً من مجاميع الخلّات ويجزئ سلاسل السليلوز الي أجزاء أصغر (كل جزء يحتوي علي 20 - 300 وحدة) منتجة ما يعرف تجارياً بخلّات السليلوز .

ويستعمل خلّات السليلوز في عمل شرائح الأفلام الفوتوغرافية . ان دفع محلول خلّات السليلوز في الأسيّتون من خلال فتحات مغزل دقيقة وتبخّر 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 .

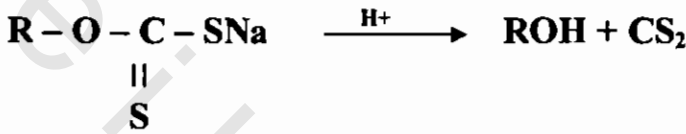
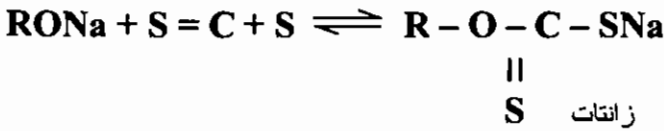
ج- ايثرات السليلوز :-

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

د- الحرير الصناعي :-

عند معالجة الكحول مع ثاني كبريتيد الكربون بوجود القاعدة . نحصل علي أستر

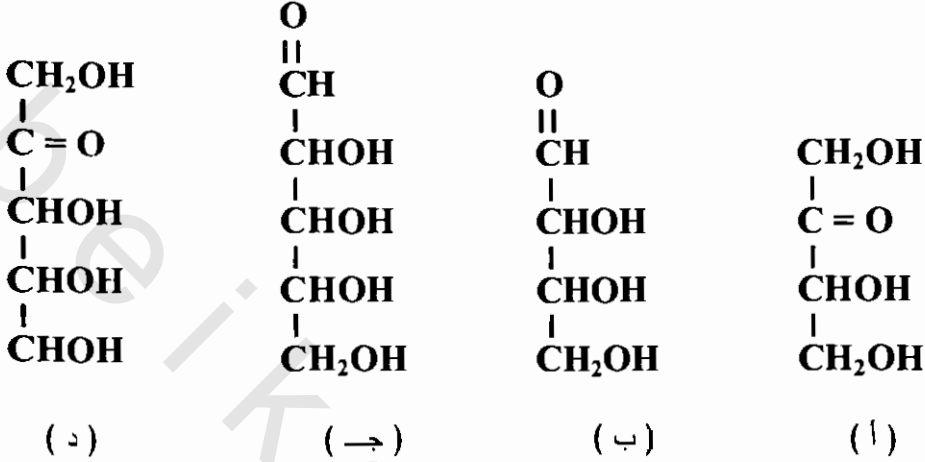
يسمي زانتات (Xanthate) .



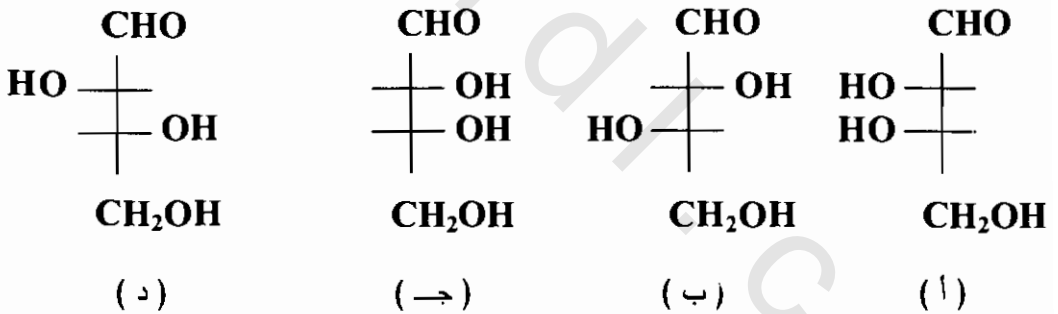
والسيلوز يتفاعل بنفس الطريقة مكوناً زانتات السليلوز . وبإمرار محلول الزانتات في القاعدة (مادة لزجة) من خلال فتحات مغزلية دقيقة في حوض يحتوي علي حامض . يعاد تكوين السليلوز بشكل ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تعرف بالرايون (rayon) أو الحرير الصناعي . وفي قضاء الهندية يوجد معمل ضخم لإنتاج الحرير الصناعي من سيلوز الأخشاب .

الأسئلة

1- صنف السكريات الأحادية التالية ومن ثم حدد عدد ذرات الكربون غير المتناظرة وعدد الأشباه الفراغية لكل من الصيغ التركيبية :-



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



3- أعط مثالاً لكل من المركبات التالية :

- | | |
|--------------------------------------|---------------|
| هـ- ألوهكسوز (حلقي خماسي) | أ- سكر ثنائي |
| و- كيتوهكسوز (حلقي سداسي) (بايرونوز) | ب- سكر أحادي |
| ز- كلايكوسيد | ج- ألدينتور |
| ح - D - كيتوبنتوز | د- كيتو بنتوز |
| ط - L - كيتوهكسوز | |

4- أكتب ناتج تفاعل أسئلة كل من

أ - اللاكتوز ب- المانوز ج- السكروز

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

6- أعط ميكانيكية توضيح فيها كيفية تكون D - كلوكوبايرونزو في المحلول .

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

أ- D- جلوكوز و D- كلوسيتول

ب - D- جلوكوز و D- فركتوز

ج- D- جلوكوز و D- كالوز

د- سكروز ومالتوز

هـ- مثل α - D - كلوكوبايرونوسيد و 2 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O -

مثل 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 الأوكسدة بحامض

البروديك للتمييز بين مثل α - D - رايبو فيورانوسيد ومثل α - D - رايبو

بايرونوسيد .