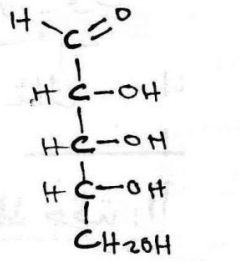
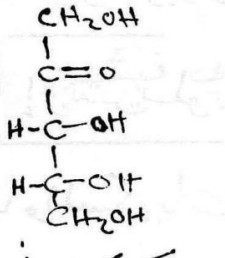
السكريات (الكربوهيدرات)

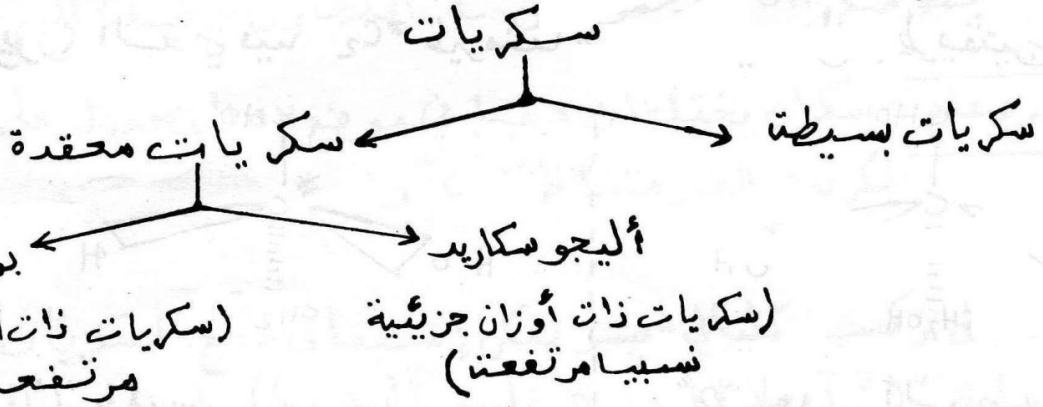
تعريف: تنشأ السكريات لأول مرة خلال عملية التركيب الضوئ
وهي مواد عديدة الهيدروكسي ألدهيدات
أوعديد الهيدروكسي كيتونات

صيغتها العامة: $C_M(H_2O)_N$


سكر ألدهيدي

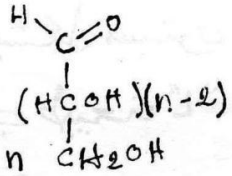

سكر كيتوني

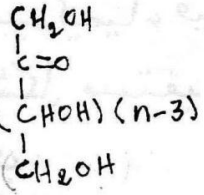
تصنيف السكريات: تنقسم السكريات إلى قسمين رئيسيين كما يوضح المخطط التالي:



I - السكريات البسيطة: لا تتحلل (سكريات أحادية) وهي غير متفرعة.

صيغتها العامة: $C_n(H_2O)_n$ ، حيث $n \geqslant 3$.


صيغة سكر ألدهيدي


صيغة سكر كيتوني

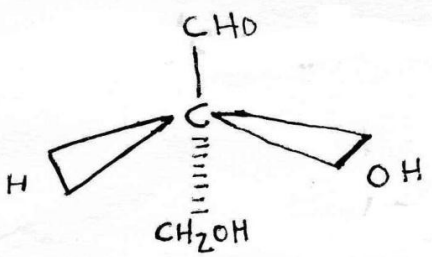
1- تسمية وتصنيف السكريات البسيطة: تعتمد على عدد ذرات الكربو
الداخلة في تركيب جزيئتها وعلى طبيعة المجموعة الوظيفية المرجعة (ألدهي
أوكيتون.) كما يوضح الجدول التالي:

صيغة الجزيئية	$C_3H_6O_3$	$C_4H_8O_4$	$C_5H_{10}O_5$	$C_6H_{12}O_6$
عدد ذرات الكربون	3	4	5	6
سكر ألدهيدي	ألدوتريوز	ألدوتتروز	ألدوبنتوز	ألدوهكسوز
مثال	غليسرألدهيد	إريتروز	ريبوز	غلوكوز
سكر كيتوني	كيتوتريوز	كيتوتتروز	كيتوبنتوز	كيتوهكسوز
مثال	ثنائي هيدروكسي كيتون	إريثريلوز	ريبولوز	فريكتوز

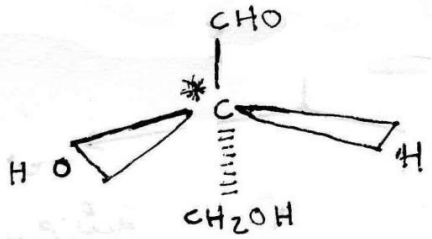
ملاحظة: السكريات الكيتونية والسكريات الألدهيدية مماكبات وظيفية

2- بنية السكريات الألدهيدية:

P- البنية الخطية: تبدأ السكريات الألدهيدية بسكر الغليسرألدهيد (تريوز) الذي فيه C_2* غير متناظر بحيث يمثل بطريقتين كمايلي:



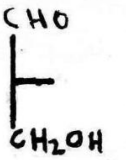
"D" غليسيرألدهيد.



"L" غليسيرألدهيد.

سلسلة "D": OH على جهة اليمين.
سلسلة "L": OH على جهة اليسار.

أما في البيوكيمياء فيمثل الغليسرألدهيد بشكل مستوى خطي بحيث يظهر الـ OH على شكل مستقيم يمينا أو يسارا حسب طبيعة "L" أو "D" كما يوضح الشكل التالي:



سلسلة "D"

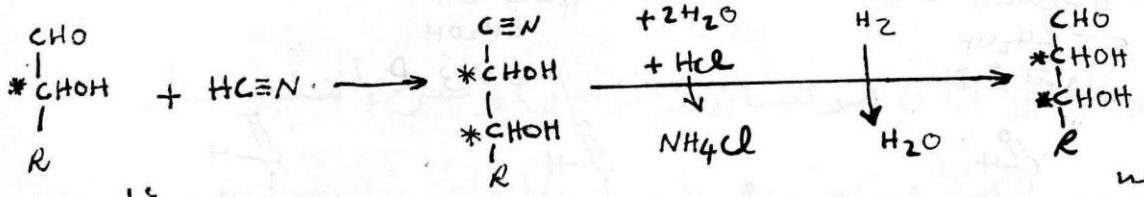
D غليسيرألدهيد.

سلسلة "L"

L غليسيرألدهيد.

تركيب كلياني - فيشر: يستفاد منه في إضافة ذرة كربون أخرى إلى السلسلة الكربونية في السكريات البسيطة ذات عدد قليل من ذرات الكربون ومنه يمكن تصنيع جميع السكريات كيميائيا.

مثال: ندرس طريقة الحصول على سكر رباعي من آخر تحتوي ثلاث ذرات كربون



ألدوز

ألدوز يزيد عن سابقه بذرة كربون.

تفاعل كلياني فيشر

ملاحظات:

1- ظهور C* جديد غير متناظر.

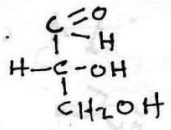
2- ظهور مماكبين جديدين (إبيمرات).

إبيمر حقيقي: نقول عن سكرين أنهما إبيمران حقيقيان إذا كان يختلفان فقط بموضع OH المحمول من C* المجاور للوظيفة المرجعة.

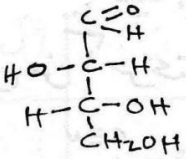
إبيمر بمفهوم عام: سكران يختلفان فقط في موضع OH المحمول على أحد ذرات الكربون الغير متناظرة C*.

- وإعتمادا على تركيب كلياني-فيشر يمكن إشتقاق جميع السكريات الألدهيدية من السلسلة "D" إنطلاقا من D غليسر ألدهيد كما يوضح المخطط التالي:

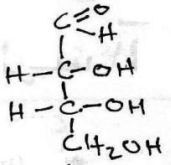
- **ملاحظة:** C* هو كربون غير متناظر ($R_3-\overset{R_4}{\underset{R_2}{\overset{|}{\underset{|}{\overset{|}{\underset{|}{C^*}}}}}}-R_1$).



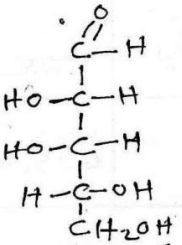
D غليسير ألدهيد



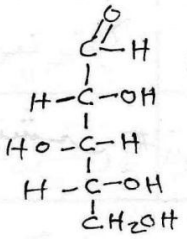
D تريوز



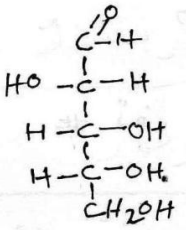
D أريثروز



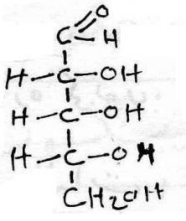
D ليكسوز



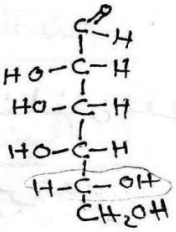
D زيلوز



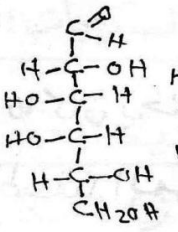
D أرابينوز



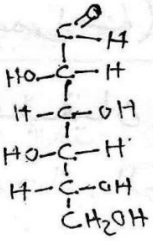
D ريبوز



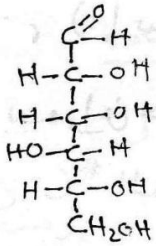
D تالوز



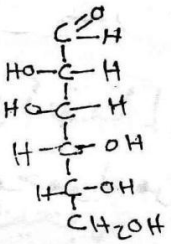
D جلكتوز



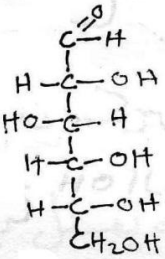
D أيدوز



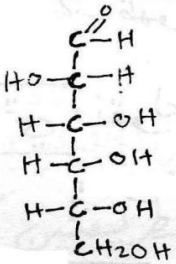
D هولوز



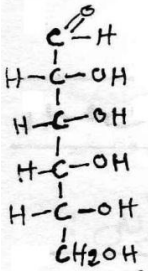
D مانوز



D غلوكوز



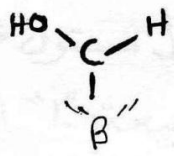
D ألتروز



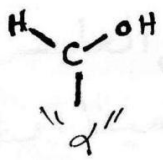
D ألوز

ب. البنيتة الحلقية: أكد الواقع أن لسكريات بنيتة حلقية أثبتتها الكثير من التفاعلات الكيميائية وأن الغالبية العظمى من السكريات لا توجد في صورة سلسلة مفتوحة إلا بنسبة قليلة جدا.

- التركيب الحلقي للجلوكوز: إتحاد مجموعة ألدهيد مع OH على الذرة C_5 تنتج حلقة سداسية ويسمى غلوكوبيرانوز (نسبة لحلقة البيران) ويدعم C_1* (غير متناظر) بالأنومار لكونه يأخذ إتجاهين "α" و"β" كما يوضح الشكل المقابل:

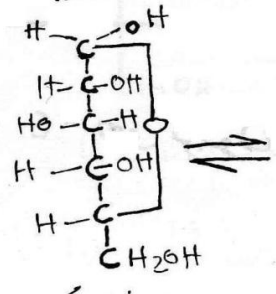


"β"

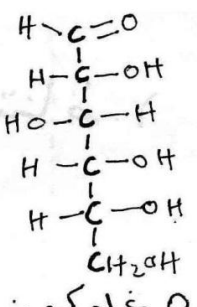


"α"

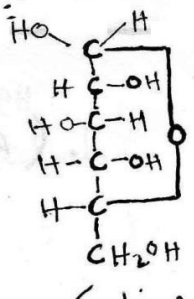
ويمكن تمثيل الجلوكوز بصورتيه "α" و"β" بإستعمال طريقة فيشر كمايلي



α D غلوكوز

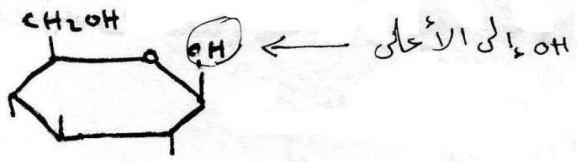


D غلوكوز

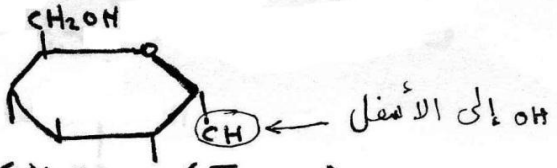


B D غلوكوز

... التمثيل الفضائي للجلوكوز لكل من شوارين α و β كالتالي:



β D غلوكوز (Cis)

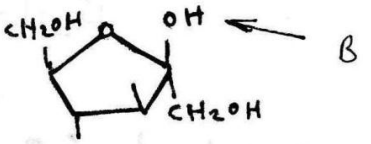


α D غلوكوز (Trans)

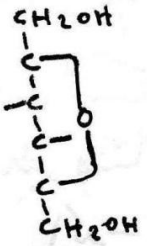
إن الصورتين "α" و "β" مواكبان ضوئيان (أنومار) وليس إنتيومار

3 - بنية السكريات الكيتونية: P- البنية الحلقية.

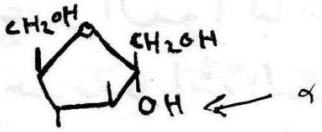
التركيب الحلقي للفريكتوز: إتحاد مجموعة الكيتون مع OH على الذرة الخامسة ينتج حلقة خماسية ويتكون C_2* أنومار ويدعى الفريكتوز بـ الفريكتوفيرانوز (نسبة لحلقة الفيران) ويمكن تمثيل الأنومار α و β للفريكتوز كالتالي:



β D فركتوفيرانوز (Cis)



D فريكتوز



α D فريكتوفيرانوز (Trans)

4 - الخصائص الفيزيائية للسكريات:

P- الذوبان: كل السكريات البسيطة عبارة عن مواد متبلورة جيدة الذوبان في الماء لوجود عدد كبير من مجاميع (OH).

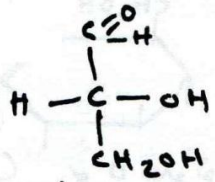
ب - التماكب الضوئي: نظرا لوجود ذرات كربونية غير متناظرة في جزيئات السكريات الأحادية فان هذه المركبات تتميز بالتماكب الضوئي أي تدورها على حرف الضوء المستقطب يمينا (+) أو يسارا (-) ويعبر عن هذه الخاصية بالدوران النوعي ويرمز له بالرمز (α) وتحسب من علاقة بيوت "Biot"

$$[\alpha]_D^T = \frac{\text{الدوران مقاس بالدرجات}}{\text{طول أنبوب الجهاز بالديسمتر} \times \text{تركيز المركب غ/مل}}$$

T: درجة الحرارة.

D: طول الموجة الضوئية المستعملة.

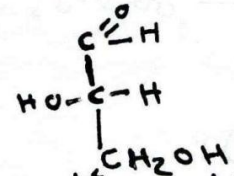
مثال : الغليسريد ألدهيد



D (+) غليسيرألدهيد

$\alpha = +14°$

مرأة



L (-) غليسيرألدهيد

$\alpha = -14°$

عند ما يكون مركبان متناظران في مرأة الواحد للآخر فإنهما يحرفان الضوء المستقطب بزاويتين بقيمة مطلقة متساويتين و بإتجاه معاكس (+α) و (-α). يقال أنهما مواكبان ضوئيان أو Enantiomères إينتيومار ويقدر عدد المواكبات لسكريات الأحاديتة من العلاقة التالية :

$$X = 2^n$$

X : عدد المواكبات الضوئية لسكريات الأحاديتة

n : عدد ذرات الكربون الغير متناظرة.

مثال : سكر الترتروز له 16 مماكب ضوئي و 8 أزواج إينتيومار

ملاحظة : إن الرمزين D و L ليس لهما أي علاقة بكون المركب يحرف مستوى الضوء المستقطب جهة اليمين أو جهة اليسار أي

$$(+) \neq D$$

$$(-) \neq L$$

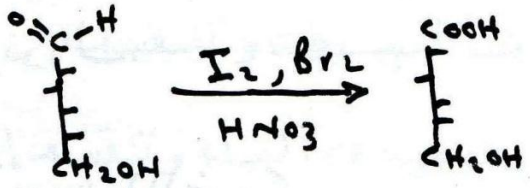
5. الخصائص الكيميائية لسكريات البسيطة :

P ـ الخاصية الإرجاعية : تنقسم السكريات إلى سكريات مرجعة وأخرى غير مرجعة وتنشأ القدرة الإرجاعية في المركب السكري عن وجود مجموعة ألدهيد أو كيتونية حرة أو كامنة (يمكن أن تصبح حرة) ويمكن الكشف عن تلك الخاصية بإستعمال أيونات المعادن التي ترجع. (تترسب كما هو الحال في النحاس).

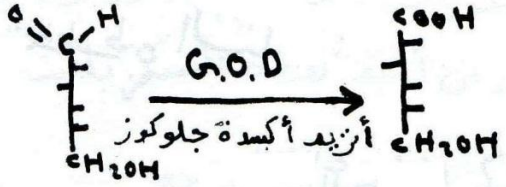
$$RCHO + 2CuO \rightleftharpoons RCOOH + Cu_2O \downarrow$$

أكسيد نحاس — راسب أحمر أجوري

ب - أكسدة السكريات: ... بهدف ...
وعامل مناسب (I_2 ، Br_2) إلى حمض ألدونيك.



وتتم الأكسدة كذلك بإستعمال أنزيمات مناسبة مثل أنزيم أكسدة الجلوكوز.



ج - إرجاع السكريات: إرجاع السكريات يعطي كحولات متعددة:

سكريات ← إرجاع ← كحولات متعددة

سكر ألدهيدي $\overset{CHO}{|}$ ⟶ كحول I $\overset{CH_2OH}{|}$

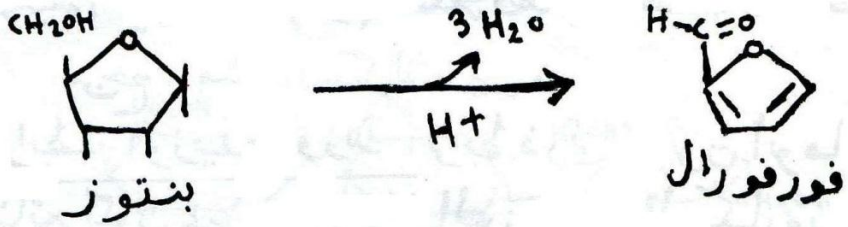
كحول II $\overset{HOH}{|}$ ⟶ سكر كيتوني $\overset{=O}{|}$.

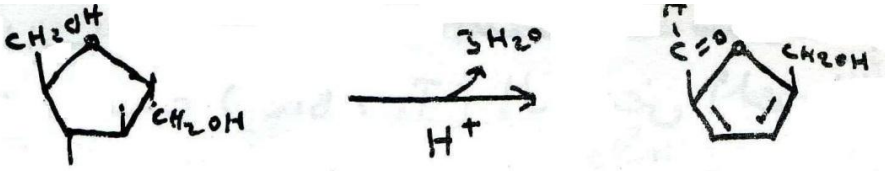
د - تكوين الأوزازون: يتفاعل ألدوز أو كيتوز مع فنيل هيدرازين ليعطي أوسازون حيث لكل سكر أوزازون (مركب بلوري) خاص به، فالجلوكوز والمانوز والفركتوز كلها تعطي نفس الأوزازون.

OSAZONE

ملاحظة: لا يعطي السكاروز أوزازون لكونه سكر غير مرجع.

و - تأثير الأحماض المعدنية على السكريات:
تعطي البنتوزات في وسط حامضي الفورفورال أما الهكسوزات فتعطي مشتقات الفورفورال كما توضح التفاعلات التالية:

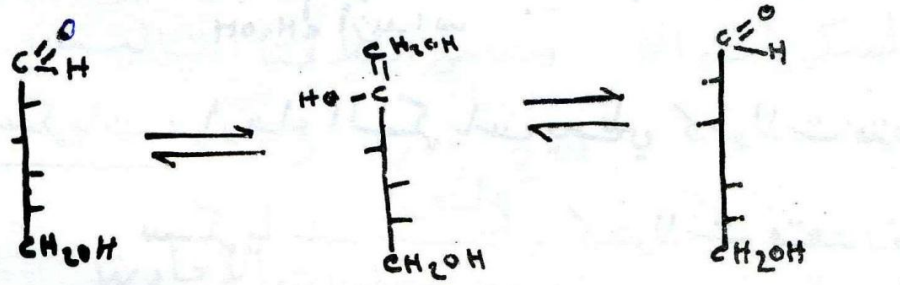




مشتق الفورفورال. هكسوز

و- تأثير المحاليل القاعدية (الغير مركزة):

تحدث للسكريات الأحادية في المحاليل القاعدية المخففة تحولات تماكبية ديناميكية وبذلك يمكن للأبيمرات السكريات الأحادية أن تتحول بعضها البعض كما يوضح الرسم التخطيطي التالي:



جلوكوز صورة إينولية مانوز

فريكتوز

ي- تكوين الروابط السكرية:

1- رابطة أوزيد- أوز: تربط ذرة كربون أنومار لسكر الأول بذرة أخرى (ليس كربون أنومار) لسكر الثاني بحيث أن السكر الثنائي الناتج يكون مرجع. مثال: سكر الشعير.

2- رابطة أوزيد- أوزيد: تربط ذرتي كربون أنومار بحيث أن السكر الثنائي الناتج يكون غير مرجع. مثال: سكر السكاروز.

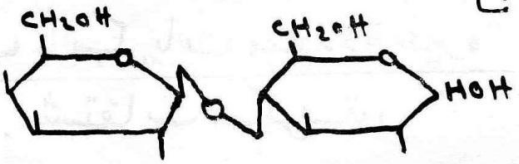
السكريات المعقدة

تعريف: صيغتها العامة $C_M(H_2O)_N$ حيث $M > N$، عند تحليلها مائيا تعطي السكريات البسيطة و تنقسم إلى مجموعتين

1- أليجوسكاريد: تذوب جيدا في الماء وتنقسم إلى سكريات ثنائية وثلاثية.

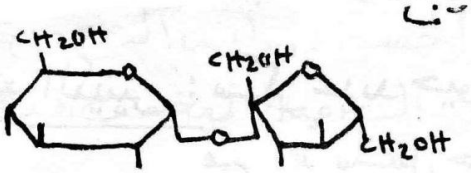
أ- السكريات الثنائية: ذات أهمية خاصة إذ تنتشر على نطاق واسع يوجد عدد كبير من السكريات الثنائية الناتجة عن إتحاد مختلف السكريات الأحادية الحلقية و من أهم هذه السكريات

- لاكتوز: هو سكر الحليب سكر مرجع



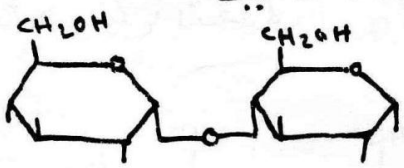
B 5 غلاكتوبيرانوزيد 1← 4 غلوكوبيرانوز

- سكاروز: هو سكر المائدة سكر غير مرجع



α D 5 غلوكوبيرانوزيد 1← 2 B D 5 فريكتوفيرانوزيد

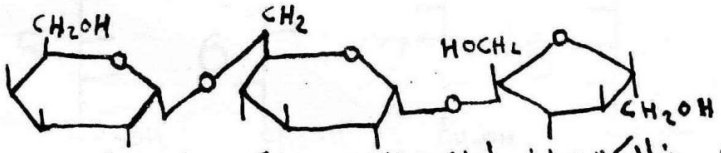
- مالتوز: سكر الشعير ينتج عن تحليل النشاء مائيا



α D 5 غلوكوبيرانوزيد 1← 4 غلوكوبيرانوز.

ب- السكريات الثلاثية: ذات أهمية قليلة ومن أهمها الرافينوز

- الرافينوز: سكر ثلاثي غير متجانس غير مرجع و يتم التخلص منه خلال تكرير السكر.



α - D - غلاكتوبيرانوزيل (1← 6) α D 5 غليكوبيرانوزيل (1← 2) B D 5 فريكتوفيرانوزيد

2- البوليسكاريد : يدخل في تركيبها عدد كبير من بواقي السكريات الأحادية أو مشتقاتها وتنقسم إلى قسمان

أ- سكريات متعددة متجانسة : سكريات تتألف من وحدات سكر الجلوكوز ذات أوزان جزيئية مرتفعة وذات بناء متفرع .

* النشاء: سكر نباتي هو من مضاعفات سكر الجلوكوز وزنه الجزيئ يتراوح من خمسين ألف وعدة ملايين ويتكون من الأميلوز و أميلوبكتين.

* الغليكوجين (مولد السكر) : يوجد عند الحيوانات وهو شديد التفرع وزنه الجزيئ يتراوح بين 270.000 و 100 مليون.

ب - سكريات متعددة غير متجانسة : سكريات تتألف من سكريات ومشتقات سكرية.

* البكتين : سكر نباتي يدخل في تركيب الأغشية النباتية ويتألف من وحدات الجلاكتوز و الأرابينوز وحمض الجلاكتويورونيك .

* الكيتين : سكر عديد حيواني يتألف من وحدات عديدة متكررة من الأستيل جلوكوزامين .

تمارين

1- أكتب كل الصيغ من سلسلة "D" التي تنطبق على الصيغة المجملة التالية: $HOH_2C-(CHOH)_3-CHO$

- نضيف ذرة كربون ($H-\overset{*}{C}-OH$) حسب تركيب كلياني - فيشر فنحصل على سكريات سداسية (هكسوز)

- أكتب كل السكريات السداسية من السلسلة "D" المتحصل عليها

- ماذا نقول عن الغلوكوز والمانوز ؟

2- لسكر D-جلوكوز متشابهين أحدهما α-D جليكوبيرانوز دورانه النوعي = 112°، والآخر β-D جليكوبيرانوز دورانه النوعي = 18,7°

نحضر 75 مل من محلول α D جليكوبيرانوز بتركيز 10 %، و25 مل من محلول β - D جليكوبيرانوز بنفس التركيز، باستعمال جهاز الإستقطاب طول أنبوبه 10 سم

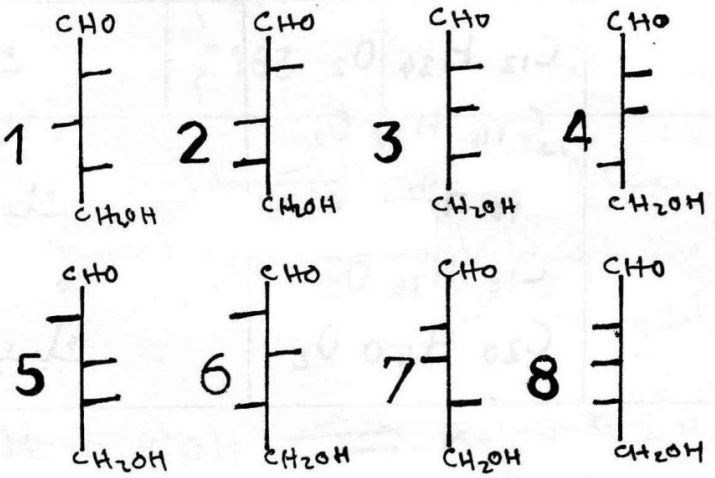
1/ أحسب زاويتا إنحراف الضوء المستقطب لكل محلول بعد تحضيره.

2/ بعد مزج المحلولين معا. أحسب زاوية إنحراف الضوء المستقطب للمحلول D-جلوكوز (المزيج)، أحسب دورانه النوعي

3- نضع سكر الجلوكوز في محلول من الـ NaOH المخفف، فيظهر في المحلول سكر الفريكتوز وسكر المانوز.

- أعط تفسير لهذه الظاهرة.

4- من بين السكريات الخماسية التالية أيهما بطريقة تركيب كلياني - فيشر يمكن الحصول على الجلوكوز



للمزيد من المواضيع زوروا

موقعنا على الانترنت

www.haouari.yoo7.com

تم رفع الملف من طرف

سي عبد اللّه