الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (السكريات الامينية)

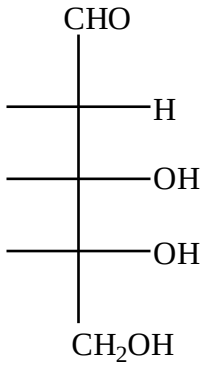
اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

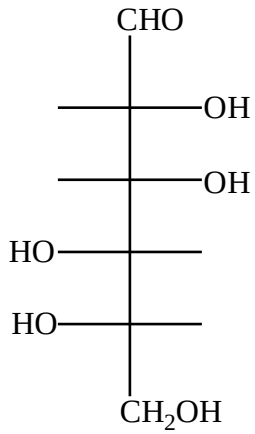
السنة الدراسية: 2024/2023

السكريات منقوصة الأكسجين (سكريات دي أوكسي) Deoxy Sugars

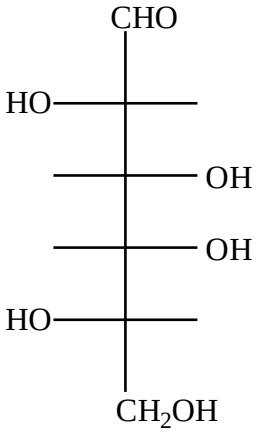
يؤدي إختزال مجموعة هيدروكسيل (OH-) في السكر إلى مجموعة ميثيلين (-CH2-) إلى سكر منقوص الأكسجين (سكر دي أوكسي) عند تلك الذرة الحاملة للمجموعة الكربوكسيل وأهم السكريات منقوصة الأكسجين سكر 2–دي أوكسي–D–رايبوز , وهو المكوّن السكري لحامض DNA (حامض دي أوكسي رايبونيوكلييك) . أما L–رامنوز (L-Rhamnose) (6–دي أوكسي–L–مانّوز) و L–فيوكوز (L-Fucose) (6–دي أوكسي–L–جلاكتوز) , فإنهما يدخلان في بناء الجدار الخلوي لبعض الأنواع من البكتريا .



2-deoxy-D-ribose



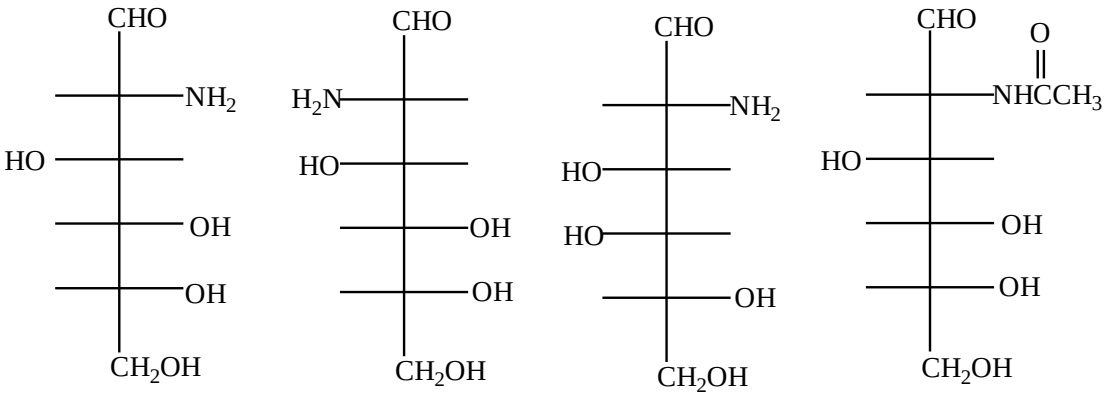
L-rhamnose



L-fucose

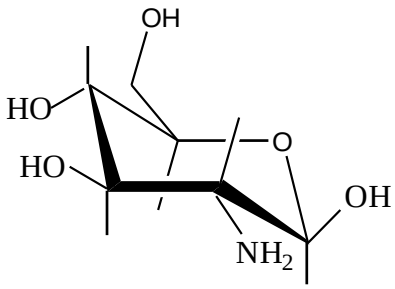
السكريات الأمينية Amino Sugars

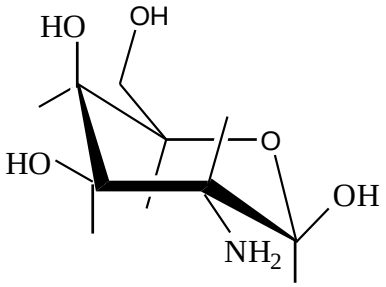
يطلق هذا الإسم على السكريات التي أستبدلت فيها مجموعة NH2– بمجموعة OH– كحولية , وهي منتشرة في الطبيعة وأهمها وأكثرها إنتشاراً في الطبيعة ما يلي .



N-أسيتيلD-جلوكوزأمين D-جالاكتوزامين D-ماتّوزامين D-جلوكوزامين

N-acetyl-D-glucosamine D-galactosamine D-mannosamine D-glucosamine





β-D-جلاكتوز أمين

β-2-أمينو-2-دي أوكسي-D-

جلاكتوبايرانوز

β-D-جلوكوز أمين

D-جلوكوز أمين

D-جلوكوبايرانوز

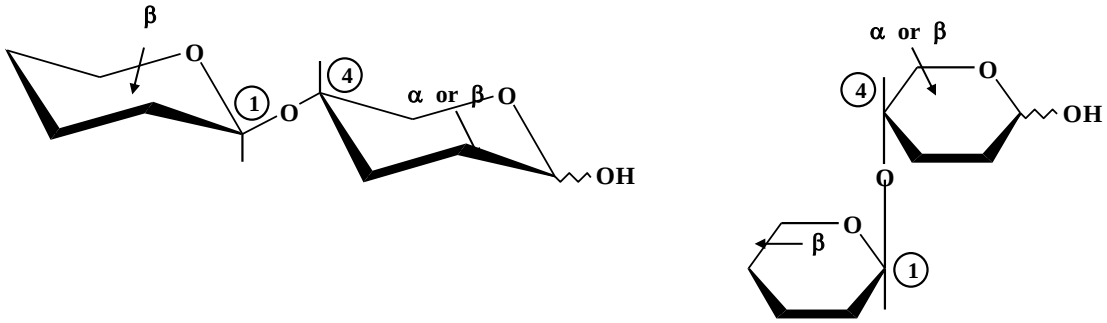
وأينما وجدت هذه السكريات الأحادية الأمينية في الطبيعة , فإنها عادة تكون مؤستلة. ويعتبر N-أسيتيل-Dجلوكوز أمين مكوّن لبعض السكريات العديدة , من ضمنها الكيتين .

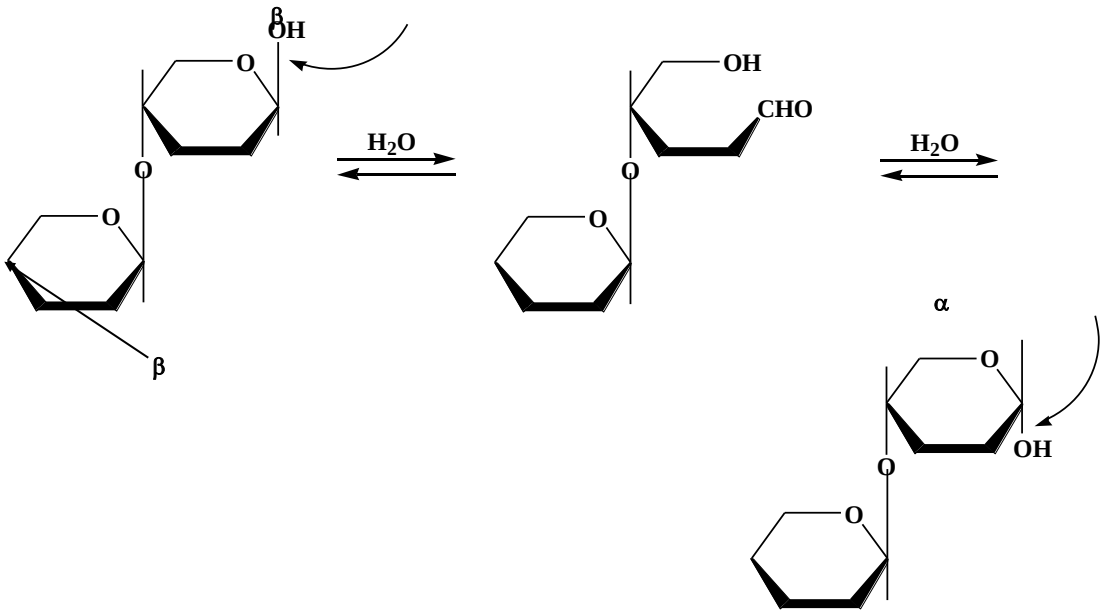
السكريات الثنائية Dissacharides

السكريات الثنائية هي سكريات مكونة من وحدتي سكر أحادي متصلين بإرتباط إيثيرى أو أسيتالي. ويتم الاتحاد بين إحدى مجموعات هيدروكسيل من جزيء ومجموعة هيدروكسيل التابعة لمجموعة نصف أسيتال من جزيء أخر، وذلك لإستكمال تكون الأسيتال. ويدعي هذا بالإرتباط الجلايكوزيدي . وقد تكون مجموعة الهيدروكسيل الأولى نفسها تابعة لمجموعة نصف أسيتال ، فتختفي قدرة الناتج على التحول الى البناء المفتوح ولذلك لا يظهر الدوران التلقائي ، ولا الاختزال .لكن إذا كانت الهيدروكسيل الأولى غير تابعة لمجموعة

نصف الأسيتال أحتفظ السكر بقدرته على التحول إلى البناء المفتوح ، ولذلك يبدي ظاهرة الدوران التلقائي ، كما انه يكون سكراً مختزلاً ، ويكون الأوزازون .

وتعيين البناء لسكر ثنائي معين يجب أن يتضمن (أ) أي من السكريات الأحادية يعمل كنصف أسيتال ، وأي منها يعمل كمكون كحولي للجلايكوزيد (ب) أي من مجموعات الهيدروكسيل العديدة في السكر الأحادي تعمل عمل المكون الكحولي وساهمت في الرابطة الجلايكوزيدية (جـــــ) الترتيب الفراغي (ألفا او بيتا) للرابطة الجلايكوزيدية و (د) حجم الحلقة (فيورانوز أو بيرانوز) في كل وحدة من السكر الأحادي .





ومن أنواع السكريات الثنائية الهامة هي السكروز ، واللاكتوز والمالتوز وسيللوبيوز .

أ-(+) السكروز Sucrose :

السكروز هو أكثر السكريات الثنائية أهمية ، وهو سكر المائدة الاعتيادي الذي نأكله كل يوم ، ويوجد في كثير من النباتات ، واشهرها قصب السكر والبنجر ، ومنهما يستخرج صناعيا .

والسكروز مادة صلبة ، متبلرة ، عديمة اللون وشديدة الحلاوة ، وتنصهر في الدرجة 160^{o}م ، يذوب السكروز في ثلث وزنه من الماء ، ومحلوله المائي يدور الضوء المستقطب إلى اليمين (66.5^{o}) ، وهو قليل الذوبان في الكحول ، وعديم الذوبان تقريباً في الإيثير ، إذا سخن إلى درجة حرارة أعلى من درجة انصهاره ، تغير لونه وأصبح لونه بنياً ، وتكونت مادة تعرف بالكرامل ، تستعمل في صناعة الحلوى .

يتحلل السكروز مائياً عند تسخينه مع الأحماض المعدنية المخففة أو حين يعالج بإنزيم الانفرتاز (Invertase) " من الخميرة " ليعطي كميات متساوية من D −(+)−جلوكوز ، و D −(−) فركتوز . وبناء على ذلك فان السكروز ، سكر ثنائي مبنياً من وحدة واحدة من كل من هذه السكريات الأحادية .

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O,H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

امول سكروز ← امول D −(+)جلوكوز + امول D −(−) فركتوز

ولما كانت قدرة الفركتوز على تدوير الضوء المستقطب جهة اليسار (-93^{o}) أكبر من قدرة الجلوكوز على ذلك جهة اليمين ($+52.50^{o}$) ، ، فان السكروز الذي يدور الضوء المستقطب ناحية اليمين ، يتحول بعد عملية التحلل المائي إلى مخلوط يدور الضوء المستقطب في عكس الاتجاه ، ولهذا يطلق على ناتج التحلل المائي للسكروز بالسكر المحول (Invert Sugar)

والسكروز سكر غير مختزل ، فهو يعطي إختبارات سلبية مع محاليل بندكت ، وفهلنج وتولن ، وكذلك فهو لا يعطي أوزازون ، ولا يحدث فيه دوران تلقائي ، وبما أن كل من الجلوكوز والفركتوز من السكريات المختزلة ، فيجب أن يكون إرتباطهما في السكروز بطريقة ما . بحيث تمنع إحتمال تكوين مجموعة النصف أسيتال في الجلوكوز والنصف كيتال في الفركتوز ، ويجب أن يتضمن حذف جزيء الماء بين مجموعات الهيدروكسيل على كل ذرة كربون انوميرية في الصيغة الحلقية للجلوكوز والفركتوز على لتوالي .لذلك فان الهكسوزين متصلان بارتباط جلايكوزيدي بين الكربون الأول في الجلوكوز (المجموعة الألدهيدية) والكربون الثاني في فركتوز (المجموعة الكيتونية). لأن هذه هي الطريقة الوحيدة التي تضمن ان تكون مجموعتا الكربونيل على صورة أسيتالات أو جلايكوزيدات ، والتي تفسر خواص السكروز ، مثل عدم قدرته على الاختزال ، والدوران التلقائي ، أو تكوين الاوزازون وغيرها من الخواص الأخرى .

ويمكن تقدير حجم الحلقات في كل شطر من السكر الأحادي بتحول كل مجموعات الهيدروكسيل في السكروز إلى ميثوكسيلات (OCH_3) أولاً (بواسطة كبريتات ميثيل وقاعدة). ويعطي تحلل ثماني ميثيل سكروز الناتج رباعي ميثيل جلوكوز، ورباعي ميثيل فركتوز . ورباعي ميثيل جلوكوز الناتج ينقصه مجموعات

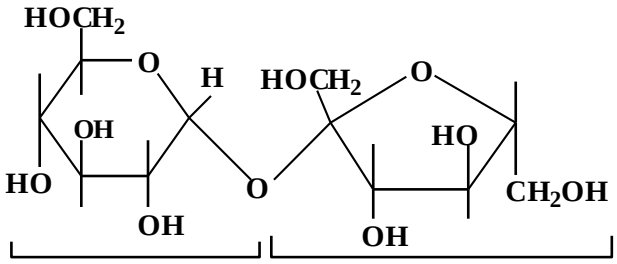
ميثيل على الكربون الأولى والكربون الخامسة ، حيث كانت ذرة الكربون الأولى مستخدمة في الإرتباط بوحدة الفركتوز ، وذرة الكربون الخامسة متورطة في تكوين الحلقة وبالمثل ، فان رباعي ميثيل فركتوز ينقصه مجموعات ميثيل على الكربون الثانية والكربون الخامسة ، والأخيرة هي التي يفترض أن تكون مشاركة في تكوين الحلقة.

وتبين التجارب السابقة أن وحدة الفركتوز توجد على هيئة حلقة خماسية (فيورانوزيد) أما وحدة الجلوكوز فتوجد على هيئة حلقة سداسية (بايرانوزيد) . وأخيراً فان الكيمياء الفراغية للرابطة الجلايكوزيدية يمكن أن يحدد بتجارب مع الانزيمات ، وهي مركبات عالية التخصص ، فيعضها يحلل الرابطة الجلايكوزيدية ألفا ، والبعض الأخر يحلل الرابطة الجلايكوزيدية بيتا بالتحديد .

ويتحلل السكروز مائياً بفعل إنزيم مستخلص من الخميرة هو ألفا جلوكوسايديز α (-glucosidase) ، وهذا يشير إلى أن الترتيب الفراغي لرابطة الجلوكوزيد هي ألفا على ذرة الكربون الأولى في الجلوكوز .

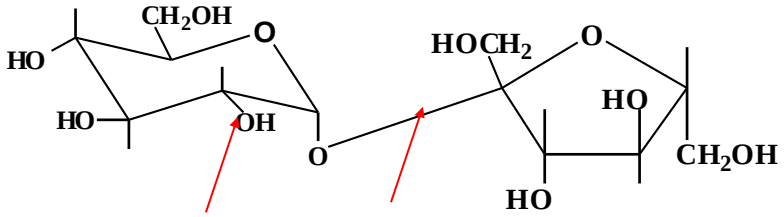
كما يتحلل السكروز مائياً بفعل إنزيم يدعى سكراز (Sucrase) ، وهو مختص ببيتا فركتوز فيورانوزيد ، وهذا يعني وجود ترتيب بيتا في الفركتوز على ذرة الكربون الثانية .

وفيما يلي بناء السكروز الذي يتفق مع هذه الحقائق ، وكذلك معادلات مثيلة ، والتحلل المائي لناتج المثيلة .



جلوكوز – D – α
وحدة المونومير

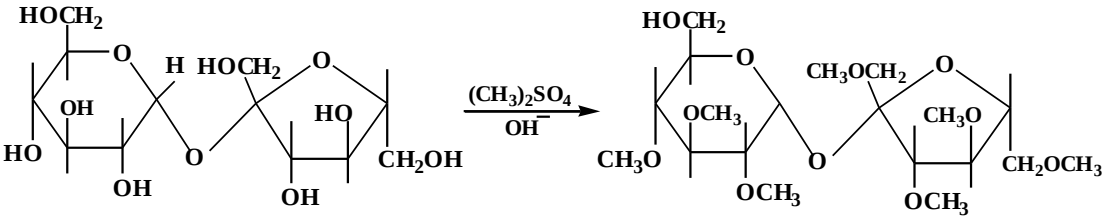
فركتوز – D – β
وحدة المونومير

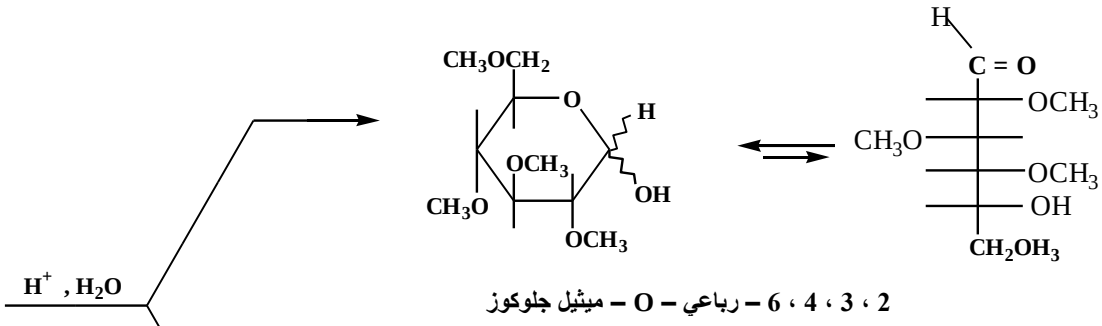


كربون انوميري
ارتباط α –جلابكوزيدي

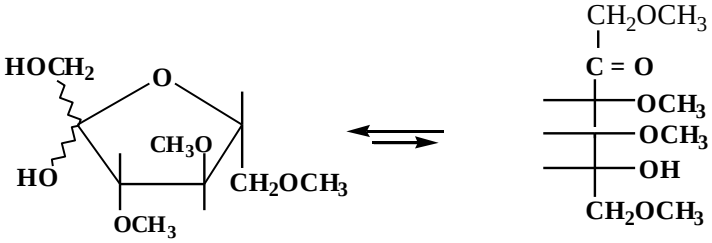
كربون أنوميري
ارتباط β –جلابكوزيدي

(+) – سكروز أو β– D – فركتو فيورانوزيل – α– D – جلوكوبايوانوزيد

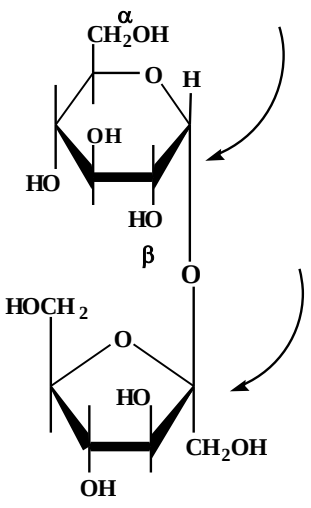


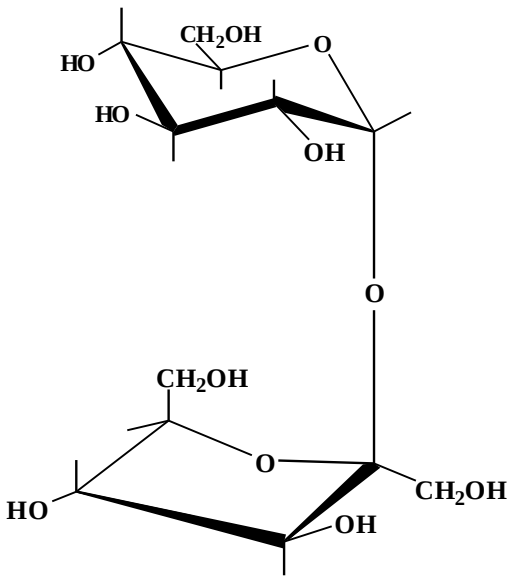


2 ، 3 ، 4 ، 6 – رباعي – O – ميثيل جلوكوز



1 ، 3 ، 4 ، 6 – رباعي – O – ميثيل فركتوز





مثال (13–17) : يعطي التحلل المائي للسكر (+)–سكروز خليطاً من D–(+)–جلوكوز , $[\alpha]_D = 52.7^0$, و D–(–)–فركتوز $[\alpha]_D = 93.4^0$, الذي يعرف بإسم السكر المحول (invert sugar) . إحسب الدوران النوعي للسكر المحول .

الحل : يعطي مول واحد من سكروز مولاً واحداً من كل من الجلوكوز والفركتوز , والدوران النوعي عبارة عن نصف حاصل جمع دوران السكرين الأحاديين , أي :

$$\frac{1}{2}\left[52.7^0 + (-93.4^0)\right] = -20.4^0$$

ب– (+) المالتوز Maltose

يوجد المالتوز أحياناً حراً في الطبيعة ، ويمكن الحصـــول عليه من التحلل المائي الجزئي للنشـــا بتاثير انزيم الدياستاز (Diastase) الموجود في الشعير ، أو بتأثير بتيالين اللعاب أو بواسطة حامض معدني مخفف . وهو ســـكر ثنائي ، وكغيره من أفراد طائفته صـــيغته ($C_{12}H_{22}O_{11}$) كما انه يختزل محلول فهلنج وبندكت وكذلك محلول تولن ، وكذلك يتفاعل مع فينيل هيدرازين ليعطي فينيل أوزازون ، يعرف بالمالتوزازون . يوجد مالتوز في صـــورتين أنوميرتين هما الألفا (168^o) والبيتا ($+112^o$) ويحصـــل في كل منهما دوران تلقائي ، ويتكون مخلوط متزن ، قوة دورانه النوعي $+136^o$.ويتحلل المالتوز تحللاً مائياً في الوســـط الحامض إلى D –(+)جلوكوز فقط .

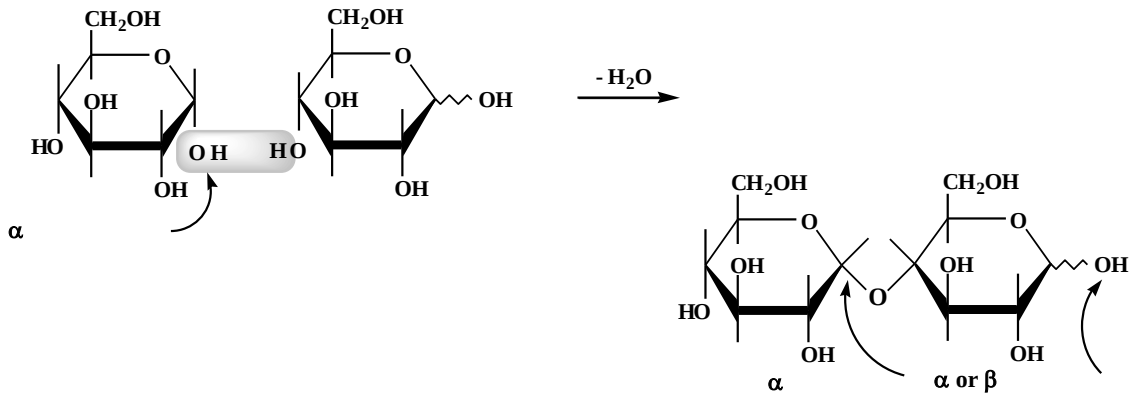
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H\text{-}OH \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6$$

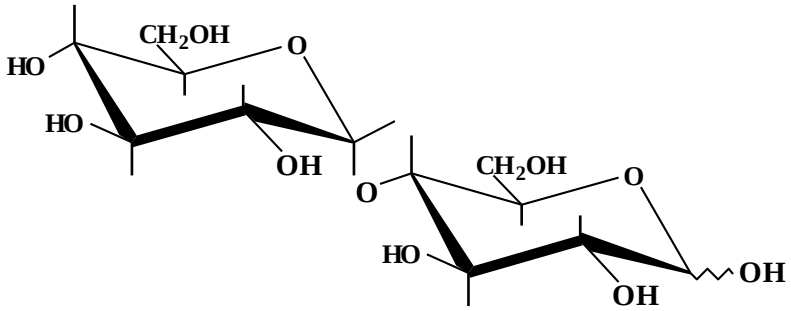
مول واحد من مالتوز — مولان من D –(+)جلوكوز

كما أن معاملته بإنزيم المالتاز تؤدي إلى نفس النتيجة مما يدل على أن المالتوز يتكون من وحدتين D – (+)جلوكوز ، واحدة من وحدات الجلوكوز في مالتوز موجودة في صورة نصف أسيتال أما الثانية فهي بصورة جلوكوزيد (اسيتل) ويتفاعل المالتوز مع ماء البروم ليعطي حامضاً كربوكسيليا أحادياً هو حامض مالتونيك ($C_{11}H_{21}O_{1D}.COOH$) . وهذه الحقيقة أيضـاً تتفق مع وجود نصـف أسـيتال واحدة , وتؤدي مثيله حامض مالتونيك ومن ثم التحلل المائي إلى 2, 3, 4, 6- رباعي ميثيل -O– D –جلوكوز وحامض 2, 3, 5, 6- رباعي ميثيل -O– D –جلوكونيك .

وحيث أن في الناتج الأول مجموعة OH حرة على كربون 5 ، فان الجزء غير المختزل من جلوكوز موجود على هيئة بايرانوزيد . أما الناتج الثاني والذي فيه مجموعة OH– حرة على كربون 4 ، فيدل على أن الكربون هذه كانت في ارتباط جلايكوزيدي مع الجزء غير المختزل. ويبقى الآن تحديد حجم حلقة الوحدة المختزلة .

تؤدي مثيلة مالتوز نفســـه ، ومن ثم التحلل المائي إلى 2, 3, 4, 6- رباعي ميثيل–O– D –جلوكوز و - 6,3 ,2 ثلاثي ميثيل -O– D –جلوكوز ويدل وجود المجموعة OH– حرة على كربون 5 في الناتج الأخير على أن C-5 كانت متصلة باكسجين الحلقة ، وعلى أن الجزء المختزل من الجلوكوز كان في صورة بايرانوز ، أي أن بناء المالتوز هو كما يلي :





جـ– (+) اللاكتور lactoe – (+)

اللاكتوز ســكر ثنائي ، يوجد في حليب الثدييات (بنســبة 5 – 10%) ، وهو ســكر مختزل, كما أنه يكون أوزازوناً ويوجد في صورتين أنوميريتين, الألفا (+ 90°) , والبيتا (+ 35°), ويحصل في كل منهما في محاليلهما دوران تلقائي ، ويتحلل اللاكتوز مائيا في الوســـط الحامضـــي أو في وجود إنزيم إميولزين (enzyme emulsion) إلى كميات متساوية من الجلوكوز والجالاكتوز.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

1 مول لاكتوز 1مول D–جلوكوز 1مول D– جالاكتوز

نستنتج من هذه الحقائق أنه ، واحدة من السكريات الأحادية في اللاكتوز موجودة بصورة نصف أسيتال, أما الثانية فهي بصورة أسيتال.

وعند أكسدة اللاكتوز بواسطة ماء البروم, ثم التحلل المائي للحامض الناتج وجد أنه يتحلل مائيا إلى جالاكتوز وحامض الجلوكونيك.

$$\text{D–جالاكتوز} + \text{حامض D –جلونيك} \xrightarrow{H_2O,H^+} \text{حامض أحادي الكبروكسيل} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{لاكتوز}$$

تدل التجربة السابقة دلالة واضحة على أن المجموعة المختزلة بهذا السكر لا بد وأن تكون آتية من وحدة الجلوكوز (وحدة نصف أسيتال). وبناء على ذلك فإن الجالاكتوز يكون جالاكتوزيد (وحدة الأسيتال) .

وتدل عمليات الأكسدة بماء البروم ، والمثيلة ، والتحلل المائي للناتج على أن وحدتي سكر اللاكتوز سداسيتان, وأن وحدتي السكر الأحادي متصلان عند ذرتي الكربون الأولى في الجالاكتوز والرابعة في الجلوكوز. وحيث أن اللاكتوز يتحلل مائيا بفعل الإنزيمات المختصة بارتباط بيتا الجلايكوزيدى, لذلك فإن الترتيب الفراغي للرابطة الجلايكوزيدية في اللاكتوز هو من نوع بيتا.