الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (التفاعلات الاستلة 3)

اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

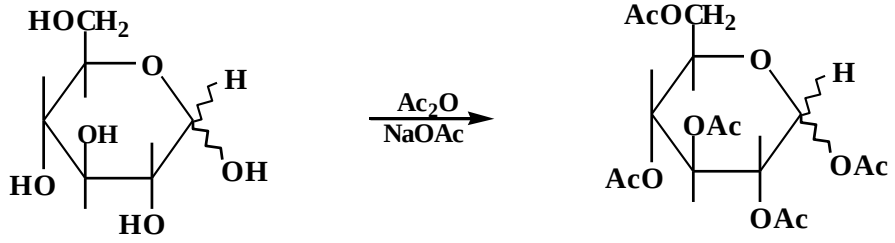
الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

السنة الدراسية: 2024/2023

– أستلة السكريات الأحادية (تكوين الاسترات) :

عند تسخين السكريات الأحادية مع مخلوط من إنهيدريد الأسيتيك وأسيتات الصوديوم تعطي المشتقات الأسيتيلية للسكريات الأحادية . ويدل عدد مجموعات الاسيتيل التي تدخل الجزىء الواحد على عدد مجموعات

الهيدروكسيل الحرة في الجزيء .



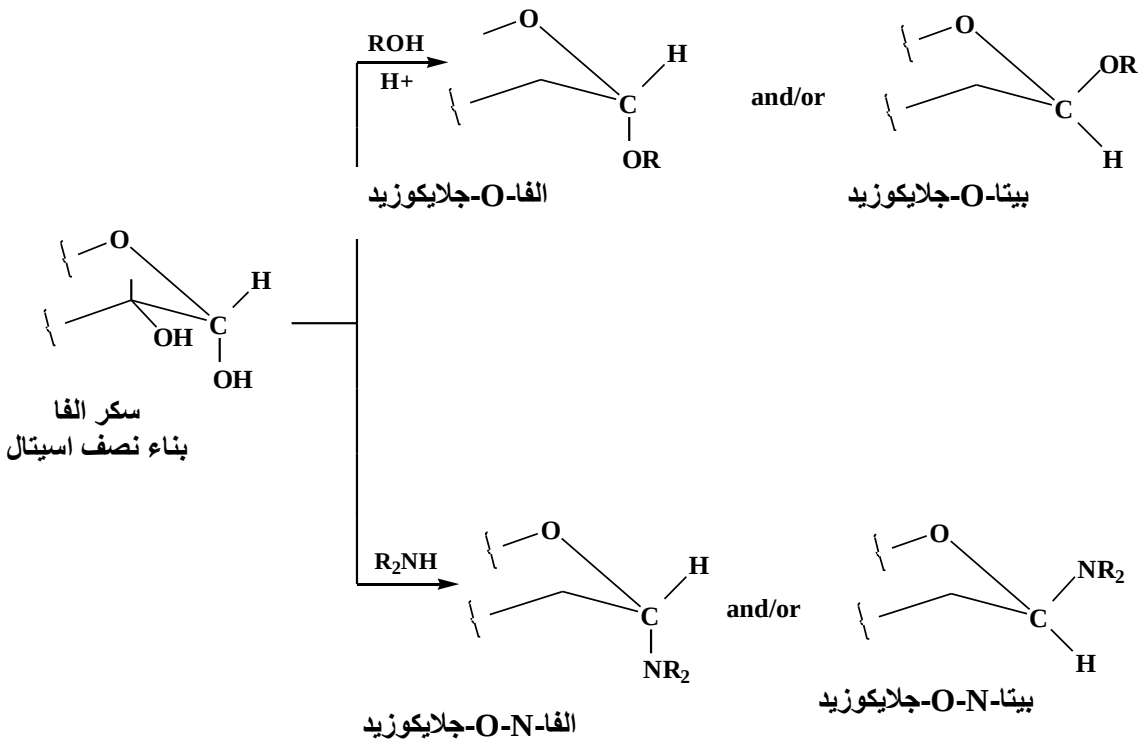
D–جلوكوز **بنتا–اسيتيل–D–جلوكوز**

لاحظ أن جميع مجموعات HO تتفاعل

5– الجلايكوزيدات : (Glycosides) (تكوين الاسيتالات والكيتالات)

ربما تكون النقطة الرئيسية لفهم بناء الكربوهيدرات هي من خلال المعرفة الكاملة لكيمياء الجلايكوزيدات وقد سبق لنا مناقشة جلوكوزيدات الميثيل ، وهذه أمثلة خاصة لمجموعة عامة من المركبات .

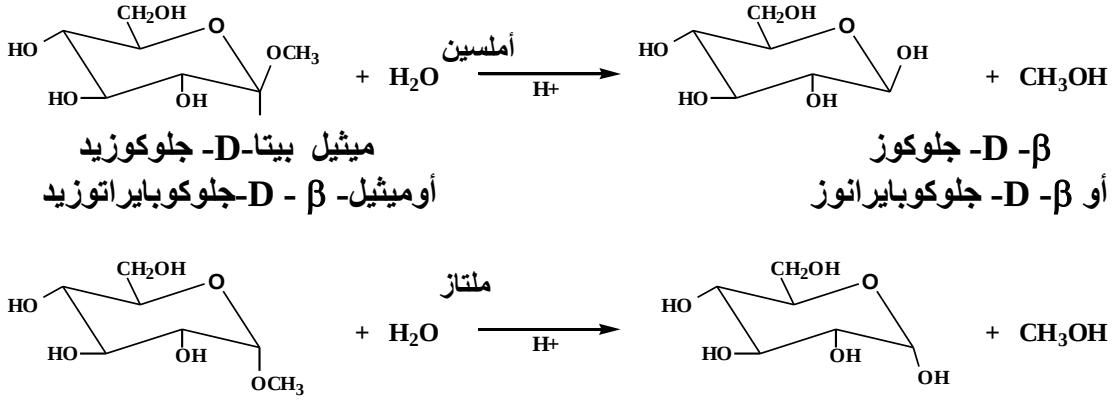
إن السكريات المحتوية على بناء نصف أسيتال (أو نصف كيتال) يمكنها أن تتفاعل مع الكحولات أو مع الأمينات مكونة O–، N–اسيتالات (أو كيتالات) على التوالي ، التي تعرف بالإسم العام جلايكوزيدات (Glycosides) والجلايكوزيدات قد تكون على الشكل الهندسي ألفا أو بيتا ، كما هو موضح فيما يلي :



وهذا النوع من البناء يستعمل لربط وحدات السكريات الأحادية في السكريات القليلة التسكر والعديدة التسكر . وتسمى الجلايكوزيدات حسب السكر المشتق منه ، فتدعى جلوكوزيد ، إذا كانت مشتقة من الجلوكوز ، وما نوزيد إذا كانت مشتقة من المانوز ، وفركتوز إذا كانت مشتقة من الفركتوز ، ورايبوزيد اذا كانت مشتقة من الرايبوز ، وهكذا .

والجزء الكحولي (OR) من O– جلايكوزيد يمكن أن يشتق من كحول بسيط ، مثل ميثانول ، كما هو الحال في جلوكوزيد الميثيل الذي سبق مناقشته أو ربما يشتق من كحول اكثر تعقيداً. وفي الحقيقة يمكن للمكوّن الكحولي ان يشتق من أحد مجموعات الهيدروكسيل لسكر أحادي آخر. وهذه هي الطريقة التي ترتبط فيها وحدات السكريات الأحادية مع بعضها في السكريات القليلة التسكر والعديدة التسكر. وعادة ما تكون الكحولات الموجودة في الطبيعة موجودة في الخلايا متحدة مع السكر (غالباً جلوكوز) في صورة جلايكوزيدات . فالمواد الملوّنة في الزهور ، ومكسبات الطعم في بقول فانيلا أو اللوز ، وسيترويدات كثيرة هي من بين المنتجات الطبيعية التي توجد على هيئة جلايكوزيدات . وتعتبر مجموعات الهيدروكسيل العديدة في الجزء السكري للجلايكوزيدات هامة ، لأنها تساعد في ذوبانيه هذه المواد الملونة في البروتوبلازم الخلوي.

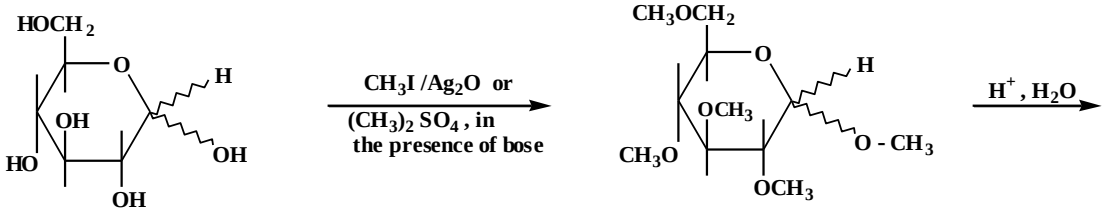
وبما أن الجلايكوزيدات هي أســـيتالات ، لذلك يمكن أن تتحلل مائياً في وجود الأحماض المعدنية المخففة إلى مكوناتها الســكرية والكحولية . والتحلل المائي المحّفز بالحامض للســكريات القليلة أو العديدة ، يتضــمن نفس التفاعل . وتحلل الجلايكوزيدات يمكن تحفيزه بإنزيمات التي عادة ما تكون ذات تخصـــص فراغي عالٍ في تفاعلاتها . فإنزيم امسيلين مثلاً يحفز تحلل بيتا D –جلوكوزيد ميثيل (وليس المتشكل ألفا)، بينما إنزيم ملتاز يحفّز فقط تحلل ألفا جلوكوزيد . ويمكن للمرء إســـتعمال هذه التفاعلات لتعيين الكيمياء الفراغية على ذرة الكربون الانوميرية في الجلايكوزيدات الموجودة طبيعياً كالسكروز والنشا .



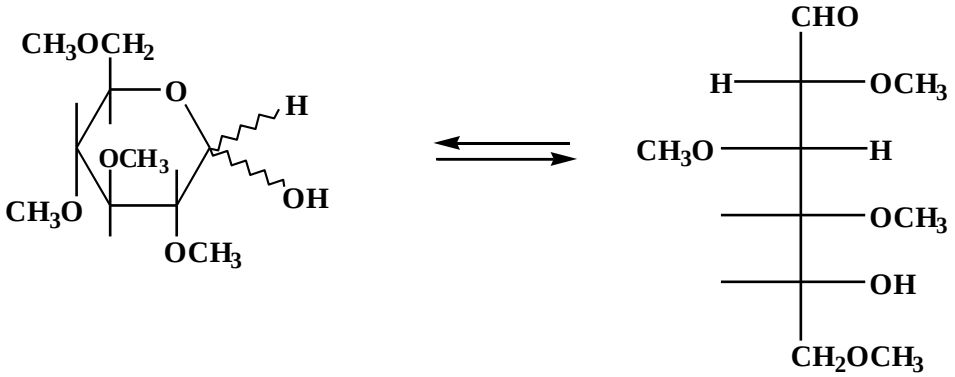
أكثر N– جلايكوزيدات أهمية هي رايبونيوكليوزيدات ، ورايبونيوكليوزيدات منقوصــة الأكســجين ، التي تكون الأحماض النووية . وأنه من خلال هذه الروابط تتصـــل القواعد النيتروجينية في DNA و RNA بالأجزاء السكرية .

6– مثيلة السكريات الأحادية (تكوين الإيثيرات) :

عندما تعالج السكريات بكبريتات ثنائي ميثيل في وجود قاعدة كهيدروكسيد الصوديوم أو يوديد ميثيل في وجود أوكسيد الفضة ، فان جميع مجموعات الهيدروكسيد في الجزيء تتحول إلى مجموعات ميثوكسي (OCH_3) كما هو موضح بالمثال التالي :



D–جلوكو **ميثيل 2 ، 3 ، 4 ، 6– رباعي ميثيل – O – D–جلوكوبايرانوزيد بايراتوز**



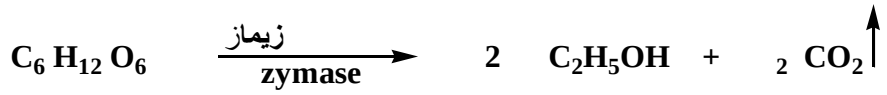
2 ، 3 ، 4 ، 6– رباعي ميثيل – O – D–جلوكوز

وإذا أجري تحلل مائي محفز بالحامض ، فان مجموعة الميثوكسي الأنوميرية فقط ، تتحل لتعطي 2، 3،4 ، 6– رباعي –ميثيل–O–D –جلوكوز .

ويدل عدد مجموعات الميثيل التي تدخل الجزيء الواحد على عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة في الجزيء.

7– التخمر الكحولي (Fermentation)

لا تتخمر سوى السكريات الاحادية التي تحتوي على ثلاث أو ست أو تسع ذرات من الكربون في الجزيء الواحد وحتى هذه السكريات ، فانها تتفاوت فيما بينها في سهولة تخمرها ، فالجلوكوز اليميني والفركتوز اليساري والمنوز اليميني تتخمر بسهولة أكثر من الجالاكتوز اليميني رغم انها جميعاً تحتوي على ست ذرات من الكربون في الجزيء الواحد ، أما الجلوكوز اليساري فانه لا يتاثر إطلاقاً بإنزيم الزيماز .



سكر سداسي **إيثانول**

8– تقصير وتطويل السلاسل الكربونية في السكريات الأحادية :

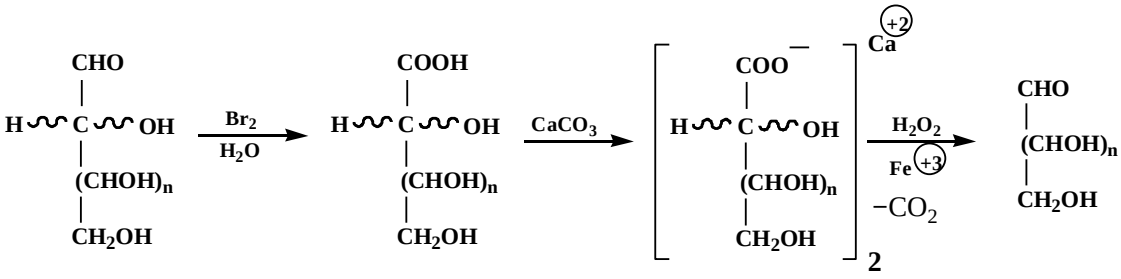
أ- تقصير السلسة الكربونية في السكر الأحادي ، خسف راف وخسف فوهل :

Carbon-chain Shortening of Monosaccharides . The Ruff Degradation and Wohl Degradation .

يتم بهذه الطريقة تحويل الألدوهكســـوزات إلى ألدوبنتوزات ، والالدوبنتوزات الى الدوتيتروزات ، وذلك عن طريق إنقاص عدد ذرات الكربون بذرة واحدة ويمكن أن يتم ذلك بإحدى الطريقتين الاتيتين :

1- خسف راف The Ruff Degradation :

يؤكســـد الالدوهكســـوز [مثلاً D -جلوكوز] بماء البروم الى الحامض المقابل الذي يحول إلى ملحه الكالسيومي . ثم يؤكسد بواسطة كاشف فنتون، Fenton ،وهو مخلوط من فوق اكسيد الهيدروجين وملح الحديديك كحفاز إلى حامض ألفا-كيتوني وهذا يفقد ثاني الكربون بسهولة عند تسخينه .

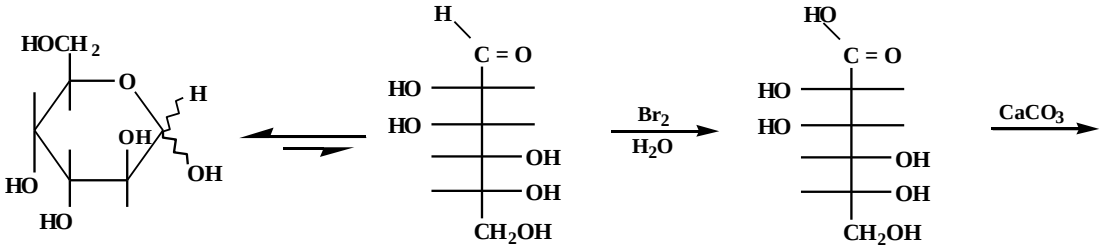


الــدوز **الدوز** **حامض الدونيك** **ملح كالسيوم**

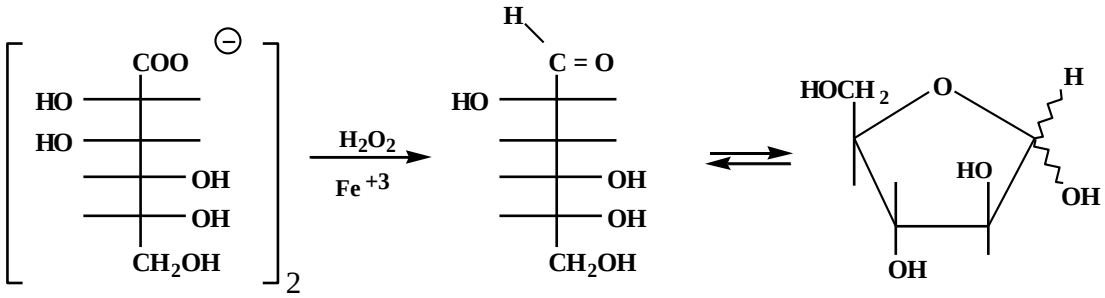
Aldose **Aldonic Acid** **Calcium salt** **Aldose**

(ذرة كربون واحدة اقل في الطول)

مثال :



D-Mannose **D-مانوز** **Manonic acid** **حامض مانونيك**



Calcium ملح كالسـيوم

D-Arabinose D–أرابينوز

Salt