الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (التركيب البنائي للكلوكوز)

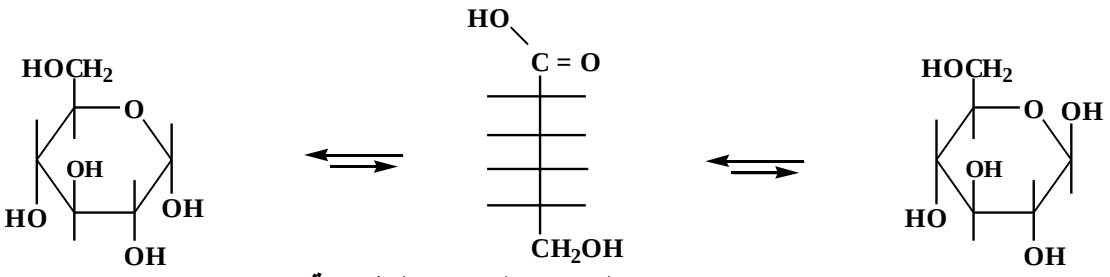
اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

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

السنة الدراسية: 2024/2023

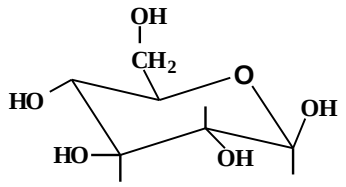
التركيب البنائي لجزيء الكلوكوز :

الكلوكوز هو عبارة عن ألدرهكسوز ، وصيغته الجزيئية هي $C_6H_{12}O_6$ ويوجد الجلوكوز في الحالة الصلبة على هيئة نصف أسيتال حلقي ، كما ذكرنا سابقاً وينشا هذا التفاعل بين كربون الالدهيد وأكسجين الهيدروركسيل على C-5 أما في المحلول المائي فان معظم الجلوكوز موجود أيضاً على هيئة نصف اسيتال حلقي ، إلا انه في اتزان مع قليل منه في الصورة المفتوحة الالدهيدية, وهذا يفسر تأكسد وسائر تفاعلاته التي يجاري فيها الالدهيد . فعند تفاعل بعض جزئيات البناء المفتوح يتكون بدلاً منها لإعادة الاتزان ، ويستمر ذلك إلى أن ينفذ جميع الجلوكوز في التفاعل. وهناك في الواقع صورتان من نصف اسيتال حلقي ، نحصل عليها بالتبلور من مذيبات مختلفة ، أو عند درجات حرارة مختلفة ، وهاتان الصورتان تختلفان في التدوير النوعي ، فإحدهما (وهو ألفا –D –(+)–جلوكوز) لها تدوير ضوئي نوعي مقدارة 112^o ، أما الأخرى (بيتا–D –(+)–جلوكوز) فان تدويرها النوعي $+19^o$.

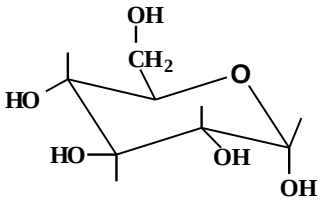


الانومير-بيتا الفا **D-(+)-جلوكوز (الصورة المفتوحة)** **الانومبر –**

تركيز ضئيل جدا



استوائي (الأكثر ثباتا)
β-D- جلوكو بايراتوز
بايراتوز



محوري (الأقل ثباتا)
α-D- جلوكو

(د.إ.150^0 ، $[\alpha]^{25}$ = 19^0) 64% عند الاتزان
) 36% عند الاتزان

(د . إ $_D$ 146^0 ، $[\alpha]^{25}$ = + 112^0

وإذا أذيب أي من هاتين الصورتين في الماء ، وتتبعنا تدوير المحلول نجده يتغير باستمرار إلى أن يصل إلى قيمة ثابتة هي 52^o وظاهرة التغير هذه كما ذكرنا سابقاً توصف بالدوران التلقائي .

ويحضر الجلوكوز على نطاق ضيق في المعمل بالتحلل المائي لسكر القصب (سكروز) بواسطة حامض الكبريتيك المخفف وينتج من هذه العملية كميات متساوية من الجلوكوز والفركتوز .ويمكن فصل الجلوكوز من هذا المخلوط بالبلورة من الكحول ، إذ يتبلور الجلوكوز لصعوبة ذوبانه في الكحول البارد.

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

سكر قصب — **جلوكوز** — **فركتوز**

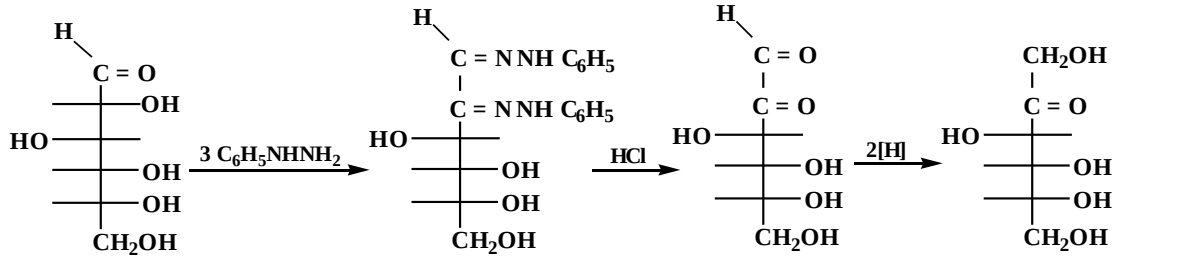
ويُحضر تجارياً بتحلل النشا مائياً بواسطة حامض هيدروكلوريك أو كبريتيك مخفف ، تحت ضغط مرتفع.

$$(C_{12}H_{10}O_5)n \xrightarrow{H_2O,,H^+} nC_{\ 6}H_{12}O_6$$

نشأ — **جلوكوز**

تحويل الجلوكوز الى فركتوز (تحويل الألدوز إلى الكيتوز المشابه) :

لقد سبق القول أن (+)–D–جلوكوز و (–)–D–فركتوز يعطيان نفس الأوزازون . وبناء على ذلك فإن هذا المشتق نقطة تقابل مشتركة بين هذين السكريين . وعند تحلل الأوزازون مائياً إلى الأسون (Osone) , ثم إختزاله بعد ذلك , تتحول المجموعة الألدهيدية دون الكيتونية إلى المجموعة الكحولية , ويتكون (–)–D–فركتوز .



D-جلوكوز — **جلوكوزازون** — **أوزون** — **D-فركتوز**

D-glucose — **Glucosazone** — **Osone** — **D-Fructoe**

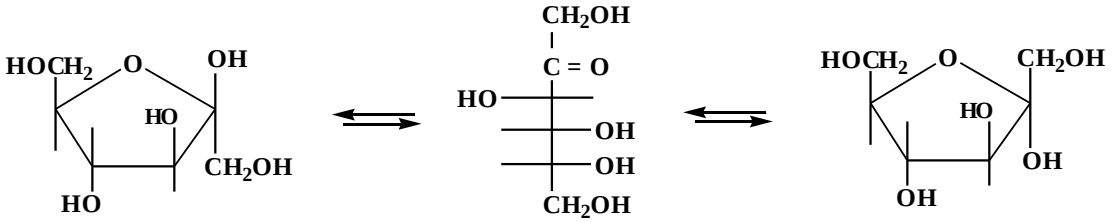
ويمكن تطبيق هذا التفاعل على الألدوزات والكيتوزات التي تتشابه في بنائها الفراغي .

2- D -(-)- فركتوز ($C_6H_{12}O_6$) :

D -(-)-فركتوز هو أكثر الكيتوزات إنتشاراً. والفركتوز هو الوحيد بين السكريات الأحادية الشائعة في الطبيعة الذي يدور الضوء إلى اليسار , ولهذا أطلق عليه إسم (لفيولوز) $[\alpha]_D = 93.4^0$ (بعد تعدل الدوران إلى الإتزان) . ويعرف أيضاً بسكر الفواكه لوجوده في معظم الفواكه ، ويوجد حراً مع الجلوكوز والسكروز في كثير من الفواكه وعسل النحل ، كما انه يدخل في تركيب سكر القصب (السكروز) ، والاينولين ، وهذا الأخير من السكريات العديدة ، يشبه النشا وموجود في نباتات كثيرة ، ويمكن الحصول عليه بكميات كبيرة من إنتفاخات الداليا .يعطى التحلل المائي للانيولين سكر الفركتوز .

التركيب البنائي لجزيء D -(-)-فركتوز :

بالرغم من أن سكر الجلوكوز والفركتوز متشابهان في الصيغة الجزيئية ، $C_6H_{12}O_6$، فإنهما يختلفان في التركيب البنائي ، فالجلوكوز كما سبق بيانه يحتوي على مجموعة ألدهيد وهو من الألدوهكسوزات ، أما الفركتوز فيحتوي على مجموعة كحولية أولية في كل طرف من السلسلة الكربونية ، ومجموعة كيتونية على ذرة الكربون الثانية ، وهو من الكيتوهكسوزات ، لذلك فإن إشتراك هيدروكسيل كربون C-5 في إنشاء نصف كيتال في الفركتوز يتطلب أن تكون الحلقة خماسية (فيورانوز) .



الأنومبر-الفا بيتا **D-(-)-فركتوز (الصورة المفتوحة)** **الأنومبر-β-D-فركتوفيورانوز** **α-D-فركتوفيورانوز**

شكل ( ) الصيغة البنائية لـ D – فركتوز

يلاحظ في D –جلوكوز ، و D –فركتوز أن الترتيب الفراغي على ذرات الكربون الثالثة والرابعة والخامسة متطابقة مع تلك لـD –جلوكوز .

ويشبه الفركتوز الجلوكوز كذلك في أن التركيب الحقيقي للجزيء في الحالة الصلبة هو التركيب الحلقي ، أما في المحلول ، كما هو الحال مع الجلوكوز ، فهناك خليط في حالة اتزان بين الصيغة الكيتونية المفتوحة والأشكال الحلقية ألفا وبيتا ، وان تركيز الصيغة المفتوحة لـ D –فركتوز في المحلول المتزن صغير جداً .

يمكن تحضير الفركتوز بالتحلل المائي لسكر القصب بالأحماض المخففة ، ويمكن فصل الفركتوز عن الجلوكوز بمعالجة المخلوط الناتج عن التحلل المائي بالجير ، الذي يكون مع الفركتوز مركباً لا يذوب في الماء ، ويتحلل بسهولة بواسطة ثاني أكسيد الكربون ليعطي فركتوزاً نقياً .

ويحضر الفركتوز على نطاق تجاري بتحلل الانيولين (Inulin) ، وهو أحد السكريات العديدة ، تحللاً مائياً بالأحماض المخففة .

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \xrightarrow{H^+} n\ C_6H_{12}O_6$$

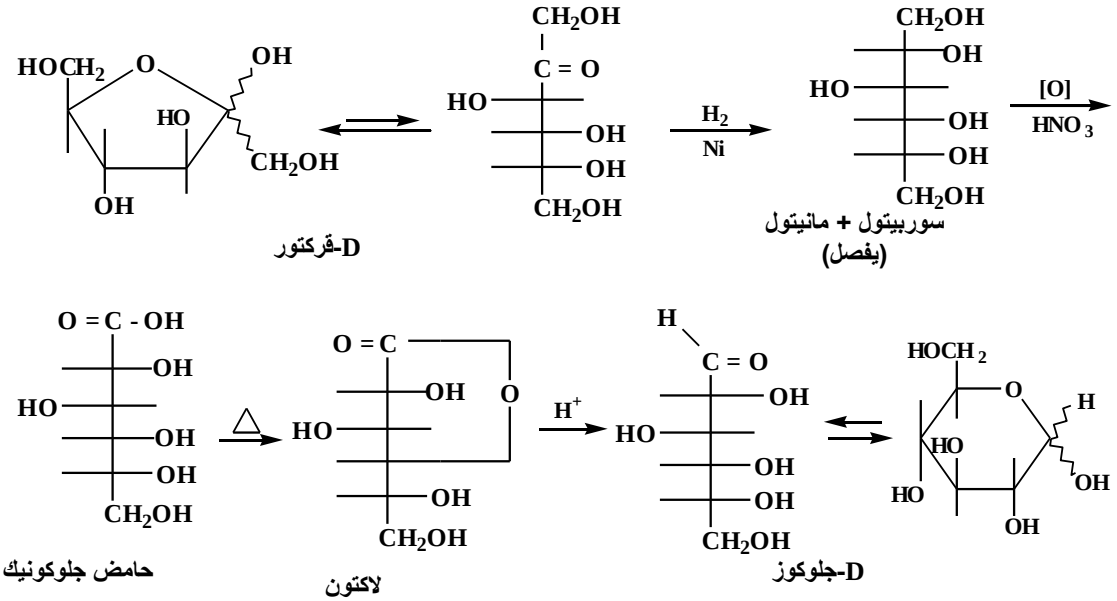
انيولين — فركتوز

خواصه :

يذوب الفركتوز في الماء والكحولات بنسبة أعلى من السكريات الأخرى كالجلوكوز وهو أكثر حلاوة من الجلوكوز (ثلاثة مرات) .

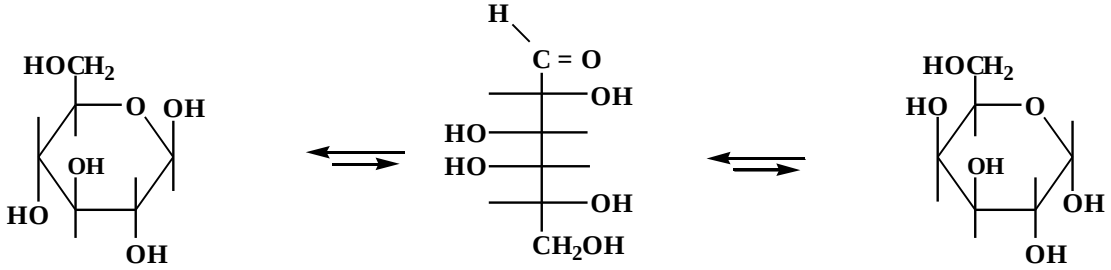
تحويل الفركتوز الى جلوكوز :

يمكن إجراء هذا التحويل بإحتزال الفركتوز إلى مخلوط من كحول سوربيتول ومانيتول. يفصل السوربيتول ، ويؤكسد إلى الحامض الكربوكسيلي .يحول هذا الحامض إلى لاكتونه ثم يختزل اللاكتون بواسطة مملغم الصوديوم والكحول إلى الجلوكوز .



3- D-(+)-جالاكتوز $C_6H_{12}O_6$:

يوجد في الطبيعة على صورة كربوهيدرات مثل سكر اللبن , ويمكن الحصول عليه مع الجلوكوز من التحلل المائي لسكر اللبن (اللاكتوز). D –جالاكتوز من الألدوهكسوزات ، وهو متشكل فراغي لـD –جلوكوز ، ويختلف عن D –جلوكوز في الترتيب الفراغي على ذرة الكربون الرابعة فقط .



الأنـــــومير–ألفـــــا **D–(+)–جـــــالاكتوز (الصـــــيغة المفتوحـــــة)**

الأنومير – بيتا

α – D – جالاكتوبابرانوز **β – D - جالاكتوبابرانوز**

خواصه :

مادة بلورية تنصهر في درجة 165^{o}م ، ويذوب بسهولة في الماء ، ولا يذوب في الكحول ويستجيب لجميع الاختبارات التي يستجيب لها الجلوكوز والتي سبق ذكرها .

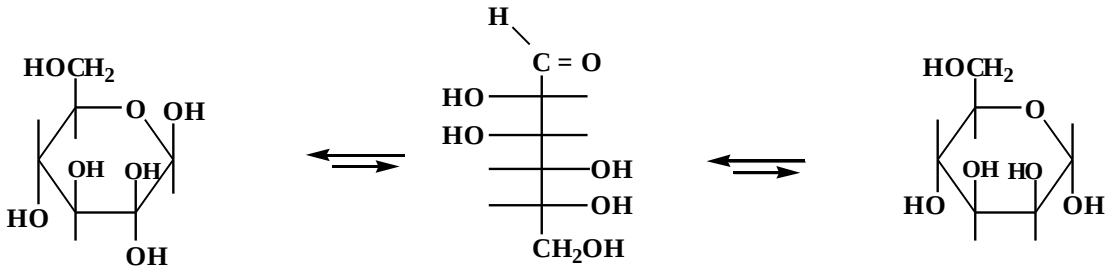
4– D–(+) مانّوز $C_6H_{12}O_6$:

المانّوز من الألدوهكسوزات ، وهو متشكل فراغي للجلوكوز ، ويختلف عن الجلوكوز في الترتيب الفراغي حول ذرة الكربون الثانية فقط .

ويوجد في الطبيعة بصورة رئيسية على صورة سكريات عديدة وتحتوي على D –مانّوز قشور عين الجمل ، وثمار بعض النخيل ، وحبوب الشعير والقمح ويمكن الحصول عليه بسهولة بواسطة التحلل المائي للجوز العاجي النباتي ، وهو مادة من السكريات العديدة تستعمل في صناعة الأزرار .

تركيبه البنائي :

يشبه تركيبه البنائي D –جلوكوز و D –جالاكتوز ، وهو كما يلي :



الانومير –الفا **D–(+)–مانوز (الصورة المفتوحة)**

الانومير –بيتا

α – D – مانوبا يوانوز **β – D - مانوبا يوانوز**

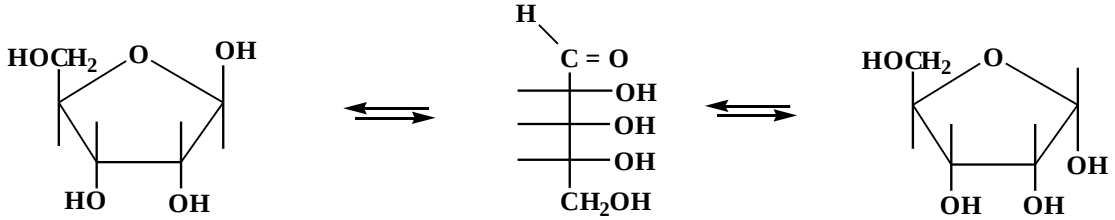
شكل ( ) الصيغ البنائية لـD –مانوز

خواصه :

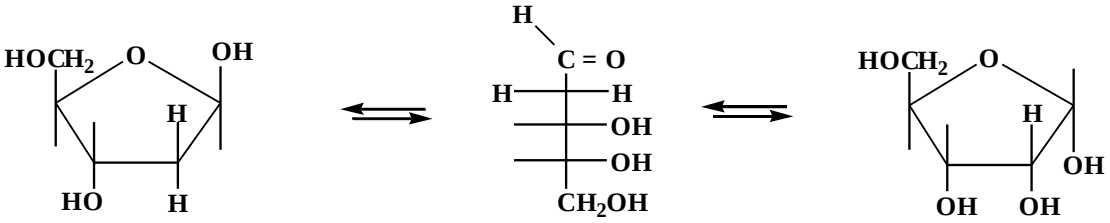
مادة صلبة بيضاء بلورية ، درجة إنصهارها 132^{o}م ، وكغيره من السكريات الأحادية ، حلو المذاق ، ويذوب في الماء بسهولة ويستجيب لجميع الاختبارات التي تستجيب لها السكريات الأحادية ، ويتخمر بفعل الخميرة مكوناً الكحول الايثيلي وثاني اكسيد الكربون . ويوجد في صورتين حلقيتين α–D –مانوز و β– D – مانوز ، ويحصل في كل منهما دوران تلقائي .

5– D –(–)رابيوز $C_5H_{10}O_5$

ومن بين الالدوبنتوزات الهامة والشائعة D –(–)–رايبوز ، وهو عبارة عن الدوبنتوز ($C_5H_{10}O_5$) ، واحد نواتج التحلل المائي لحامض النووي الرايبوزي (رايبونيوكلييك RNA)، والسكر 2–دي أوكسي رايبوز (الرايبوز المنقوص الأكسجين) ، الذي فيه ذرة الكربون الثانية في الرايبوز قد أختزلت إلى مجموعة -CH_2-) (،هو المكون السكري لحامض النووي الرايبوزي منقوص الأكسجين (حامض دي أوكسي رايبونيوكلييك، DNA) وهذا الحامض هو المادة الرئيسية المكونة للجينات ، وبالتالي المسؤول عن انتقال الصفات الوراثية وفيما يلي تركيبهما المفتوح والحلقي .



α – D – رايبوفيورانوز D – رايبوز (الصورة المفتوحة) β - D – رايبوفيورانوز



α – D – رايبوفيورانوز D – (-)- رايبوز منقوص الـ O β - D – رايبوفيورانوز

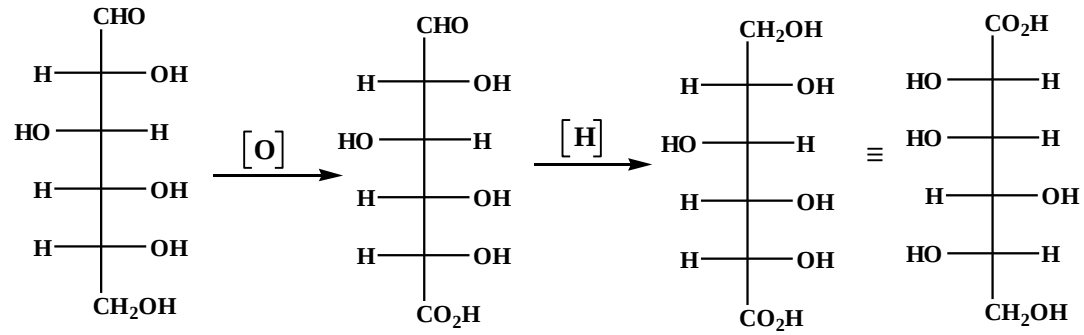
منقوص الـ O (الصورة المفتوحة)

شكل ( ) الصيغ البنائية لـ D –رايبوز و 2–دي أوكسي رايبوز

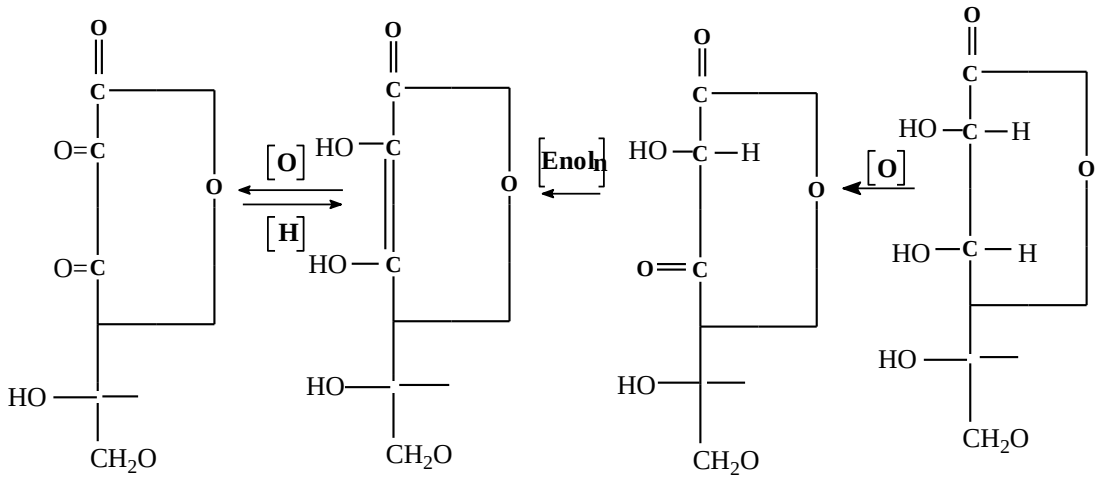
حامض الأسكوربيك Ascorbic Acid

ينشأ مرض الأسقربوط نتيجة لخلو الغذاء من الفواكه الطازجة والخضروات , وقد كان هذا المرض فيما مضى آفة البحارة في رحلاتهم البحرية الطويلة . وقد لعب هذا المرض دوراً كذلك في المدن والقرى , في أوقات القحط , خصوصاً بين الطبقات الكادحة . وقد عرف مند قرنين من الزمان تقريباً أن الفواكه الطازجة هي الوسيلة لتجنب هذا المرض , ولم يكتشف إلا حديثاً أن سد هذا النقص في الغذاء يمكن أن يتم بتناول مادة عضوية , فصلت لأول مرة عام 1932 من عصير الليمون , والتي تسمى الآن حامض أسكوربيك , Ascorbic acid , أو فيتامين C . وهو عبارة عن لاكتون غير مشبع , ينتمي إلى الأحماض السكرية , ويتم إصطناعه حيوياً من D–جلوكوز في شكل (3–17) . ويحضر صناعياً من (–)–L–سوربوز , (الكيتوهكسوز) , ويحضر هذا الآخير بالأكسدة الببتيرية للسوربتول , الذي يمكن بدوره الحصول عليه من إختزال D–جلوكوز .

ويوضح شكل (3–17) الإصطناع الحيوي لحامض الأسكوربيك , وتحفّز الإنزيمات عدد كبيراً من خطوات هذا التحول . والجذير بالذكر , أن الإنسان و بعض الحيوانات الراقية لا تستطيع إصطناع فيتامين C , لأنها يعوزها الإنزيم الضروري لتحويل حامض L–جولونيك (L-gulonic acid) إلى حامض L–أسكوربيك .



D-glucose **D-glucuronic acid** **L-gulonic acid**

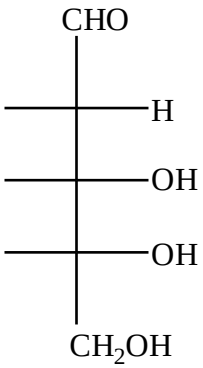


L-dehydroascorbic Acid **L-ascorbic aci d (Vitamin C)** **L-gulonolactone**

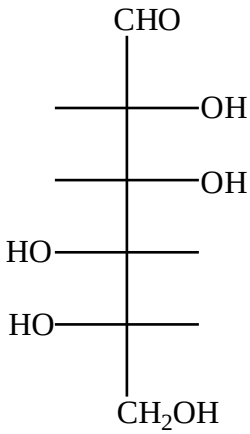
شكل (3–17) الإصطناع الحيوي لفيتامين C (حامض L–أسكوربيك) في النباتات وأغلب الحيوانات الراقية من D–جلوكوز .

السكريات منقوصة الأكسجين (سكريات دي أوكسي) Deoxy Sugars

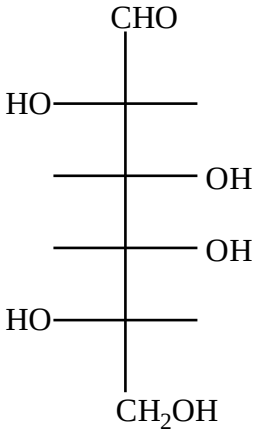
يؤدي إختزال مجموعة هيدروكسيل (-OH) في السكر إلى مجموعة ميثيلين (-CH2-) إلى سكر منقوص الأكسجين (سكر دي أوكسي) عند تلك الذرة الحاملة للمجموعة الكربوكسيل وأهم السكريات منقوصة الأكسجين سكر 2–دي أوكسي–D–رايبوز , وهو المكوّن السكري لحامض DNA (حامض دي أوكسي رايبونيوكلييك) . أما L–رامنوز (L-Rhamnose) (6–دي أوكسي–L–مانّوز) 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