

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء حيوية

المحاضرة : الثانية /نظري/

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

١٥

الكيمياء الحيوية Biochemistry

هو العلم الذي يهتم بدراسة كيمياء مكونات الكائنات الحية المختلفة ، ودراسة كيفية آلية الترابط والتسيق (التحولات الكيميائية) بين مختلف التفاعلات الجارية (التي تحدث) في الكائن الحي . وتقسم الكيمياء الحيوية إلى :

1- الكيمياء الحيوية الوصفية (الساكنة) : وتشمل دراسة التركيب الدقيق للمادة الحية (أي تشمل دراسة المكونات المختلفة للخلية ، والتي تتألف من آلاف المواد الكيميائية المختلفة (العضوية واللاعضوية) وكيفية فصلها ، وتنقيتها وتشخيصها .

2- الكيمياء الحيوية الحركية : تهتم بدراسة التغيرات والتحولات الكيميائية أو العمليات الاستقلابية الحياتية Metabolism التي تحدث في الأنظمة الحياتية.

3- هناك تصنيفات أخرى (كيمياء حيوية سريرية، حيوانية، نباتية، مجهريةالخ) .

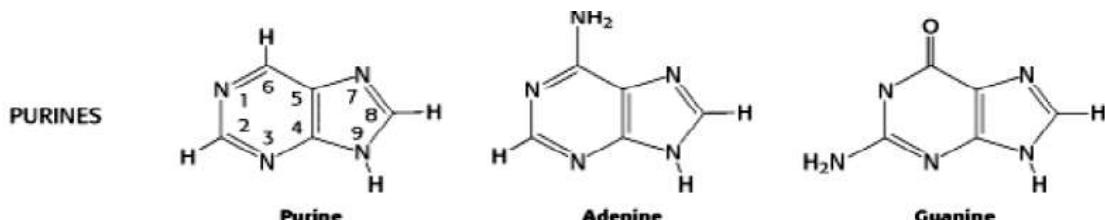
الجزئيات الحيوية Biomolecules :

ت تكون الجزيئيات الحيوية الأساسية الدالة في بناء الكائن الحي من عناصر كيميائية منها (P, S, N, H, O, C) ، وهي الأكثر تواجداً في الخلايا الحية وتدخل في تشكيل المركبات العضوية (المعروفة بالمواد الحية) وأهمها:

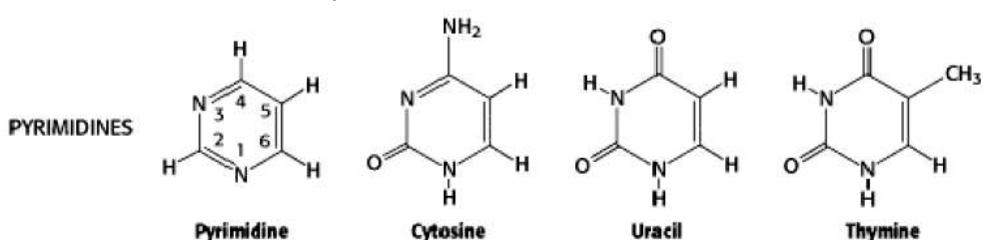
الكربوهيدرات (السكريات) Carbohydrates ، الحموض الأمينية Amino acids ، البروتينات Proteins ، الليبيدات (المواد الدسمة) Lipids ، النكليوتيدات Nucleotides ، ومركبات أخرى مثل الفيتامينات .

تدل الدراسات بأن الجزيئيات الحيوية الأساسية التي تعتبر مواد - مولدة Precursors في بناء الكائنات الحية تتكون من ثلاثة جزيئات مولدة صغيرة بالإضافة إلى الماء H_2O ، يمكن تصنيفها إلى أربعة أصناف هي :

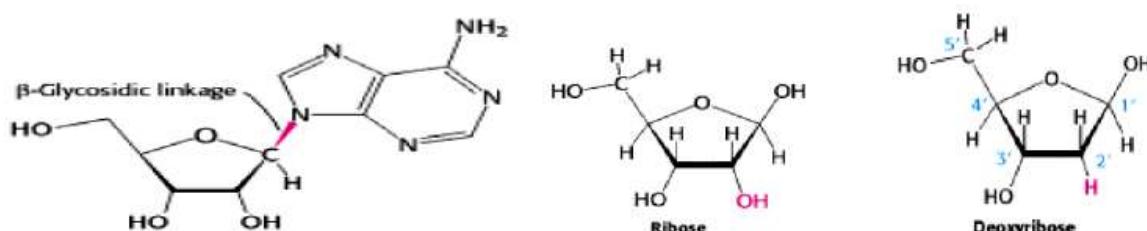
1- عشرون حمضاً أمينياً (- α) من نوع L- مولدة للبروتينات . 2- خمس قواعد (أنس) نتrogenous ، وهي نوعان : النوع الأول قواعد الببورين Purine وتشمل قاعدتين: (الأدينine Adenine والكوانين Guanine)



النوع الثاني: قواعد البيريميدين وتشمل ثلاثة قواعد: السيتوسين Cytosine واليوراسيل Uracil والثيمين Thymine

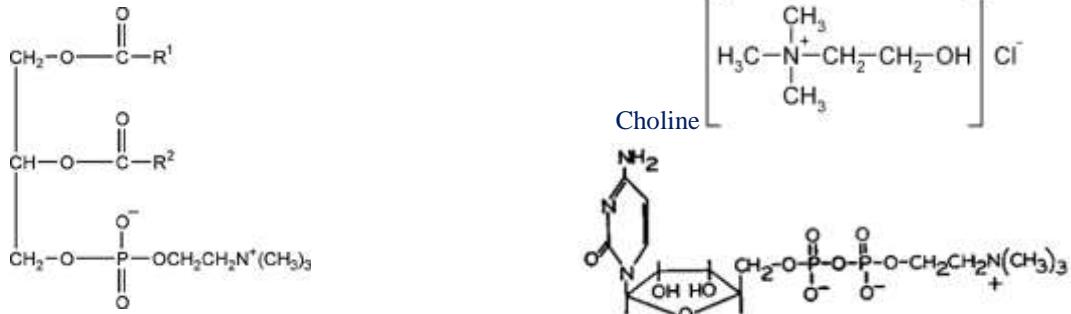


وترتبط هذه القواعد الخمس بسكر الرايوز D-Ribose أو بسكر الرايوز المنقوص الأكسجين Deoxyribose لبناء النكليوزيدات ، وترتبط هذه الأخيرة مع الفوسفات لبناء النكليوتيدات ، التي تعتبر الوحدات البنائية المترکزة للحموض النووي RNA, DNA .



3 - سكر الغلوكوز D-Glucose ، وهو الناتج الرئيس من عملية التركيب الضوئي في النباتات ، والمركب الوسطي المركزي للإستقلاب Metabolism وسكر الرايبوز .

4 - حمض البالميتيك Palmitic acid $C_{16}H_{32}O_2$ ، والغليسرين (الغليسروл Glycerol) ومادة الكولين الأمينية Choline وتعتبر هذه المركبات الثلاثة مواد أولية للدهون المفسخة ، وتمثل الأغشية البيولوجية Phospho Biological Membranes



مقدمة الكيمياء الفراغية

درسنا بأن المتصاوغات (المتماكبات) هي مركبات كيميائية لها نفس الصيغة المجملة ، ولكنها تختلف عن بعضها إما في ترتيب وسلسل ذراتها وروابطها في الجزيء ، أو بتوضع ذراتها في الفراغ ، ويتبع ذلك بصورة طبيعية اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيمائية .

تصنف المتماكبات في مجموعتين أساسيتين: المتماكبات البنوية ويمكن تقسيمها إلى متماكبات هيكلية ووظيفية ومواضيعية وتوبوميرية (راجع) . والمتماكبات الفراغية وتحتاج إلى ضوئية ودياستيرية وهندسية (مuron - مفروق) .

1- المتماكبات الفراغية

المتماكبات الفراغية التي يمكن فصلها كمركبات ندية ، فهي تعرف باسم المتماكبات الفراغية التشكيلية ، هذا ويتضمن انقلاب مماكب من هذا النوع إلى مماكب آخر فضم رابطة وإعادة تشكيلها . ونصادف فيها :

أ) المتماكبات الهندسية : أن التداخل المتبادل الجانبي بين المدارات المتوازية π التي تشكل الرابطة π عند الألكنات ، (راجع التهجين SP^2).

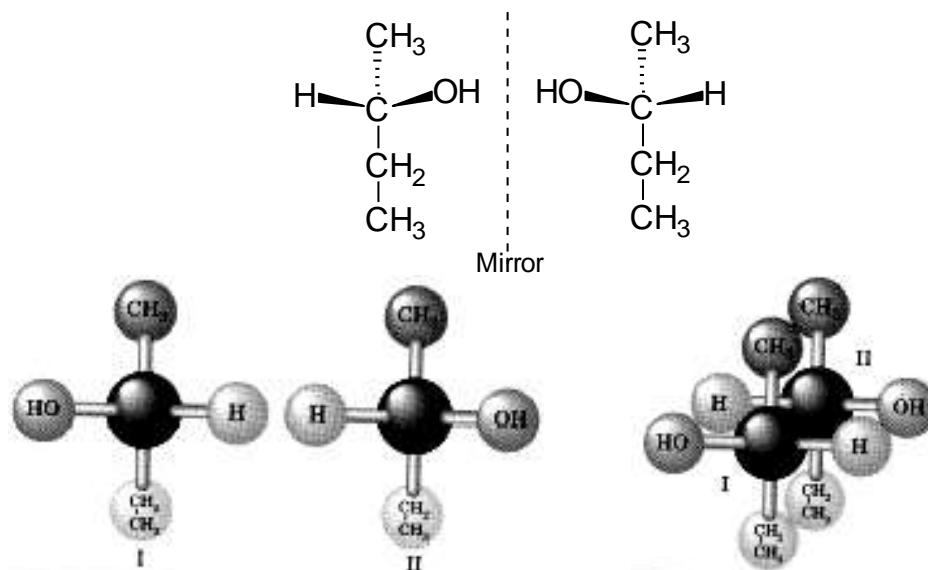
ب) المتماكبات الضوئية : يتوقف هذا النوع من التماكب على عدم التناظر الفراغي للمركبات العضوية . ويلاحظ التماكب الضوئي في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على الأقل مركز كيرالي أي على ذرة كربون لا متناظرة (أي مرتبطة بأربعة متبادلات مختلفة) ويوسم مثل هذا الكربون أحياناً بنجمة * .

2- الجزيئات اللامتناظرة والمتداخلات

تسمح لنا نظرية الكربون رباعي الوجوه المنتظم أن نتصور بأن أي جزيء عضوي تكون فيه كل ذرة كربون ، مرتبطة بمجموعتين متطابقتين على الأقل ، مثل كلور الميتان CH_3Cl أو ثاني كلور الميتان CH_2Cl_2 أو ثلثي كلور أو كلور ثلثي فلور الميتان $CHCl_2F_2$

تكون إمكانية ترتيب متبادلات ذرة كربون لا متناظرة (كيرالية) بطريقتين، وبطريقتين فقط في رباعي الوجوه المنتظم بحيث يكون أحد الترتيبين الفراغيين (التشكيلين) الناتجين خيالاً للآخر في مرآة مستوية وغير قابل للانطباق عليه ، ويعرف هذان المتماكبات الفراغيان بالمتماكبين الضوئيين ، كما هي الحال في جزيء البوتanol - 2 (الشكل 2).

توجد هذه الجزيئات (التي تحتوي في بنيتها الهيكيلية على ذرة كربون مرتبطة بأربع متبادلات مختلفة) في تشكيلين مختلفين فراغياً غير متطابقين ، يكون أحدهما بالنسبة للآخر كالجسم وخاليه في مرآة مستوية



الشكل (2) متاماكا البوتانول - 2

يعرف هذا النمط من الجزيئات بجزيء يدي أو chiral (من اليونانية وتعني يد، إذ إن العلاقة بين الجزيئات في هذه الحالة مثل العلاقة بين اليد اليمنى واليد اليسرى) .



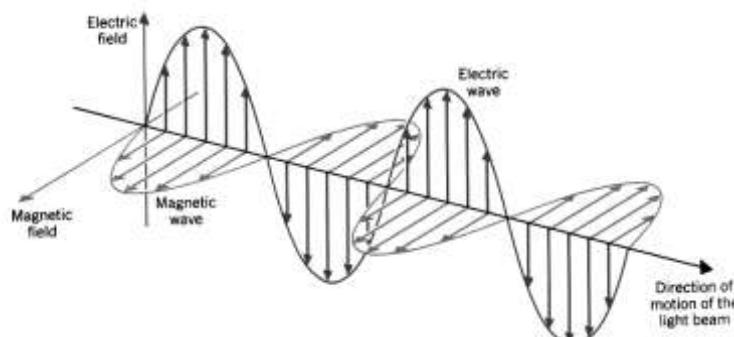
اليد اليمنى مرآة اليد اليسرى

من الممكن أن نتعرّف على عدم التنازُل في الجزيء بمقارنة الصيغ الفراغية ثلاثة الأبعاد الممكنة له (أو باستعمال النماذج الجزيئية) ، فعدم التنازُل في جزيء البوتانول - 2 ، يعود كما يبيّن الشكل (2) إلى أن الكربون رقم (2) يرتبط بأربع مجموعات مختلفة (C_2H_5 ، CH_3 ، OH ، H) . تدعى ذرة الكربون هذه ذرة كربون لا متناظرة لأنها سبب عدم التنازُل في الجزيء .

تصف المركبات اليدوية بأنها فعالة ضوئيًّا optical active ، وتعرف هذه الظاهرة تحت اسم الفعالية الضوئية optical activity ، ولكي ندرس هذا النوع من التمايز لا بد من دراسة طبيعة الضوء المستقطب .

1-3. مستوى الضوء المستقطب

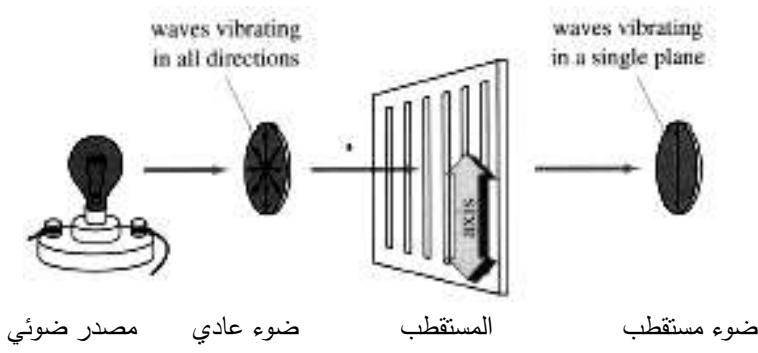
الضوء ظاهرة موجية كهرومغناطيسية ، ويتألف الشعاع الضوئي من مجالين متعامدين ، هما المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي الشكل (3) ، وللذان ينتشران على شكل اهتزازات في مستويين متعامدين بحيث يكون كل منهما عموديًّا على اتجاه مسار الضوء .



الشكل (3) المجالان الكهربائي والمغناطيسي في حزمة الضوء العادي

يوجد عدد لا نهائي من المستويات المارة عبر خط انتشار الضوء ، وبهتز الضوء العادي في جميع هذه المستويات ، وبذلك ينتشر الضوء في جميع اتجاهات الفراغ .

أما الضوء المستقطب فهو الضوء الذي ينبع عن اهتزازات الموجة الكهرومغناطيسية في واحد فقط من هذه المستويات (في مستوى واحد) الشكل (4)، ويتشكل الضوء المستقطب إذا مر الضوء العادي في عدسة مصنوعة من مادة تسبب الاستقطاب . وهي عادة عبارة عن قطع من حجر الكالسيت (وهي بلورات خاصة من CaCO_3) مرتبة بحيث تعطي ما يدعى بموشور نيكول . فإنها تتفاعل معه بشكل يجعل المجال الكهربائي للضوء الخارج والمجال المغناطيسي المتعامد معه يهتز في مستوى واحد .

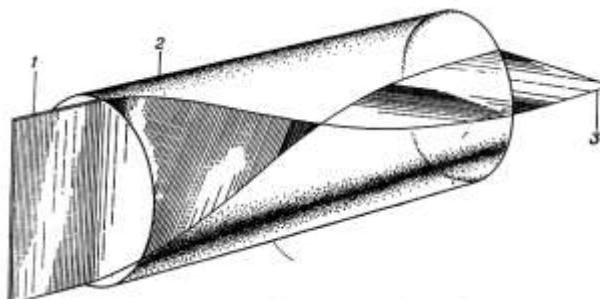


الشكل (4) الحصول على الضوء المستقطب في مستوى

1-4. الفعالية الضوئية

عرف مع بداية القرن التاسع عشر أن بعض البلورات (بلورات المرو والمعروفة بالكوارتز) تسبب تدوير مستوى استقطاب الضوء المستقطب ، دعيت هذه الظاهرة الضوئية بالفعالية الضوئية ودعويت المواد التي تتميز بهذه الصفة بالمواد الفعالة ضوئياً . لاحظ العالم الفرنسي بيو Biot عام 1815 أن بعض المركبات العضوية ذات الأصل الحيواني أو النباتي تحرف مستوى الضوء المستقطب . وأشار بذلك اهتمام الكثير من زملائه العلماء في ذلك الوقت ، حيث تبين لهم فيما بعد أن صفة الفعالية الضوئية التي تتميز بها هذه المركبات تبقى واضحة ، حتى وإن كانت هذه المركبات منحلة في المذيبات . ويؤكد هذا بالطبع أن الفعالية الضوئية يجب أن تكون متعلقة بالجزيء ذاته .

تختلف المواد الفعالة ضوئياً بزاوية دوران مستوى الاستقطاب الشكل (5) . وتقاس زاوية دوران الضوء المستقطب في مستوى عند مروره في مادة فعالة ضوئياً أو في محلولها بواسطة مقياس الاستقطاب polarimeter الشكل (8) .

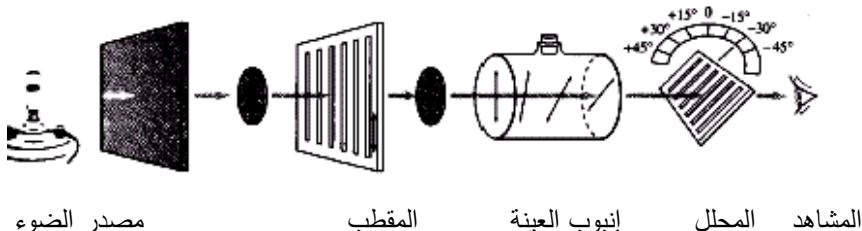


1- مستوى استقطاب الضوء المستقطب ، 2- المادة الفعالة ضوئياً ، 3- مستوى الاستقطاب بعد دورانه

الشكل (5) دوران مستوى الاستقطاب

حيث يمر الضوء البسيط وحيد اللون الصادر من المنبع الضوئي (يكون عادة ضوء الصوديوم 589 نانومتر) خلال موشور الاستقطاب (موشور نيكول) ، فيخرج ضوءاً مستقطباً في مستوى واحد ، ثم يدخل هذا الشعاع الضوئي عبر محلول الموجود في أنبوب العينة الشكل (8) ، ليخرج منه إلى الموشور المحلل . إذا كان الموشوران المقطب والمحلل متوازيين وكانت المادة في أنبوب العينة غير فعالة ضوئياً ، برز الضوء أعظمي الشدة من محلل ، أما إذا كانت هذه المادة فعالة ضوئياً فإنها ستثير مستوى استقطاب الضوء زاوية مقدارها α ، ولن نحصل بالتالي على شدة

عظمى للضوء البارز إلا إذا أدرنا المنشور المحلول زاوية قيمتها α ، وتقاس هذه الزاوية مباشرة على قوس مدرج . تحوي مقاييس الاستقطاب المصنعة حديثاً خلية ضوئية تقوم بتحديد زاوية الدوران بدقة . تعتمد قيمة زاوية الدوران α على عدد الجزيئات الفعالة ضوئياً التي يعبرها الشعاع الضوئي وعلى طبيعة هذه الجزيئات ، كما تتأثر α بالمذيب . إن وجد . وبطول موجة الشعاع الضوئي المستقطب وبدرجة الحرارة التي يجري عدتها القياس .



الشكل (8) جهاز مقياس الاستقطاب

لقد جرت العادة أن نعبر عن القياسات الكمية لفعالية الضوئية بما يسمى القدرة الدورانية $[\alpha]$ التي تعطى بالعلاقة :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

حيث: α = الزاوية التي يدورها الضوء المستقطب نتيجة مروره خلال محلول العينة
 $[\alpha]$ = القدرة الدورانية النوعية، l = طول أنبوب العينة (دسم) ، C = تركيز المتخايل في المحلول (غ مل⁻¹)
 تعرف القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]_D^t$ لمادة بأنها الزاوية التي يدورها مستوى الضوء المستقطب نتيجة مروره في عمود محلول من المادة طوله ديسنتر واحد (dc) ، وتركيز المحلول فيه غرام واحد في المليتر (g ml⁻¹) . وتعطى القدرة الدورانية النوعية لسائل نقي بالعلاقة $[\alpha]_D^t = \alpha \cdot d$ ، حيث d : كثافة السائل .

يستعمل عادة ضوء الصوديوم الأصفر D (589 نانومتر) كمنبع ضوئي في مقياس الاستقطاب ، وتجري القياسات عادة عند الدرجة العادية من الحرارة ، لذلك يستخدم الرمز $[\alpha]_D^t$ للتعبير عن القدرة الدورانية النوعية في هذه الدرجة ، أو ينبغي تحديد درجة الحرارة التي أجريت القياس ، من الممكن . بالطبع . استخدام مقياس الاستقطاب في حساب تركيز مادة ما إذا عرفت قيمة قدرتها الدورانية النوعية والعكس صحيح أيضاً .

لكن تعبير بعض المصادر العلمية عن القياسات الكمية لفعالية الضوئية $[\alpha]$ بالعلاقة :

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{cl}$$

where c is the concentration of the sample in grams per 100 mL of solution, and l is the length of the polarimeter tube in decimeters. (One decimeter is 10 cm.)

نسمي المتخايل الذي يحرف مستوى استقطاب الضوء باتجاه عقارب الساعة بالمخايل (المماكب الضوئي) يميني الفعالية أو يميني التدوير ، ويرمز له بالإشارة (+) ، أما المتخايل الذي يدير مستوى الضوء المستقطب في عكس اتجاه عقارب الساعة ، فهو يساري الفعالية أو يساري التدوير ، ويرمز له بالإشارة (-) . يحرف المتخايلان مستوى الضوء المستقطب بزاوية لها القيمة المطلقة نفسها ، ولكن في اتجاهين متعاكسين .

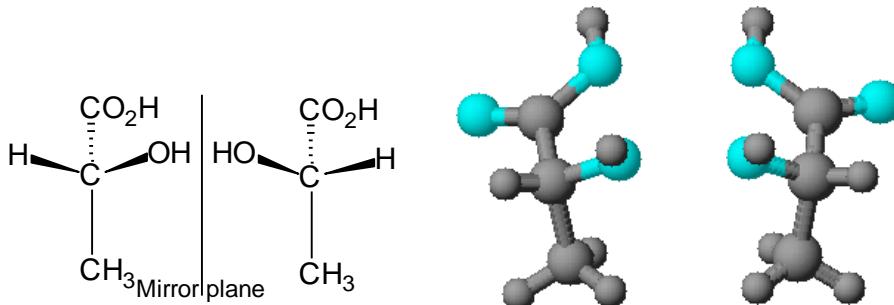
إن القدرة الدورانية النوعية خصيصة ذاتية للمركب الفعال ضوئياً ، وللمتخايلين قدرتان دورانيتان متتساويتان بالقيمة المطلقة ومختلفتان بالإشارة ، فالقدرة الدورانية النوعية لأحد متخايلي 2- يود البوتان هي $[\alpha]_D^{24} = +15.9^\circ$ أما للمتخايل الآخر فهي $[\alpha]_D^{24} = -15.9^\circ$. وبالرغم من ذلك لا تخبرنا هذه القدرة الدورانية عن طبيعة التشكيل حول ذرة الكربون اللامتنازة ، فليس هناك في الحقيقة علاقة بسيطة بين إشارة زاوية الدوران الضوئي والتشكيل المطلق للجزيء .

¹ يرمز للمتخايل اليميني (+) في بعض الكتب القديمة بالحرف d ، وللمتخايل اليساري (-) بالحرف l .

وجد تجريبياً أن جميع خواص المتماكبين الضوئيين (المتخايلين) الفيزيائية متطابقة ، إلا أنهما يحرفان مستوى الضوء المستقطب بزاوية لها القيمة المطلقة نفسها وذلك في اتجاهين متعاكسين ، كما وجد أن لهما الخواص الكيميائية نفسها بشرط ألا يحوي المركب المتفاصل معهما ذرة كربون لا متناظرة أي غير فعال ضوئياً .

يسمي الخليط الذي يحوي كميتين متساوين من متخايلين ضوئيين **بالخلط الراسيمي** الذي لا يؤثر في الضوء المستقطب ، لأن كل متخايل يدبر هذا الضوء في اتجاه يعاكس الآخر بزاوية لها القيمة نفسها ، وهكذا تكون المحصلة صفراء ، ويكون إذن الخليط الراسيمي غير فعال ضوئياً ويرمز له بالرمز (±) .

ترتبط ذرة الكربون رقم (2) في جزء حمض اللاكتيك (حمض اللبن) $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ بأربع مجموعات مختلفة ، فهي ذرة كربون لا متناظرة ويوجد حمض اللاكتيك إذن في تشكيلين فراغيين غير منطبقين : متخايلين الشكل (9) .



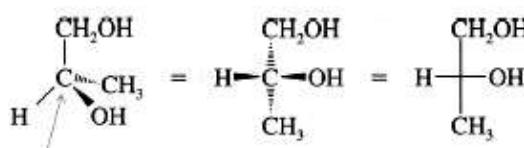
الشكل (9) متخايلان حمض اللاكتيك

يوجد المتخايل اليساري (-) من حمض اللاكتيك في اللبن الحامض ، ويكون المتخايل يميني الفعالية (+) في العضلات. ويختلف متخايلان حمض اللاكتيك في اتجاه تدوير مستوى الضوء المستقطب وبعض الخواص البيولوجية (تفاعلات مع مركبات فعالة ضوئياً) ، إلا أن لهما الخواص الفيزيائية والكيميائية نفسها بشرط ألا يحوي المركب المتفاصل مع هذا الحمض ذرة كربون لا متناظرة .

1-5. صيغ فيشر

إن رسم صيغ المتماكبات الضوئية بطريقة ثلاثة الأبعاد على مستوى الورقة بحيث تظهر علاقة عدم التطابق بين المتخايلين ليس بالأمر السهل .

اقتصر فيشر Fischer طريقة تتضمن استخدام مساقط الصيغ المجمدة على مستوى الورقة ، لذا تسمى هذه الصيغ بـ " صيغ فيشر أو مساقط فيشر " ، وفيما يلي كيفية تمثيل أحد متخايلي 1،2- البروبانديول بهذه الطريقة .



عين الناظر

من الملاحظ أن أطول سلسلة كربونية كُتِبَتْ بشكل عمودي ، و كان الكربون رقم (1) من هذه السلسلة في الأعلى ، وروابط المجموعات البارزة في الصيغ المجمدة تجاه الناظر (في مثالنا H_2O) ، على يمين ذرة الكربون اللامتناظرة ويسارها ، أما الروابط المرسومة فوق ذرة الكربون اللامتناظرة وتحتها فهي تمثل المجموعات البارزة بعيداً عن الناظر .

السكريات (الكربوهيدرات)

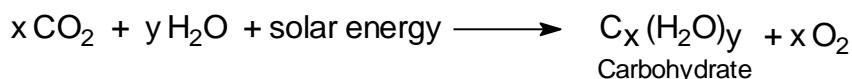
مقدمة

دعيت مجموعة المركبات التي يبدو معظمها وكأنه ماءات (هيدرات) الكربون $C_x(H_2O)_y$ بالكربوهيدرات ، وتشتمل على الحدود الدنيا من الكربوهيدرات بالسكريات ، والتي تُعرف بأسماء تنتهي بالنهاية "ose" مثل الغلوكوز ، الفركتوز ، السكروز ، المالتوز ، الرافينوز ، الستاكاكيوز ، الرابيوز

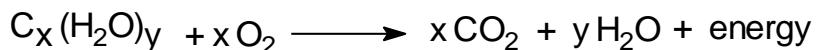
تضم السكريات مجموعة هامة من المركبات العضوية طبيعية المنشأ ، والمنتشرة بصورة واسعة في النباتات (80%) من كتلتها الجافة) ، كالسيليلوز ، والنشاء ، والبكتين ، والسكريات البسيطة : السكروز والغلوكوز .

يعتبر الغلوكوز ، وهو من السكريات البسيطة ، من مكونات الدم المهمة جداً ويوجد أيضاً بشكل بوليمر في الغليكوجن والنشاء والسيليلوز .

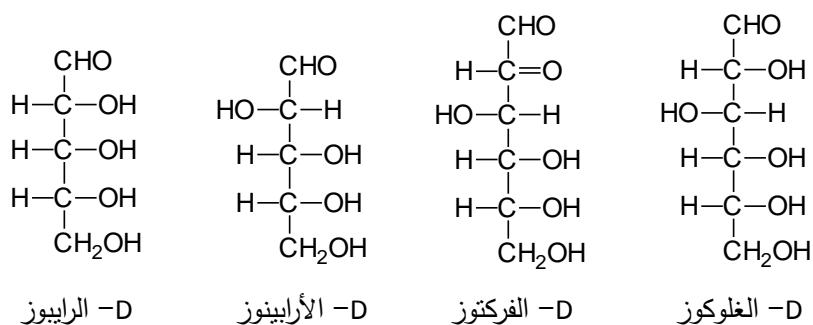
ت تكون السكريات في النباتات الخضراء بواسطة الاصطناع الضوئي ، وهي العملية التي يقوم فيها الكلورو فيل الموجود في هذه النباتات بثبيت ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء في تفاعل تحولهما إلى سكر ، حيث تقدم أشعة الشمس الطاقة اللازمة لهذا التفاعل .



وتتطلب هذه الطاقة من جديد عندما يتم استقلاب السكريات في الخلايا الحيوانية والنباتية ، فتحتول إلى ثاني أكسيد الكربون والماء .



تعرف السكريات التي لا يمكن حلها (كيميائياً ، أو أنزيمياً) إلى وحدات سكرية أبسط منها ، مثل الغلوكوز والفركتوز ... ، بالسكريات الأحادية (البسيطة). يبين الشكل (14) صيغ بعض هذه السكريات وفق مساطط فيشر .



الشكل (14) صيغ بعض السكريات الأحادية وفق مساطط فيشر

ت تكون بعض السكريات من وحدتين من السكريات الأحادية مثل السكروز والمالتوز (سكر الشعير) و الالاكتوز (سكر الحليب) ، وتعطي بالحملة الحمضية اللطيفة جزيئين من السكريات الأحادية ، لذا تدعى بالسكريات الثنائية .

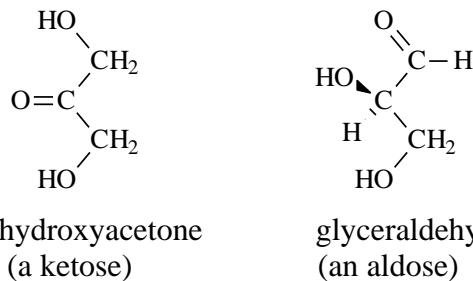
وهكذا تدعى الكربوهيدرات التي تتكون من ثلاثة جزيئات من السكريات الأحادية بالسكريات الثلاثية ، مثل الرافينوز الذي يوجد في الفطريات والشوندر السكري وفي بذور القطن ، حيث يعطي بالحملة الكاملة جزيئاً واحداً من كل من الفركتوز والغلوكوز والالاكتوز ، وأما السكريات الرباعية (سكر الستاكاكيوز مثلاً) فهي تلك التي تتكون جزيئاتها من أربع وحدات من السكريات الأحادية .

تضم السكريات المتعددة (متعددات السكاريد) النشاء والسيليلوز والغليكوجن ، وتعطي جميعها عدداً كبيراً من جزيئات السكريات الأحادية والثنائية عند حلها .

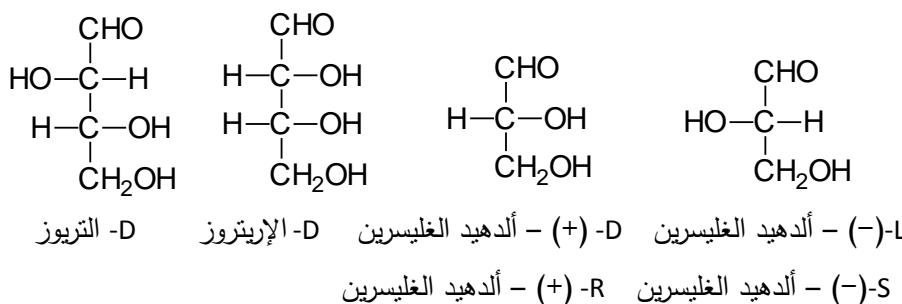
2 - 1 . تصنیف السكريات الأحادية ونسمیتها

السكريات الأحادية بشكل عام هي الأدھیدات متعددة الھیدروکسیل أو کیتونات متعددة الھیدروکسیل عدد ذرات الكربون في سلاسلها من 3 - 6 ذرات ، وبذلك تصنف وفق عدد ذرات الكربون في السلسلة ، وبحسب طبيعة الزمرة الكربونیلية (الدھیدیة أو کیتونیة) التي تحويها هذه السلسلة .

لدى أكسدة (نزع الھیدروجين) الغلیسیرین بالإمكان الحصول على اثنین من أبسط السكريات الأحادية، هما الغلیسیرالدھید وثنائي ھیدروکسی الأستیتون اللذان يؤديان درواً هاماً في استقلاب الخلية الحیة:

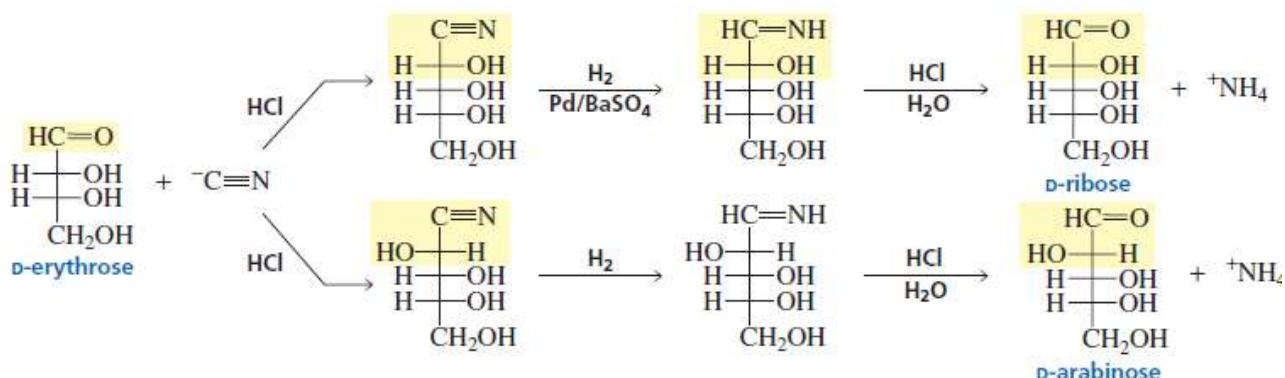


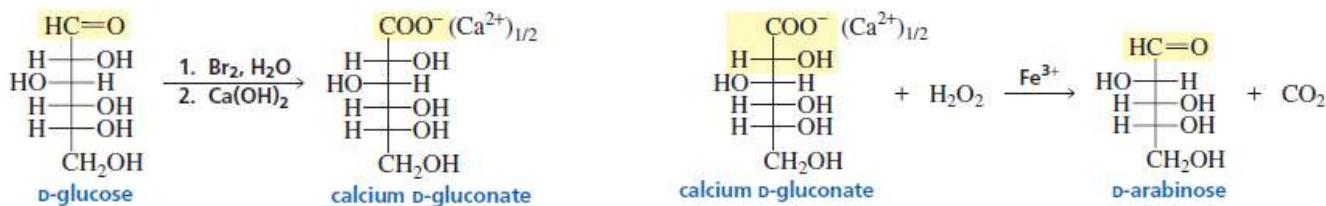
يعرف الدھید الغلیسیرین (الغلیسیر الدھید) ، وهو أبسط سكر أحادي باسم الدوتريوز ، ويحوي جزء السكر رباعي الكربون ذرتی کربون غير متناظرتين ، ولذا نجد لكل سكر من هذه المجموعة مماثلين فراغيين مثل : D-الإریتروز و D-التريوز .



يحوي جزء الدھید الغلیسیرین کربوناً واحداً لامتناطراً، ولذا يوجد في تشكيلين فراغيين (متناطيلين)، وتصنف السكريات الأحادية في سلاسلتين کيمیائیتين فراغیتين: السلسلة D- والسلسلة L-، ويعتمد هذا التصنیف على التشكیل حول ذرة الكربون الامتناطرة والأکثر بعداً عن الزمرة الكربونیلية في جزء السكر، حيث تتسب المتماکبات التي لها التشكیل المماثل لتشکیل D- الدھید الغلیسیرین إلی السلاسلة D- (الزمرة OH - على اليمین في صیغ فیشر) ، وأما المتماکبات ذات التشكیل المماثل لتشکیل L- الدھید الغلیسیرین فتتسپ إلى السلسلة L- .

إذ تم اصطناع السكريات (من قبل کیلاني- فیشر Kiliani-Fischer) وخفتها (أوتو روف Otto Ruff) :

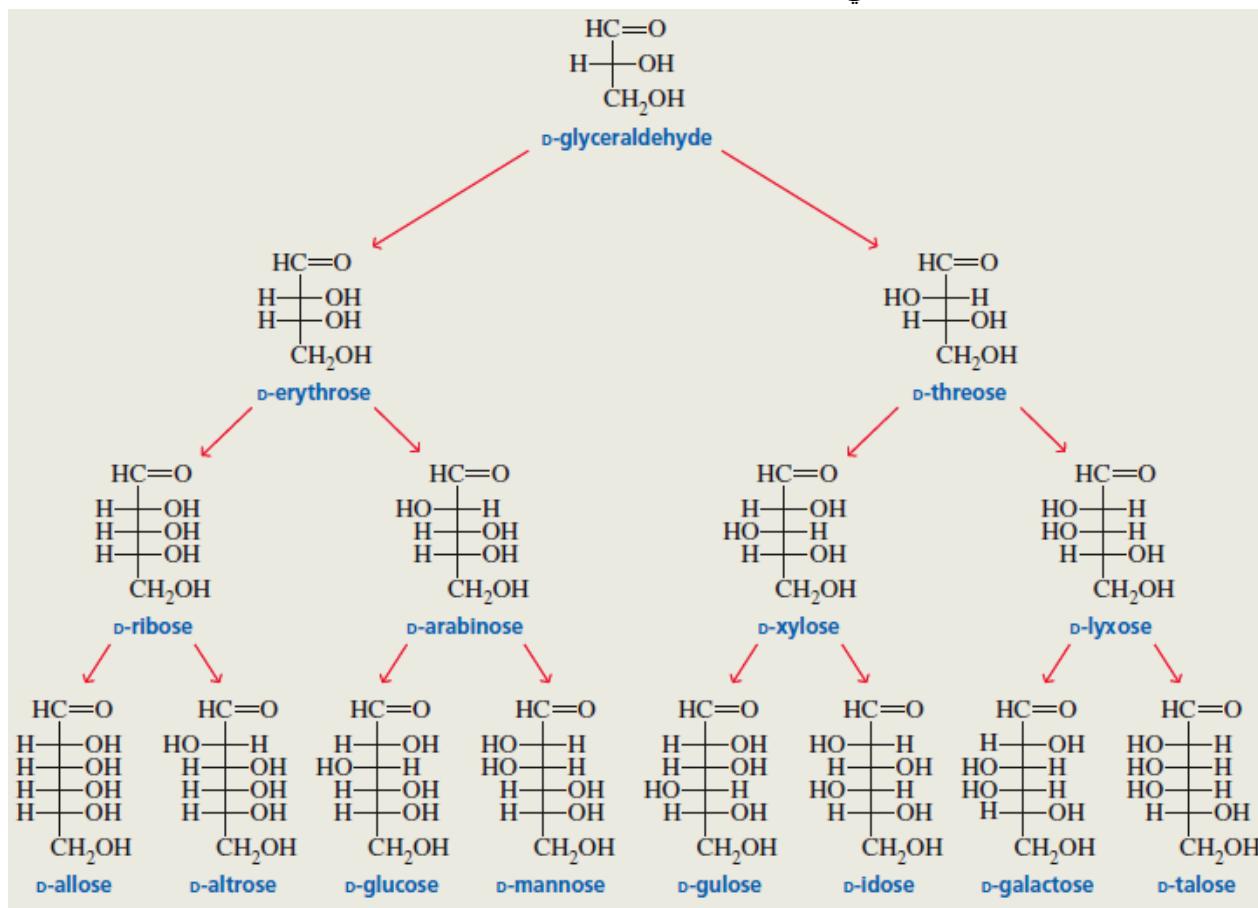




الغليسير ألدヒيد وثنائي هيدروكسي الأسيتون يحتويان على ثلات ذرات كربونية، لذا ينطويان تحت مجموعة السكريات الأحادية Tetroses، أما السكريات الأحادية الحاوية في جزيئتها على أربع ذرات كربون فتسمى تيتروزات Tetroses، والحاوية خمسة تسمى بنتوزات Pentoses والحاوية ستة تسمى هكسوزات Hexoses، والحاوية سبعة تسمى هبتوزات Heptoses.

يصنف الغلوكوز ضمن السكريات البسيطة التي يعرف كل منها باسم ألدوهكسوز ، أما الفركتوز فهو كيتوهكسوز . ويصنف كل سكر أحادي يحوي خمس ذرات كربون بالاسم العام بنتوز ، ألدوينتوز إذا كان يحوي زمرة ألدهيدية مثل الريبوز .

يؤدي وجود أكثر من كربون لامتناظر في جزيئات السكريات الأحادية إلى وجود عدد كبير من المتماكبات المختلفة ، فالألدوهكسوزات يمكن أن توجد في ستة عشر مماكباً (أربع ذرات كربون لامتناظرة) ، وتكون العلاقة بين D - ألدヒيد الغليسرين والسكريات الرباعية والخمسية والسداسية، وكذلك بين ثائي هيدروكسي الأسيتون والسكريات الرباعية والخمسية والسداسية وفق الآتي:

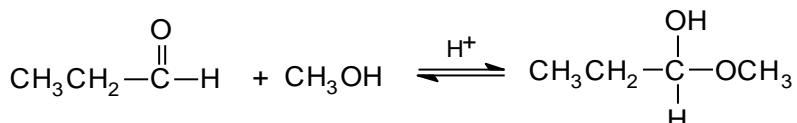


توصل فيشر بعد دراسات مستفيضة إلى أن الغلوكوز - وهو الأكثر انتشاراً من بين السكريات الأحادية - يوجد في التشكيل D - وأنه يميني الفعالية : D - (+) - الغلوكوز . وينبغي ألا ننسى هنا أن الرموز D - أو L - ليس لها علاقة مباشرة بجهة الدوران للضوء المستقطب ، فقد يكون السكر D - (+) أو L - (+) أو D - (-) أو L - (-) ، وتبيّن الدراسات المختلفة التي أجريت على الفركتوز أن له التشكيل D - وأنه يسارى الفعالية : D - (-) - الفركتوز .

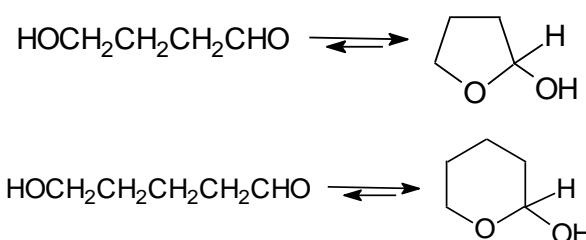
2 - 2 . البنية الحلية للسكاكر الأحادية السداسية

لا تتفق الصيغة ذات السلسلة المفتوحة (صيغة إسقاطات فيشر) التي أعطيت للغلوکوز في الفقرة السابقة مع بعض خواص هذا السكر ، فمع أن كثيراً من خواص D-(+)-الغلوکوز يمكن أن تفسرها الصيغة المفتوحة هذه ، نجد أن هناك دلائل كثيرة تشير إلى وجود توازن بين هذه الصيغة وصيغتين حلقتين.

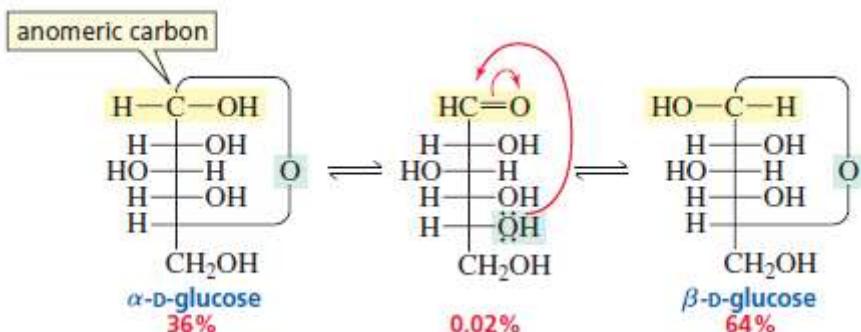
لكن بالعودة إلى بحث الزمرة الكربونيلية ، إذ أشرنا في إلى أن الأغوال تتفاعل مع الألدهيدات أو الكيتونات تفاعلاً عكوساً ، فتشكل مركبات يسمى كل منها نصف الأسيتال أو نصف الكيتال .



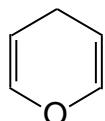
عندما يحوي الجزيء الزمرة الغولية والزمرة الألدهيدية معاً وفي موقع مناسب يسمح بتشكيل حلقة سداسية أو خماسية ، عند تشكيل نصف الأسيتال ، يكون هذا التفاعل ممكناً أنتروربياً .



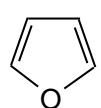
إذاً من الطبيعي أن يوجد الغلوکوز على شكل نصف أسيتال داخلي حلقي ، ويؤدي ذلك إلى تحويل كربون الزمرة الألدهيدية إلى كربون لا متاخر جديد ويكون لها الصفتين الآتتين وفق مساقط فيشر:



تدعى الصيغ الحلية سداسية الأضلاع لسكر ما باسم بيرانوز نسبة إلى المركب الحلقي غير المتجانس الذي يسمى البيران ، وهكذا نجد من الأفضل تسمية الغلوکوز باسم α - D - الغلوكوبيرانوز و β - D - الغلوكوبيرانوز .

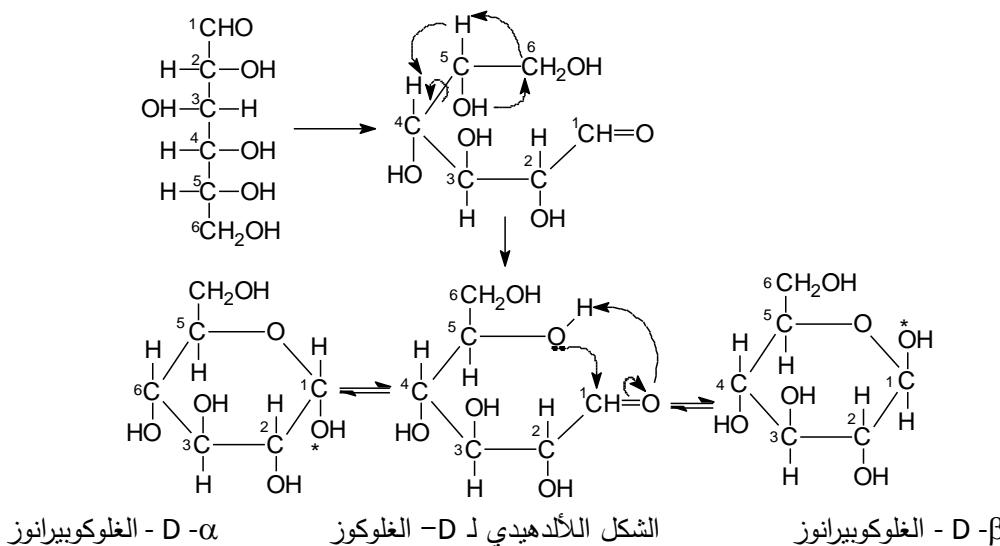


البيران



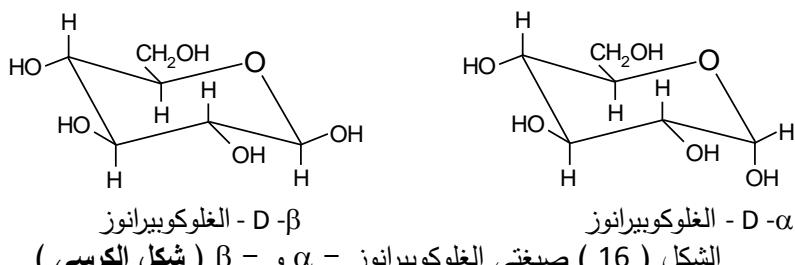
الفوران

- لابد من الإشارة أن الصيغ الحلية المكتوبة للغلوکوز وفق مساقط فيشر لا تبين بصورة صحيحة أطوال الروابط المختلفة بين الذرات ، ولذا اقتراح هارث Haworth أن يكون تشكيل الغلوکوز في نصف الأسيتال الحلقي هما: α - D - الغلوكوبيرانوز و β - D - الغلوكوبيرانوز وفق الآتي الشكل(15) :

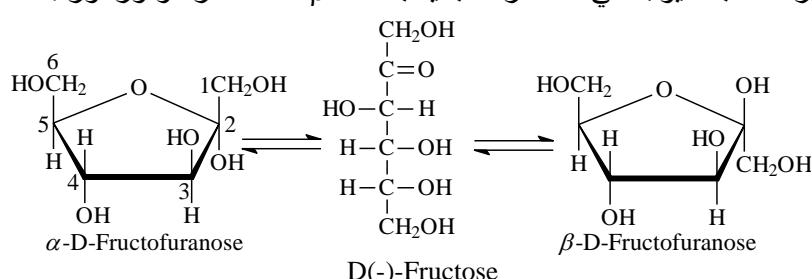


من الواضح أن الصيغة الحلقية المكتوبة للغلوكوز منذ قليل (هارث Haworth) لا تصور شكل الحلقة السادسية بدقة غير أن استخدامها مفيد من الناحية العملية.

بيّنت الدراسات التي أجريت بواسطة الأشعة السينية أن الصيغة الحلقيّة في D-الغلوكوز هي على شكل امثالي الكرسي، وهكذا ترسم صيغناً الغلوكوز الحلقي نصف الأسيتاليّ ب بصورة أكثر واقعية كما هو مبين بالشكل (16)، وهي أن الغلوكوز يوجد بشكل الكرسي تكون فيه جميع المتبادلات في الوضع الاستوائي Equatorial في الصيغتين، ما عدا زمرة الهيدروكسيلية المرتبطة بالكربون الألوميري في الألومير α والتي تكون في الوضع المحوري Axial.



يمكن تعليم تحول الغلوكوز على السكريات الأحادية الأخرى بما فيها D-فروكتوز، والذي يُعرف بسكر الفواكه، وهو من أحلى السكريات، ويوجد حراً في الثمار وعصير الفواكه والعسل، ويرتبط مع الغلوكوز في السكروز، يحوي الفركتوز زمرة كيتونية عند ذرة الكربون رقم 2 وزمراً هيدروكسيلية، وهو من التشكيل D-(-). والصيغة الحقيقية للفركتوز هي صيغة حلقيّة، لكنها خماسيّة الرؤوس. من الأفضل إذن وصفه باسم D- الفركتوفورانوز أو D- الفركتوفورانوز علمًا بأنه يوجد في مصادره النباتية بالشكل D- الفركتوفورانوز.

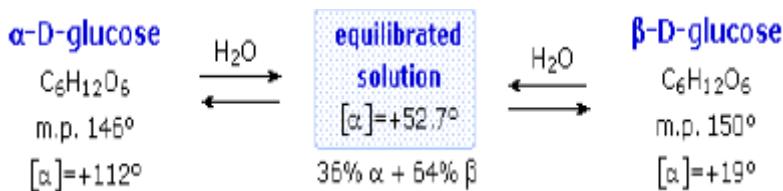


كما يلاحظ من الصيغ الواردة أعلاه، لدى تشكيل الأشكال الحلقيّة من الألدوّزات يصبح عندها أيضًا ذرة الكربون الأولى لا متاظرة، أما عند الكيتوزات فتصبح الذرة الثانية لا متاظرة.

الدوران التلقائي للغلوکوبیرانوز:

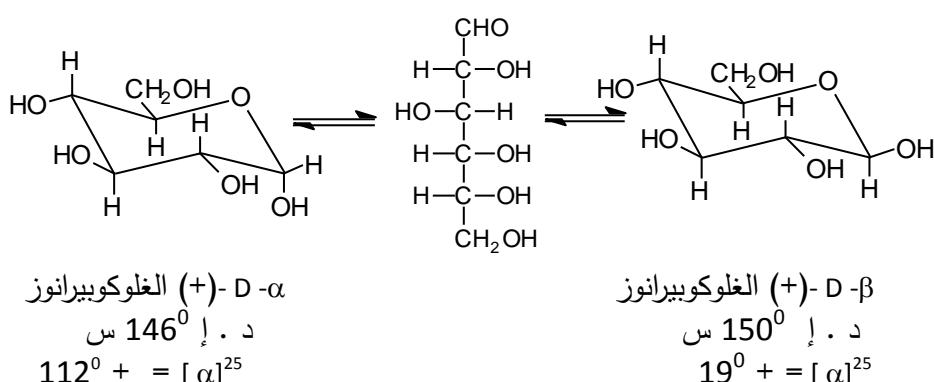
يوجد الغلوکوز المتبلور النقي إذن في شكلين α - D - الغلوکوبیرانوز ، و β - D - الغلوکوبیرانوز ، وتشير الدراسات المطیافية إلى غياب الزمرة الكربونيلية في كلا الشكلين ، كما تبين دراسة مطیافية انحراف الأشعة السينية التي أجريت على أحد شکلی الغلوکوز البلوري (درجة انصهاره: 150° س) أن جميع الزمرة الهیدروکسیلية هي في الوضع الاستوائي ، بينما تكون جميع ذرات هیدروجين الحلقة في الوضع المحوري .

تساوي القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]^{25}_{D}$ [α]_D²⁵ لمحول محضر حديثاً من هذا الشكل البلوري للغلوکوز + 190 ، ولكن تزداد هذه القيمة ببطء في المحلول مع الزمن حتى تصبح + 52.7° . يمكن حينئذ أن نفصل من هذا المحلول ، ضمن شروط بلورة خاصة ، شکلاً متبلوراً آخر للغلوکوز درجة انصهاره 146° س وقدرته الدورانية النوعية (محلول محضر حديثاً) تساوي + 112° ، إلا أن هذه القيمة تنخفض في المحلول مع الزمن حتى تصبح + 52.5° . تشير الدراسات المختلفة إلى غياب الزمرة الكربونيلية أيضاً في هذا النوع من بلورات الغلوکوز ، كما أن لها بنية الغلوکوز + 190 نفسها ، باستثناء الزمرة الهیدروکسیلية الخاصة بالكربون الأنوميري (كربون الألدهيد) التي تكون في الوضع المحوري .



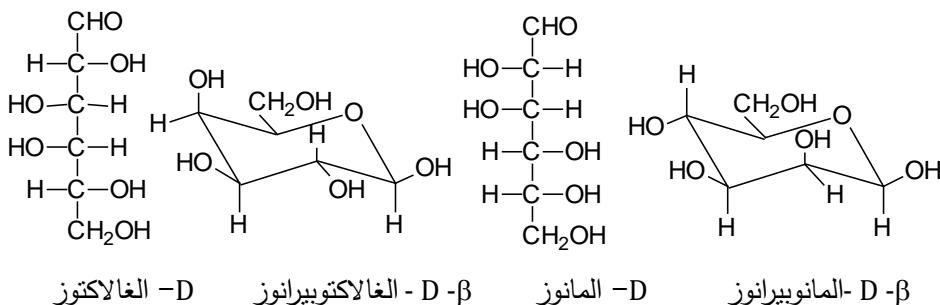
تدعى ظاهرة التغير التدريجي والبطيء في القدرة الدورانية لمحول الغلوکوز (ولجميع السكريات) باسم الدوران التلقائي ، ويعود سبب هذه الظاهرة إلى التبديل الداخلي الذي يحدث في الصيغة نصف الأسيتالية الحلقة عبر الشكل الألدهيدي المفتوح ، فهذا الشكل - وإن كان تركيزه منخفضاً جداً في المحلول - يكفي لإحداث التوازن بين الشكلين α - و β .

يحتوي محلول الغلوکوز عند التوازن $[\alpha]^{25} = +52.7^{\circ}$ { 52.7° + 64% من الشكل - β (الأنومير + 19°) و 36% من الشكل - α (الأنومير + 112°) كما يحتوي كمية قليلة جداً (أقل من 0.02%) من الغلوکوز المفتوح الذي يحتوي زمرة الألدهيدية حرة ، ولذلك لا تظهر مثل هذه المحاليل عادة أي امتصاص أشعة الدراسات المطیافية الخاصة بهذه المجموعة ، كما تعطي اختباراً سلبياً عند إضافة كاشف شيف (وهو خاص بالزمرة الألدهيدية ، ويتطلب تركيزاً مرتفعاً منها) .



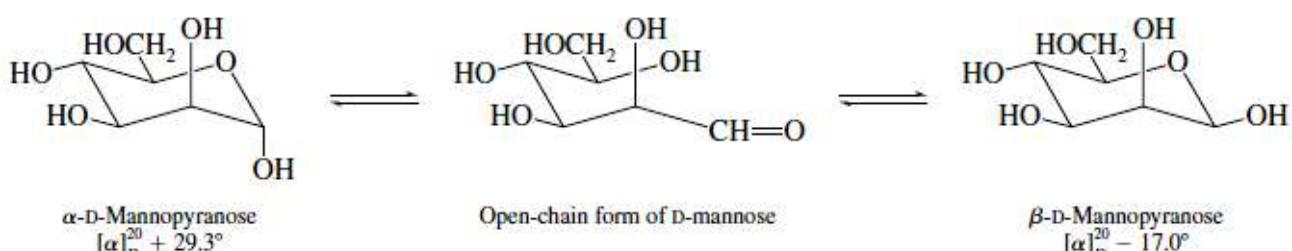
تفسر فكرة وجود شكلي الغلوكوز في وضع التوازن: شكل حلقي \leftrightarrow سلسلة مفتوحة جميع الملاحظات التجريبية لفعالية الغلوكوز الكيميائية (وجميع السكريات التي يمكن أن توجد فيها الزمرة الوظيفية الكربونيلية حرة)، فالرغم من أن كمية السكر الألدهيدية الموجودة في محلول قليلة جداً إلا أن محلول الغلوكوز المائي يعطي اختبارات الألدهيد بشكل مميز (اختبار تولانز $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ أو محلول فهانغ Cu^{2+})، ويعود سبب ذلك إلى أن الألدهيد الحر المستهلك بالتفاعل على إزاحة التوازن بين الشكل الحلقي والشكل المفتوح باستمرار باتجاه الشكل الذي يتفاعل مع الكاشف، وفي النهاية نجد أن الغلوكوز الموجود في محلول قد تفاعل كلياً مع الكاشف.

يختلف D-مانوز عن D-الغلوكوز في التشكيل عند ذرة الكربون -2، وهو يوجد في الشكليين α - و β - المانوبيرانوز، ويختلفان فيما بينهما بالتشكل حول ذرة الكربون الأنوميرية (الغلوكوزيدية). أما D-ال غالاكتوز فهو يختلف عن D-الغلوكوز في التشكيل عند ذرة الكربون -4، ويعرف السكر الثنائي المتشكل من جزء D- غالاكتوز وجزء D- غلوكوز باسم الالاكتوز أو سكر الحليب وهو يوجد في الدماغ والأنسجة العصبية.



الدوران التلقائي للمانوبيرانوز:

يوجد المانوز المتببور النقي في شكليين α - المانوبيرانوز، و β - المانوبيرانوز، وتساوي القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]_D^{20}$ لمحلول محضر حديثاً من الشكل البلوري α - D- المانوبيرانوز $+ 29.3^\circ$ ، ولكن تتناقص هذه القيمة ببطء في محلول مع الزمن حتى تصبح $+ 14.2^\circ$. ويمكن أن نفصل من هذا محلول، ضمن شروط بلورة خاصة، شكلاً متببوراً آخر للمانوز (β - D- المانوبيرانوز) فذرته الدورانية النوعية (محلول محضر حديثاً) تساوي $- 17.0^\circ$ ، وتتحفظ هذه القيمة في محلول مع الزمن حتى تصبح $+ 14.2^\circ$ ، احسب نسبة كل من المتماكبان α - و β - للمانوز:



Let A = percent α isomer; $100 - A$ = percent β isomer. Then

$$A(+29.3^\circ) + (100 - A)(-17.0^\circ) = 100(+14.2^\circ)$$

$$46.3A = 3120$$

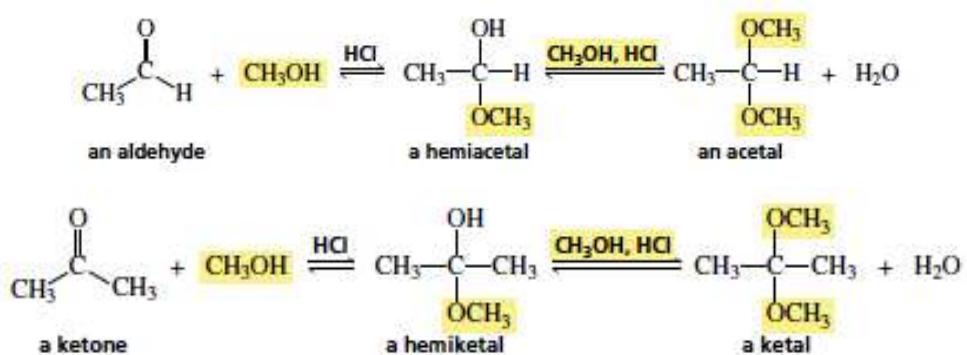
$$\text{Percent } \alpha \text{ isomer} = 67\%$$

$$\text{Percent } \beta \text{ isomer} = (100 - A) = 33\%$$

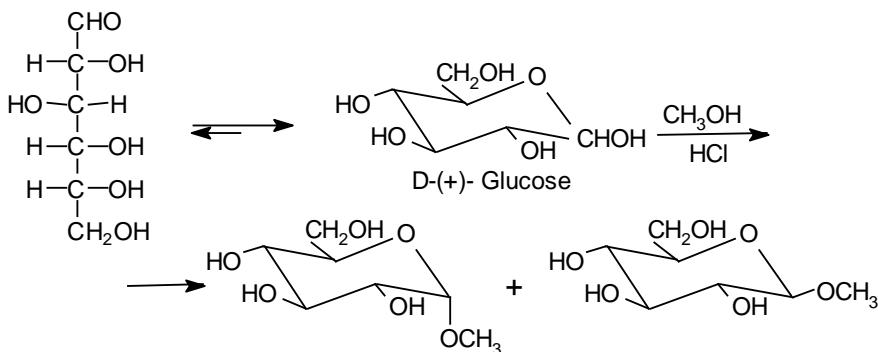
٢-١. تفاعلات السكاكر الأحادية :

1-1-2. تشكيل الغليكوزيدات

لقد أشرنا سابقاً إلى أن الغلوكوز ومعظم السكريات الأحادية توجد في الصيغة نصف الأسيتالية ومحاليلها في حالة توازن بين الشكلين α - و β - ، وذلك عبر الشكل الألدهيدي المفتوح ، كما نعلم أن المركبات نصف الأسيتالية تتفاعل مع جزي غول آخر (بوجود حمض معدني) لتعطى الأسيتالات :



لذلك من الطبيعي أن يتفاعل الغلوكوز مع الأغوال في أوساط حمضية لطيفة ، وتعطي مشتقات تعرف باسم الغليكوزيدات (تقابل الأسيتالات) ومن خلال الزمرة OH - المرتبطة مع الكربون الأتوميри ، وهكذا يتشكل ميتي D- α -
غلوكوبيرانوزيد وميتي D- β - غلوكوبيرانوزيد من تفاعل الغلوكوز مع الميتابولول . لاتتأثر بقية الزمر الهيدروكسيلية الموجودة في الجزء في شروط التفاعل هذه، لكن يمكن أن تدخل في تفاعل مع الأغوال وتعطي الایترات الموافقة وذلك بشروط تفاعلية مختلفة.



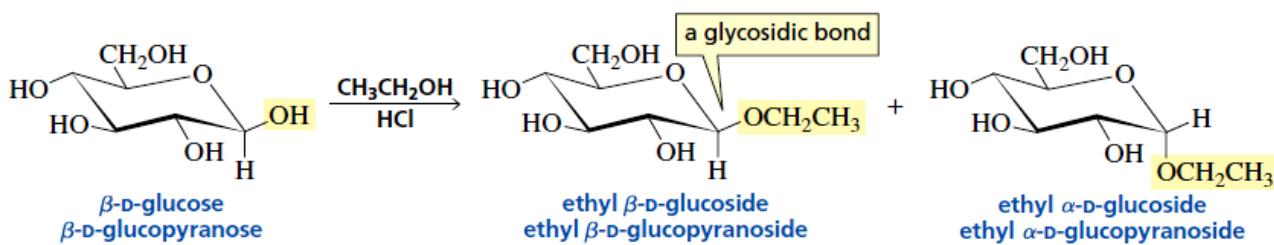
مي Till - α - D - الغلوكوبيرانوزيد

$$(M_p = 165^0 C, [\alpha]_D^{25} = +158^0)$$

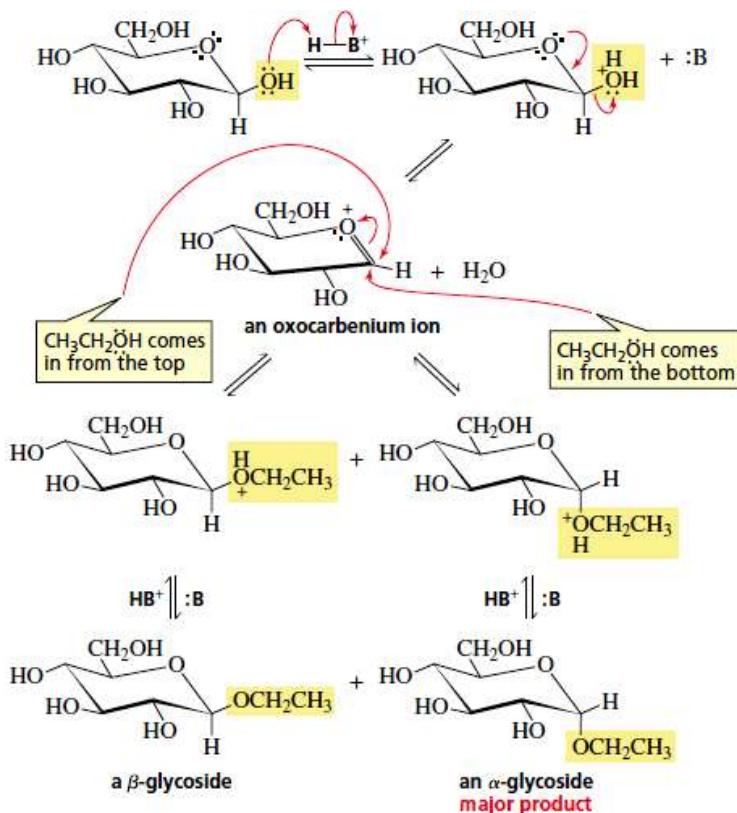
مي Till - D - β - الغلوكوبيرانوزيد

(Mp= 107° C, $[\alpha]_D^{25} = -33^0$)

ومع الإيتانول :



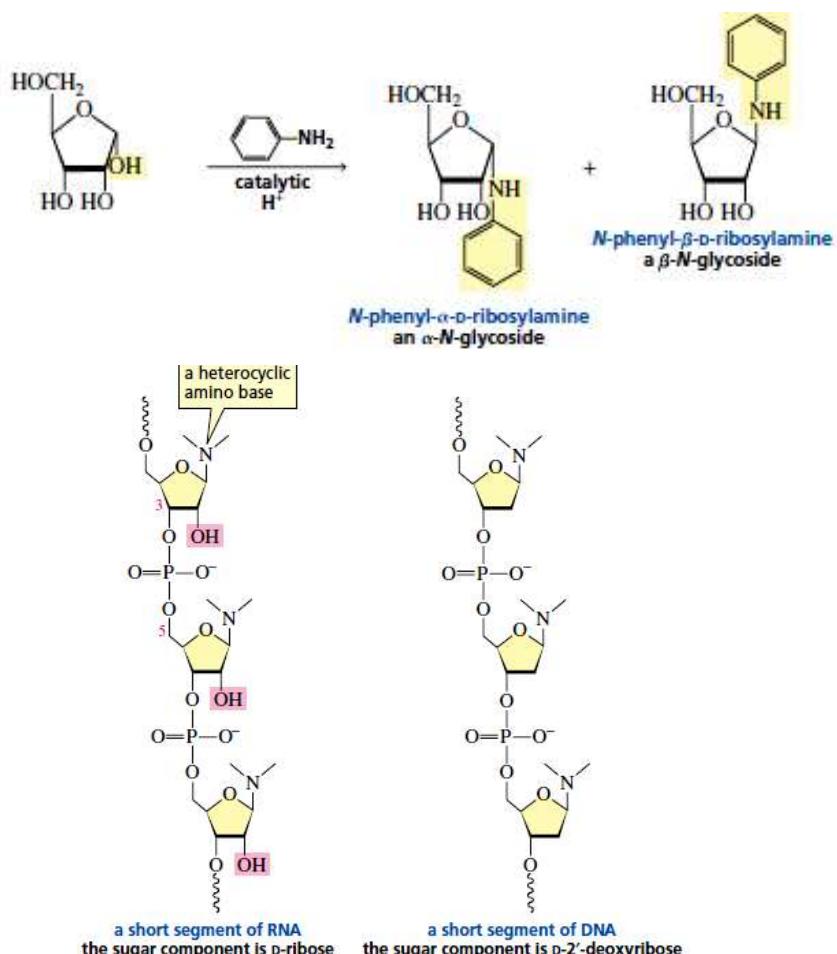
ويتم التفاعل وفق الآلية الآتية: (برتنة ، حذف جزيئة ماء وتشكل أكسوكربينيوم أيون ، هجوم نكليوفيلي)

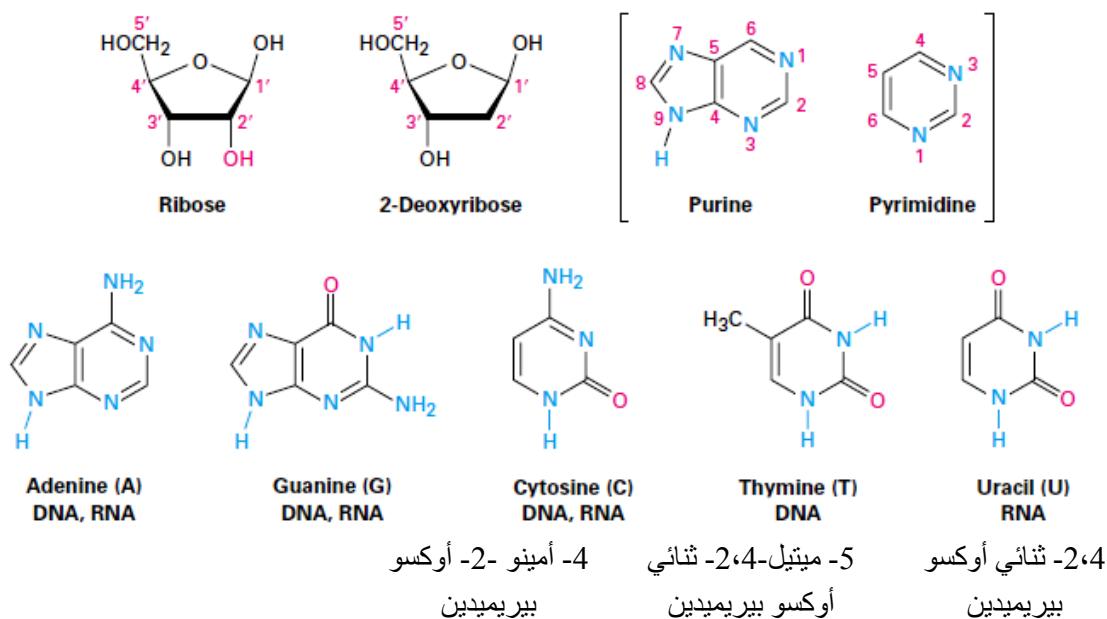


تعد الغليكوزيدات مجموعة من أهم مشتقات السكريات الأحادية في المختبر وفي كيمياء الكائنات الحية ، فالسكريات الثنائية والنشاء والسيلولوز والحموض النووي تحوي جميعها سكاكر أحادية متحدة بشكل ما عبر روابط غلوكوزيدية .

- اكتب تفاعل كل من الماتوبيرانوز والغالاكتوبيرانوز في الشروط السابقة مع الإيتانول أو الميتابول

بشكل مشابه لتفاعل السكاكر الأحادية مع الأغوان ، تتفاعل السكاكر الأحادية مع الأمينات بوجود كمية قليلة لحمض ، وبشكل β -N-glycoside - غلوكوزيد N -glycoside ، والذي يصادف في الـ RNA و DNA في التشكيل





Adenosine
AMP
ADP
ATP

(a) (b)

هل تعلم :

أن بعض النيوكلويوتيدات تستخدم كمركبات حازنة للطاقة في الخلايا ، وهي الفوكليوتيدات ثلاثة الفوسفات ، مثل:

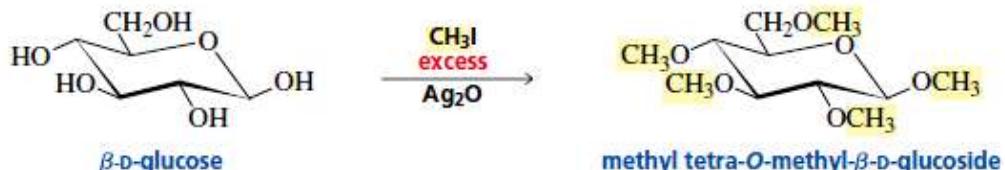
- الأدينوزين ثلاثي الفوسفات (ATP)
- الغوانوزين ثلاثي الفوسفات (GTP)

Nucleotides Nucleosides

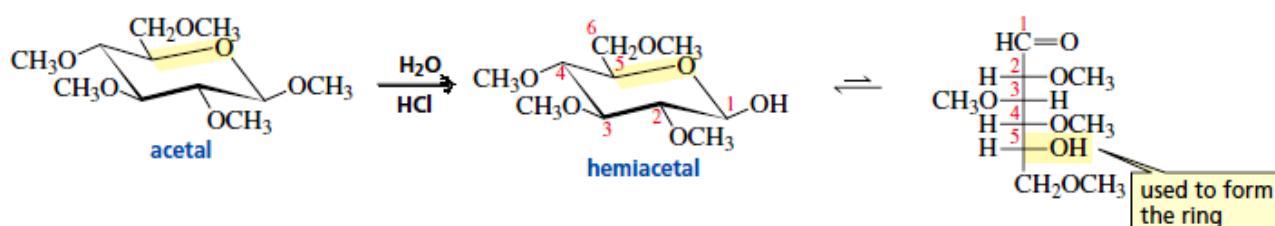
هناك الكثير من الغلوكوزيدات الطبيعية ذات الأهمية الطبية (المقوية لعضلة القلب ، المضادات الحيوية الطبيعية ...)

2-1-2. تشكيل الإيترات :

لقد أشرنا سابقاً إلى تفاعل تشكيل رابطة إيتيرية (الغليوكوزيد) مع الزمرة OH - المرتبطة في الكربون الأنوميري في شروط حمضية لطيفة . لاتتأثر بقية الزمر الهيدروكسيلية الموجودة في الجزيء في شروط التفاعل هذه ، وإن كان من الممكن حماية جميع هذه الزمر بتحويلها إلى زمر ميتوکسي بواسطة ثانوي ميتيل الكبريتات $(CH_3)_2SO_4$ في حضور محلول من هيروكسيد الصوديوم 30 % (أو بواسطة Ag_2O / CH_3I) .

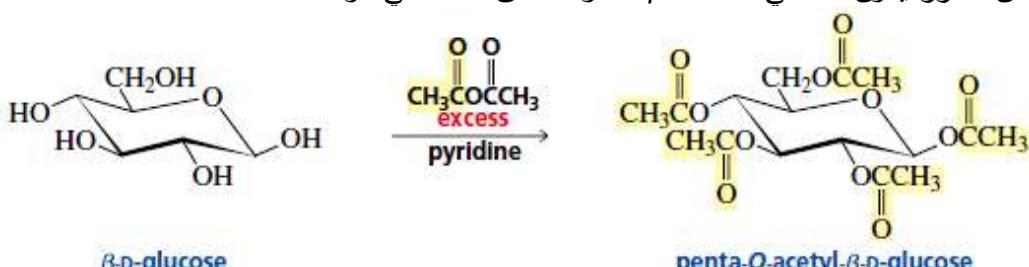


يمكن من خلال التفاعل السابق التعرف على بنية السكر الحلقية ، وذلك بتطبيق تفاعل الحلمة اللطيفة :



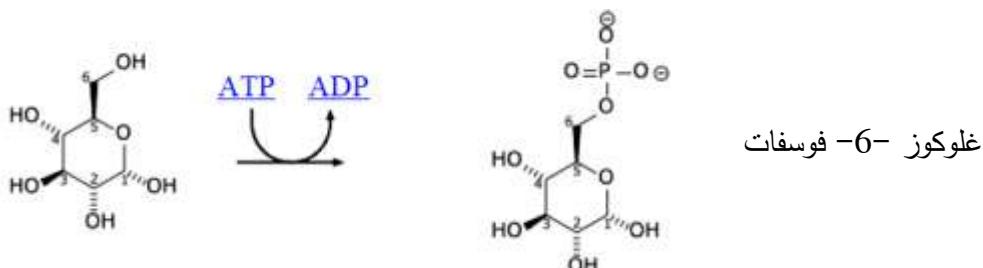
3-1-2. الأسترة :

من الممكن أسترة الزمر الهيدروكسيلية في السكاكر عبر تفاعلات الأسترة العادية ، والطريقة الأكثر شيوعاً في كيمياء السكاكر استخدام بلا ماء حمض الخل في وسط قلوي لطيف (خلات الصوديوم أو البيريدين) . تحدث الأسترة في البيريدين عند درجة منخفضة من الحرارة بسرعة أكبر بكثير من سرعة تفاعل التمكيب بين الأنوميرات المختلفة ، وعند انجاز التفاعل في الدرجة صفر يمكن تحضير كل من خماسي خلات α - D - أو β - D - الغلوكوز ، وعند درجة عالية من الحرارة يكون خماسي الخلات β - هو المشتق السائد في الوسط :



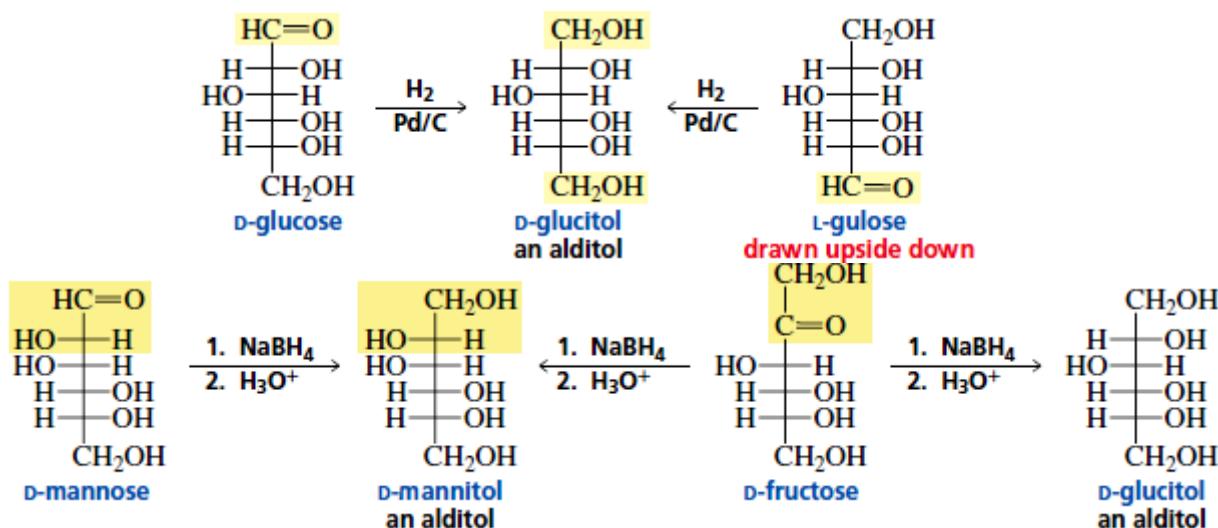
تعد السكريات الفوسفاتية Phospho sugars من أسترات حمض الفوسفور ، وهي مجموعة من المركبات المهمة جداً في الجملة الحيوية ، كمركبات وسطية في كثير من عمليات الاستقلاب مثل تفاعل خسف الغلوكوزين إلى حمض اللاكتيك في العضلات ، وتفاعل تخمير النشاء إلى الإيتانول ، كما أنها تدخل في تركيب الحموض النووي الرئيسي RNA والحموض النووي منقوصة الأكسجين DNA التي تعتبر هامة جداً في تخزين المعلومات الوراثية ونقلها .

يعد 6-فوسفات-D-الغلوکوز من السكريات النموذجية التي تدخل في تفاعلات الاصطناع الحيوي ، والذي يتشكل في الجسم من D-الغلوکوز بفعل أنزيم هكسوكيناز Hexokinase



4-1-2. تفاعل تشكيل الألديتول : الإرجاع :

ترجع الزمرة الكربونيلية في السكريات الأحادية بالدرجة الوساطية أو بواسطة بورهيدрид الصوديوم ، ويعرف السكر الناتج عن هذا التفاعل بالاسم العام **الألديتول** . يتحول D-الغلوکوز عند إرجاعه إلى D-الغلوسيتول (والذي يعرف في الكتب القديمة باسم **السوربيتول**) ، والذي يوجد أيضاً في بعض النباتات . من الممكن الحصول على هذا المركب أيضاً عند إرجاع L-الغلوکوز ، ويصنع D-الغلوسيتول في الصناعة من تفاعل درجة D-الغلوکوز درجة وساطية في النيكل كفاز .



تنتشر السكريات السداسية الغولية كثيراً في النباتات ، حيث يوجد الغلوسيتول (السوربيتول) مثلاً في الطحالب البحرية الحمراء بنسبة عالية وفي الفواكه مثل التفاح والأجاص والكرز والخوخ . تحوي الطحالب البحرية أيضاً المانيتول والذي يوجد أيضاً في الزيتون والبصل والفطور ، وهو ينتج عن تفاعل إرجاع D-المانوز بواسطة بورهيدрид الصوديوم كما يتشكل مع كمية قليلة من D-الغلوسيتول عند إرجاع D-الفركتوز .

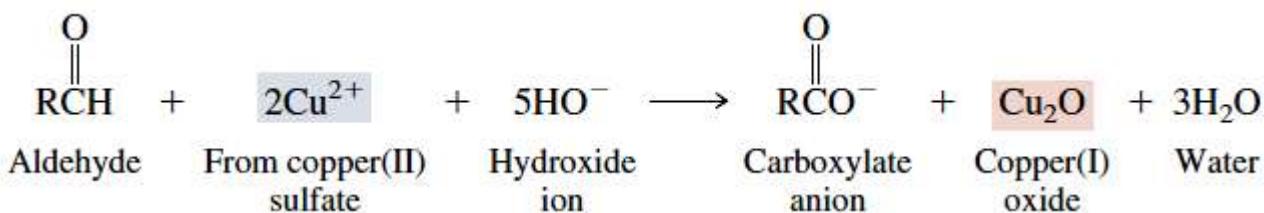
4-1-5. أكسدة السكريات :

تتأكسد السكريات بسهولة بواسطة عدد من الكواشف المؤكسدة ، حيث يكون ناتج كل تفاعل من تفاعلات الأكسدة هذه مختلفاً يعتمد بنوعية الكاشف المطبق ، ومن الطبيعي أن تكون الزمرة الألدهيدية في الألدوذات هي الأكثر تأثيراً بكاشف الأكسدة .

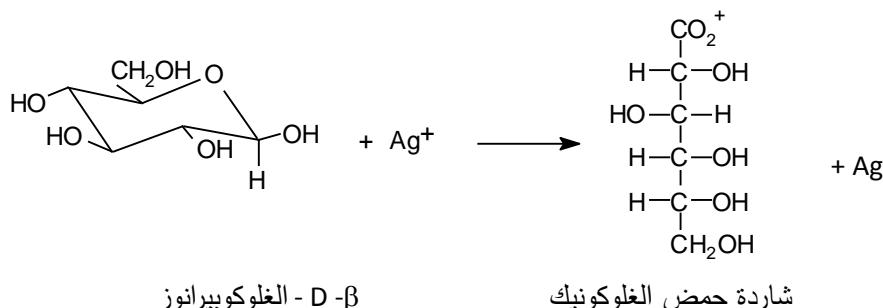
يعتبر تفاعل الأكسدة بواسطة محلول مائي للبروم ($\text{PH} = 6-5$) من العوامل المؤكسدة اللطيفة للألدوذات ، ولكنه لا يؤثر في الكيتوزات .
يتأكسد D-الغلوکوز في هذه الشروط إلى D-حمض الغلوکونيك ، أما D-المانوز فيتأكسد إلى D-حمض المانونيك ، ويدعى الناتج بشكل عام حمض الألدونيك .

يتضمن تفاعل أكسدة الألدوذات طريقة تحليلية جيدة وسهلة ، استخدمت كثيراً في كيمياء السكريات ، حيث يصنف كاشف **فهلنگ** وبندكت وكاشف تولان ضمن الكواشف الجيدة المستخدمة لهذا الهدف .

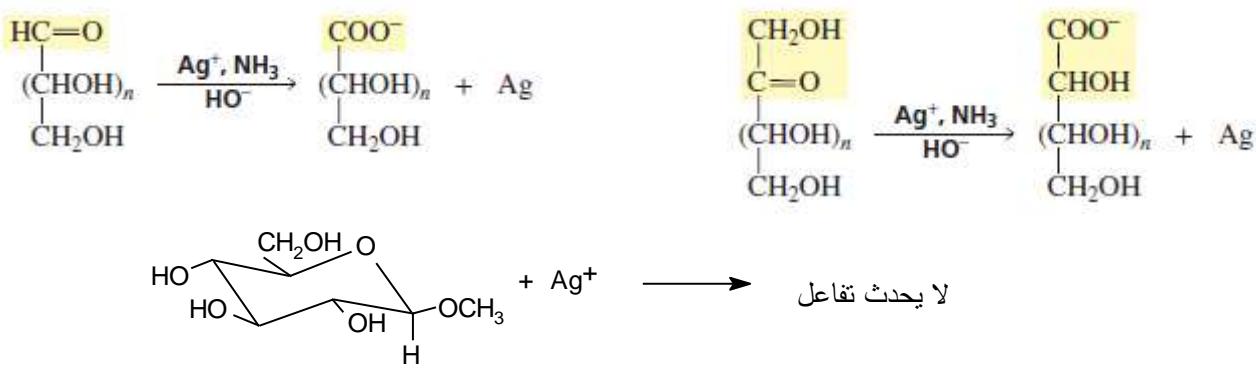
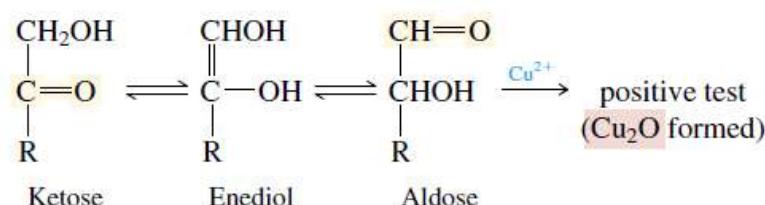
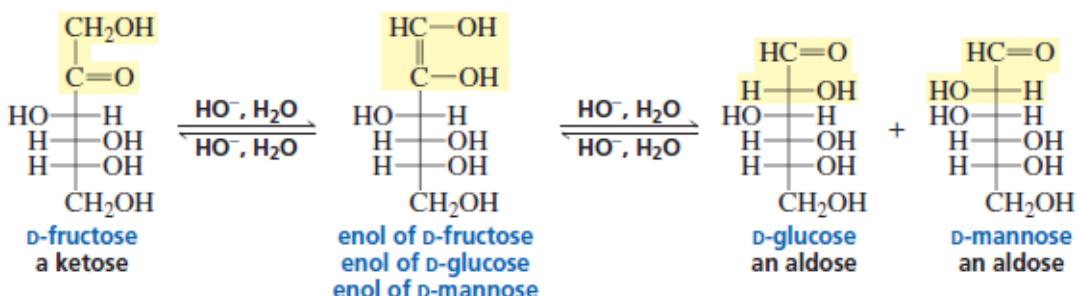
تحول شاردة النحاس Cu^{2+} في محلول **فهلنگ** (محلول CuSO_4 مع محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم في هيدروكسيد الصوديوم) أو في محلول **بندكت** (محلول سترات الصوديوم وكربونات الصوديوم) إلى راسب أحمر Cu_2O عندما تؤكسد الزمرة الألدهيدية في جزيء السكر :



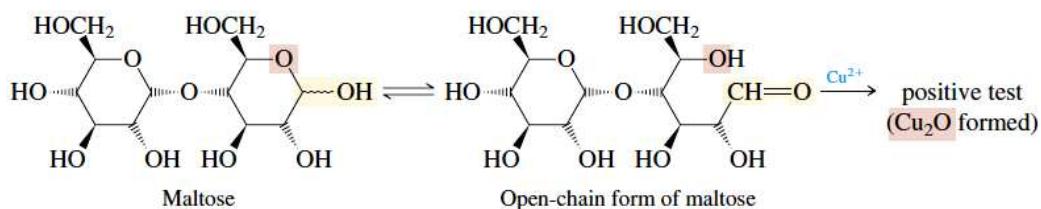
وأما شاردة الفضة Ag^+ في كاشف تولانز $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ فهي تؤكسد السكر وترجع بالتالي إلى الفضة المعدنية التي تترسب على شكل مرآة من الفضة .



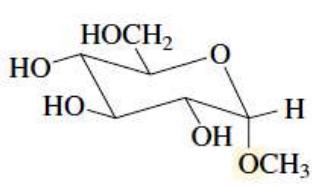
يعطي الفركتوز نتيجة إيجابية عند إضافة كاشف تولانز أو محلول فهانغ أو محلول بندكت إليه ، علماً أنه لا يحوي زمرة الدهيدية ، ويعود سبب ذلك إلى التوازن الحادث تحت تأثير الأساس بين الفركتوز والغلوکوز والمانوز . يمكن تحويل الغلوکوز إلى الفركتوز في تفاعل أكسدة - إرجاع داخلي بتأثير الأساس وعبر تشكيل الإيتول (التماكب النزويي - التيتوميري) .



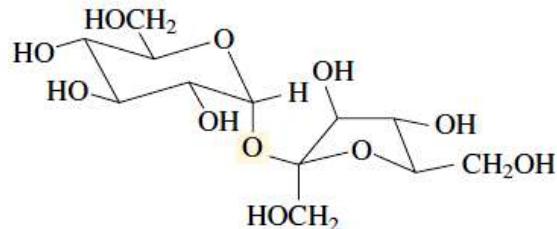
ميتيل - β - D - الغلوکوبيرانوزيد



إذا أرجع السكر كاشف تولان أو محلول فهلنخ فإنه يعرف باسم سكر مرجع ، أما إذا كانت ذرة الكربون الأنوميرية في جزء السكر محمية (على شكل غليوكوزيد) فالسكر لا يتأثر بشرط الأكسدة اللطيفة هذه ، ويعرف السكر حينئذ بأنه سكر غير مرجع ، والمثال النموذجي لهذا الصنف هو السكروز .

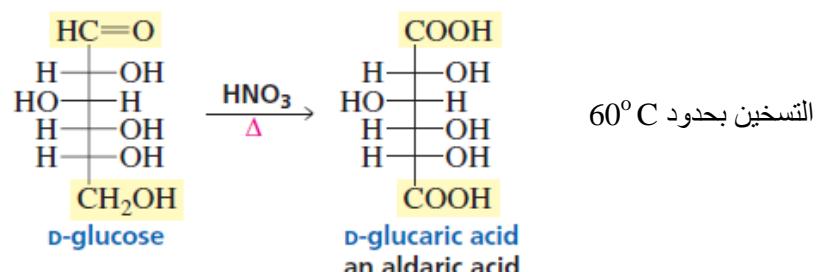


Methyl α -D-glucopyranoside:
not a reducing sugar



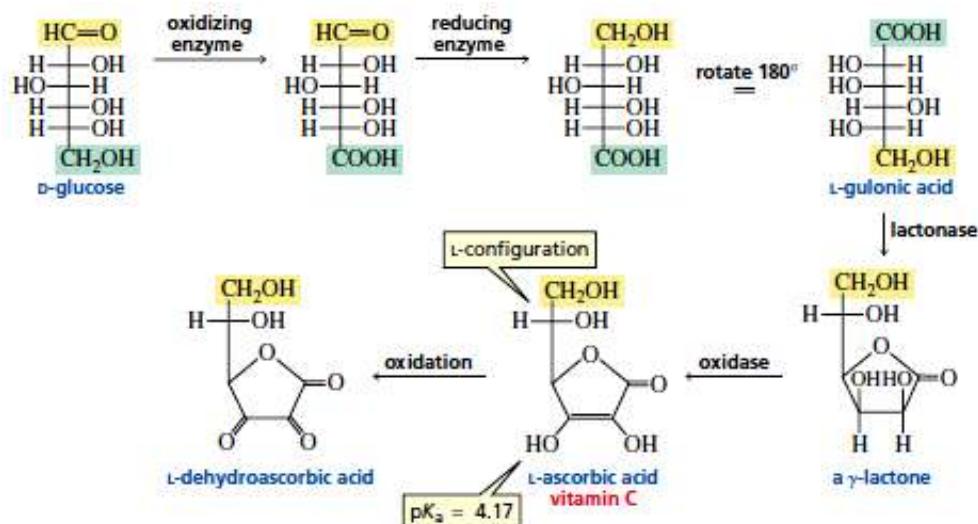
Sucrose: not a reducing sugar

يؤكسد محلول حمض الأزوت HNO_3 الزمرة الهيدروكسيلية الأولى بالإضافة إلى الزمرة الألدهيدية في الألدوزات ، وهذا يتأكسد D - الغلوكوز إلى D - حمض **السكاريك** (الغلوكاريك) ، وأما D - الغالاكتوز فهو يتأكسد إلى حمض **الميوسيك** (الغالاكتاريك) (Galactaric). وينتمي الناتج إلى الحموض الألدارية (حمض الداريك) .

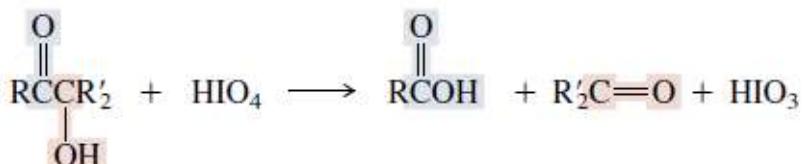
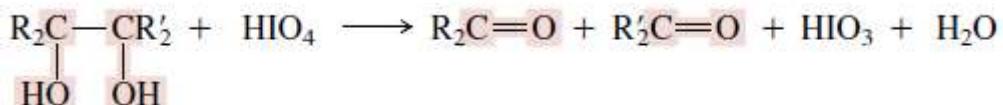


يمكن أن تجري أكسدة السكريات الأحادية أيضاً بشكل تتأكسد فيه فقط الزمرة الغولية الأولى إلى الزمرة الكربوكسيلية بنتيجة الأكسدة بالأكسجين وبوجود البلاتين كمحطط للزمرة الكربونيلية O_2/Pt .
الحموض المتشكلة بذلك عُرفت بحموض اليلورونيك (Uronic acids) ، ويتشكل من الغالاكتوز حمض الغالاكتيورونيك ومن المانوز حمض المانيورونيك .

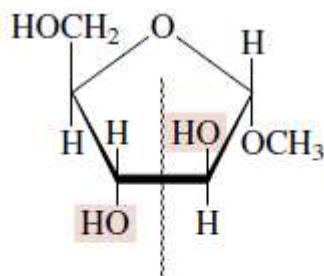
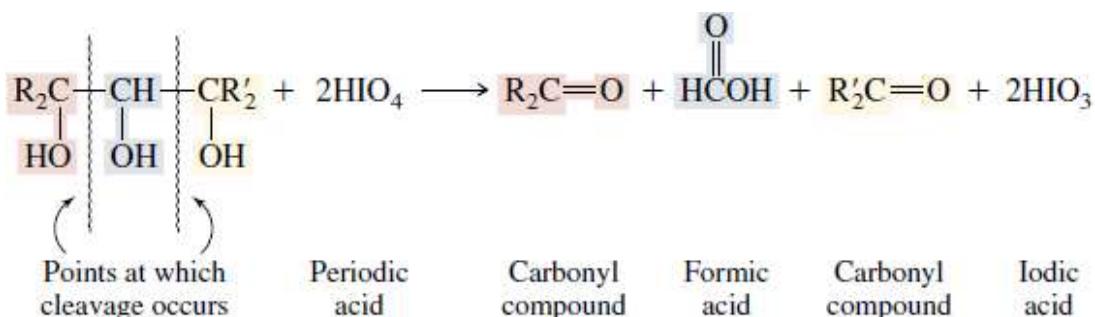
ويتشكل حمض الأسكوربيك (الفيتامين C) في الحمضيات والبنادرة والفاليفلة وجميع النباتات الخضراء :



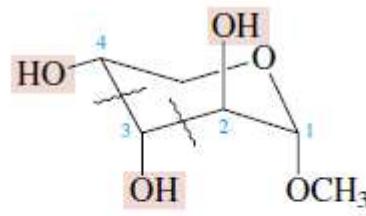
ومن الكواشف المؤكسدة للسكاكر: **حمض فوق اليود أو ميتا فوق يودات الصوديوم** ، وهي كواشف تؤدي إلى كسر وأكسدة الرابطة كربون - كربون المرتبطة مع زمر هيدروكسيلية متجاورة فيما بينها (- α) أو المتجاورة مع الزمرة الكربونيلية وفق الآتي:



α -Hydroxy carbonyl compound Periodic acid Carboxylic acid Carbonyl compound Iodic acid

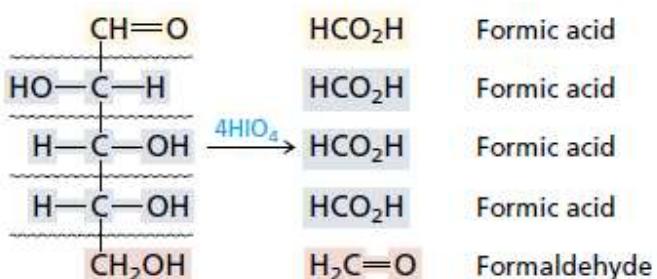


Only one site for periodic acid cleavage in methyl α -D-arabinofuranoside



Two sites of periodic acid cleavage in methyl α -D-arabinopyranoside, C-3 lost as formic acid

D-Arabinose, showing points of cleavage by periodic acid; each cleavage requires one equivalent of HIO_4 .

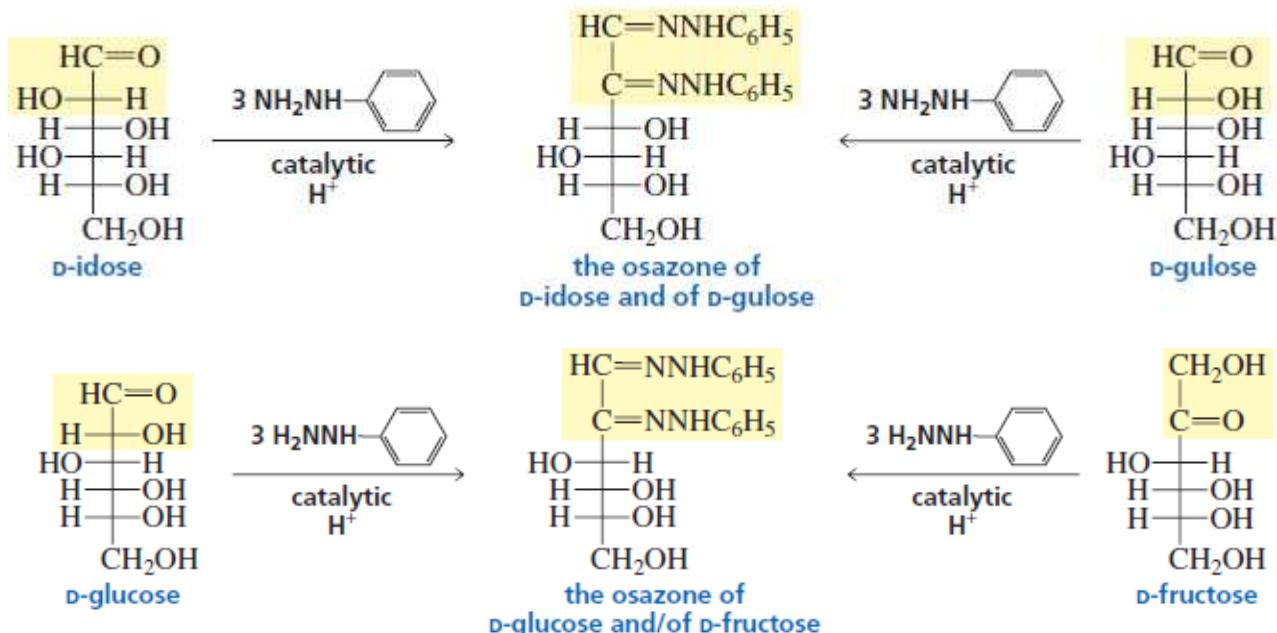


من الملاحظ أن الزمرة الألدهيدية والغولية الثانوية تتأكسد إلى كربوكسيلية ، بينما الغولية الأولية تتأكسد إلى ألدهيدية .

1-2-6. تفاعل تشكيل الأوزازون :

تفاعل السكاكر الأحادية مع معظم الكواشف الخاصة بالزمرة الكربونيلية مثل فينيل الهيدرازين وهيدروكسيل الأمين وسيانيد الهيدروجين . ولقد اعتبر تفاعل السكاكر مع فينيل الهيدرازين لوقت طويل من التفاعلات المهمة جداً بسبب البنية الخاصة لهذه المركبات فالسكاكر - كما هو معروف - هي مركبات متعددة الهيدروكسيل يصعب فصلها وتتقىتها بشكل جيد ، لأنها تحل بالماء تماماً وتشكل محلاليل لزجة لا تتفصل بالبلورة .

لقد كانت هذه مشكلة العاملين في المخابر فديماً قبل تطوير الطرق المطابقية الحديثة في التحليل ، ففي ذلك الوقت كانت درجة الانصهار تستخدم بشكل واسع لمطابقة مادتين عضويتين ، ولهذا استخدم فيشر محلول فينيل الهيدرازين في العمليات التحليلية للمركبات السكرية ، حيث وجد أن السكاكر الأحادية تتفاعل عن طريق السلسلة المفتوحة (وهي الكمية القليلة جداً الموجودة في وضع التوازن مع الشكل الحلقي) مع فينيل الهيدرازين في محلول من حمض الخل ، فتشكل فينيل الهيدرازون العادي (فقرة : تفاعل الزمرة الكربونيلية مع مشتقات النشار) الذي يتفاعل مرة أخرى مع الكاشف ، فيعطي مشتقات صلبة ، عرفت حينئذ باسم الأوزازونات ، وهكذا يتفاعل مول واحد من الغلوكوز مع ثلاثة مولات من فينيل الهيدرازين في حمض الخل ، فيتشكل فينيل أوزازون D - الغلوكوز .



يؤدي تكون الأوزازونات إلى تحطيم عدم التناظر عند الكربون 2 ولذلك يعطي تفاعل D - الغلوكوز أو تفاعل D - المانوز (يختلف أحدهما عن الآخر فراغياً عند الكربون 2 ويقال عن كل منهما إيبيمير) الأوزازون نفسه ، هذا وت تكون الأوزازونات أيضاً من تفاعل الكيتوزات مع فينيل الهيدرازين بالطريقة ذاتها ، ولذا يعطي الفركتوز فينيل أوزازون D - الغلوكوز ذاته الناتج عن تفاعل الغلوكوز أو المانوز مع فينيل الهيدرازين ، لكن يختلف زمن تشكيل الأوزازون من سكر آخر (راجع بحث الكريوهيدرات في عملي الكيمياء العضوية) .

من الممكن إيقاف هذا التفاعل عند مرحلة تشكيل الهيدرازون ، إلا أن الأوزازونات مواد صلبة صفراء شحيدة الانحلالية في الماء وذات درجات انصهار واضحة ومميزة ، ولذا شاع في الماضي استعمالها في الكشف عن السكاكر وتعريفها .

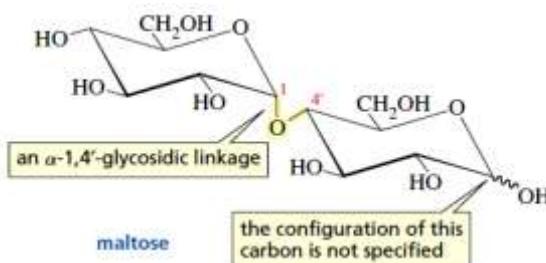
راجع بحث الكريوهيدرات في قسم العملي وتعرف على : تأثير الحموض المعدنية على السكريات ، والتي تؤدي إلى حلمة السكريات الثنائية والمتعددة ، وتشكيل الفورفورال ومشتقاته ، وتأثير الوسط القلوي بالشروط اللطيفة والغليان باختبار بارفون ، ودوره مع الفركتوز في اختبار تولان وبندكت وفهانع .

2-2. السكريات :

تشكل السكريات الثانية القسم الأكبر من مجموعة من السكريات تعرف باسم قليات السكريات Oligosaccharide، وهي تعطي بالحلبة 2 - 8 جزيء من سكر أحادي ، أما السكريات الثانية فهي تعطي بالحلبة نوعين من السكريات الأحادية أو جزيئين من سكر أحادي .

2-2-1. المالتوز :

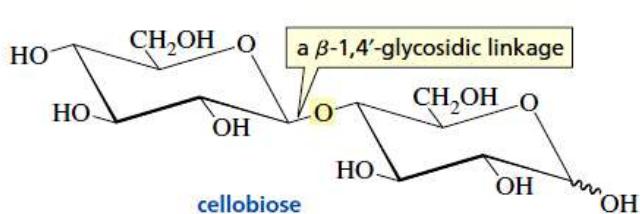
يتكون المالتوز من وحدتي D - غلوكوز مرتبطتين برابطة غلوكوزيدية - α بين هيدروكسيل الـ C₄ من جزيء والكربون الأنوميري من جزيء آخر وتكون الزمرة الـ OH - المرتبطة بالكربون الأنوميري الآخر في بلورات المالتوز في الشكل - β $[\alpha]_D = +112^\circ$ ، ولكنها تتحول في المحلول - بفعل الدوران التلقائي - إلى مزيج من الشكليين $[\alpha]_D = +168^\circ$ و $[\beta]_D = +136^\circ$ ، احسب نسبة تواجدهما .



يتصف المالتوز بأنه سكر مرجع لأن الزمرة الكربونيلية في الحلقة الثانية تكون في الشكل نصف الأسيتالي ، ولذا يدخل المالتوز في جميع تفاعلات كربونيل السكريات الأحادية .

ينتج المالتوز (سكر الشعير) عن الحلبة الجزئية للنشاء حيث يعمل إنزيم الدياستاز على تحويل النشاء (الذرة ، القمح ، البطاطا ، ...) إلى المالتوز ، الذي يتحلل مائياً إلى وحدتي غلوكوز بواسطة إنزيم α- Maltase ، وتعد هذه الخطوة التفاعلية مرحلة أساسية في تفاعل تخمر النشاء وتحويله إلى الإيتانول ، لا بد من الإشارة عند تحلل الأمليوبكتين يتشكل أيزو المالتوز ، والذي يتكون من ارتباط وحدتي غلوكوز ب الرابطة ($1 \rightarrow 6$) - α ، وتحللها يحتاج إنزيم Isomaltase دون غيره .

2-2-2. السلوببيوز :



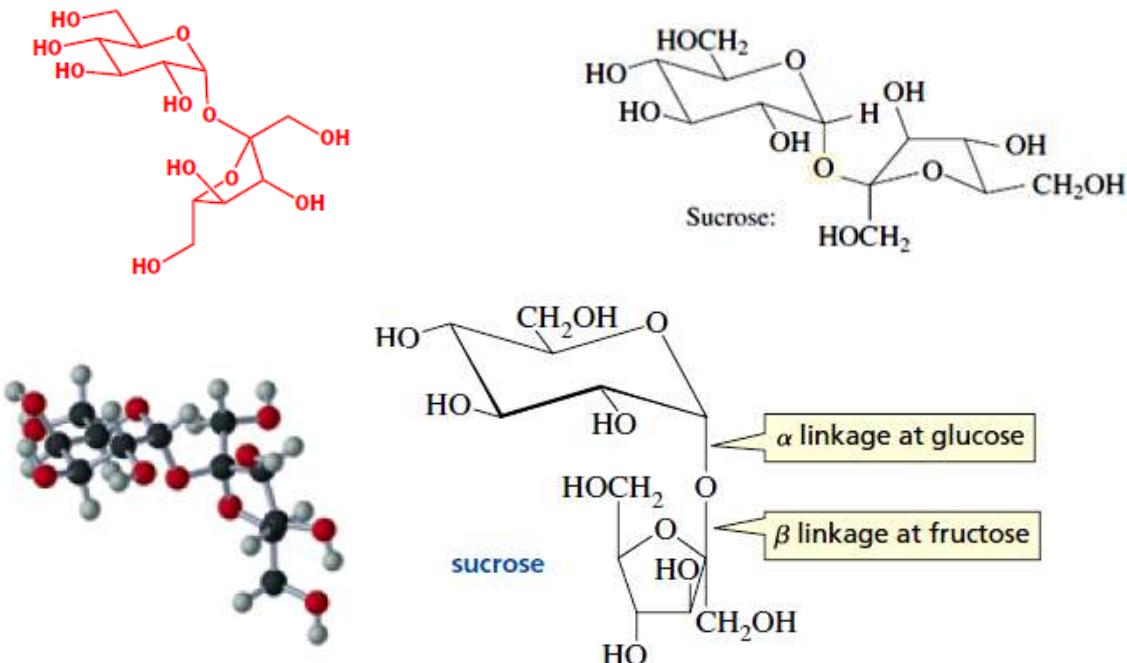
تسمح الحلبة الجزئية الحمضية للسلوببيوز (القطن) بفصل سكر ثانوي هو السلوببيوز ، وهو يتميز بأنه سكر مرجع ، قابل للدوران التلقائي ، ويكون من وحدتي غلوكوز مرتبطتين برابطة غلوكوزيدية 1 - 4 تشبه طريقة الارتباط التي رأيناها في حالة المالتوز .

يختلف السلوببيوز في أن الرابطة الغلوكوزيدية في الأول هي رابطة ($1 \rightarrow 4$) - β ، بينما تكون الرابطة في المالتوز ($1 \rightarrow 4$) - α . يعد هذا الاختلاف في الرابطة الغلوكوزيدية في المالتوز (وهي α) والرابطة الغلوكوزيدية في السلوببيوز (وهي β) ذا أهمية حيوية كبيرة ، فالإنزيمات التي تستطيع حلبة الرابطة - α لا يمكنها حلبة الرابطة - β ، والعكس صحيح ، أي أن الإنسان يستطيع هضم النشاء ولا يمكنه الاعتماد على السيللوز كمصدر غذائي .

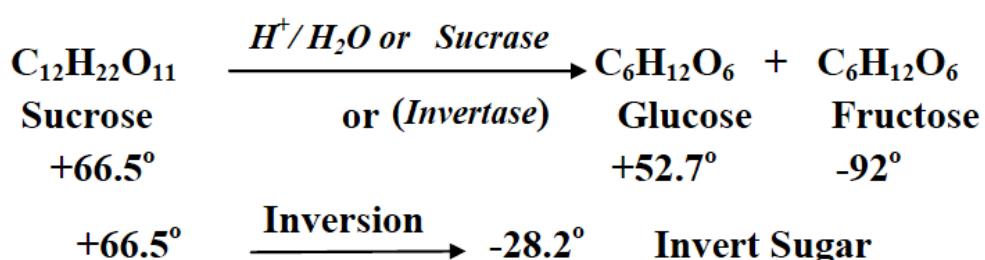
3-2-2. السكروز (سكر المائدة) :

يعرف السكر العادي المستخدم في التغذية باسم السكروز ، وهو يعد من أكثر السكريات أهمية ، ويستحصل عليه من قصب السكر والشمندر السكري . يعطي السكروز بالحلمة كميتين متساوين من D - الغلوكوز و D - الفركتوز ، ولا يرجع محلول فهلنخ أو كاشف نولانز ، ولا يشكل أوزازوناً (إلا في حالة الغليان طوال فترة مديدة) ، وتشير هذه الحقائق التجريبية إلى أن الزمرة الكربونيلية في كلا شطريه غير حرة .

تبين الدراسات المختلفة التي أجريت على السكروز أن بنيته هي : D-α-غلوکوبيرأنوزيل - D-β-الفركتوفورانوزيد أو D-β-فركتوفورانوزيل - D-α-الغلوكوبيرأنوزيد .



من الممكن تتبع تفاعل حلمة السكروز بواسطة مقياس الاستقطاب ، فالقدرة الدورانية النوعية للسكروز تساوي $+66^{\circ}$ ، بينما تساوي القدرة الدورانية النوعية لمحلول الغلوكوز عند الاتزان (مزيج من α - و β - الغلوكوبيرأنوز) $+52.7^{\circ}$ ، وللفركتوز -92° . يحوي وسط تفاعل حلمة السكروز في نهاية التفاعل مزيجاً من الغلوكوز والفركتوز بكميات متساوية ، ولذا تكون قيمة قدرته الدورانية النوعية مسبوقة بإشارة سالبة ، وهكذا تتحول القدرة الدورانية للسكروز خلال تفاعل حلمته من قيمة موجبة إلى قيمة سالبة . يهضم السكروز في الأمعاء بفعل إنزيم Sucrase .

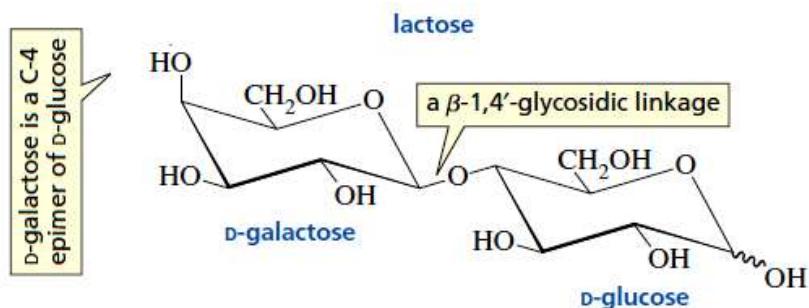


يعرف تفاعل فص السكروز إلى الغلوكوز والفركتوز تاريخياً باسم انقلاب السكر ، ويدعى مزيج المنتجات بالسكر المنقلب invert sugar ، ولذا يدعى إنزيم التحلل بـ Invertase ، ويستطيع إنزيم الأنفرتاز الذي تفرزه بعض أنواع الخمائر أن يقوم بتفاعل الفص هذا . يدعى الغلوكوز تجارياً باسم الديكستروز ، ويعرف الفركتوز بالليفولوز للدلالة على جهة دوران الضوء .

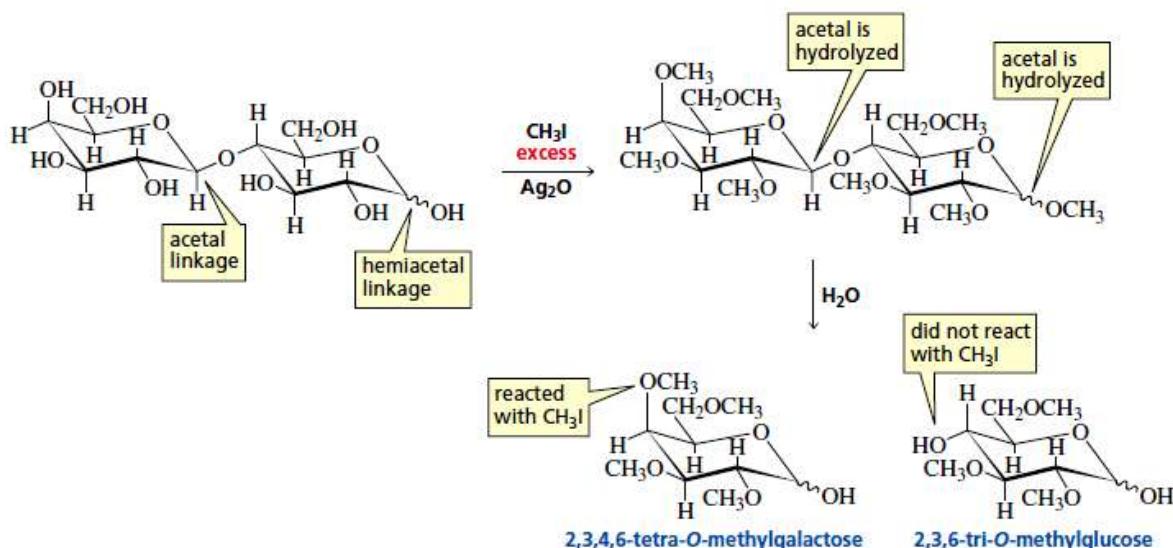
4-2-2. اللاكتوز (سكر الحليب)

اللاكتوز من السكريات الثنائية التي تتألف من وحدتين مختلفتين من السكريات الأحادية ، ويوجد بنسبة لا بأس بها في حليب الثدييات (بين 4 و 6%) ويستحصل عليه صناعياً من المصل المتبقى خلال مراحل صناعة الجبن .

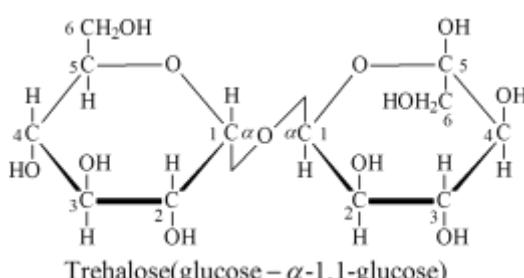
تسمح حلمة اللاكتوز بفصل كميتين متكافئين من D-الغلوکوز و D-ال غالاكتوز ، وتوضح الدراسات المختلفة (المطيافية والكيميائية) أن الرابطة الغليکوزيدية تكون بين الكربون 1 من الغالاكتوز والكربون 4 من الغلوکوز ، مما يؤمن لوحدة الغلوکوز إمكانية البقاء بشكل سلسلة مفتوحة أو نصف أسيتالية ، أي تحتوي جزيئه الغلوکوز في اللاكتوز على هیدروکسیل غليکوزيدي حز ، يعاني حادثة الدوران الذاتي ويرجع محلول فهلنخ ، أما بالنسبة لزاوية الدوران النوعي للمحلول المتوازن وتبلغ $+52.6^\circ$.



وتم التأكيد من البنية الأكيدة لللاكتوز من الحلمة اللطيفة لنتائج الأيترة



5-2-2. التريهالوز Trehalose (سكر الفطر): يوجد في الفطريات والأشنیات وبعض النباتات الراقية (من فصيلة Selaginella). تبلغ كمية هذا السكر في خميرة الخبز حوالي 18% من المادة الجافة، ويتحمّر بواسطة أغلب الخمائر. يتتألف من اتحاد جزيئي D- α - غلوكوبيرانوز بواسطة هیدروکسیلیلها الغليکوزیديين :



ونظراً لعدم وجود أي هیدروکسیل غليکوزيدي حز في جزيئه هذا السكر فهو لا يعاني حادثة الدوران الذاتي ولا يرجع محلول فهلنخ، وتبلغ زاوية الدوران لمحلوله المائي $+187.3^\circ$.

2-5. متعددات السكريات من الدرجة الثانية :**Polysaccharides**

تعرف متعددات السكريات باسم Polysaccharides تسمى أحياناً بالسكريات المعقده، لأنها بوليميرات للسكريات الأحادية، حيث تتألف من عدد كبير من شعوق السكريات البسيطة، ولذا تعد من المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع، حيث توجد حالة غروية في محاليلها المائية. ويمكن تمييز نوعين من السكريات المتعددة:

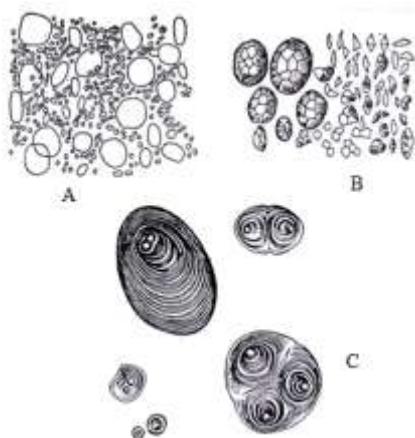
آ- **متعددات السكريات المتتجانسة Homopolysaccharides** وهي التي تتألف من اتحاد جزيئات نوع واحد من السكريات الأحادية.

ب- **متعددات السكريات غير المتتجانسة Heteropolysaccharides** وتنتألف من شعوق تابعة لأكثر من نوع واحد من السكريات الأحادية (2 إلى 4 أنواع عادة، ونادرًا من 5 إلى 6 أنواع) ويمكن أن تحتوي على عناصر إضافية كالآزوت.

2-5-1. متعددات السكريات المتتجانسة:

تنفكك هذه السكريات بعد حلها الحمضي أو القلوية إلى سكريات أحادية من نوع واحد وتعد هذه الفئة من أوسع السكريات انتشاراً في الطبيعة، وتوجد بشكل رئيس في المنتجات النباتية وتقسم إلى ثلاثة أنواع: معتدلة، يدخل في تركيبها سكريات معتدلة، وقلوية يدخل في تركيبها سكريات أمينية، وحمضية يدخل في تركيبها أحماض سكرية، ويمكن أن تكون السلسل في لها مستقيمة ومتفرعة، أهمها: النشاء، الغليكوجين، الإتولين، السيلولوز، الكالورز، الدكستران، الأغار - آغار، الكيتيين.

2-5-1. النشاء Starch: من السكريات الإدخارية التي تتواجد في النباتات متجمعة على شكل حبيبات متفاوتة الشكل والحجم، وقد تكون بيضوية أو كروية أو غير منتظمة. أما قطرها فيترواح من 0.002 mm وحتى 0.15 mm، وأكبر أنواع الحبيبات يوجد في البطاطا وأصغرها في الأرز كما في الشكل (1):



الشكل (1): حبيبات النشاء، A: القمح، B: الشوفان، C: البطاطا

تنتفخ حبيبات النشاء عند إضافة الماء البارد إليه ولكنها لا تتحل، أما إذا سخنا معلق حبيبات النشاء في الماء تدريجياً، فإن انفاسه يزداد بشكل تدريجي أيضاً حتى يتشكل في النهاية، ضمن درجة حرارة معينة، محلول غروي لزج يسمى مطبوخ النشاء (النشاء المتمهل). يتتألف النشاء بنسبة 96.1-97.6% من سكر مركب يعطي باللحمة الحمضية جزيئات D- α -غلوكوبيرانوز، وتبلغ نسبة المركبات اللاعضوية في النشاء حوالي 0.2-0.7% وهي عبارة عن حمض الفوسفور بشكل رئيس.

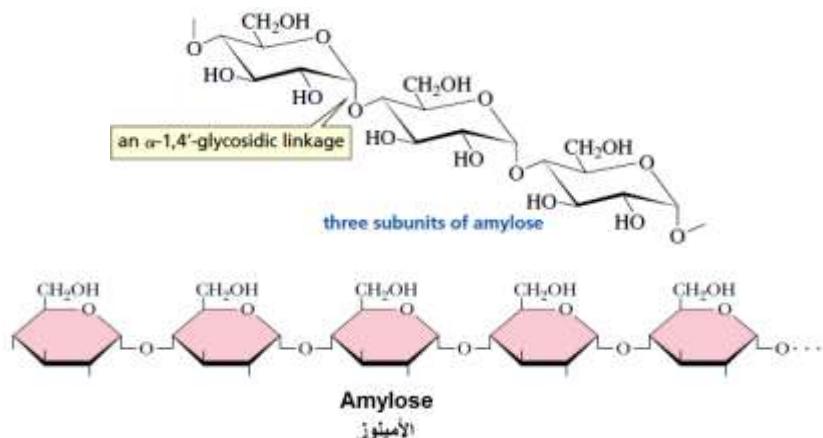
كما عثر في النشاء على بعض الحموض الدسمة المرتفعة الوزن الجزيئي كحمض البالميتيك والستياريك وغيرهما بنسبة قد تصل حتى 0.6% وتكون ممتززة على جزء النشاء السكري المعقده ويمكن استخلاصها بالمذيبات العضوية المعتدلة.

أما ارتباط حمض الفوسفور مع النشاء فقد يكون إما على شكل شائبة كما في نشاء الذرة والقمح والأرز ويمكن نزعه بواسطة الماء الدافئ أو الإيثانول أو دي أوكسان، أو قد يكون مرتبطاً مع النشاء بروابط إستيرية كما في نشاء البطاطا، حيث تؤدي الحلمة الحمضية أو الأنزيمية إلى تشكيل نسبة من جزيئات الغلوكوز -6- فوسفات.

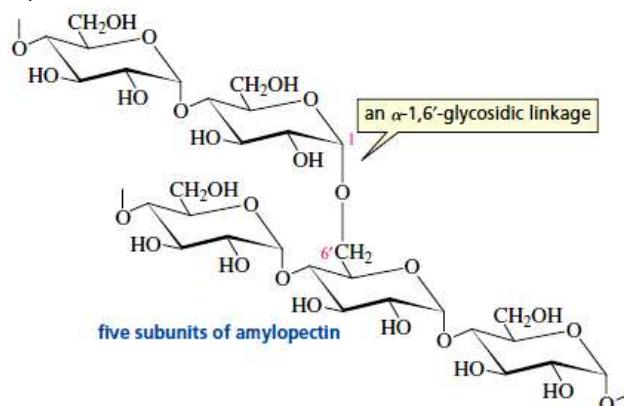
يتكون الجزء الكريوهيدراتي للنشاء من نموذجين من متعددات السكاريد، التي تختلف بخواصها الكيميائية والفيزيائية وهما الأميلوز والأميلوبكتين.

الأمليوز :Amylose

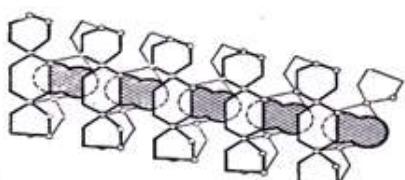
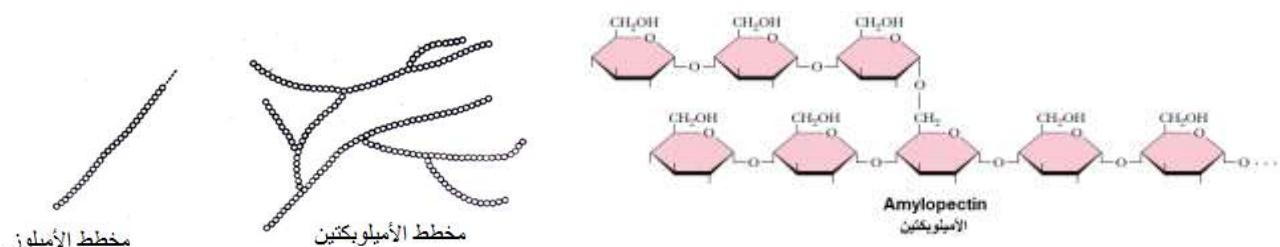
عبارة عن سلاسل مستقيمة من جزيئات D- α -غلوکوبیرانوز التي يبلغ عددها ما بين 2000 و 6000 جزيئة أو أكثر، بحيث يتراوح وزنه الجزيئي ما بين 300 ألف وحتى المليون. ينحل بسهولة في الماء الدافئ ويعطي محليل قليلة الزوجة نسبياً وقليلة الثبات، إذ يكفي تركها لفترة من الزمن حتى تبدأ بإعطاء روابط بلورية، ترتبط شفوق الغلوكوز في سلسلة الأمليوز بروابط غلیکوزیدية α -1,4.



الأمليوبكتين Amylopectin: يختلف هذا المركب عن الأمليوز بوزنه الجزيئي الكبير وبزيادة عدم تجانسه. ودللت النتائج على أن جميع أنواع الأمليوبكتين يزيد وزنها الجزيئي عن 20 مليوناً. ينحل هذا المركب في الماء ولكن بالتسخين الشديد وتحت الضغط يعطي محلولاً شديداً الزوجة وشديداً الثبات. ترتبط جزيئات الغلوكوز في الأمليوبكتين بروابط غلیکوزیدية α -1,6 كما في الأمليوز، بالإضافة إلى وجود روابط غلیکوزیدية α -1,6 مما يؤدي إلى تشكيل سلسلة متفرعة.



و يمكن التعبير عن بنية جزيئي الأمليوبكتين والأمليوز وفق التالي:



يتلون كل من الأمليوز والأمليوبكتين بواسطة محلول اليود، حيث يأخذ الأمليوز لوناً أزرقاً والأمليوبكتين لوناً أزرقاً - بنفسجياً، الأمر الذي يسمح بالكشف عن كميات قليلة جداً من النشاء في

مختلف الأوساط. وقد تبين أن تلّون الأميلوز باليود ناجم عن مخطط بنية معقد الأميلوز مع اليود، ضمن فراغ السلسلة المترنزة تشكّل معقد كيميائي تتوضع فيه جزيئات اليود ضمن سلسلة المترنزة، والمولفة من شفوق (معبر عنها بسداسيات الوجه) تتوضّع جزيئات اليود (المظلل) للأميлюز المترنزة :

أما تلّون الأميلوبكتين باليود فعلى الأغلب ناجم عن تشكّل معقد كيميائي وامتراري في الوقت نفسه. أصبح تحديد الأميلوز والأميлюبكتين في نشاء مختلف النباتات ممكناً في الفترة الأخيرة بعد اعتماد طرق تكفي دقتها لتحقيق هذا الغرض وأهم هذه الطرق هي:

- 1- استخلاص الأميلوز بالماء الساخن، 2- ترسيب الأميلوز من المحاليل بواسطة الغول البوتيلى وغيره، 3- الامترار الانتقائي للأميлюز على السيلالولوز، 4- المعايرة اليدوية.

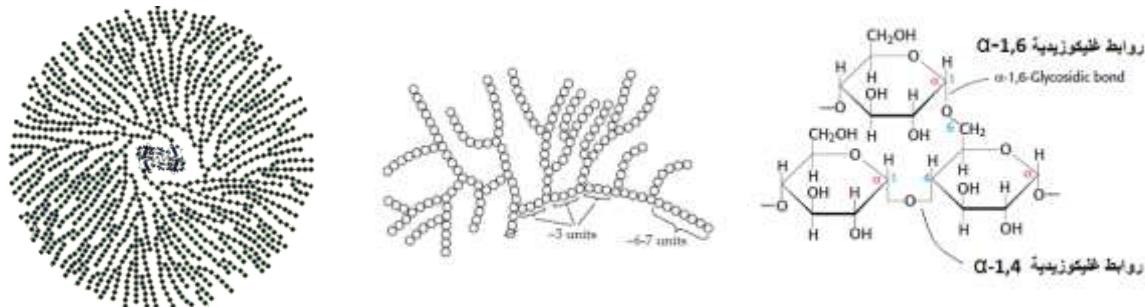
يتحول النشاء إلى غلوكوز بالتسخين مع الحموض اللاعضوية، أما لدى التأثير الأكثر ضعفاً للأحماض (مثل محلول HCl بتركيز 7.5% لمدة سبعة أيام وبدرجة الحرارة العادية) يتشكل ما يسمى بالنشاء المنحل والمستخدم عادة في المخبر. تفكك أنزيمات الأميلاز الموجودة بكميات كبيرة في البذور النامية وفي اللعاب والعصارات الهاضمة، النشاء وتحوله إلى المالتوز، ويتشكل في أثناء التفكك والحلمة، على شكل نواتج وسيطة وبكميات قليلة أو كثيرة، سكريات مختلفة الأوزان الجزيئية تسمى دكسترينات Dextrins.

تنتج في المراحل الأولى للحلمة دكسترينات قريبة جداً بخواصها وحجمها من النشاء وتعطي مع اليود لوناً أزرقاً أو بنفسجياً، ومع استمرار الحلمة يتناقص الوزن الجزيئي لهذه الدكسترينات وتزداد إمكانية إرجاعها لمحلول فهانغ وتبدأ ألوانها بتأثير اليود بالتعديّر من البنية الغامق إلى الأحمر ثم تفقد إمكانية التلّون مع اليود. ويمكن تمييز أربعة أنواع من الدكسترينات وفقاً لخواصها:

- 1- الأميلودكسترينات: تلّون بالأزرق البنفسجي مع اليود، وهي عبارة عن مسحوق أبيض ينحل في الغول ذي التركيز 25% ويتربّس في الغول ذي التركيز 40%， زاوية دورانها النوعي من $190^{\circ} + 196^{\circ}$.
- 2- الإريترودكسترينات: تلّون بالأحمر الأرجواني مع اليود وتحل في الإيثانول ذي التركيز 55% وتترّسب عندما يكون تركيزه 65%， زاوية دورانها النوعي $194^{\circ} +$ ، وتتبّلور من المحاليل الغولية الساخنة على شكل بلورات كروية.
- 3- الأكرودكسترينات: لا تلّون باليود، وتحل في الغول ذي التركيز 75%， وتترّسب على شكل بلورات كروية بتبخير المحلول الغولي، زاوية دورانها النوعي $192^{\circ} +$.
- 4- المالتودكسترينات: لا تلّون باليود ولا تترّسب بالغول، زاوية دورانها النوعي من $181^{\circ} + 183^{\circ}$.

2-5-3. الغلايكوجين Glycogen

يؤدي الغلايكوجين دوراً هاماً في جسم الإنسان والحيوان كمادة مغذية إدخارية، لذلك يسمى بالنشاء الحياني. يتواجد في الفطرو والخماير وفي حبوب الذرة، وفي كبد الحيوانات تصل نسبته حتى 20% وفي العضلات 4%. الغلايكوجين، من الناحية الكيميائية، هو عبارة عن سلاسل غلوكوزية، ترتبط فيها جزيئات D- α -غلوكوبيرانوز بنوعين من الروابط 1,4 و 1,6 مما يجعل جزيئاته تتفرّع بغزارة وتأخذ الشكل الكروي. في الواقع تتشابه البنية الكيميائية للغلايكوجين بدرجة كبيرة جداً مع جزيئية الأميلوبكتين، حيث إن كل ما قيل حول هذه الأخيرة ينطبق على الغلايكوجين، وينحصر الاختلاف بينهما بنقطتين، أولاهما أن الوزن الجزيئي للغلايكوجين أعلى بكثير من الوزن الجزيئي للأميлюبكتين، وثانيهما أن تفرّع سلاسل الغلايكوجين أكثر غزارة من تفرّع الأميلوبكتين، إذ تضم السلاسل المفردة بين الفروع في الغلايكوجين ما بين 10-14 شفّاً من الغلوكوز فقط ومن الشكل (2) يمكن التعرّف إلى بنية الغلايكوجين:

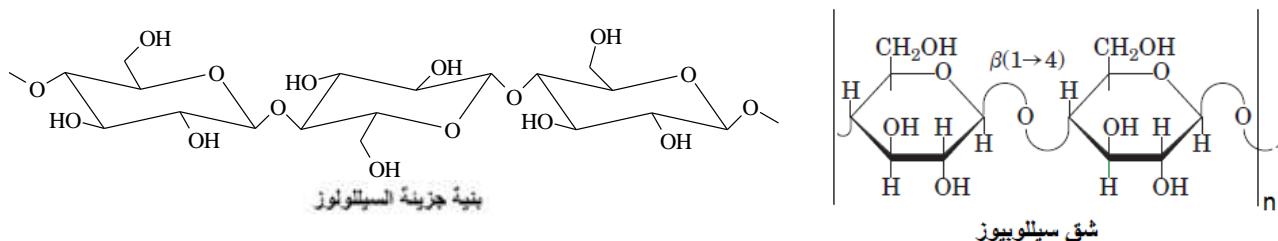


الشكل (2): مخطط بنية جزيئه الغلوبولين

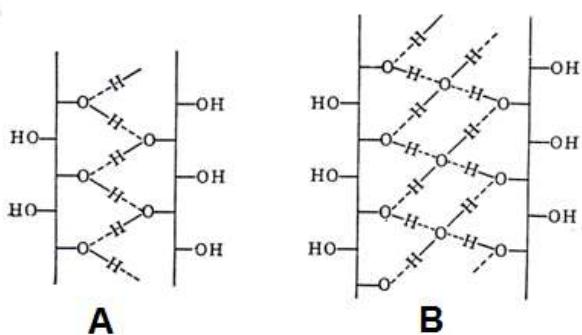
عثر في بعض أنواع الغلوبولين والأميدوبكتين في أثناء تفككهما بواسطة الإنزيم α -أميلاز على كمية قليلة جداً من سكر المالتوز (4-D- α -D-4 - غلوكوبيرانوزيد - D - فروكتوز)، ولا يعرف حتى الآن ما إذا كان الفروكتوز ناتجاً عن تماكب الغلوكوز أم لا. بالإضافة إلى ذلك إذا زيدت كمية الغلوكوزأمين أو الغالاكتوزأمين في جسم الحيوان فإن نسبة منها ستدخل في بنية الغلوبولين، وهذا ناجم على ما يبدو، عن ضعف في تخصص إنزيم الغلوبولين سينتيتاز المسؤول عن الاصطناع الحيوي للغلوبولين. أما الروابط α -1,2 و α -1,3 فإن كميتهما في الغلوبولين قليلة وتصل حتى 0.5% فقط.

4-1-5-2: Cellulose

السيلولوز من السكريات المركبة البنوية، يشكل الكتلة الرئيسية للجدران الخلوية في النبات، غير ذائب في الماء، لكن ينتبج فيه فقط، ويشكل أكثر من 50% من بنية الخشب وأكثر من 90% من بنية ألياف القطن، كما يوجد في بعض البكتيريا والحيوانات الدنيا *Tuncata*. ترتبط شفوق السيالوببيوز في جزيئه السيالولوز بروابط غلوكوزيدية على شكل سلاسل طويلة:



الوزن الجزيئي لسيالولوز غير مُقدر بدقة، لكن يتوقع أنه مؤلف من مزيج مواد متشابهة، والوزن الجزيئي له يتراوح في حدود كبيرة وفقاً لمصادر مختلفة، لكن بال المتوسط يمكن القول إن جزيئه السيالولوز تحوي من 1400 وحتى 10000 شقاً من الغلوكوز.



مخطط الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات المترابطة لسيالولوز

الجاف A والرطب B

تبين بمساعدة التحليل البنوي بالأشعة السينية، أن جزيئه السيالولوز ذات شكل خطي، تتحدد هذه الجزيئات خطية الشكل ضمن حزم - ميسيلات، يتكون كل ميسيل تقريباً من 40-60 جزيئه سيلولوز. يجري ارتباط جزيئات السيالولوز في الميسيلات بفضل الروابط الهيدروجينية، التي تتشكل على حساب ذرات هيدروجين المجموعات الهيدروكسيلية في السيالولوز وجزيئات الماء الممتدة أيضاً في السيالولوز وفقاً للشكل المقابل :