كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء حيوية

المحاضرة : الاولى /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

الكربوهيدرات

9-1. مقدمة

دعيت مجموعة المركبات التي يبدو معظمها وكأنها ماءات (هيدرات) الكربون $C_x(H_2O)_y$ بالكربوهيدرات ، وتُسمى الحدود الدنيا من الكربوهيدرات بالسكاكر ، وتُعرف بأسماء تنتهي بالنهاية " أوز ose " مثل الغلوكوز، الفركتوز، السكروز ، المالتوز، الرافينوز، الستاكيوز ... .

تعرف السكاكر التي لا يمكن حلمهتها (كيميائياً ، أو أنزيمياً) إلى وحدات سكرية أبسط منها ، مثل الغلوكوز والفركتوز ...، بالسكاكر الأحادية (البسيطة): **D– الغلوكوز D– الفركتوز D– الأرابينوز D– الرايبوز (اكتب صيغ كل ما سبق)**

السكاكر الأحادية بشكل عام هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل عدد ذرات الكربون في سلاسلها من 3 – 6 ذرات ، وبذلك تصنف وفق عدد ذرات الكربون في السلسلة ، وبحسب طبيعة الزمرة الكربونيلية (ألدهيدية أو كيتونية) التي تحويها هذه السلسلة . وهكذا يصنف الغلوكوز ضمن السكاكر البسيطة التي يعرف كل منها باسم ألدوهكسوز ، أما الفركتوز فهو كيتوهكسوز . ويصنف كل سكر أحادي يحوي خمس ذرات كربون بالاسم العام بنتوز ، ألدوبنتوز إذا كان يحوي زمرة ألدهيدية مثل الريبوز .

من الطبيعي أن يوجد الغلوكوز على شكل نصف أسيتال داخلي حلقي (ناتج تفاعل غول مع ألدهيد) ، ويؤدي ذلك إلى تحويل كربون الزمرة الألدهيدية إلى كربون لا متناظر جديد ، ولهذا يكون هناك تشكيلان في نصف الأسيتال الحلقي : D - α -الغلوكوبيرانوز و D - β - الغلوكوبيرانوز (راجع النظري) .

تتكون بعض السكاكر من وحدتين من السكاكر الأحادية مثل السكروز (سكر المائدة) والمالتوز (سكر الشعير) و اللاكتوز (سكر الحليب)، وتعطي بالحلمهة الحمضية اللطيفة جزيئين من السكاكر الأحادية ، لذا تدعى بالسكاكر الثنائية .

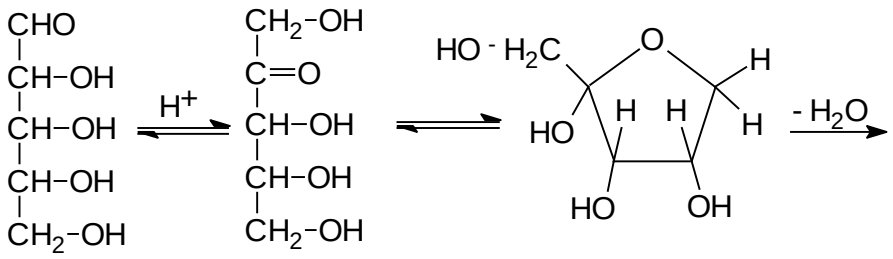
وهكذا تدعى الكربوهيدرات التي تتكون من ثلاثة جزيئات من السكاكر الأحادية بالسكاكر الثلاثية ، مثل الرافينوز الذي يوجد في الفطريات والشوندر السكري وفي بذور القطن ، حيث يعطي بالحلمهة الكاملة جزيئاً واحداً من كل من الفركتوز والغلوكوز والغالاكتوز ، وأما السكاكر الرباعية (سكر الستاكيوز مثلاً) فهي تلك التي تتكون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

تضم السكاكر المتعددة (متعددات السكاريد) النشاء (الأميلوز ، الأميلوبكتين) والسيليلوز والغليكوجن ، وتعطي جميعها عدداً كبيراً من جزيئات السكاكر الأحادية والثنائية عند حلمهتها .

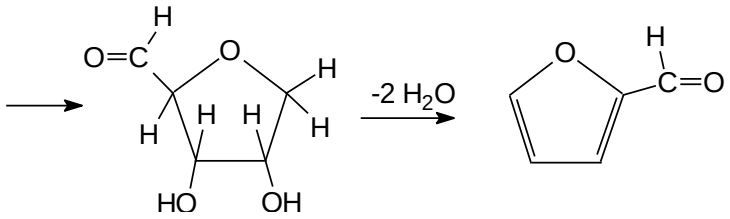
سوف تقتصر دراستنا العملية في هذا البحث على الكشف عن بعض السكريات الأحادية (الغلوكوز ، الفركتوز ...) وبعض **السكريات الثنائية** (السكروز ، اللاكتوز ، المالتوز) أما **النشاء فهو أفضل مثال على السكريات المتعددة.**

يعد اختبار **موليش** اختباراً جيداً وكاشفاً عاماً للسكريات ، بينما يعد اختبار **سليڤانوف** كاشفاً للسكريات الكيتونية (الفركتوز مثلاً) أو السكريات الثنائية التي تحوي الفركتوز في تركيبها وذلك بعد تحللها بالاماهة . ويعود التلون الحاصل مع كل من الكاشفين المذكورين إلى تفاعل معقد تكون بدايته تشكيل الفورفورال أو أحد مشتقاته في الوسط الحمضي (المستخدم في كلا الاختبارين) :

تتحول الألدوبنتوزات والكيتوبنتوزات بسرعة إلى الفورفورال بوجود وسط حمضي :

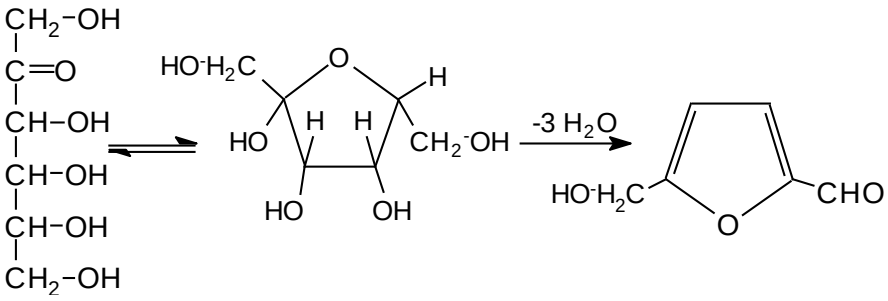


ألدوبنتوز **كيتوبنتوز**



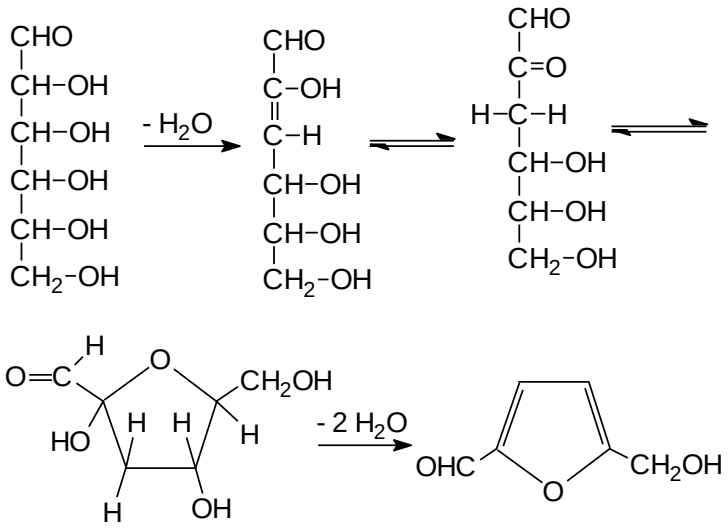
الفورفورال

أما الكيتوهكسوزات فتتحول و**بسرعة** 2– هيدروكسي ميتيل الفورفورال :



5–هيدروكسي ميتيل الفورفورال

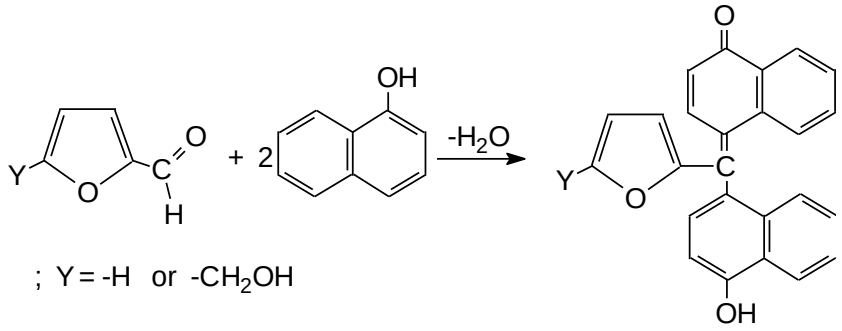
أما الالدوهكسوزات فتتحول **ببطء** إلى 2– هيدروكسي ميتيل الفورفورال :



5–هيدروكسي ميتيل الفورفورال

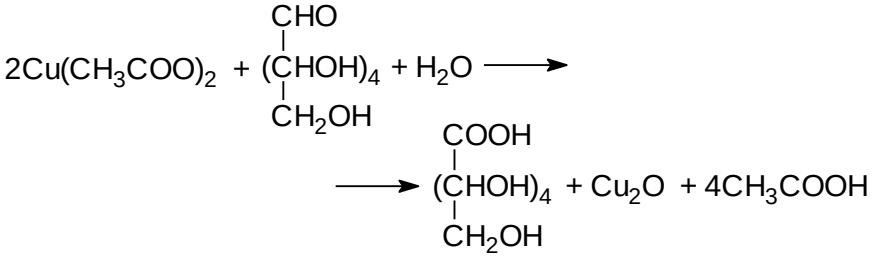
9–2. اختبار موليش Molish test (اختبار عام للسكريات) :

حل حوالي 0.1 غ من المركب المدروس في أنبوب اختبار في حوالي 2 سم^3 من الماء . ثم أضف قطرتين من محلول α – النفتول في الإيتانول ذو التركيز 1.5 مول (لا تهتم لتعكر المحلول) . ضع في أنبوب آخر 1 مل من حمض الكبريت المركز . ثم أضف بعد ذلك وبحذر شديد المحلول إلى أنبوب الاختبار الذي يحوي الحمض . بحيث يتساقط المحلول السكري على السطح العلوي للحمض دون أن يمتزج به . ولاحظ اللون المتشكل عند السطح الفاصل بين الطبقتين . تتشكل حلقة قرمزية اللون بين الطبقتين في حال وجود سكر ما ، أما في غياب هذا الأخير فقد يتحول لون السائل إلى أخضر أو أصفر .أعد التجربة مع الغلوكوز، الفركتور ، السكروز ، النشاء ، السيلولوز ...، فسر معادلة التفاعل الحاصلة :



9–3. اختبار بارفويد Barfoed test (اختبار للسكريات الأحادية) :

يميز اختبار بارفويد السكريات الأحادية المرجعة من السكريات الثنائية ، فهو إيجابي مع السكريات الأحادية مباشرة ، ولكن بعد الغليان يعطي أيضاً نتيجة إيجابية مع السكريات الثنائية بعد أن تكون قد تحللت ، ويعتمد هذا الاختبار على تسخين السكر مع كاشف بارفويد[1] (معقد خلات النحاس) ، فإذا أعطى راسب أحمر خلال دقيقتين كان السكر أحادي ، ولكن التسخين لمدة عشر دقائق يحلل السكر الثنائي إلى سكاكر أحادية ويعطي عندئذ نتيجة إيجابية.

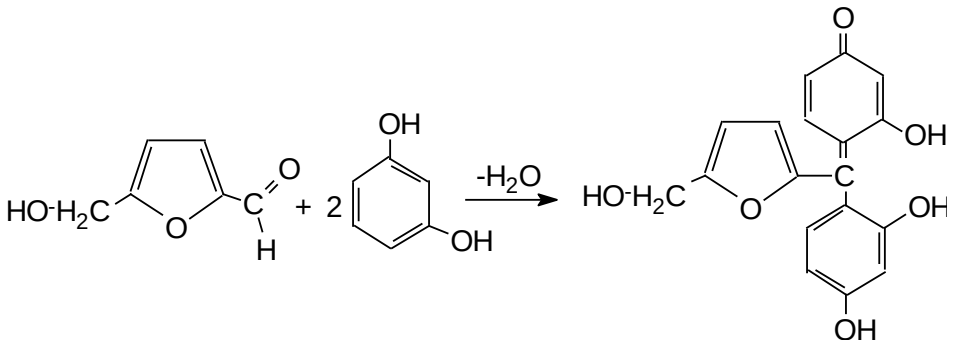


طريقة العمل : خذ أنبوبي اختبار نظيفين وضع في الأنبوب الأول 1 سم^3 من محلول الغلوكوز وضع في الأنبوب الثاني 1 سم^3 من محلول اللاكتوز، ثم أضف إلى كل من الأنبوبين 5-3 سم^3 من كاشف بارفويد (محلول خلات النحاس). خض كل من الأنابيب بشكل جيد وضعهم في حمام مائي ولاحظ تشكل راسب أحمر آجري من أكسيد النحاس في الأنبوب الأول بعد دقيقتين، أما الأنبوب الثاني فإذا استمر التسخين لمدة 7–10 دقائق فإنه يعطي أيضاً راسباً أحمر، وهذا يدل على أن السكر الثنائي قد تحلل إلى سكريات أحادية، لذلك عندما يتم الكشف عن السكريات الأحادية فيجب أن لا يستمر التسخين لأكثر من دقيقتين لكي لا يكون الزمن كافٍ لتحلل السكريات الثنائية إلى سكريات أحادية.

9–4. اختبار سليفانوف Selivanof test (اختبار للسكريات الكيتونية) :

[1] تحضير كاشف بارفويد : يُذاب 66.5 غ من خلات النحاس في كمية من الماء المقطر ثم يضاف إلى المحلول الناتج 9 سم^3 من حمض الخل الثلجي ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى اللتر .

ضع 3 سم^3 من كاشف سليقانوف [الذي يحضر مباشرة قبل استخدامه من إذابة 0.1 غ من الريزور سينول في 200 سم^3 من محلول 6 مول لحمض كلور الماء (100 سم^3 ماء مقطر مع 100 سم^3 من حمض كلور الماء المركز)] في أنبوب اختبار مع قطرات عدة من محلول السكر (الفركتوز ، الغلوكوز ، السكروز) ، ثم ضع أنبوب الاختبار في حمام مائي ساخن ، سجل مايحدث ، وفسر معادلة التفاعل الحاصلة :



9–5. اختبار فهلنغ Fehling test :

تتحول الزمرة الكيتونية الموجودة في السكريات في الوسط القلوي إلى زمرة الدهيدية، أي يمكن القول أن السكريات التي تحتوي على كربون أنوميري حر يمكن لها أن تدخل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، وهي قادرة على إرجاع ماءات النحاس $Cu(OH)_2$ المتشكلة من تفاعل NaOH مع كبريتات النحاس إلى أكسيد النحاسي Cu_2O ذو اللون الأحمر الآجري .

التجربة : ضع في أنبوب اختبار حوالي 2 مل من محلول فهلنغ (ويحضر بإضافة حجم معين من محلول فهلنغ A إلى نفس الحجم من محلول فهلنغ B) . سخّن هذا المحلول حتى الغليان ، ثم أضف له قطرات عدة من محلول السكر المدروس . لاحظ ترسب أوكسيد النحاسي ، علّل ذلك . أعد الاختبار مع الغلوكوز والفركتوز والسكروز واللاكتوز .

9–6. اختبار تولان Tollen test :

ضع في كأس زجاجي قليلاً من الماء وسخنه بحيث تتراوح درجة حرارته بين 60–70° س ثم اتركه جانباً وبعيداً عن اللهب .

تحضير كاشف تولان: خذ في أنبوب اختبار 3 سم^3 من محلول نترات الفضة (0.3 مول)، مع قطرة من محلول مخفف لهيدروكسيد الصوديوم ومن ثم أضف محلول الأمونيا قطرة –قطرة حتى يذوب الراسب (أوكسيد الفضة) الذي تشكل في البدء (احذر صب زيادة من الأمونيا) فيصبح المحلول شفافاً .

الكشف عن السكر : ضع 2 سم^3 من محلول السكر المدروس في أنبوب اختبار نظيف

وأضف له 2 سم^3 من محلول أوكسيد الفضة النشادرية المحضر حديثاً ، خضخض المحلول في أنبوب الاختبار وضعه في الكأس الزجاجي الذي يحوي الماء الساخن . لاحظ الآن ماذا يحدث ، فإذا لم يحدث شيء دع الأنبوب في الماء الساخن لمدة عشر دقائق . وسجل ماذا يحصل ، اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة (راجع بحث الكربوهيدرات في القسم النظري) أجرِ هذا الاختبار مع الغلوكوز ، الفركتور ، السكروز ، اللاكتوز ، موضحاً لماذا يكون هذا الاختبار إيجابياً مع الفركتوز (سكر كيتوني) ، وغير إيجابي مع السكروز.

9–7. تفاعل بندكت Benedict reactin :

إن تفاعل بندكت شبيه بتفاعل فهلنغ فهو يعتمد أيضاً على إرجاع شوارد النحاس الثنائية إلى شوارد النحاس الأحادية (راجع تحضير كاشف بندكت) .

التجربة : خذ 1 سم^3 من محلول السكر تحت الاختبار في أنبوب اختبار نظيف وأضف إليها 1 سم^3 من كاشف بندكت ، خضخض الأنبوب واتركه جانباً فترة من الوقت، اشرح وعلل ماذا يحدث . (أعد التجربة مع الغلوكوز ، الفركتور ، السكروز ، اللاكتوز) .

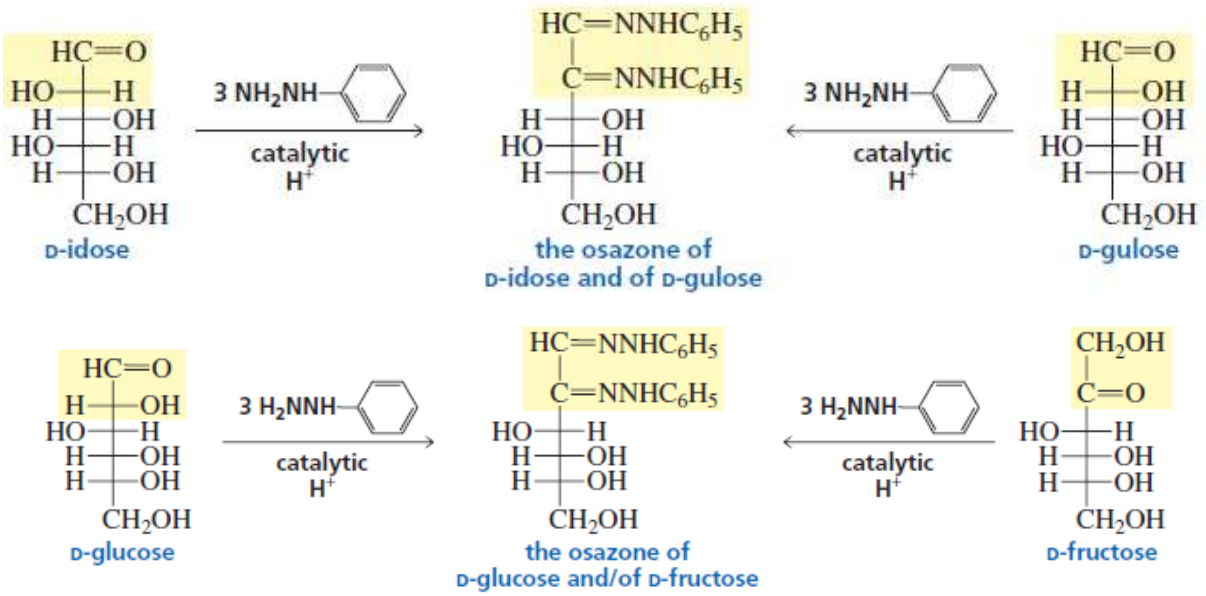
9-8. تفاعل اليود Iodine reaction :

يعد تفاعل اليود تفاعلاً مميزاً للسكريات المتعددة ، أي إن هذا التفاعل إيجابياً مع النشاء وسلبياً مع السكريات الأحادية والثنائية

التجربة : خذ في أنبوب اختبار نظيف 3 سم3 من محلول النشاء (1%)، ثم أضف إليها عدة نقاطاً عدة من محلول اليود في يوديد البوتاسيوم ، فيظهر لون أزرق غامق ، وهذا دليل وجود النشاء ، يختفي اللون الأزرق بالتسخين أو بإضافة نقاط عدة من ماءات الصوديوم ،ويعود اللون من جديد بعد التبريد أو بإضافة نقاط عدة من حمض كلور الماء .

9-9. تشكيل الأوزازون :

خذ في أنبوب اختبار 5 سم^3 من محلول السكر المدروس (الغلوكوز، اللاكتوز أو السكروز) مع 3 سم^3 من كاشف فينيل الهيدرازين (يحضر هذا الكاشف بإذابة حجم واحد من فينيل الهيدرازين مع حجم واحد من حمض الخل في أربعة حجوم من الماء . (احذر فينيل الهيدرازين فهو سام إذا لامس الجلد ، لذا اغسله مباشرة بواسطة حمض الخل المخفف) .



ضع أنبوب الاختبار في حمام ماء يغلي ، واتركه 30 دقيقة . خضخض المحلول في الأنبوب من فترة لأخرى ، ولاحظ زمن ظهور الأوزازون في كل أنبوب (وهو راسب أصفر) . في نهاية فترة التسخين برد الأنبوب الذي لا يترسب فيه أي راسب ، سجل ماذا يحدث . احسب الوقت اللازم لتشكيل كل أوزازون .

لقد حسب الزمن اللازم لتشكل الاوزازون والمسجل في الجدول الآتي بعد استخدام كواشف نقية جداً .

السكر	درجة التفكك (° س)	القدرة الدورانية النوعية في الماء عند 20 ° س	الوقت اللازم لتشكيل الاوزازون دقيقة	درجة انصهار الاوزازون (° س)
الغليكوز المائي	90	+ 48	5-4	205
المالتوز المائي	100	+129	ذواب	206
D – الفركتوز	104	– 92	2	205
D – المانوز	132	+ 14	0.5	205
الغلوكوز اللامائي	146	+ 53	5 -4	205

L – الأرابينوز	160	+ 104	10	166
المالتوز اللامائي	165	+129	ذواب	206
D – الغالاكتوز	170	+ 82	15	201
السكروز	185	+ 66	30	205
اللاكتور	203	+ 52	ذواب	200
السيلوبيوز	225	+ 35	ذواب	198

لا تكون درجة انصهار أغلب السكريات محددة ، وإنما تتفكك ضمن مجال يكون غالباً أكبر من خمس درجات مئوية .

تحوي عادة الكواشف والمواد الكيميائية الموضوعة تحت تصرف الطلاب بعض الشوائب القليلة جداً ، وهي تؤثر في زمن ظهور الاوزازون . تذوب بعض المشتقات في الماء الساخن، وتعد هذه الخاصية مهمة جداً في تحديد نوعيتها .

ينبغي ترشيح المشتق الصلب الناتج ، عند الرغبة في تعيين درجة انصهار أوزازون ما ، حال تشكله وغسله بالماء البارد .

9-10. الكشف عن محلول سكري مجهول (أحادي أو ثنائي أو متعدد)

للكشف عن محلول سكر مجهول نتبع مايلي :

– نأخذ قسماً من المحلول المجهول ونطبق عليه تفاعل موليش فإذا كانت النتيجة إيجابية (ظهور حلقة بنفسجية) كان المحلول سكرياً أما إذا كانت النتيجة سلبية فالمحلول غير سكري.

– إذا كان المحلول سكرياً (أي في حال كانت النتيجة السابقة إيجابية) ، يطبق عليه تفاعل بارفويود وهنا نميز حالتين :

الحالة الأولى : إذا كانت النتيجة إيجابية (راسب أحمر آجري) فالسكر أحادي . فنطبق تفاعل سيليفانوف ، فإذا كانت النتيجة إيجابية أيضاً (راسب أحمر) فالمحلول سكر كيتوني (فركتوز) ، أما إذا كانت النتيجة سلبية فالمحلول السكري ألدهيدي (غلوكوز أو غلاكتوز).

الحالة الثانية : إذا كانت النتيجة سلبية فالسكر ثنائي فنطبق تفاعل فهلنغ فإذا كانت النتيجة إيجابية (راسب أحمر آجري) فالمحلول السكري مالتوز أو لاكتوز ، أما إذا كانت النتيجة سلبية فالمحلول يكون سكراً ثنائي لا يحوي كربوناً أنوميرياً حراً (السكروز مثلاً) أو سكراً متعدداً (نشاء) ، ولمعرفة ذلك نطبق تفاعل اليود فإذا كانت النتيجة إيجابية (ظهور اللون الأزرق) فالمحلول سكر متعدد (نشاء)، أما إذا كانت النتيجة سلبية فالمحلول سكر السكروز، ويمكن تلخيص نتائج تفاعلات الكواشف مع السكريات الأحادية أو الثنائية بالجدول الآتي :

نوع التفاعل	**اسم السكر**					
	الغلوكوز	الفركتوز	الغالاكتوز	السكروز	المالتوز	اللاكتوز
موليش	ايجابي	ايجابي	ايجابي	ايجابي	ايجابي	ايجابي
سيليفانوف	سلبي	ايجابي	سلبي	ايجابي	سلبي	سلبي
بارفويد	ايجابي	ايجابي	ايجابي	سلبي	سلبي	سلبي
فهلنغ	ايجابي	ايجابي	ايجابي	سلبي بالبرودة	ايجابي	ايجابي
تولان	ايجابي	ايجابي	ايجابي	سلبي	ايجابي	ايجابي
بينديكت	ايجابي	ايجابي	ايجابي	سلبي	ايجابي	ايجابي

والمخطط الآتي يبين طريقة الكشف عن السكريات الأحادية أو الثنائية أو المتعددة في محلول مجهول :

مخطط الكشف عن السكريات الأحادية أو الثنائية أو المتعددة في محلول مجهول .