



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : حيوية

المحاضرة : الاولى / نظري / مع الملحق

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

14

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

مفهوم المادة الحية (protoplasm)

جملة معقدة منظمة التركيب، تحتوي على مواد عضوية ولا عضوية، يتم ضمها تفاعلات حيوية، تُعدّ جملة مفتوحة تتبادل المادة والطاقة مع الوسط، تمتاز بالقدرة على التنظيم الذاتي والتكيف لاستمرار الحياة.

المركبات العضوية Organic Compounds

السكريات. الدسم. البروتينات. الأنزيمات. الفيتامينات.
الحموض النووية والمادة الوراثية.

السكرات (carbohydrates) مائيات الكربون

الصيغة العامة للسكرات ($C_m(H_2O)_n$) (يمكن أن تكون $n = m$)

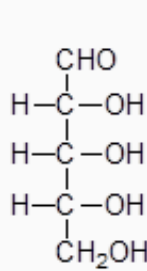
علمًا أن هذه الصيغة غير صحيحة عند بعض السكاكر (مثل الرايبوز المنقوص الأكسجين)

تصنيف السكريات

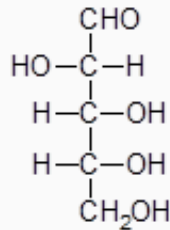
تُصنّفُ تبعاً لعدد الجزيئات فيها إلى :

1 - السكرات الأحادية (البسيطة) : (Monosaccharides)

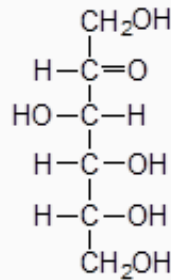
أبسط أنواع السكرات ، تتكون من جزيء واحد لا يتحلّمه؛ يشتمل على عدد من الوظائف الغولية ووظيفة ألدهيدية أو كيتونية واحدة.



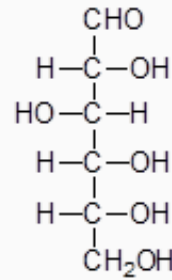
D- الرايبوز



D- الأرابينوز



D- الفركتوز



D- الغلوكوز

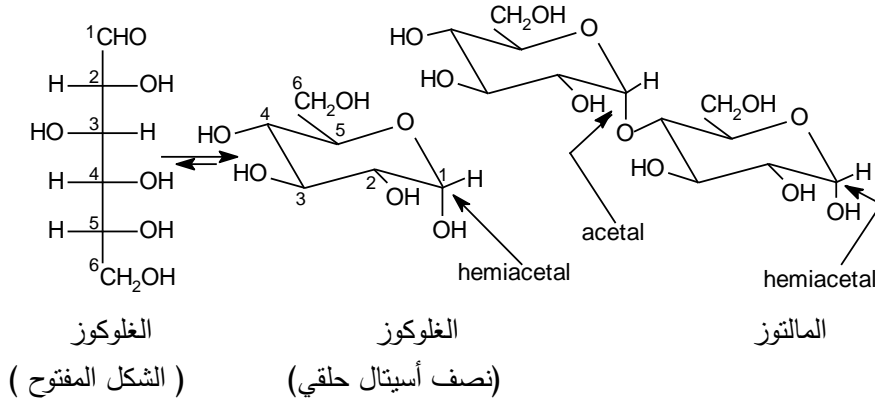
صيغ بعض السكرات الأحادية البسيطة وفق مساقط فيشر

راجع تفاعل الزمرة الكربونيلية مع الأغول وتشكل نصف الاسيتال والاسيتال

ويمكن الاستنتاج من تفاعل تشكيل نصف الأسييتال

عندما يحوي جزيء ما الزمرة الغولية والزمرة الألدهيدية أو الزمرة الكيتونية معاً وفي مواقع مناسبة تتشكل حلقة سداسية أو خماسية هي نصف الأسييتال الحلقي ،

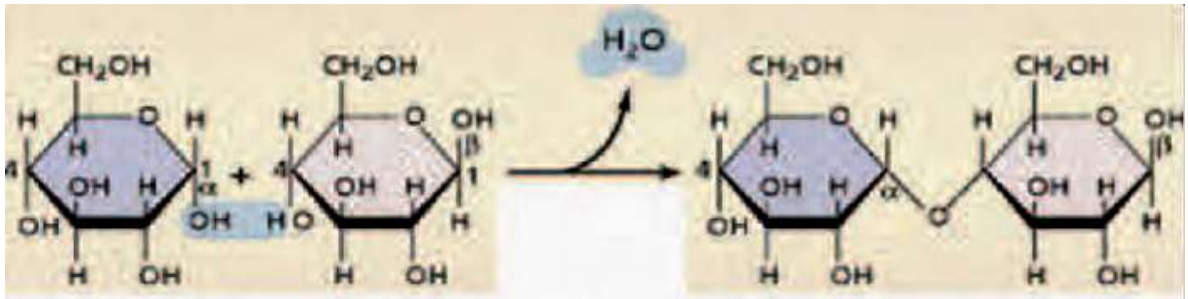
يكون هذا التفاعل ممكناً أنتروبياً بشكل جيد عند السكاكر (الكربوهيدرات)، فمثلاً يوجد الغلوكوز على شكل نصف أسييتال داخلي يتحول إلى أسييتال عندما يرتبط بجزيئة غليكويز ثانية ليعطي المالتوز (سكر ثنائي)، (بحث الكربوهيدرات).



2 - السكريات قليلة التعدد : (Oligosaccharides)

تتألف من ارتباط (2 - 9) جزيئات من السكر الأحادي ، أكثرها شيوعاً السكريات الثنائية صيغتها المجملية : $C_{12}H_{22}O_{11}$.

مثال سكر القصب (سكروز)، سكر الحليب (لاكتوز)، سكر الشعير (المالتوز)
تتحلّمه بوجود عوامل مناسبة (حرارة، أنظيمات، PH مناسب) إلى سكاكر أحادية، حسب المعادلات الآتية:



3 - السكريات المتعددة : (Polysaccharides)

وتُصنَّفُ إلى :

أولاً : السكريات المتعددة المتجانسة (غير المقترنة):

تتكوّنُ جزيئاتها من قسم سكري فقط، منها: صيغتها المجملّة $(C_6H_{10}O_5)_n$ ترمزُ (n) إلى عدد جزيئات السكر الأحادي

1- النشاء : ناتج من اتحاد عدد كبير من جزيئات الغلوكوز تخزّنها النباتات في ثمارها وبذورها ، يتكون من مركبين:

-**الأميلوز :** الجزء المنحل في الماء يُشكّلُ (10-20 %) من كتلة النشاء ، له سلسلة خطية غير متفرعة ملتفة بشكل حلزوني.

-**الأميلوبكتين :** الجزء غير المنحل من النشاء يُشكّلُ (80-90 %) من كتلة النشاء،

2- الغليكوجين : ناتج من اتحاد عدد كبير **3- السيللوز :** يتكوّنُ من اتحاد عدد كبير من

جزيئات سكر العنب مرتبطة ببعضها بروابط غليكوزيدية بشكل سلاسل طويلة خطية،تجتمع السلاسل مع بعضها وتتشكل بينها روابط هيدروجينية، ويعد من أهم المواد التي تدخل في تركيب جدر الخلايا النباتية؛ والمكون الأساسي لهيكل النبات ويُكسبُ الخلايا شكلها.

من جزيئات الغلوكوز، يُخزّنُ في خلايا الكبد والعضلات، له تركيب مشابه للأميلوبكتين إلا أن سلسله أكثر تفرعاً وأقصر طولاً .

ثانياً: السكريات المتعددة غير المتجانسة (المقترنة) :

تتألّفُ جزيئاتها من قسم سكري وقسم غير سكري منها :

1- الكيتين : يدخل في تركيب القشيرة عند الحشرات، ويُعدُّ مشتقاً أزوتياً للغلوكوز.

2- الهيبارين : يمنعُ تخثر الدم، له دورٌ في استقلاب الكولسترول، يتولّدُ من خلايا الكبد والكريات البيضاء الأساسية، يوجد في بطانة الأوعية الدموية، يعد مشتقاً أزوتياً للغلوكوز، يرتبطُ بجذر لحمض الكبريت .

3- الأصبغة الأنثوسيانية : توجدُ في الأجزاء الملونة في النباتات ، قابلة للانحلال في الماء ، تتألّفُ من قسم سكري و أنتوسيانين.

4- السكريات المخاطية: تتوضعُ في المادة الخلالية تربطُ الخلايا وتُغطّي أوتار العضلات والغضاريف وتُكسبُها القساوة.

الكيمياء الحيوية Biochemistry

هو العلم الذي يهتم بدراسة كيمياء مكونات الكائنات الحية المختلفة ، ودراسة كيفية وآلية الترابط والتنسيق (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 الموجودة في بنية الأغذية التي نتناولها من بروتينات ، سكريات ، مواد دسمة ، فيتامينات ، أملاح ..) وكيفية فصلها ، وتنقيتها وتشخيصها .

2- الكيمياء الحيوية الحركية : تهتم بدراسة التغيرات والتحولات الكيميائية أو العمليات الاستقلابية التي تحدث في الأنظمة الحياتية على الأغذية وتوزع نواتج الاستقلاب على أعضاء الجسم .

تُعدُّ دراسة المواد الداخلة في تركيب الكائن الحي من مهمات الكيمياء الحيوية الساكنة والتي ترتبط بشكل وثيق مع الكيمياء الحيوية العضوية. أما دراسة الناحية الكيميائية لاستقلاب المواد فتُعدُّ من مهمة الكيمياء الحيوية الحركية (الديناميكية).

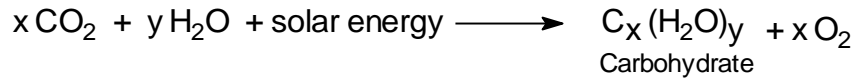
لا بد من التأكيد أن الكيمياء الحيوية الساكنة والحركية ترتبطان فيما بينهما بشكل وثيق، لأن دراسة العمليات لا يمكن أن تتم بدون دراسة المواد التي تشترك في هذه العمليات.

السكريات (الكربوهيدرات)**مقدمة**

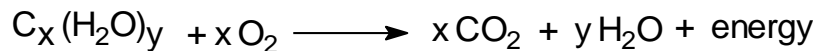
دعيت مجموعة المركبات التي يبدو معظمها وكأنه ماءات (هيدرات) الكربون $C_x(H_2O)_y$ بالكربوهيدرات ، وتُسمى الحدود الدنيا من الكربوهيدرات بالسكريات ، والتي تُعرف بأسماء تنتهي بالنهاية " أوز ose " مثل الجلوكوز ، الفركتوز ، السكروز ، المالتوز ، الرافينوز ، الستاكيوز ، الرابيوز

يعتبر الجلوكوز ، وهو من السكريات البسيطة ، من مكونات الدم المهمة جداً ويوجد أيضاً بشكل بوليمري في الغليكوجن والنشاء والسليولوز .

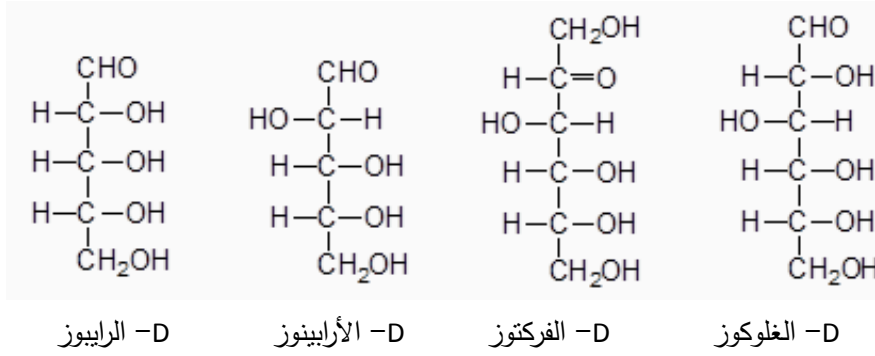
تتكون السكريات في النباتات الخضراء بواسطة الاصطناع الضوئي ، وهي العملية التي يقوم فيها الكلوروفيل الموجود في هذه النباتات بتثبيت ثنائي أكسيد الكربون CO_2 والماء في تفاعل تحولهما إلى سكر ، حيث تقدم أشعة الشمس الطاقة اللازمة لهذا التفاعل .



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



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



الشكل (14) صيغ بعض السكريات الأحادية وفق مساقط فيشر

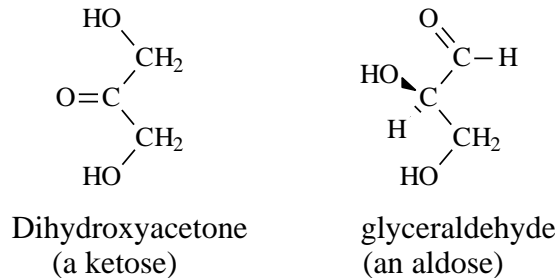
تتكون بعض السكريات من وحدتين من السكريات الأحادية مثل السكروز والمالتوز (سكر الشعير) و اللاكتوز (سكر الحليب) ، وتعطي بالحلمهة الحمضية اللطيفة جزئين من السكريات الأحادية ، لذا تدعى بالسكريات الثنائية . وهكذا تدعى الكربوهيدرات التي تتكون من ثلاثة جزيئات من السكريات الأحادية بالسكريات الثلاثية ، مثل الرافينوز الذي يوجد في الفطريات والشوندر السكري وفي بذور القطن ، حيث يعطي بالحلمهة الكاملة جزيئاً واحداً من كل من الفركتوز والغلوكوز والغالاكتوز ، وأما السكريات الرباعية (سكر الستاكيوز مثلاً) فهي تلك التي تتكون جزيئاتها من أربع وحدات من السكريات الأحادية .

تضم السكريات المتعددة (متعددة السكريات) النشاء والسيليلوز والجليكوجن ، وتعطي جميعها عدداً كبيراً من جزيئات السكريات الأحادية والثنائية عند حلمتها .

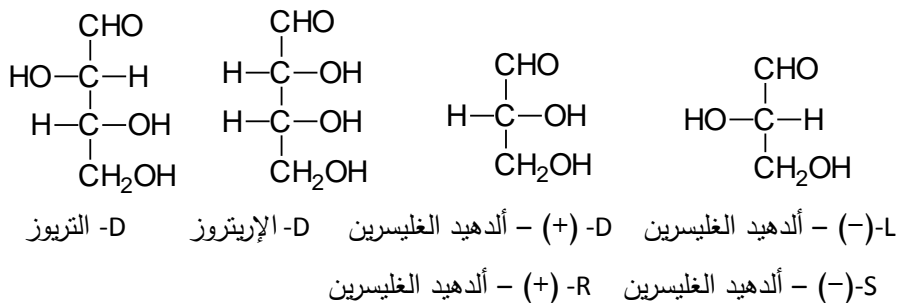
2 - 1 . تصنيف السكريات الأحادية وتسميتها

السكريات الأحادية بشكل عام هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل عدد ذرات الكربون في سلسلتها من 3 - 6 ذرات ، وبذلك تصنف وفق عدد ذرات الكربون في السلسلة ، وبحسب طبيعة الزمرة الكربونيلية (ألدهيدية أو كيتونية) التي تحويها هذه السلسلة .

لدى أكسدة (نزع الهيدروجين) الغليسيرين بالإمكان الحصول على اثنين من أبسط السكريات الأحادية، هما الغليسيرألدهيد وثنائي هيدروكسي الأستون اللذان يؤديان درواً هاماً في استقلاب الخلية الحية:



يعرف ألدهيد الغليسيرين (الغليسر ألدهيد) ، وهو أبسط سكر أحادي باسم ألدوتريوز ، ويحوي جزيء السكر رباعي الكربون ذرتي كربون غير متناظرتين ، ولذا نجد لكل سكر من هذه المجموعة مماكبين فراغيين مثل :
-D-الإريتروز و -D-التريزوز .



يحتوي جزيء ألدهيد الغليسرين كربوناً واحداً لامتناظراً، ولذا يوجد في تشكيلين فراغيين (متخايلين)، وتصنف السكريات الأحادية في سلسلتين كيميائيتين فراغيتين: السلسلة D- والسلسلة L-، ويعتمد هذا التصنيف على التشكيل حول ذرة الكربون اللامتناظرة والأكثر بعداً عن الزمرة الكربونيلية في جزيء السكر، حيث تنسب المتماكبات التي لها التشكيل المماثل لتشكيل D-ألدهيد الغليسرين إلى السلسلة D- (الزمرة OH - على اليمين في صيغ فيشر) ، وأما المتماكبات ذات التشكيل المماثل لتشكيل L- ألدهيد الغليسرين فتنسب إلى السلسلة L- .

الغليسير ألدهيد وثنائي هيدروكسي الأسيون يحتويان على ثلاث ذرات كربونية، لذا ينطويان تحت مجموعة السكريات الأحادية تريوزات Threoses، أما السكريات الأحادية الحاوية في جزيئها على أربع ذرات كربون فتسمى تيتروزات Tetroses، والحاوية خمسة تسمى بنتوزات Pentoses والحاوية ستة تسمى هكسوزات Hexoses، والحاوية سبعة تسمى هبتوزات Heptoses .

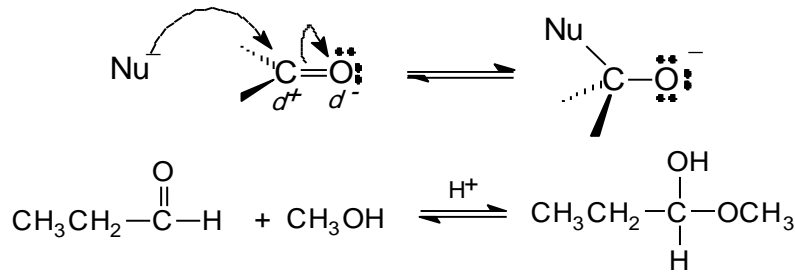
يصنف الغلوكوز ضمن السكريات البسيطة التي يعرف كل منها باسم ألدهوكسوز ، أما الفركتوز فهو كيتوهكسوز . ويصنف كل سكر أحادي يحوي خمس ذرات كربون بالاسم العام بنتوز ، ألدوبنتوز إذا كان يحوي زمرة ألدهيدية مثل الريبوز .

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 الرمز D- أو L- ليس لهما علاقة مباشرة بجهة الدوران للضوء المستقطب ، فقد يكون السكر D- (+) أو L- (-) أو D- (-) أو L- (+) ، وتبين الدراسات المختلفة التي أجريت على الفركتوز أن له التشكيل D- وأنه يساري الفعالية : D- (-) - الفركتوز .

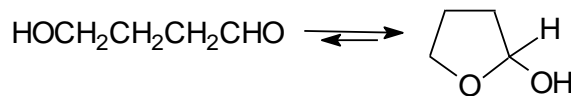
2 - 2 . البنية الحلقية للساكر الأحادية السداسية

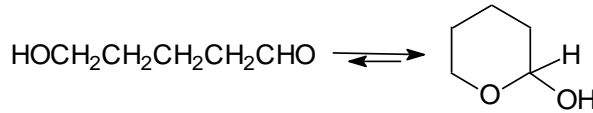
لا تتفق الصيغة ذات السلسلة المفتوحة (صيغة إسقاطات فيشر) التي أعطيت للغلوكوز في الفقرة السابقة مع بعض خواص هذا السكر ، فمع أن كثيراً من خواص D-(+) - الغلوكوز يمكن أن تفسرها الصيغة المفتوحة هذه ، نجد أن هناك دلائل كثيرة تشير إلى وجود توازن بين هذه الصيغة وصيغتين حلقيتين.

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 الأسيثال أو نصف الكيتال .

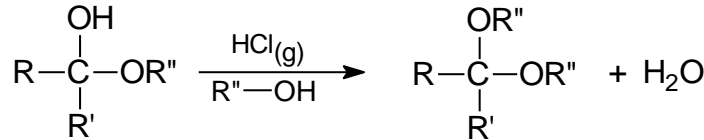


عندما يحوي الجزيء الزمرة الغولية والزمرة الألدهيدية معاً وفي مواقع مناسبة يسمح بتشكيل حلقة سداسية أو خماسية ، عند تشكيل نصف الأسيثال ، يكون هذا التفاعل ممكناً أنتروبياً .





يتفاعل نصف الأسييتال (أو نصف الكيتال) مع جزيء آخر من الغول ، ويتشكل مايسمى بالأسييتال (أو الكيتال) وجزء ماء ويمكن تسريع تفاعل تشكل الأسييتال أو الكيتال من الألدهيدات والكيثونات والأغوال البسيطة بالعمل على إزالة الماء من وسط التفاعل (لأنه تفاعل عكوس) . تحضر الأسييتالات (أو الكيتالات) الحلقية لأهميتها ، ويتم ذلك باستخدام الايتلن غليكول أو البروبيلن غليكول .

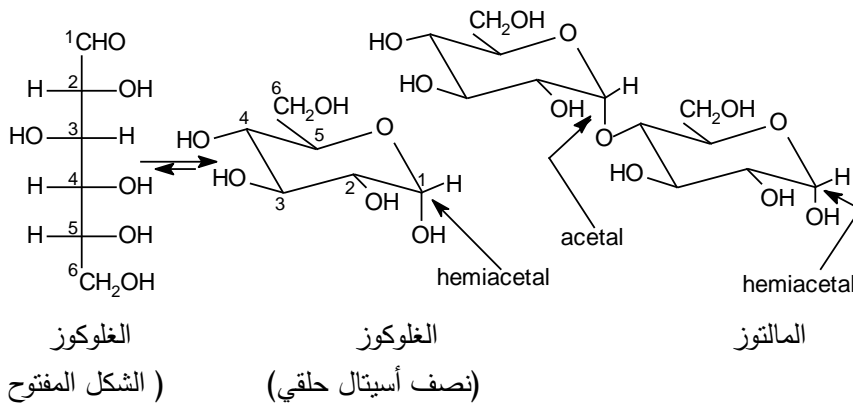


Hemiacetal

Acetal

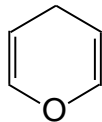
تسمية شائعة Ketal (R' = alkyl)

عندما يحوي جزيء ما الزمرة الغولية والزمرة الألدهيدية معاً وفي مواقع مناسبة تسمح بتشكيل حلقة سداسية أو خماسية هي نصف الأسييتال الحلقي ، يكون هذا التفاعل ممكناً أنتروبياً بشكل جيد عند السكاكر (الكربوهيدرات) ، فمثلاً يوجد الغلوكوز على شكل نصف أسييتال داخلي يتحول إلى أسييتال عندما يرتبط بجزئية غليكوذ ثانية ليعطي المالتوز (سكر ثنائي)، (بحث الكربوهيدرات).



تتحلمه الاسينالات (والكيثالات) بسهولة في وسط مائي حمضي فتعطي الأغوال والمركبات الكربونيلية التي تشكلت منها ، بينما لا تؤثر فيها الأسس إطلاقاً

تدعى الصيغ الحلقية سداسية الأضلاع لسكر ما باسم بيرانونز نسبة إلى المركب الحلقي غير المتجانس الذي يسمى البيران ، وهكذا نجد من الأفضل تسمية الغلوكوز باسم D-α - الغلوكوبيرانونز و D-β - الغلوكوبيرانونز .

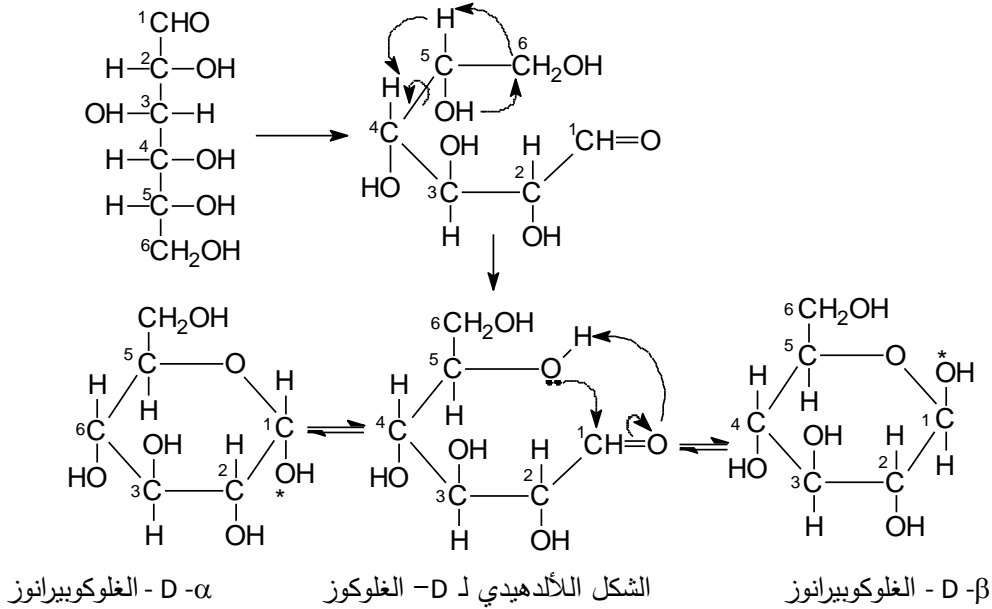


البيران



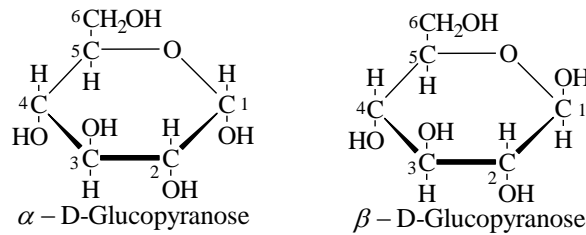
الفوران

- لا بد من الإشارة أن الصيغ الحلقية المكتوبة للغلوكوز وفق مساقط فيشر لا تبين بصورة صحيحة أطوال الروابط المختلفة بين الذرات، ولذا اقترح هارث Haworth أن يكون تشكيلا الغلوكوز في نصف الأسييتال الحلقي هما:
D-α - الغلوكوبيرانونز و D-β - الغلوكوبيرانونز وفق الآتي الشكل (15):



الشكل (15) تحول الغلوكوز إلى الصيغة نصف الأسيائية

على هذا النحو فإن D- α - غلوكوز يتمثل بـ D- α - غلوكوبيرانوز، أما D- β - غلوكوز فيتمثل بـ D- β - غلوكوبيرانوز، وبشكل جلي يمكن تمثيل بنية الأشكال الحلقية للسكريات الأحادية بمساعدة ما يسمى الصيغ المنظورة وفق هاورث Haworth:

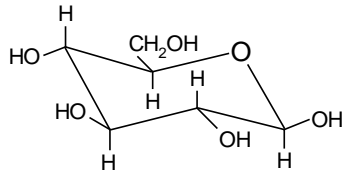


في هذه الصيغ تُبين الخطوط العريضة الروابط بين ذرات الكربون الواقعة عند الرسم المنظوري للجزيئة على المخطط الأمامي.

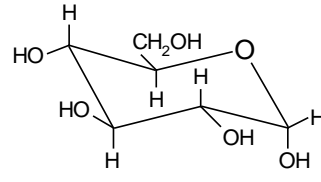
إذاً يوجد D-غلوكوز في المحاليل بثلاثة أشكال تتحول فيما بينها، اثنان منها حلقية يختلفان في ترتيب المجموعات حول ذرة الكربون الأولى (كربون الألهيد في الصيغة المفتوحة)، فهما عبارة عن متماكبين دياستيرييين، ويعرف كل من هذه المتماكبات في كيمياء السكريات باسم أنومير anomer، كما توصف ذرة الكربون 1- بأنها كربون أنوميري.

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

بينت الدراسات التي أجريت بواسطة الأشعة السينية أن الصيغة الحلقية في D-الغلوكوز هي على شكل امتثال الكرسي، وهكذا ترسم صيغتنا الغلوكوز الحلقية نصف الأسيائية بصورة أكثر واقعية كما هو مبين بالشكل (16)، حيث تعكس هذه الصيغ حقيقة أكيدة، وهي أن الغلوكوز يوجد بشكل الكرسي تكون فيه جميع المتبادلات في الوضع الاستوائي Equatorial في الصيغتين، ما عدا الزمرة الهيدروكسيلية المرتبطة بالكربون الأنوميري في الأنومير - α والتي تكون في الوضع المحوري Axial.

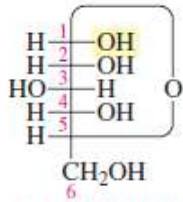


β -D - الغلوكوبيرانوز

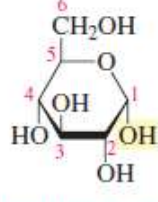


α -D - الغلوكوبيرانوز

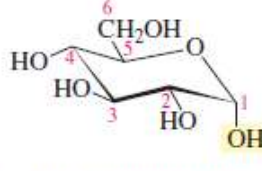
الشكل (16) صيغتي الغلوكوبيرانوز - α - و β (شكل الكرسي)



Fischer projection

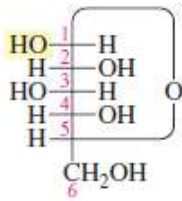


Haworth projection
 α -D-glucose

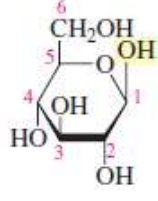


chair conformation

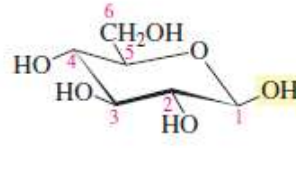
The α -position is to the right in a Fischer projection, down in a Haworth projection, and axial in a chair conformation.



Fischer projection



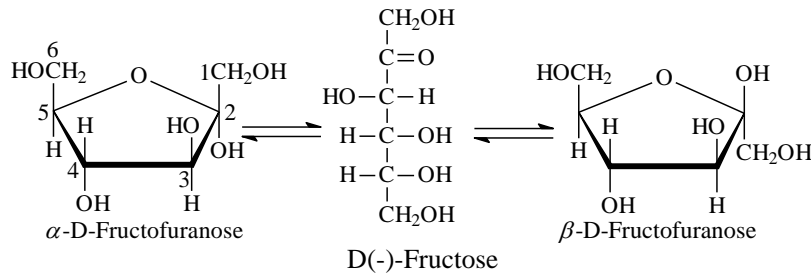
Haworth projection
 β -D-glucose



chair conformation

The β -position is to the left in a Fischer projection, up in a Haworth projection, and equatorial in a chair conformation.

يمكن تعميم تحول الغلوكوز على السكريات الأحادية الأخرى بما فيها **D- فروكتوز**، والذي يُعرف بسكر الفواكه ، وهو من أعلى السكاكر ، 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 حلقية ، لكنها خماسية الرؤوس . من الأفضل إذن وصفه باسم β - D - الفركتوفورانوز أو α - D - الفركتوفورانوز علماً بأنه يوجد في مصادره النباتية بالشكل β - D - الفركتوفورانوز .

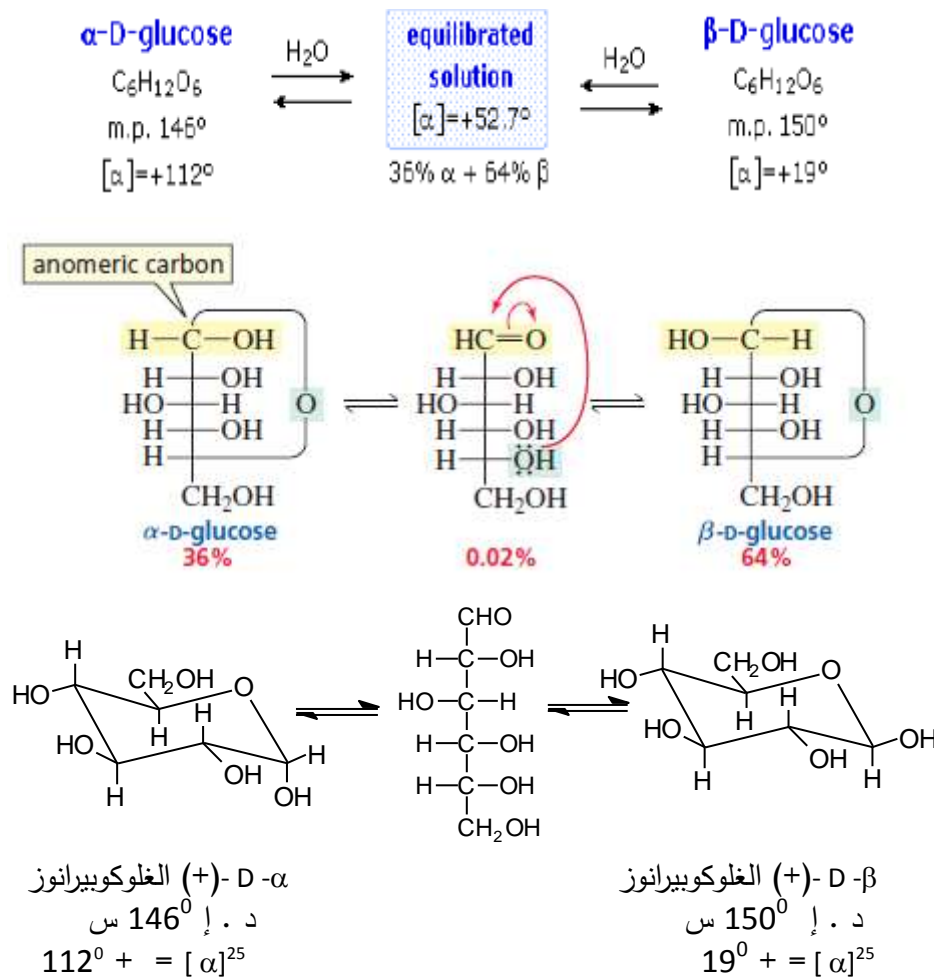


كما يلاحظ من الصيغ الواردة أعلاه، لدى تشكل الأشكال الحلقية من الألدوزات يصبح عندها أيضاً ذرة الكربون الأولى لا متناظرة، أما عند الكيتوزات فتصبح الذرة الثانية لا متناظرة.

الدوران التلقائي للغلوكوبيرانوز:

يوجد الغلوكوز المتبلور النقي إذن في شكلين $D-\alpha$ - الغلوكوبيرانوز ، و $D-\beta$ - الغلوكوبيرانوز ، وتشير الدراسات المطيافية إلى غياب الزمرة الكربونيلية في كلا الشكلين ، كما تبين دراسة مطيافية انحراف الأشعة السينية التي أجريت على أحد شكلي الغلوكوز البلوري (درجة إنصهاره : 150° س) أن جميع الزمر الهيدروكسيلية هي في الوضع الاستوائي ، بينما تكون جميع ذرات هيدروجين الحلقة في الوضع المحوري .

تساوي القدرة الدورانية النوعية $[\alpha]_D^{25}$ لمحلول محضر حديثاً من هذا الشكل البلوري للغلوكوز + 19° ، ولكن تزداد هذه القيمة ببطء في المحلول مع الزمن حتى تصبح + 52.7° . يمكن حينئذٍ أن نفصل من هذا المحلول ، ضمن شروط بلورة خاصة ، شكلاً متبلوراً آخر للغلوكوز 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 الغلوكوز ، كما أن لها بنية الغلوكوز + 19° نفسها ، باستثناء الزمرة الهيدروكسيلية الخاصة بالكربون الأنوميري (كربون الألدريد) التي تكون في الوضع المحوري .

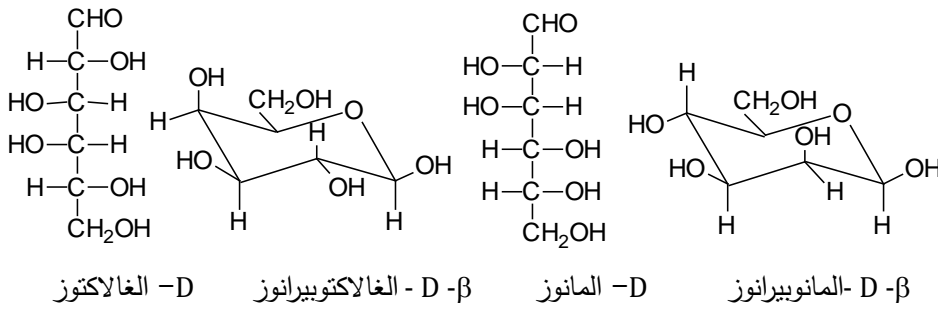


تدعى ظاهرة التغير التدريجي والبطيء في القدرة الدورانية لمحلول الجلوكوز (ولجميع السكريات) باسم **الدوران التلقائي** ، ويعود سبب هذه الظاهرة إلى التبدل الداخلي الذي يحدث في الصيغة نصف الأسيبتالية الحلقية عبر الشكل الألدهيدي المفتوح ، فهذا الشكل - وإن كان تركيزه منخفضاً جداً في المحلول - يكفي لإحداث التوازن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

يحتوي محلول الجلوكوز عند التوازن $\{ \alpha \}^{25} = + 52.70$ %64 من الشكل β (الأثومير + 19^0) و 36% من الشكل α (الأثومير + 112^0) كما يحتوي كمية قليلة جداً (أقل من 0.02%) من الجلوكوز المفتوح الذي يحتوي زمرة ألدهيدية حرة ، ولذلك لا تُظهر مثل هذه المحاليل عادة أي امتصاص أثناء الدراسات المطيافية الخاصة بهذه المجموعة ، كما تعطي اختباراً سلبياً عند إضافة كاشف شيف (وهو خاص بالزمرة الألدهيدية ، ويتطلب تركيزاً مرتفعاً منها) .

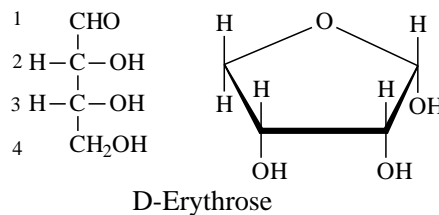
تفسر فكرة وجود شكلي الجلوكوز في وضع التوازن : شكل حلقي \leftrightarrow سلسلة مفتوحة جميع الملاحظات التجريبية لفعالية الجلوكوز الكيميائية (وجميع السكريات التي يمكن أن توجد فيها الزمرة الوظيفية الكربونيلية حرة) ، فبالرغم من أن كمية السكر الألدهيدي الموجودة في المحلول قليلة جداً إلا أن محلول الجلوكوز المائي يعطي اختبارات الألدريد بشكل مميز (اختبار تولانز $Ag(NH_3)_2^+$ أو محلول فهلنغ Cu^{2+}) ، ويعود سبب ذلك إلى أن الألدريد الحر المستهلك بالتفاعل يعمل على إزاحة التوازن بين الشكل الحلقي والشكل المفتوح باستمرار باتجاه الشكل الذي يتفاعل مع الكاشف ، وفي النهاية نجد أن الجلوكوز الموجود في المحلول قد تفاعل كلياً مع الكاشف .

يختلف D - المانوز عن D - الجلوكوز في التشكيل عند ذرة الكربون -2 ، وهو يوجد في الشكلين α - و β - المانوبيرانوز ، ويختلفان فيما بينهما بالتشكيل حول ذرة الكربون الأثوميرية (الجلوكوزيدية) . أما D - الغالاكتوز فهو يختلف عن D - الجلوكوز في التشكيل عند ذرة الكربون -4 ، ويعرف السكر الثنائي المتشكل من جزئ D - غالاكتوز وجزئ D - جلوكوز باسم اللاكتوز أو سكر الحليب وهو يوجد في الدماغ والأنسجة العصبية .

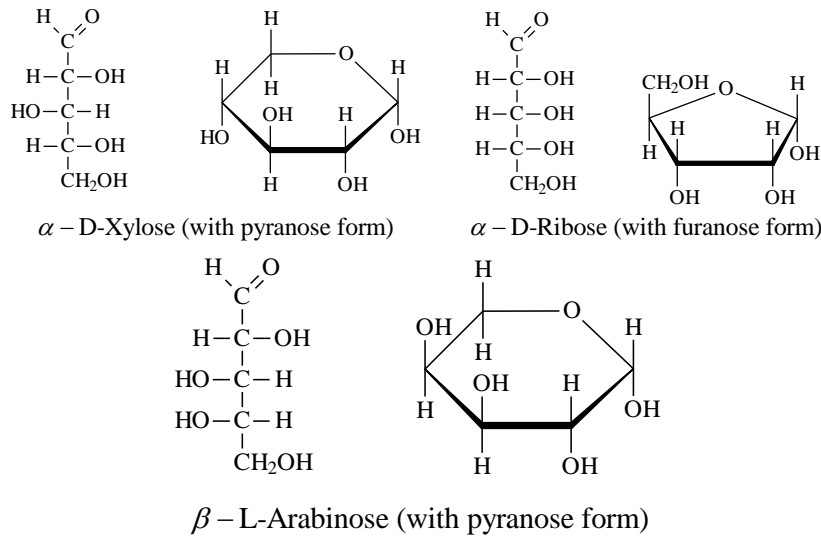


2- بعض السكريات الأحادية المتوفرة في النباتات:

من بين السكريات الأحادية - التيتروزات، الحاوية في جزئتها أربع ذرات كربون يمكن أن نسمي D - إريتروز، وهو أحد المنتجات الوسيطة للتركيب الضوئي:

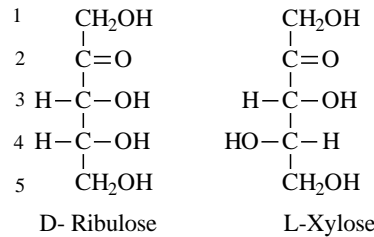


ومن بين البنتوزات والتي تحتوي في جزيئتها خمس ذرات كربون، الدور الأكبر يؤديه في النباتات كل من الكسيلوز والأرابينوز والريبوز والتي تمتلك الصيغ البنوية التالية:



يُصادف الكسيلوز والأرابينوز في النباتات بشكل حر، لكن يتوافران بصورة رئيسة على شكل متعددات السكريات مرتفعة الوزن الجزيئي وتسمى بنتوزانات، أما الريبوز بالشكل الفورانوزي فيدخل في تركيب الحموض النووية.

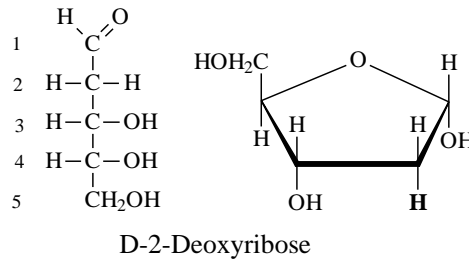
تم العثور في النباتات الخضراء والأحياء الدقيقة وأنسجة الحيوانات على الكيتوبنتوزات D-ريببولوز و L-كسيلولوز:



يؤدي D-ريببولوز دوراً هاماً، كمركب الإستر الفوسفوري منه، بضم غاز ثاني أكسيد الكربون خلال عملية التركيب الضوئي. يؤدي الكسيلولوز والريببولوز دوراً جوهرياً في التحولات الأنزيمية المتبادلة للسكريات الأحادية.

يتوافر في الحموض النووية الداخلة في تركيب النواة الخلوية مشتق الريبوز D-2 - ريبوز

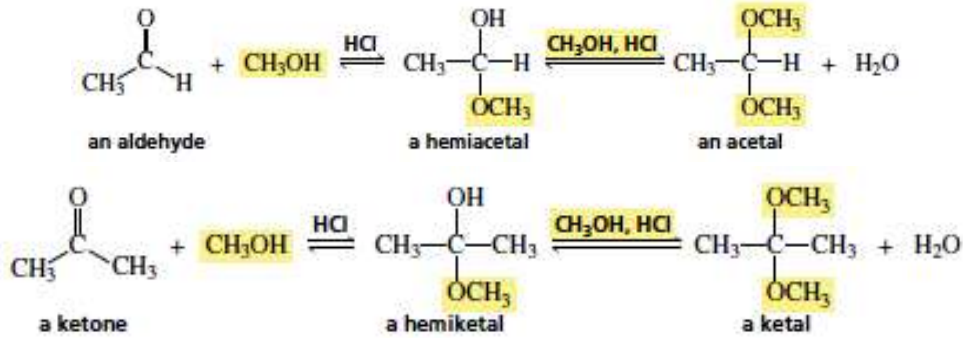
منقوص الأوكسجين بالشكل الفورانوزي:



1- تفاعلات السكاكر الأحادية :

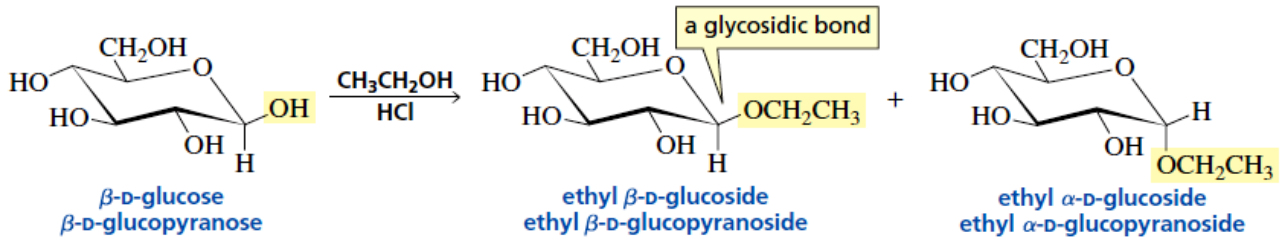
1-1-2. تشكيل الغليكوزيدات

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



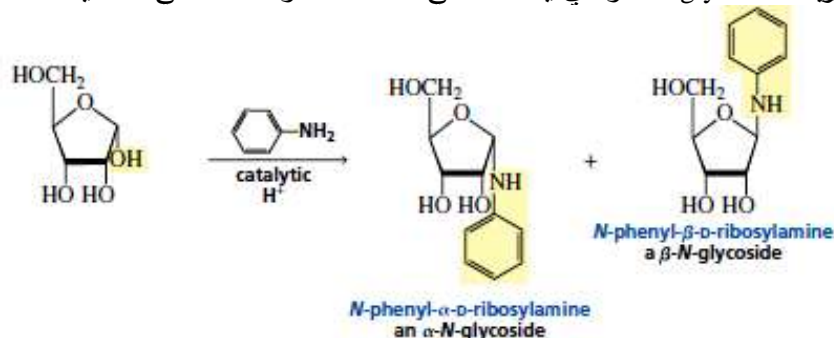
لذلك من الطبيعي أن يتفاعل الغلوكوز مع الأغوال في أوساط حمضية لطيفة ، وتعطي مشتقات تعرف باسم الغليكوزيدات (تقابل الأسييتالات) ومن خلال الزمرة OH- المرتبطة مع الكربون الأنوميري ، وهكذا يتشكل ميتيل α -D- غلوكوبيرانوزيد وميتيل β -D- غلوكوبيرانوزيد من تفاعل الغلوكوز مع الميتانول . لانتأثر بقية الزمر الهيدروكسيلية الموجودة في الجزيء في شروط التفاعل هذه، لكن يمكن أن تدخل في تفاعل مع الأغوال وتعطي الايترات الموافقة وذلك بشروط تفاعلية مختلفة.

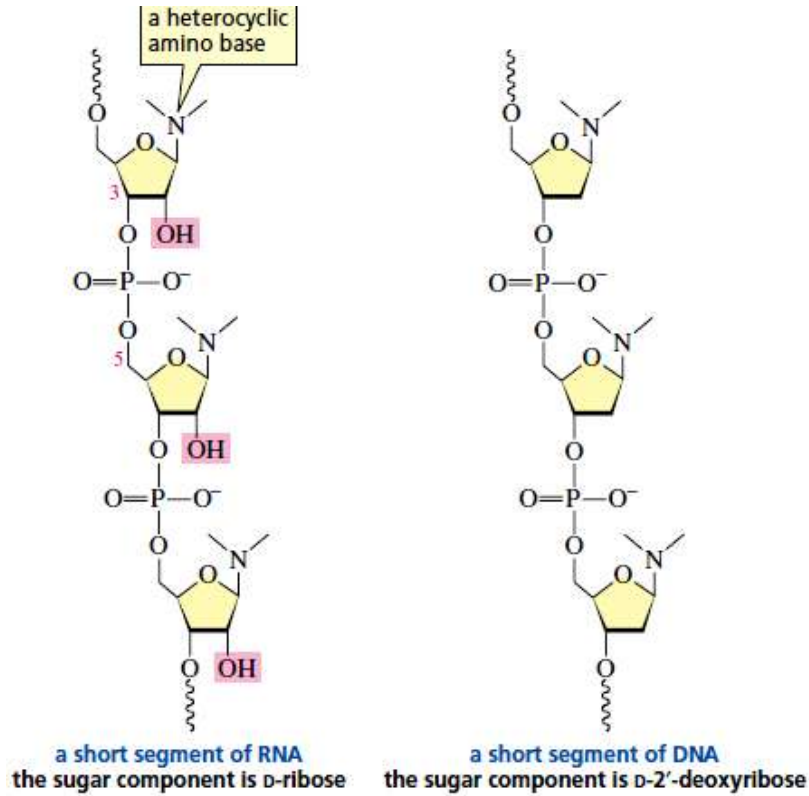
ومع الإيتانول :



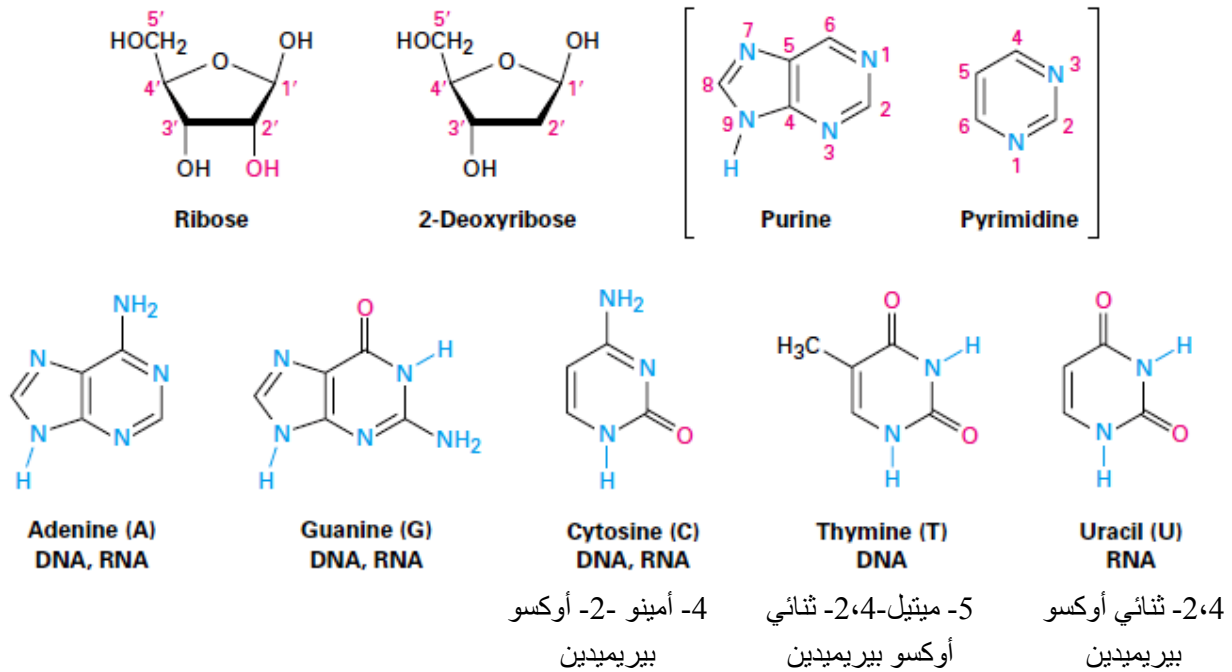
تعد الغليكوزيدات مجموعة من أهم مشتقات السكريات الأحادية في المختبر وفي كيمياء الكائنات الحية ، فالسكريات الثنائية والنشاء والسيليلوز والحموض النووية تحوي جميعها سكاكر أحادية متحدة بشكل ما عبر روابط غليكوزيدية .
- اكتب تفاعل كل من المانوبيرانوز والغالانكتوبيرانوز في الشروط السابقة مع الإيتانول أو الميتانول

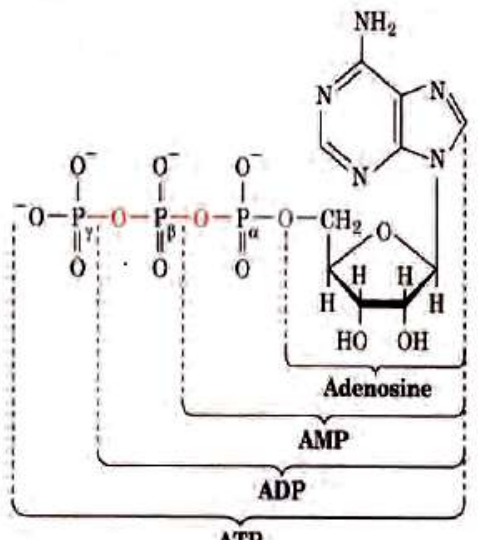
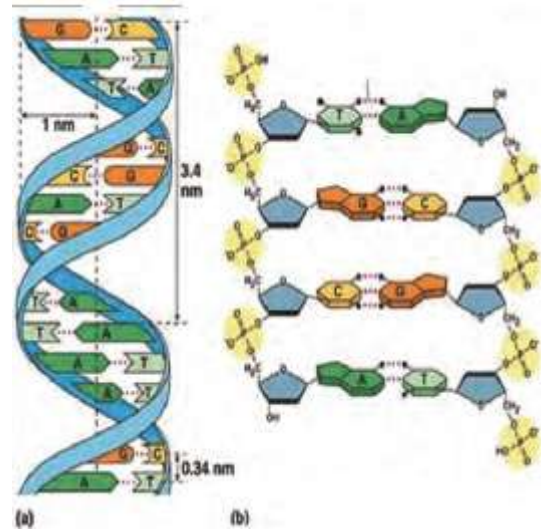
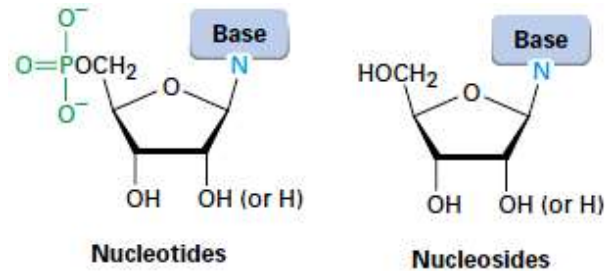
بشكل مشابه لتفاعل السكاكر الأحادية مع الأغوال ، تتفاعل السكاكر الأحادية مع الأمينات بوجود كمية قليلة لحمض ، ويتشكل N-غلوكوزيد N-glycoside ، والذي يصادف في الـ DNA و RNA في التشكيل β -N-glycoside :





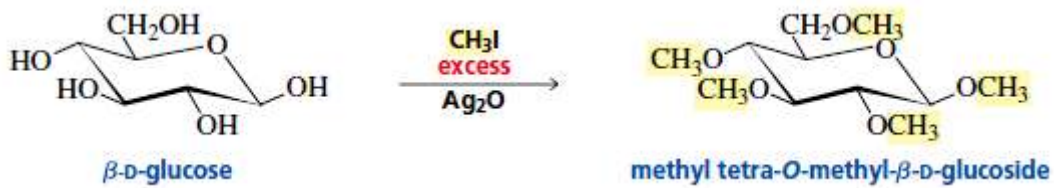
هناك الكثير من الغلوكوزيدات الطبيعية ذات الأهمية الطبية (المقوية لعضلة القلب ، المضادات الحيوية الطبيعية ...)



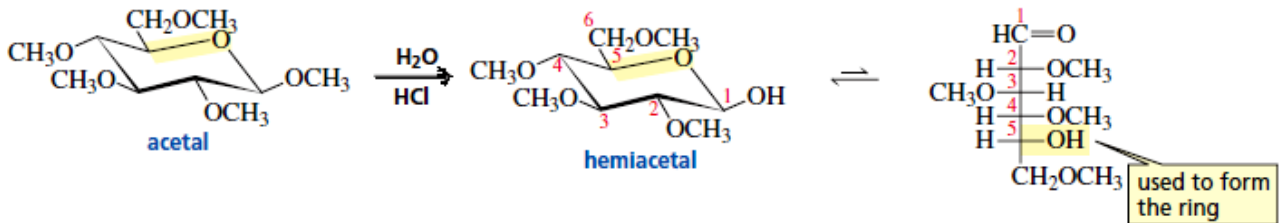
	
<p style="text-align: center;">هل تعلم :</p> <p>أن بعض النيوكليوتيدات تستخدم كمركبات خازنة للطاقة في الخلايا ، وهي النيوكليوتيدات ثلاثية الفوسفات ، مثل :</p> <ul style="list-style-type: none"> - الأدينوزين ثلاثي الفوسفات (ATP) - الغوانوزين ثلاثي الفوسفات (GTP) 	

2-1-2. تشكيل الإيترات :

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

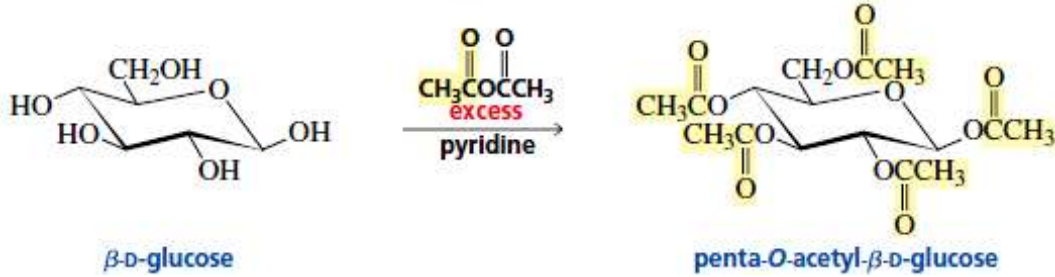


يمكن من خلال التفاعل السابق التعرف على بنية السكر الحلقية ، وذلك بتطبيق تفاعل الحلمهة اللطيفة :



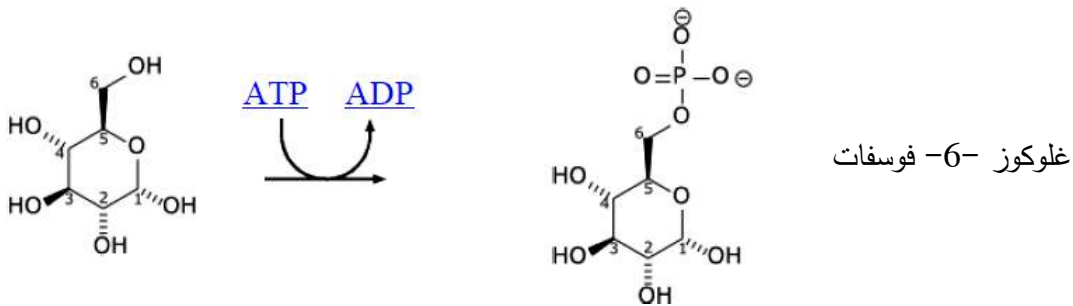
3-1-2. الأسترة :

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 - الجلوكوز ، وعند درجة عالية من الحرارة يكون خماسي الخلات β - هو المشتق السائد في الوسط :



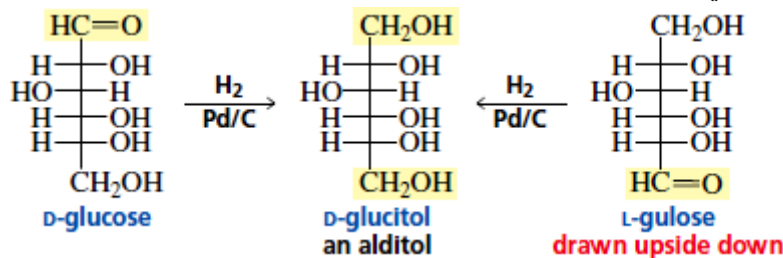
تعد السكريات الفوسفاتية Phospho sugars من أسترات حمض الفوسفور ، وهي مجموعة من المركبات المهمة جداً في الجملة الحيوية ، كمركبات وسطية في كثير من عمليات الاستقلاب مثل تفاعل خسف الغليكوجين إلى حمض اللاكتيك في العضلات ، وتفاعل تخمر النشاء إلى الإيثانول ، كما أنها تدخل في تركيب الحموض النووية الريبية RNA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

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



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

ترجع الزمرة الكربونيلية في السكاكر الأحادية بالهدرجة الواسطية أو بواسطة بورهيدريد الصوديوم ، ويعرف السكر الناتج عن هذا التفاعل بالاسم العام الألديتول . يتحول D-الجلوكوز 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-الجلوكوز ، ويصنع D-الغلوسيتول في الصناعة من تفاعل هدرجة D-الجلوكوز هدرجة وساطية في النيكل كفاف .

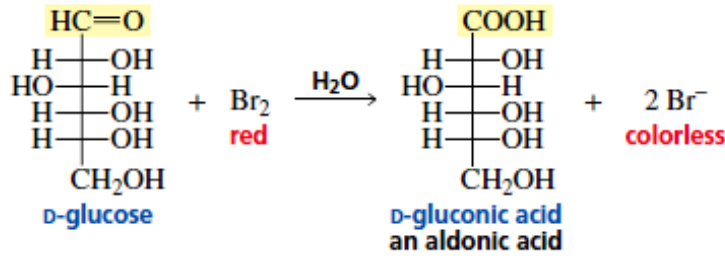


تنتشر السكاكر السداسية الغولية كثيراً في النباتات ، حيث يوجد الغلوسيتول (السوربيتول) مثلاً في الطحالب البحرية الحمراء بنسبة عالية وفي الفواكه مثل التفاح والأجاص والكرز والخوخ . تحوي الطحالب البحرية أيضاً المانيتول والذي يوجد أيضاً في الزيتون والبصل والفطور ، وهو ينتج عن تفاعل إرجاع D-المانوز بواسطة بورهيدريد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

2-1-5. أكسدة السكاكر :

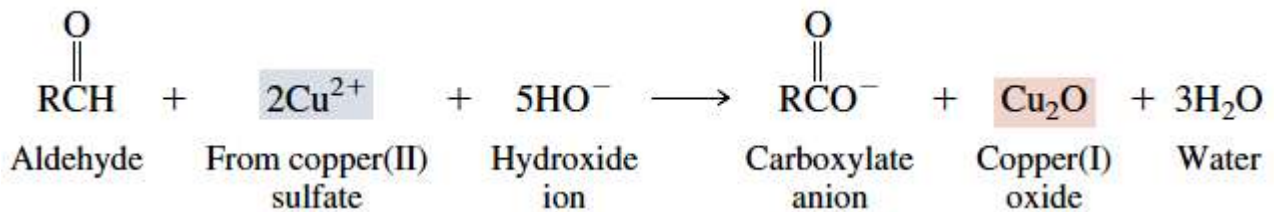
تتأكسد السكاكر بسهولة بواسطة عدد من الكواشف المؤكسدة ، حيث يكون ناتج كل تفاعل من تفاعلات الأكسدة هذه مختلفاً يتحدد بنوعية الكاشف المطبق ، ومن الطبيعي أن تكون الزمرة الألدهيدية في الألدوزات هي الأكثر تأثراً بكواشف الأكسدة .

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

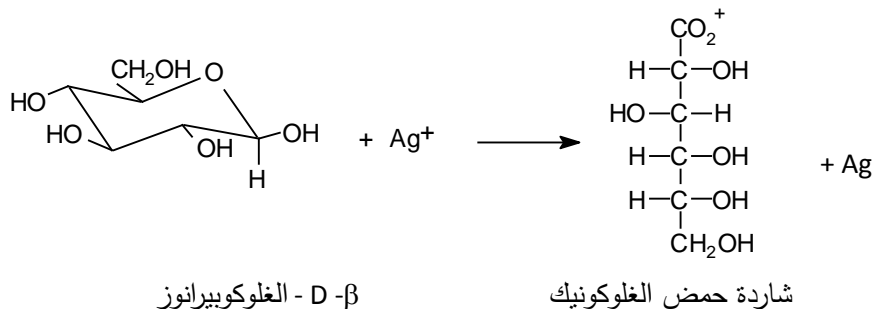


يتضمن تفاعل أكسدة الألدوزات طريقة تحليلية جيدة وسهلة ، استخدمت كثيراً في كيمياء السكاكر ، حيث يصنف كاشف فهلنغ وبنديكت وكاشف تولان ضمن الكواشف الجيدة المستخدمة لهذا الهدف .

تتحول شاردة النحاس Cu^{2+} في محلول فهلنغ (محلول CuSO_4 مع محلول طرطرات الصوديوم والبيوتاسيوم في هيدروكسيد الصوديوم) أو في محلول بنديكت (محلول سترات الصوديوم وكربونات الصوديوم) إلى راسب أحمر أجري Cu_2O عندما تؤكسد الزمرة الألدهيدية في جزيء السكر :



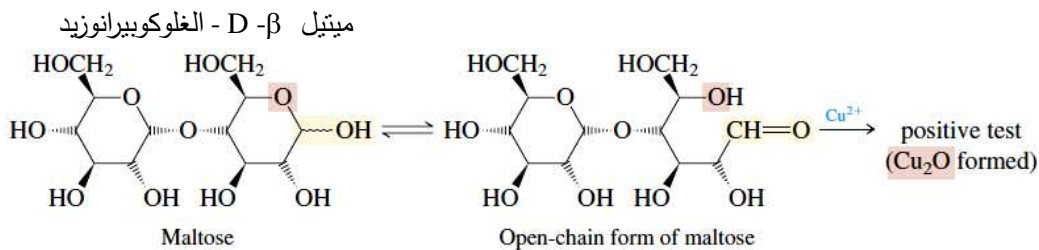
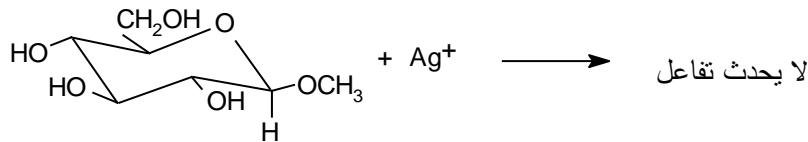
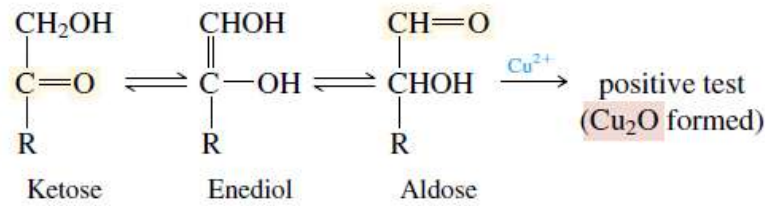
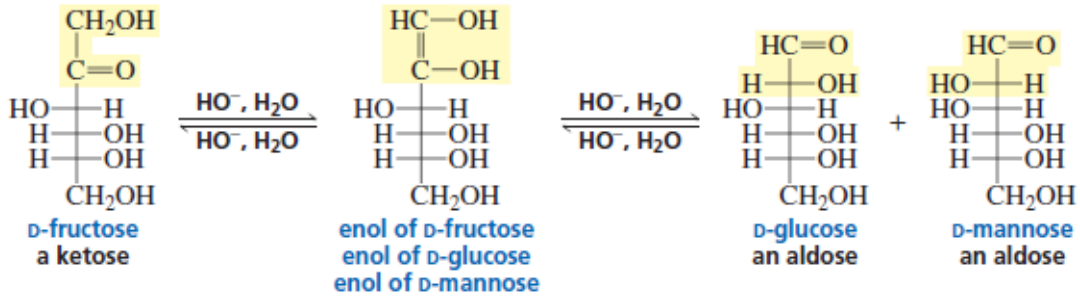
وأما شاردة الفضة Ag^+ في كاشف تولانز $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ فهي تؤكسد السكر وترجع بالتالي إلى الفضة المعدنية التي تترسب على شكل مرآة من الفضة .



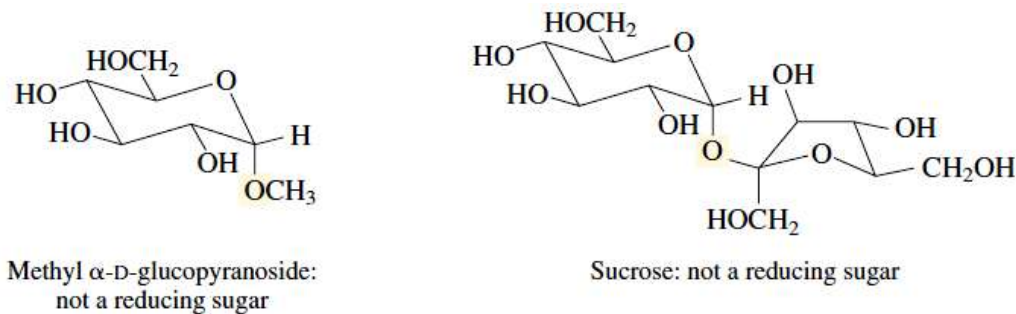
D-β - الغلوكوبيرانوز

شاردة حمض الغلوكونيك

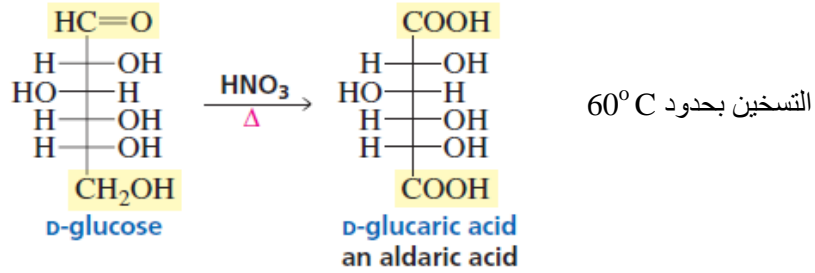
يعطي الفركتوز نتيجة إيجابية عند إضافة كاشف تولانز أو محلول فهلنغ أو محلول بندكت إليه ، علماً أنه لا يحوي زمرة ألدهيدية ، ويعود سبب ذلك إلى التوازن الحادث تحت تأثير الأساس بين الفركتوز والغلوكوز والمانوز . يمكن تحويل الغلوكوز إلى الفركتوز في تفاعل أكسدة - إرجاع داخلي بتأثير الأسس وعبر تشكيل الإينول (التماكب النزوحى - التيتوميري) .



إذا أرجع السكر كاشف تولانز أو محلول فهلنغ فإنه يعرف باسم سكر مُرجِع ، أما إذا كانت ذرة الكربون الأنوميرية في جزيء السكر محمية (على شكل غليكوزيد) فالسكر لا يتأثر بشروط الأكسدة اللطيفة هذه ، ويعرف السكر حينئذ بأنه سكر غير مُرجِع ، والمثال النموذجي لهذا الصنف هو السكروز) .



يؤكسد محلول حمض الأزوت HNO_3 الزمرة الهيدروكسيلية الأولية بالإضافة إلى الزمرة الألدهيدية في الألدوزات ، وهكذا يتأكسد D - الجلوكوز إلى D - حمض السكاريك (الجلوكاريك) ، وأما D - الغالاكتوز فهو يتأكسد إلى حمض الميوسيك (الغالاكتاريك Galactaric). وينتمي الناتج إلى الحموض الألدارية (حمض ألداريك) .



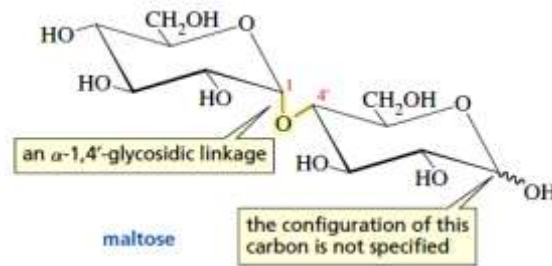
يُمكن أن تجري أكسدة السكريات الأحادية أيضاً بشكل تتأكسد فيه فقط الزمرة الغولية الأولية إلى الزمرة الكربوكسيلية بنتيجة الأكسدة بالأوكسجين وبوجود البلاطين كمثبط للزمرة الكربونيلية O_2 / Pt . الحموض المتشكلة بذلك عُرفت بحموض اليورونيك (Uronic acids) ، ويتشكل من الغالاكتوز حمض الغالاكتيورونيك ومن المانوز حمض المانيورونيك.

2-2. السكاكر الثنائية :

تشكل السكاكر الثنائية القسم الأكبر من مجموعة من السكاكر تُعرف باسم قليات السكاريد Oligosaccharide، وهي تعطي بالحلمهة 2 - 8 جزيء من سكر أحادي ، أما السكاكر الثنائية فهي تعطي بالحلمهة نوعين من السكاكر الأحادية أو جزيئين من سكر أحادي .

2-2-1. المالتوز :

يتكون المالتوز من وحدتي D - غلوكوز مرتبطتين برابطة غليكوزيدية α - بين هيدروكسيل الـ C₄ من جزيء والكربون الأنوميري من جزي آخر وتكون الزمرة الـ OH - المرتبطة بالكربون الأنوميري الآخر في بلورات المالتوز في الشكل β - $[\alpha]_D = +112$ ، ولكنها تتحول في المحلول - بفعل الدوران التلقائي - إلى مزيج من الشكلين $[\alpha]_D$ α - $\{ = +168 \}$ و β - ، هذا وتساوي القدرة الدورانية النوعية لهذا المزيج $+136$ ، احسب نسبة تواجدهما .

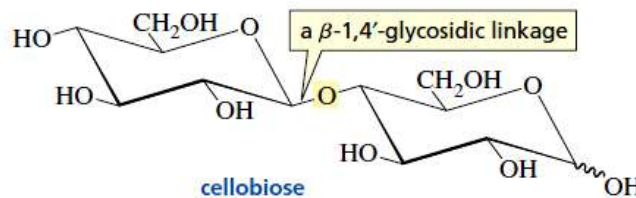


يتصف المالتوز بأنه سكر مرجع لأن الزمرة الكربونيلية في الحلقة الثانية تكون في الشكل نصف الأسيثالي ، ولذا يدخل المالتوز في جميع تفاعلات كربونيل السكاكر الأحادية .

ينتج المالتوز (سكر الشعير) عن الحلمهة الجزئية للنشاء حيث يعمل إنزيم الدياستاز على تحويل النشاء (الذرة ، القمح ، البطاطا ، ...) إلى المالتوز ، الذي يتحلل مائياً إلى وحدتي غلوكوز بواسطة أنزيم α - Maltase ، وتعد هذه الخطوة التفاعلية مرحلة أساسية في تفاعل تخمر النشاء وتحويله إلى الإيثانول ، لا بد من الإشارة عند تحلل الأميلوبكتين بتشكيل ايزو المالتوز ، والذي يتكون من ارتباط وحدتي غلوكوز بالرابطة α -(1 \rightarrow 6') ، وتحلله يحتاج أنزيم Isomaltase دون غيره .

2-2-2. السلوبيوز :

تسمح الحلمهة الجزئية الحمضية للسليلوز (القطن) بفصل سكر ثنائي هو السلوبيوز ، وهو يتميز بأنه سكر مرجع ، قابل للدوران التلقائي ، ويتكون من وحدتي غلوكوز مرتبطتين برابطة غليكوزيدية 1 - 4 تشبه طريقة الارتباط التي رأيناها في حالة المالتوز .



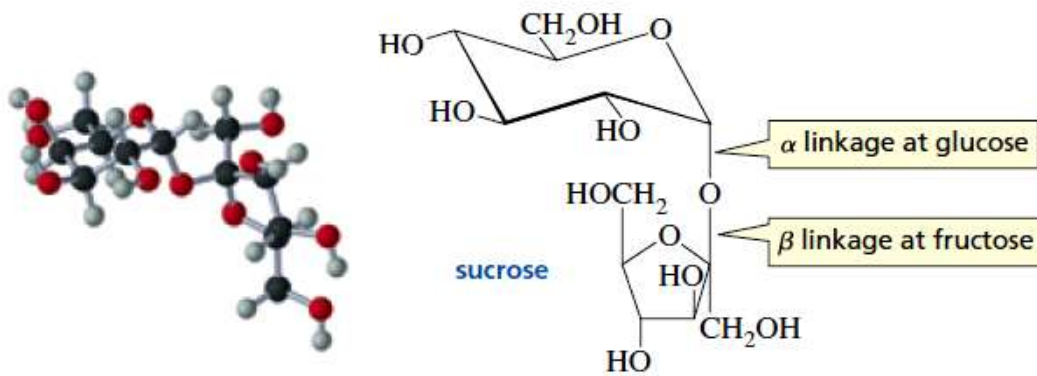
يختلف السلوبيوز في أن الرابطة الغليكوزيدية في الأول هي رابطة β -(1 \rightarrow 4') ، بينما تكون الرابطة في المالتوز α -(1 \rightarrow 4') . يعد هذا الاختلاف في الرابطة الغليكوزيدية في المالتوز (وهي α) والرابطة الغليكوزيدية في

السلوبيوز (وهي β) ذا أهمية حيوية كبيرة ، فالإنزيمات التي تستطيع حلمهة الرابطة - α لا يمكنها حلمهة الرابطة - β ، والعكس صحيح ، أي أن الإنسان يستطيع هضم النشاء ولا يمكنه الاعتماد على السيللوز كمصدر غذائي .

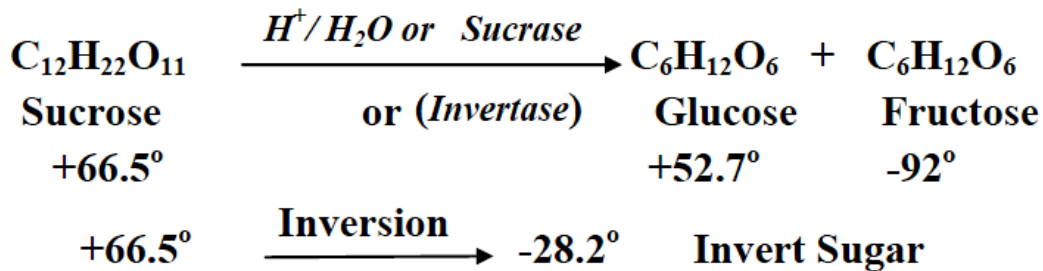
2-2-3. السكروز (سكر المائدة) :

يعرف السكر العادي المستخدم في التغذية باسم السكروز ، وهو يعد من أكثر السكاكر الثنائية أهمية ، ويستحصل عليه من قصب السكر والشمندر السكري . يعطي السكروز بالحلمهة كميتين متساويتين من D - الغلوكوز و D - الفركتوز ، ولاييدي ظاهرة الدوران التلقائي ، ولايرجع محلول فهلنغ أو كاشف تولانز ، ولا يشكل أوزاروناً (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 : $D-\alpha$ - غلوكوبير أنوزيل - $D-\beta$ - الفركتوفورانوزيد أو $D-\beta$ - فركتوفورانوزيل $D-\alpha$ - الغلوكوبيرانوزيد .



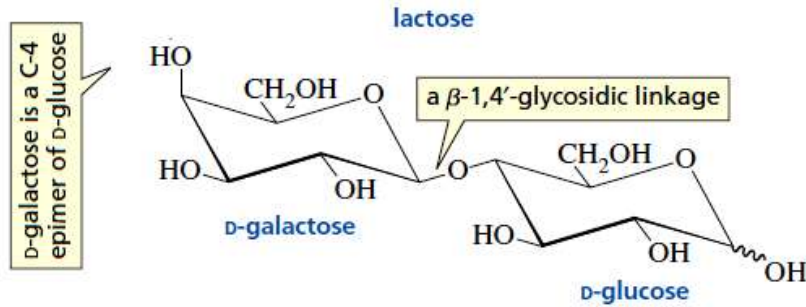
من الممكن تتبع تفاعل حلمهة السكروز بواسطة مقياس الاستقطاب ، فالقدرة الدورانية النوعية للسكروز تساوي $+66^\circ$ ، بينما تساوي القدرة الدورانية النوعية لمحلول الغلوكوز عند الاتزان (مزيج من α - و β - الغلوكوبيرانوز) $+52.7^\circ$ ، وللـفركتوز -92° . يحوي وسط تفاعل حلمهة السكروز في نهاية التفاعل مزيجاً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



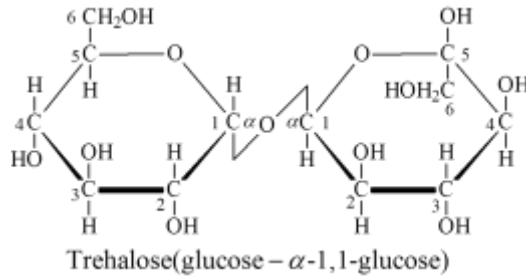
يعرف تفاعل فصم السكر إلى الغلوكوز والفركتوز تاريخياً باسم انقلاب السكر ، ويدعى مزيج المنتجات بالسكر المنقلب invert sugar ، ولذا يدعى أنزيم التحلل بـ Invertase ، ويستطيع إنزيم الأنفرتاز الذي تفرزه بعض أنواع الخمائر أن يقوم بتفاعل الفصم هذا . يدعى الغلوكوز تجارياً باسم الديكستروز ، ويعرف الفركتوز بالليفولوز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

2-2-4. اللاكتوز (سكر الحليب):

اللاكتوز من السكاكر الثنائية التي تتألف من وحدتين مختلفتين من السكاكر الأحادية ، ويوجد بنسبة لا بأس بها في حليب الثدييات (بين 4 و6%) ويستحصل عليه صناعياً من المصل المتبقي خلال مراحل صناعة الجبن . تسمح حلمة اللاكتوز بفصل كميتين متكافئتين من D-الغلوكوز و D-الجالاكتوز ، وتوضح الدراسات المختلفة (المطيافية والكيميائية) أن الرابطة الغليكوزيدية تكون بين الكربون 1- من الجالاكتوز والكربون 4- من الغلوكوز ، مما يؤمن لوحدة الغلوكوز إمكانية البقاء بشكل سلسلة مفتوحة أو نصف أسيتالية ، أي تحتوي جزيئة الغلوكوز في اللاكتوز على هيدروكسيل غليكوزيدي حرّ، يعاني حادثة الدوران الذاتي ويرجع محلول فهلنغ، أما بالنسبة لزاوية الدوران النوعي للمحلول المتوازن وتبلغ $+52.6^\circ$.



2-2-5. التريهالوز Trehalose (سكر الفطر): يوجد في الفطور والأشنيات وبعض النباتات الراقية (من فصيلة *Selaginella*). تبلغ كمية هذا السكر في خميرة الخبز حوالي 18% من المادة الجافة، ويتخمر بواسطة أغلب الخمائر. يتألف من اتحاد جزيئتي D- α - غلوكوبيرانوز بواسطة هيدروكسيليها الغليكوزيديين:



ونظراً لعدم وجود أي هيدروكسيل غليكوزيدي حرّ في جزيئة هذا السكر فهو لا يعاني حادثة الدوران الذاتي ولا يرجع محلول فهلنغ، وتبلغ زاوية الدوران لمحلوله المائي $+187.3^\circ$.

2-5. متعددات السكريات من الدرجة الثانية Polysaccharides:

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

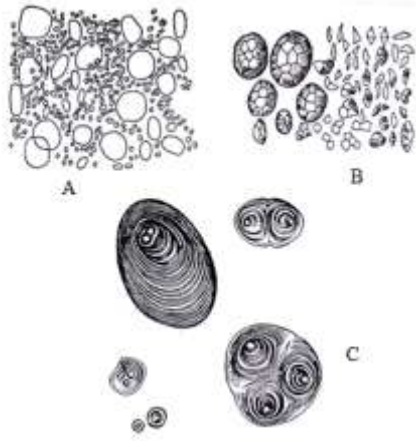
أ- متعددات السكريات المتجانسة Homopolysaccharides وهي التي تتألف من اتحاد جزيئات نوع واحد من السكريات الأحادية.

ب- **متعددات السكريات غير المتجانسة Heteropolysaccharides** وتتألف من شقوق تابعة لأكثر من نوع واحد من السكريات الأحادية (2 إلى 4 أنواع عادة، ونادراً من 5 إلى 6 أنواع) ويمكن أن تحوي على عناصر إضافية كالآزوت.

2-5-1. متعددات السكريات المتجانسة:

تتفكك هذه السكريات بعد حلمتها الحمضية أو القلوية إلى سكريات أحادية من نوع واحد وتعدّ هذه الفئة من أوسع السكريات انتشاراً في الطبيعة، وتوجد بشكل رئيس في المنتجات النباتية وتقسّم إلى ثلاثة أنواع: معتدلة، يدخل في تركيبها سكريات معتدلة، وقلوية يدخل في تركيبها سكريات أمينية، وحمضية يدخل في تركيبها أحماض سكرية، ويمكن أن تكون السلاسل فيها مستقيمة ومتفرعة، أهمها: النشاء، الغلايكوجين، الإنولين، السيللولوز، الكالوز، الدكستران، الآغار - آغار، الكيتين.

2-5-1-1. **النشاء Starch**: من السكريات الإذخارية التي تتوافر في النباتات متجمعة على شكل حبيبات متفاوتة الشكل والحجم، وقد تكون بيضوية أو كروية أو غير منتظمة. أما قطرها فيتراوح من 0.002 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 انتفاخه يزداد بشكل تدريجي أيضاً حتى يتشكل في النهاية، ضمن درجة حرارة معينة، محلول غروي لزج يسمى مطبوخ النشاء (النشاء المتهلم). يتألف النشاء بنسبة 96.1-97.6% من سكر مركب يعطي بالحلمة 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 وغيرها بنسبة قد تصل حتى 0.6% وتكون متمزة على جزء النشاء السكري المعقد ويمكن استخلاصها بالمذيبات العضوية المعتدلة.

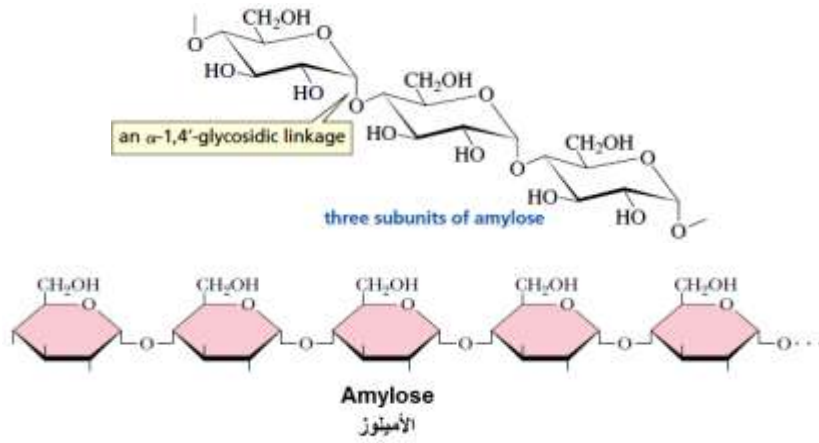
أما ارتباط حمض الفوسفور مع النشاء فقد يكون إما على شكل شائبة كما في نشاء الذرة والقمح والأرز ويمكن نزعها بواسطة الماء الدافئ أو الايثانول أو دي أوكسان، أو قد يكون مرتبطاً مع النشاء بروابط إستيرية كما في نشاء البطاطا، حيث تؤدي الحلمة الحمضية أو الأنزيمية إلى تشكّل نسبة من جزيئات الغلوكوز -6- فوسفات.

يتكون الجزء الكربوهيدراتي للنشاء من نموذجين من متعددات السكاريد، التي تختلف بخواصها الكيميائية والفيزيائية

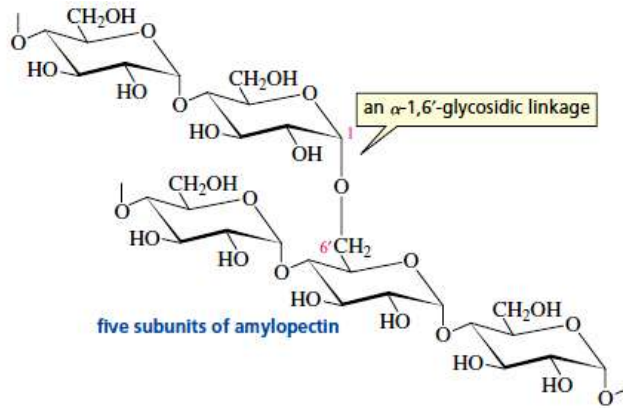
وهما **الأميلوز والأميلوبكتين**.

الأميلوز Amylose:

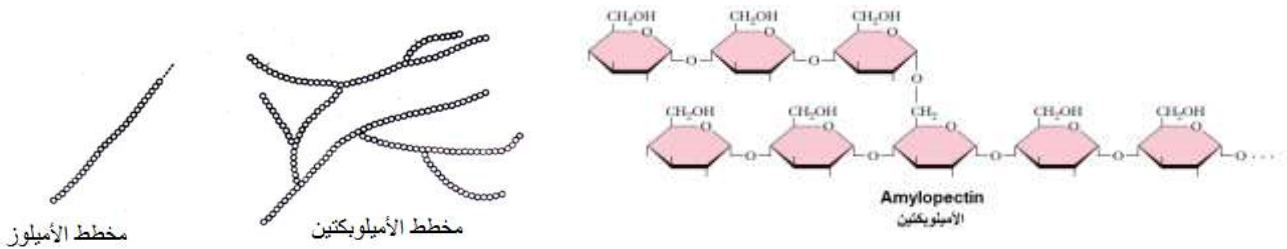
عبارة عن سلاسل مستقيمة من جزيئات D-α - غلوكوبيرانوز التي يبلغ عددها ما بين 2000 و 6000 جزيئة أو أكثر، بحيث يتراوح وزنه الجزيئي ما بين 300 ألف وحتى المليون. ينحل بسهولة في الماء الدافئ ويعطي محاليل قليلة اللزوجة نسبياً وقليلة الثبات، إذ يكفي تركها لفترة من الزمن حتى تبدأ بإعطاء رواسب بلورية، ترتبط شقوق الغلوكوز في سلسلة الأميلوز بروابط غليكوزيدية α-1,4 معطية سلاسل مستقيمة غير متفرعة:



الأميلوبكتين Amylopectin: يختلف هذا المركب عن الأميلوز بوزنه الجزيئي الكبير ويزيادة عدم تجانسه. وقد دلت النتائج على أن جميع أنواع الأميلوبكتين يزيد وزنها الجزيئي عن 20 مليوناً. ينحل هذا المركب في الماء ولكن بالتسخين الشديد وتحت الضغط يعطي محلولاً شديد اللزوجة وشديد الثبات. ترتبط جزيئات الغلوكوز في الأميلوبكتين بروابط غليكوزيدية α -1,4 كما في الأميلوز، بالإضافة إلى وجود روابط غليكوزيدية α -1,6 مما يؤدي إلى تشكل سلسلة متفرعة جداً.



و يمكن التعبير عن بنية جزيئي الأميلوبكتين والأميلوز وفق التالي:



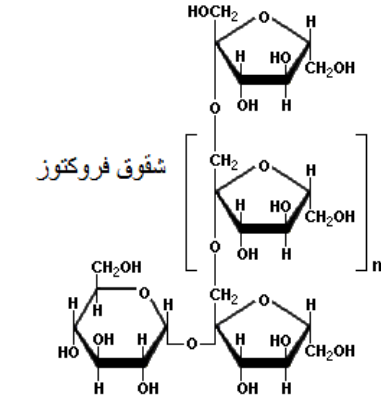
مخطط بنية معقد الأميلوز مع اليود، ضمن فراغ السلسلة المتحلزنة المنتهية، والمؤلفة من شقوق (معبّر عنها بسداسيات الوجوه) تتوضع جزيئات اليود (المظلل)

يتلون كل من الأميلوز والأميلوبكتين بواسطة محلول اليود، حيث يأخذ الأميلوز لونا أزرقاً والأميلوبكتين لونا أزرق - بنفسجياً، الأمر الذي يسمح بالكشف عن كميات قليلة جداً من النشاء في مختلف الأوساط. وقد تبين أن تلون الأميلوز باليود ناجم عن تشكل معقد كيميائي تتوضع فيه جزيئات اليود ضمن سلسلة الأميلوز المتحلزنة:

أما تلون الأميلوبكتين باليود فعلى الأغلب ناجم عن تشكل معقد كيميائي وامتزاجي في الوقت نفسه.

2-1-5-2. الإنولين Inulin:

يعد الإنولين من الكربوهيدرات المرتفعة الوزن الجزيئي، ذواب في الماء، و يترسب من المحاليل المائية بإضافة الغول، يتحلّمه بسهولة كبيرة بواسطة الحموض ويعطي بشكل رئيس جزيئات الفروكتوفورانوز، بالإضافة إلى كمية قليلة من الغلوكوبيرانوز. يتوافر في ثمار الأجاجس الأرضي وفي الخرشوف بكميات قد تصل نسبتها إلى أكثر من 50% من الوزن الرطب للنسيج النباتي، كما يتوافر في جذور نبات الكاوتشوك هفايولا وأوراقه وساقه *Parthenium argentatum* ويكون بديلاً للنشاء. تستعمل النباتات الحاوية على الإنولين للحصول على الفروكتوز، ونظراً لسهولة حلمة الفروكتوزيدات بما فيها الإنولين بواسطة الحموض فإن الحصول على الفروكتوز من المواد الحاوية على الإنولين يتم تحديداً بالحلمة الحمضية.



Inulin (Fructan)
إنولين (فروكتان)

ترتبط جزيئات الفروكتوز في بنية الإنولين بروابط غليكوزيدية β -1,2

مما يعطي هذا السكر بنية سلسلة خطية تضم عادةً 34 جزيئة من الفروكتوز.

تحتوي النباتات وفطور العفن والخميرة على إنزيم الإنوليناز

Inulinase الذي يحلّمه الإنولين مشكلاً الفروكتوز.

يحتوي الكثير من النباتات على سكريات متعددة الفروكتوزيد، وتتواجد

الكمية الكبيرة منها في بذور الحبوب كالقمح والشوفان والشعير خلال

المراحل المتقدمة للنمو حيث تكون نسبتها حوالي 30% من المادة الجافة ثم

تتحول أثناء النمو إلى نشاء، مما يدل على سهولة تحول الفروكتوز إلى

غلوكوز في الخلية النباتية.

2-1-5-3. الغلايكوجين Glycogen:

يؤدي الغلايكوجين دوراً هاماً في جسم الإنسان والحيوان كمادة مغذية إدارية، لذلك يسمى بالنشاء الحيواني.

يتوافر في الفطور والخمائر 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 α -D-غلوكوبيرانوز

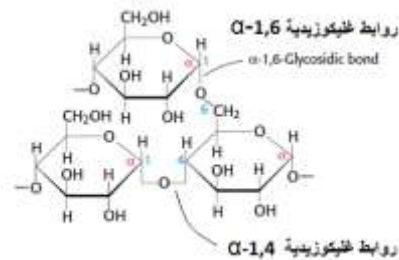
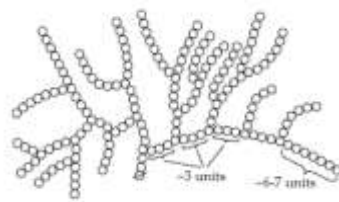
بنوعين من الروابط 1,4 و 1,6 مما يجعل جزيئته تتفرع بغزارة وتأخذ الشكل الكروي. في الواقع تتشابه البنية الكيميائية

للغلايكوجين بدرجة كبيرة جداً مع جزيئة الأميلوبكتين، حيث إن كل ما قيل حول هذه الأخيرة ينطبق على الغلايكوجين،

وينحصر الاختلاف بينهما بنقطين، أولاهما أن الوزن الجزيئي للغلايكوجين أعلى بكثير من الوزن الجزيئي للأميلوبكتين،

وثانيهما أن تفرع سلاسل الغلايكوجين أكثر غزارة من تفرع الأميلوبكتين، إذ تضم السلاسل المفردة بين الفروع في

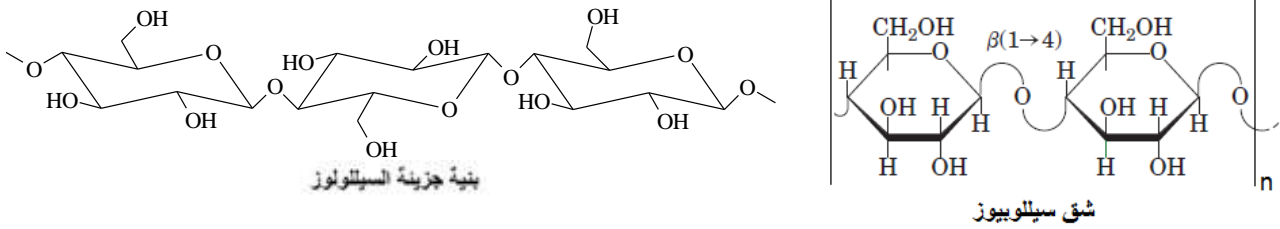
الغلايكوجين ما بين 10-14 شقاً من الغلوكوز فقط ومن الشكل (2) يمكن التعرف إلى بنية الغلايكوجين:



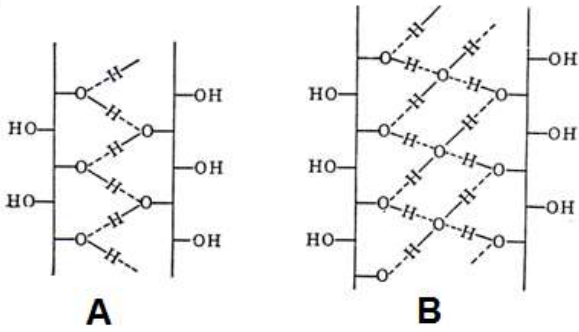
الشكل (2): مخطط بنية جزيئة الغلايكوجين

2-5-1-4. السيللوز Cellulose:

السيللوز من السكريات المركبة البنيوية، يشكل الكتلة الرئيسة للجدران الخلوية في النبات، غير ذواب في الماء، لكن ينتج فيه فقط، ويشكل أكثر من 50% من بنية الخشب وأكثر من 90% من بنية ألياف القطن، كما يوجد في بعض البكتيريا والحيوانات الدنيا *Tunicata*. ترتبط شقوق السيللوبيوز في جزيئة السيللوز بروابط غليكوزيدية على شكل سلاسل طويلة:



الوزن الجزيئي للسيللوز غير مُقدر بدقة، لكن يُتوقع أنه مؤلف من مزيج مواد متشابهة، والوزن الجزيئي له يتأرجح في حدود كبيرة وفقاً لمصادر مختلفة، لكن بالمتوسط يمكن القول إن جزيئة السيللوز تحوي من 1400 وحتى 10000 شقاً من الغلوكوز.



مخطط الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات المتوازية للسيللوز

الجاف A والرطب B

تبين بمساعدة التحليل البنيوي بالأشعة السينية، أن جزيئة السيللوز ذات شكل خيطي، تتحد هذه الجزيئات خيطية الشكل ضمن حزم - ميسيلات، يتكون كل ميسيل تقريباً من 40-60 جزيئة سيللوز. يجري ارتباط جزيئات السيللوز في الميسيلات بفضل الروابط الهيدروجينية، التي تتشكل على حساب ذرات هيدروجين المجموعات الهيدروكسيلية في السيللوز وجزيئات الماء الممتزة أيضاً في السيللوز وفقاً للشكل :



مكتبة

A to Z

phon

تواصي المحاضرات

Group

