الكربوهيدرات
Carbohydrate
المحاضرة الثالثة
السكريات الأحادية
Monosaccharides

لطلاب الكيمياء الحيوية لطب الأسنان - ١
السنة الأولى
الجامعة السورية الخاصة
للدكتور غياث سمينه

ghiathsum @gmail.com

تعرف الكربوهيدرات بكلمة سكريات إذا كانت حلوة المذاق.

الكربوهيدرات : هي كيتونات أو ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل ومشتقاتها.

المصدر الأول والرئيسي للسكريات النباتات التي تقوم بعملية البناء الضوئي الذي يلخص بالمعادلة التالية :

سكريات ثلاثية مفسفرة $\longrightarrow$ $2H2O\ (2H2 + O2) + CO2$

الصيغة العامة : $(CH2O)n$ $n \geq 3$. حيث n(بين ٣ إلى ٨). لكل ذرة كربون يقابلها جزيء ماء.

تصنيف الكربوهيدرات (السكريات) :

تقسم إلى ثلاث مجموعات رئيسية اعتماداً على بنيتها الكيميائية :

١- السكريات الأحادية : Monosaccharide

تسمى أيضاً بالسكريات البسيطة وهي مكونة من وحدة واحدة من ألدهيد أو كيتون متعدد الهيدروكسيل ،

الأكثر انتشاراً (ثلاثية – سداسية – خماسية).

٢- أوليغو السكريدات : Oligosaccharide وهي تعني قليلة التسكر.

مؤلفة من ٢- ١٠ وحدات من السكريات الأحادية المرتبطة برابطة غلايكوزيدية C-O-C .

سكر أحادي + سكر أحادي = سكر ثنائي + H2O (تفاعل تكثيف لخروج الماء).

يدخل في تصنيفها السكريات الثنائية والثلاثية .

٣- عديدات السكر : Polysaccharide

متماثرات = بوليميرات .

- سلاسل طويلة من بوليميرات مستقيمة أو متشعبة وحدات بنائها السكريات الأحادية المرتبطة مع بعضها بروابط غلايكوزيدية.

- إذا تكونت من نوع واحد من السكريات الأحادية سميت عديدات السكر المتجانسة وإذا وجد فيها أكثر من نوع واحد من السكريات الأحادية سميت عديدات السكر اللامتجانسة.

- الغلوكوز (يكون النشا) – الكزايلوز (سكر الخشب الخماسي) – الآرابينوز (السكر العربي ، الصمغ).

- ينتهي اسم السكريد المتعدد بـ آن (an)

السكريات الأحادية

أبسط السكريات الأحادية تلك المحتوية على ثلاث ذرات كربون والتي تسمى تريوزات كالغليسر ألدهيد يسمى ألدوتريوز وثنائي هيدروكسي أسيتون يسمى كيتوتريوز .

ومنها أيضاً تتروزات (أربع ذرات كربون)

بنتوزات (خمس ذرات كربون)

هكسوزات (ست ذرات كربون)

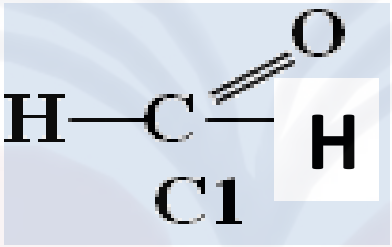
هبتوزات (سبعة ذرات)

اوكتوزات (ثمانية ذرات).

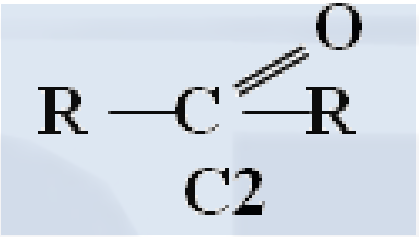
ينتهي اسم السكر الأحادي بـ (أوز) ، (OSE) ويسبقها اسم يدل على عدد ذرات الكربون.

تحمل كل ذرة كربون فيها مجموعة هيدروكسيل ما عدا ذرة واحدة تحمل مجموعة كربونيل وتشكل نصف أسيتال أو نصف كيتال ، ويسمى السكر منها ألدوز إذا كان يحمل في نهاية المركب مجموعة ألدهيد ، ويسمى كيتوز إذا كانت مجموعة الكربونيل على ذرة الكربون الثانية C2.

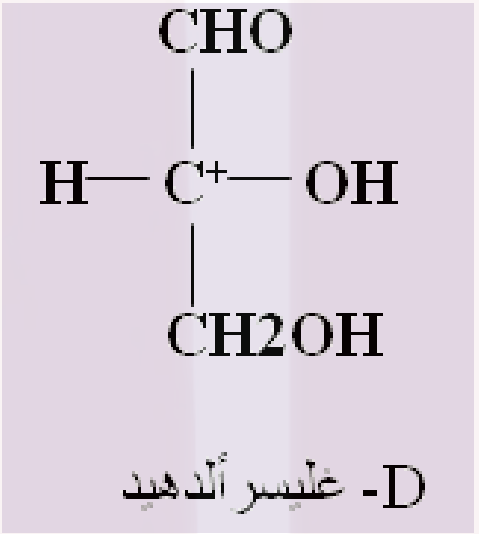
ألدوزات : تحمل ألدهيد

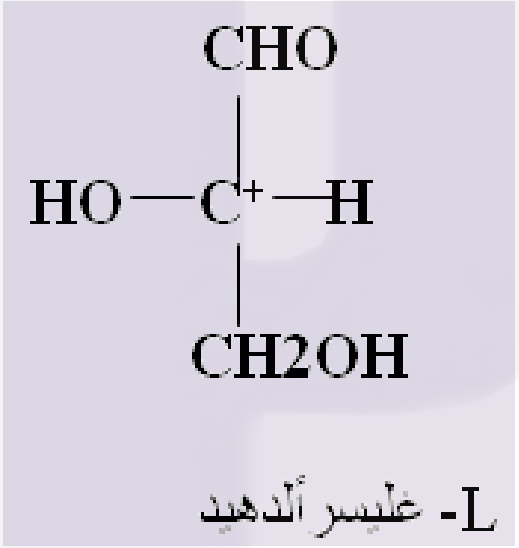


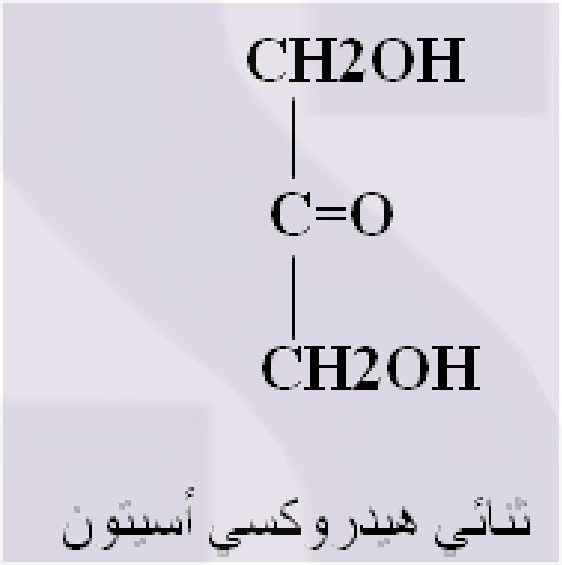
كيتوزات : تحمل كيتون



أمثلة :







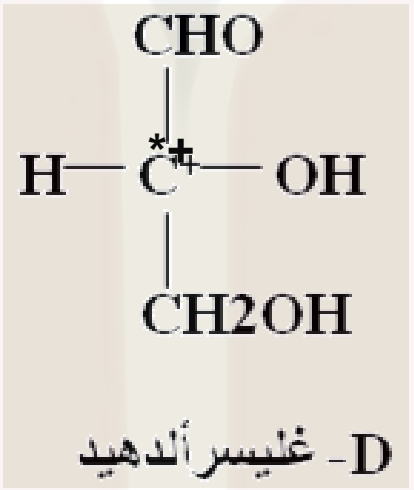
(+ تعني ذرة كربون لا متناظرة)

D- أكثر وجوداً في الطبيعة , وتشتق منها جميع السكريات

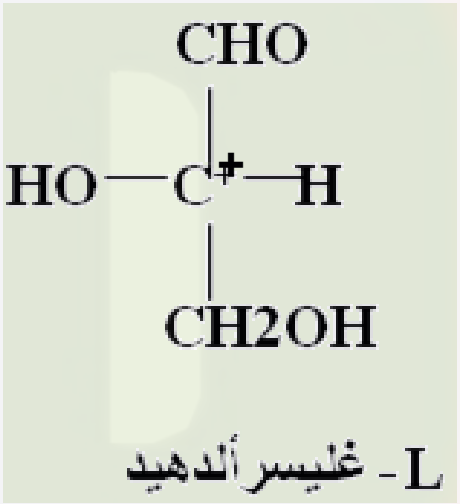
تماكب السكريات الأحادية Monosaccharide Isomerism:

أهم أنواع التماكب هو التماكب الفراغي بسبب وجود ذرة كربون لا متناظرة.

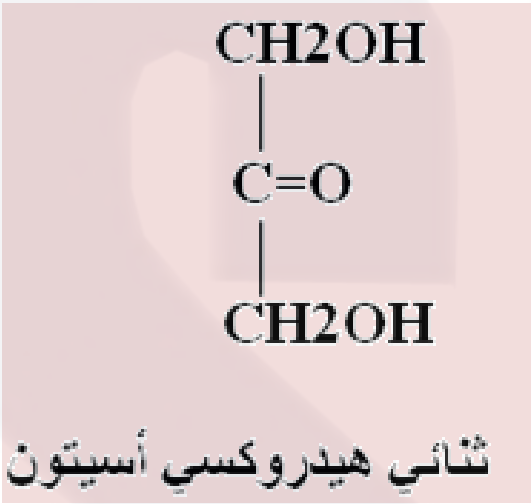
أمثلة :



D- غليسرألدهيد



L- غليسرألدهيد



ثنائي هيدروكسي أسيتون

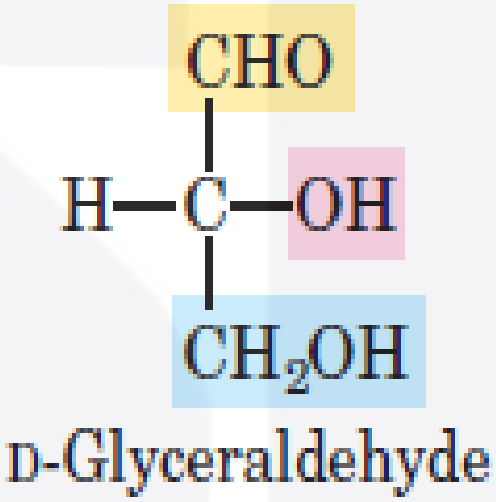
(+ ذرة كربون لا متناظرة)

يحدد اتجاه مجموعة OH على ذرة الكربون قبل الأخيرة نوعي سلسلتي السكريات:

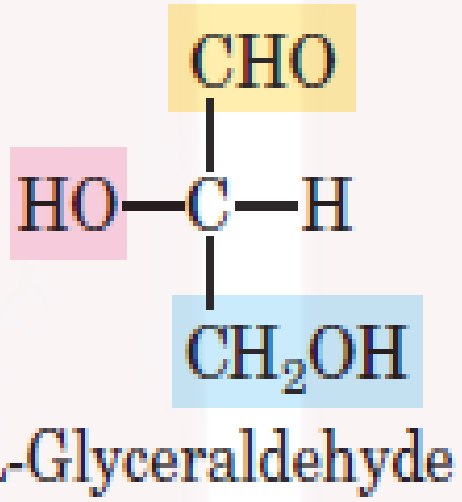
على اليمين السلسلة D ، على اليسار السلسة L , سواءً ألدهيدية أو كيتونية.

ذرة الكربون في الغليسر ألدهيد غير متناظرة لذلك يوجد متصاوغان ضوئيان : D ميمن , L ميسر.

مفهوم ذرة الكربون اللامتناظرة : يتصل فيها أربع زمر أحادية مختلفة



D- غليسر ألدهيد



L- غليسر ألدهيد

L و D متصاوغان ضوئيان

ذرة الكربون في ثنائي هيدروكسي أسيتون متناظرة ,لا يوجد له مماكب ضوئي.

النوع D هو الأكثر انتشاراً في الطبيعة ، أما النوع L فهو نادر.

- يعد (L,D) غليسر ألدهيد الأصل في بناء سلسلتين من السكريات المتماكبة ضوئياً هما سلسلتا الألدوزات ، السلسلة D- ألدوزات والسلسلة L- ألدوزات , وتشتقان نظرياً بإضافة المجموعة CHOH مجموعة هيدروكسي ميتيلن بين مجموعة الألدهيد وذرة الكربون اللامتناظرة المجاورة بينما يعد ثنائي هيدروكسي أسيتون الاصل لبناء كيتوزات تشتق نظرياً بإضافة مجموعة CHOH بين ذرة الكربون الكيتونية وذرة الكربون التي تليها.

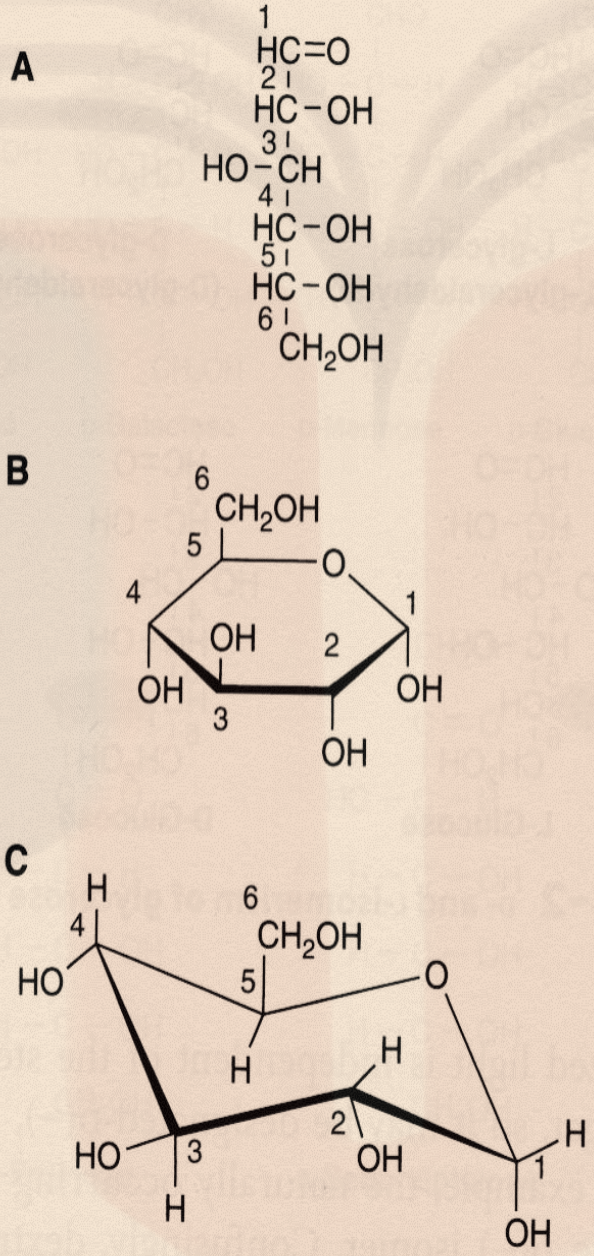
- أوضح فانت هوف أن 2^n يساوي عدد المتصاوغات الضوئية حيث n تساوي عدد ذرات الكربون اللامتناظرة.

أهم السكريات الأحادية

الخماسية : رايبوز – أرابينوز – كزايلوز ..... ألدهيدي
رايبولوز كزايللوز ..... كيتوني

السداسية : غلوكوز – مانوز – غالاكتوز .... ألدهيدي
فركتوز .... كيتوني

جميع السكريات الاحادية مرجعة
ترجع : محلول فهلنغ B , A
محلول تولنز –
كاشف بندكت
كاشف بارفويد،
كاشف حمض بيكريك



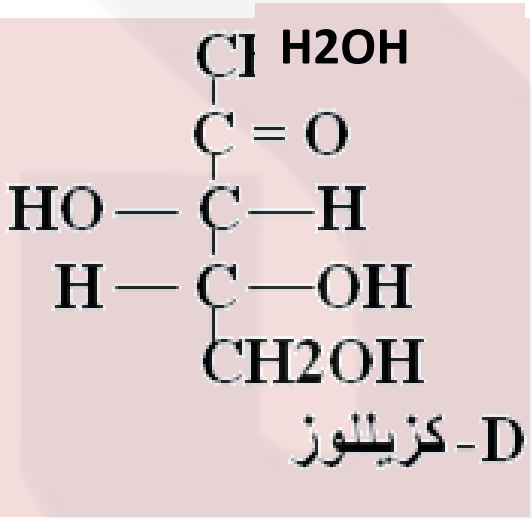
الغلوكوز

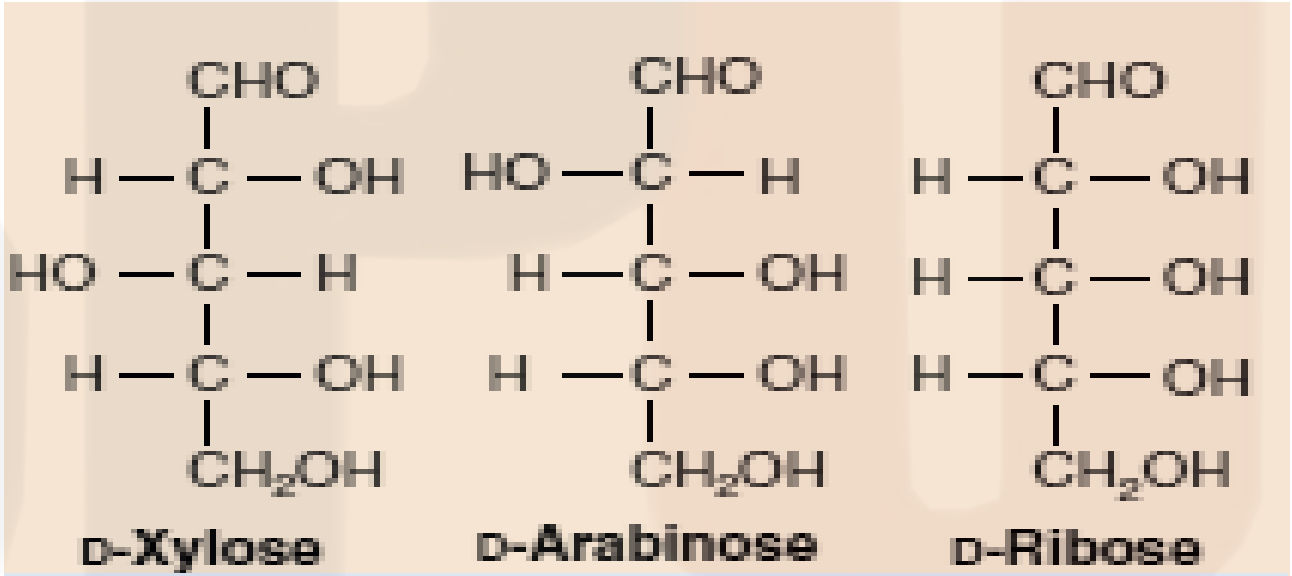
- من الناحية الطبية فان اكثر السكريات الاحادية اهمية علي الاطلاق الغلوكوز .
- تمثل صيغة ا لبنيوية للغلوكوز بثلاثة انماط ،(انظر الشريحة السابقة)
- الصيغة المفتوحة (فيشر المفتوحة) (A)التي تشرح بعض خواص الغلوكوز ، بينما تشرح الصيغة المغلقة لفيشر (صيغة نصف اسيتال المتشكل من تفاعل زمرة الالدهيد و زمرة الهيدروكسيل) الخواص الاخرى المتبقية وهي الصيغة المفضلة ترموديناميكيا .
- اما صيغة هاورث المغلقة (B) فهي الصيغة التي ينظر اليها من الاعلى والاسفل لذلك نرى الروابط القريبة من الناظر سميكة وغليظة الحبر ونرى ايضا زمر الهيدروكسيل فوق واسفل مستوى الحلقة ، ولم تظهر ذرات الهدروجين المتصلة الى كل ذرة كربون في الصيغة (B) .
- هذه الحلقة المغلقة توجد عادة بهيئة الكرسي (C).

جذور السكريات الاحادية:

يشتق من السكاكر الاحادية جذورا باضافة (يل) الى اسمها . مثال غلوكوز --- غلوكوزيل ، غالاكتوز ----غالاكتوزيل . وصيغة هذه الجذور هي صيغة السكر الاحادي منقوصا منها ذرة هيدروجين .

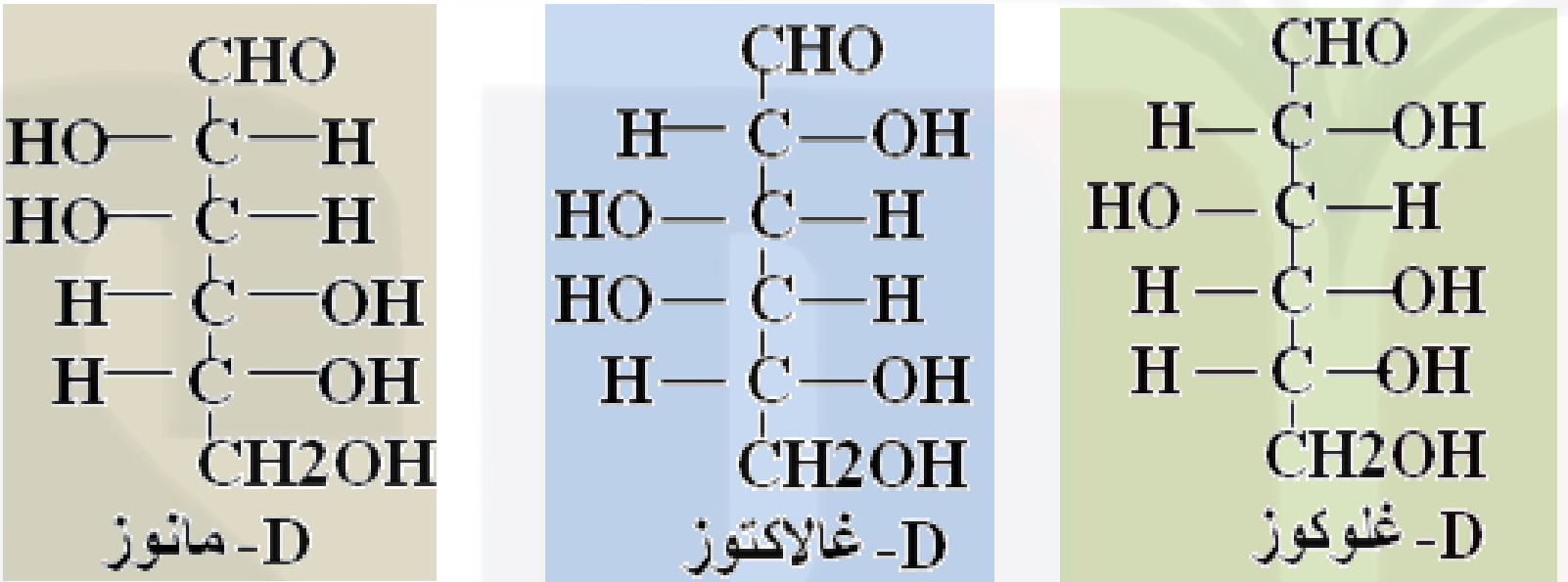
السكريات الخماسية :





ghiath sumaihan,

السكريات السداسية :



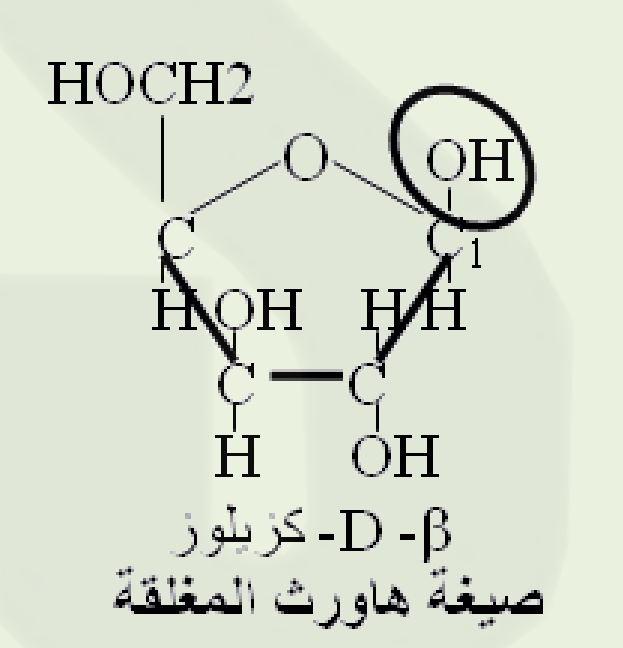
صنوان

إذا اختلف جزيئان من السكر بالتماكب الفراغي حول ذرة كربون واحدة يسميان صنوين كسكر D- غلوكوز و D- غالاكتوز حيث يختلفان بوضعية OH- حول الكربون الرابع.

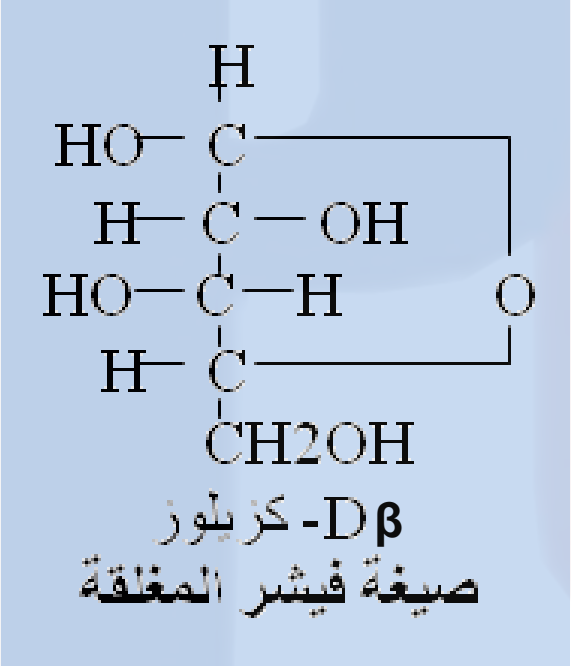
الصيغة الحقيقية للسكر هي صيغة مغلقة.

عند تحليق السكر ننظر إلى الكربون الكربونيلي: OH نحو اليمين تكتب أسفل المستوي
OH نحو اليسار تكتب أعلى المستوي

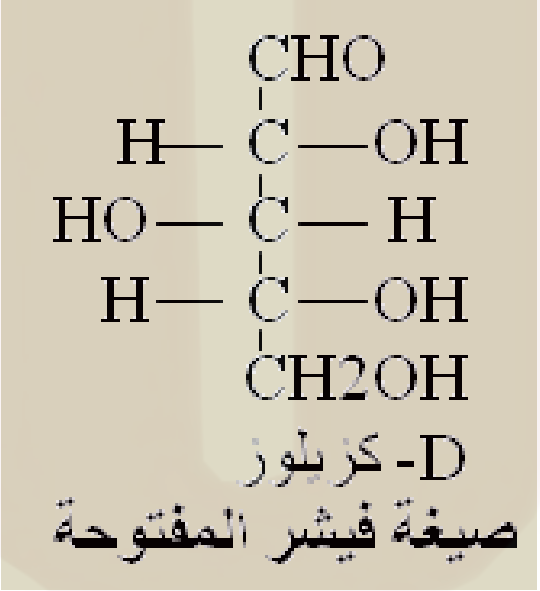
والاختلاف بين α , β هو : α OH نحو الأسفل
β OH نحو الأعلى وذلك على ذرة الكربون رقم C1



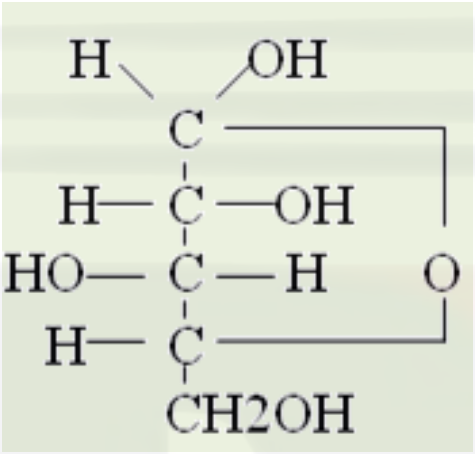
β-D-كزيلوز
صيغة هاورث المغلقة



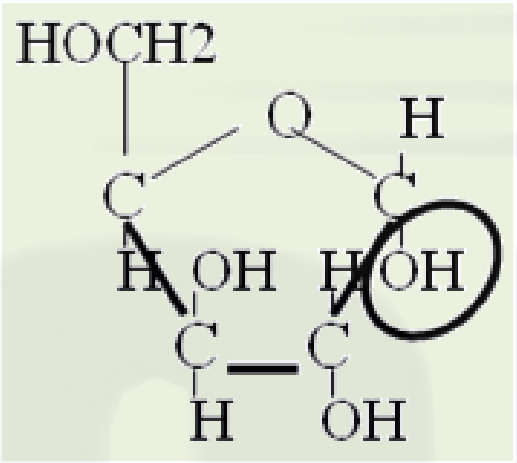
βD-كزيلوز
صيغة فيشر المغلقة



D-كزيلوز
صيغة فيشر المفتوحة



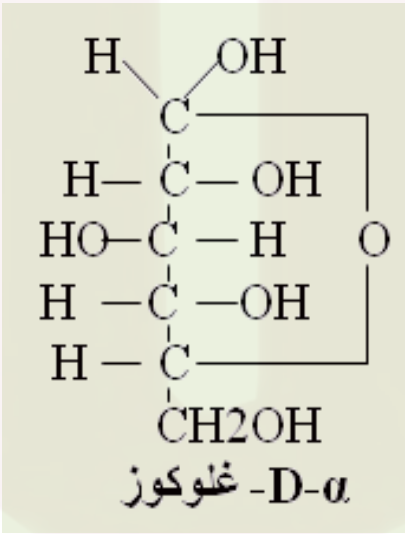
D-α- كزيلوز



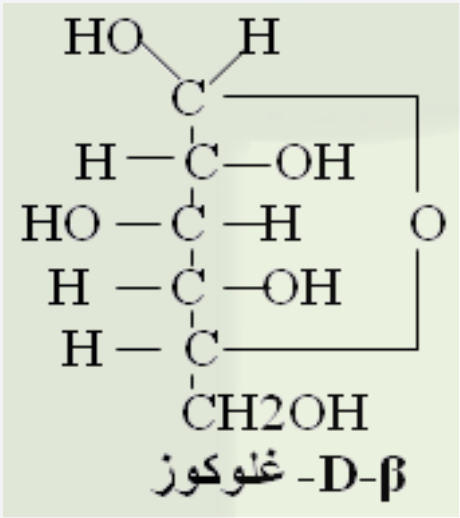
D-α- كزيلوز

السكريات السداسية :

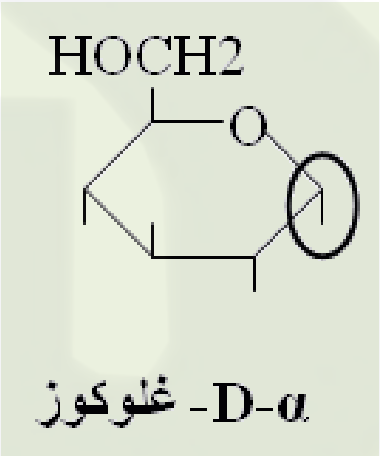
يتم إغلاق الحلقة بين (١) و (٥) وهي أكثر ثباتاً من إغلاقها بين (١) و (٤) . ويضاف في التسمية كلمة بيرانوز عند الإغلاق بين ١-٥ وكلمة فورانوز عند الإغلاق بين ١-٤ بعد اسم السكر.



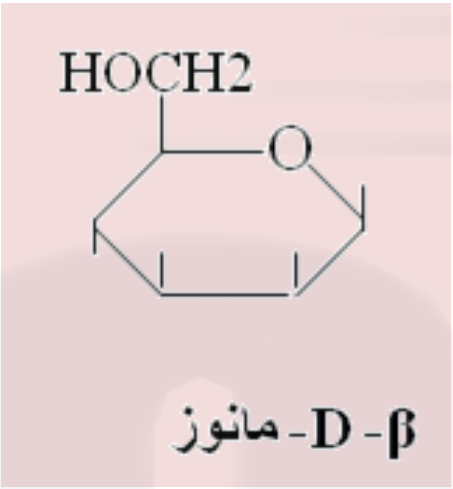
D-α- غلوكوز

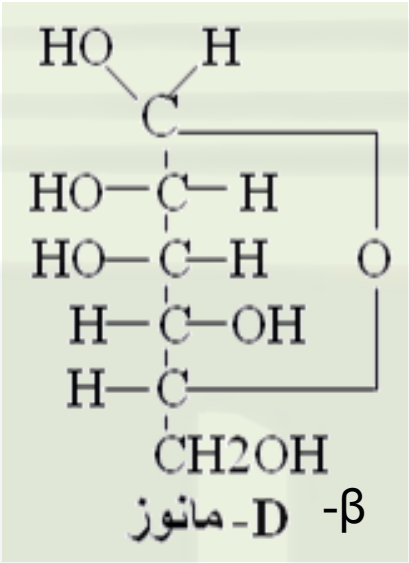


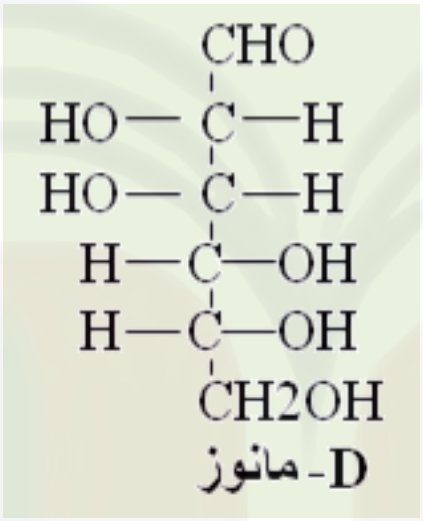
D-β- غلوكوز

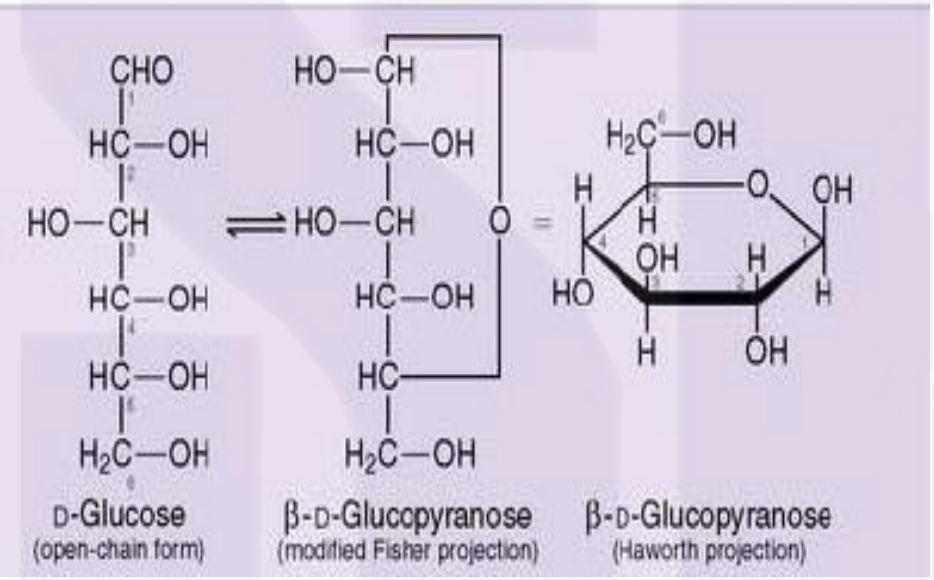


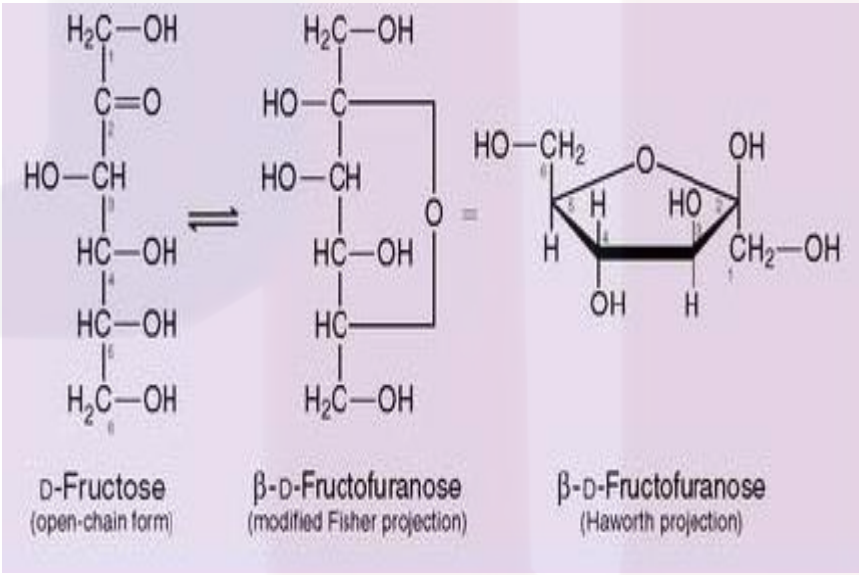
D-α- غلوكوز


HOCH2
O
β-D-مانوز


HO
H
C
HO—C—H
HO—C—H
O
H—C—OH
H—C
CH2OH
β-D-مانوز


CHO
HO—C—H
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH2OH
D-مانوز


CHO
HC—OH
HO—CH
HC—OH
HC—OH
H2C—OH
D-Glucose
(open-chain form)
HO—CH
HC—OH
HO—CH
O
HC—OH
HC
H2C—OH
β-D-Glucopyranose
(modified Fisher projection)
H2C—OH
O
OH
H
OH
H
HO
H
OH
β-D-Glucopyranose
(Haworth projection)


H2C—OH
C=O
HO—CH
HC—OH
HC—OH
H2C—OH
D-Fructose
(open-chain form)
H2C—OH
HO—C
HO—CH
O
HC—OH
HC
H2C—OH
β-D-Fructofuranose
(modified Fisher projection)
HO—CH2
O
OH
H
HO
CH2—OH
H
OH
H
β-D-Fructofuranose
(Haworth projection)

ملخص لما تبديه السكريات من أشكال عديدة من التصاوغ

- ١- تصاوغ متنوع ، الميمن Dوالمياسر L . مثال: L-غلوكوز D-غلوكوز . يدعى المزيج من D و L بالمزيج الراسمي
- ٢- تصاوغ حلقي من نوع بيرانوز و فورانوز . مثال: شكلي فوران و بيران

مثال: α-D- غلوكو فورانوز

α-D- غلوكو بيرانوز

- ٣- متصاوغات كربونيلية (أنوميرات) Anomers وتوجد بنوعين, ألفا وبيتا.

البنية الحلقية للألدوزات هي نصف أسيتال، تنتج من اتحاد زمرة ألدهيد وزمرة كحول.

البنية الحلقية للكيتوزات هي نصف كيتال.

ملخص لما تبديه السكريات من أشكال عديدة من التصاوغ

- ٤- في محاليل السكريات الأحادية يجري تصاوغ حول الكربون الكربونيلي (الكربون الأنوميري) يؤدي إلى حصول توازن. مثال: غلوكوبيرانوز، عندما ينحل في الماء يعطي مزيجا متوازنا من
  1/3 α-غلوكوبيرانوز
- 2/3 β- غلوكوبيرانوز
  اقل من1% شكل مفتوح.
- وهذا ما يسمى بالدوران الذاتي Autorotation.
- ٥ــالمتصاوغات الصنوية (Epimers) ناتجة من تبدل الوضع الفراغي ل H و OHعلى ذرات الكربون ٢،٤ مثال: مانوز, غالاكتوز، غلوكوز.

مشتقات السكريات الأحادية

الغلايكوزيدات.

الحموض السكرية.

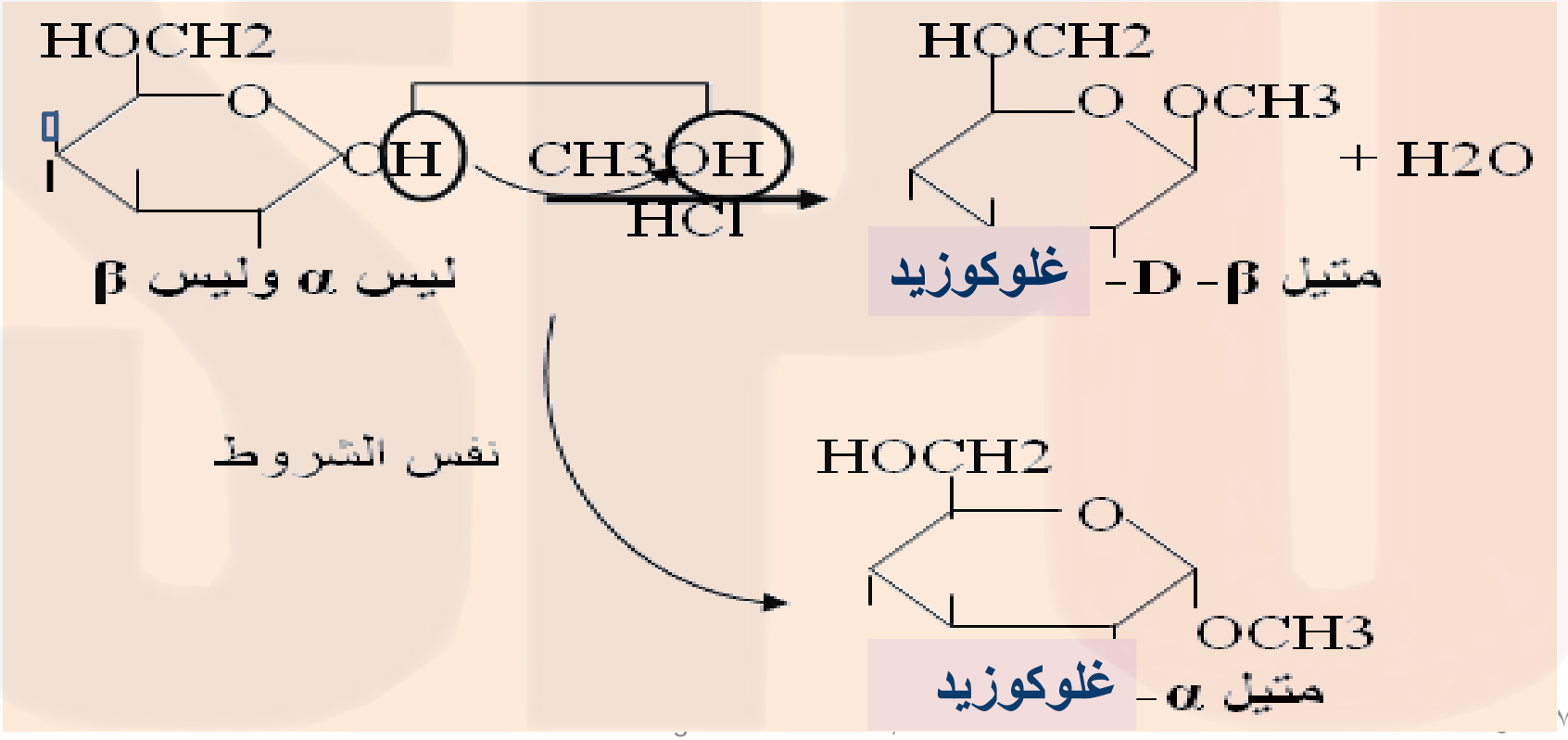
الكحولات السكرية

السكريات الامينية

ـ الغلايكوزيدات : أوزيدات Osides

تفاعل السكريات الأحادية مع الكحولات بوجود حمض معدني مثل (HCl).

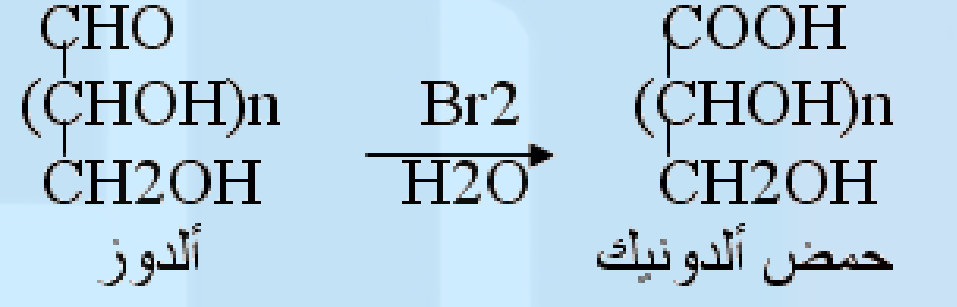
والنتيجة هي : α غلايكوزيد
β غلايكوزيد
الكحولات لا سكرية تسمى أغلوكون .وهذا شبيه بتفاعل سكر احادي مع سكر أحادي أخر .

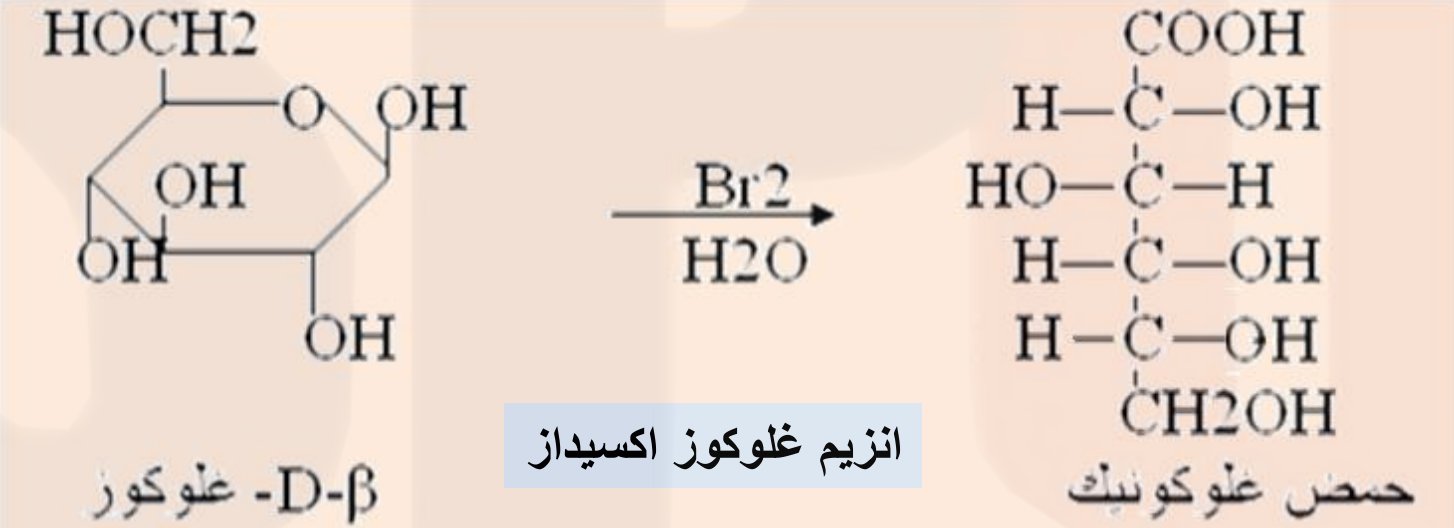


٢- الحموض السكرية : Acid Sugar

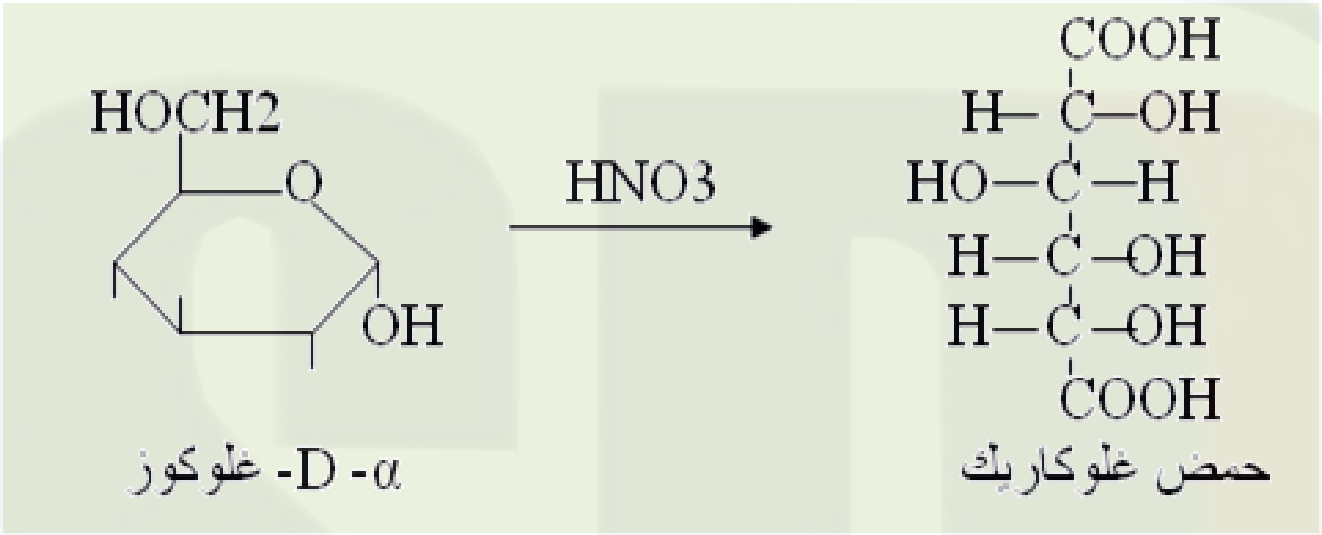
توجد بثلاثة أنواع :

- حموض ألدونيك : ناتجة عن أكسدة مجموعة ألدهيد بعوامل مؤكسدة لطيفة مثل (ماء البروم ، تحت يوديت ، أنزيمات خاصة).

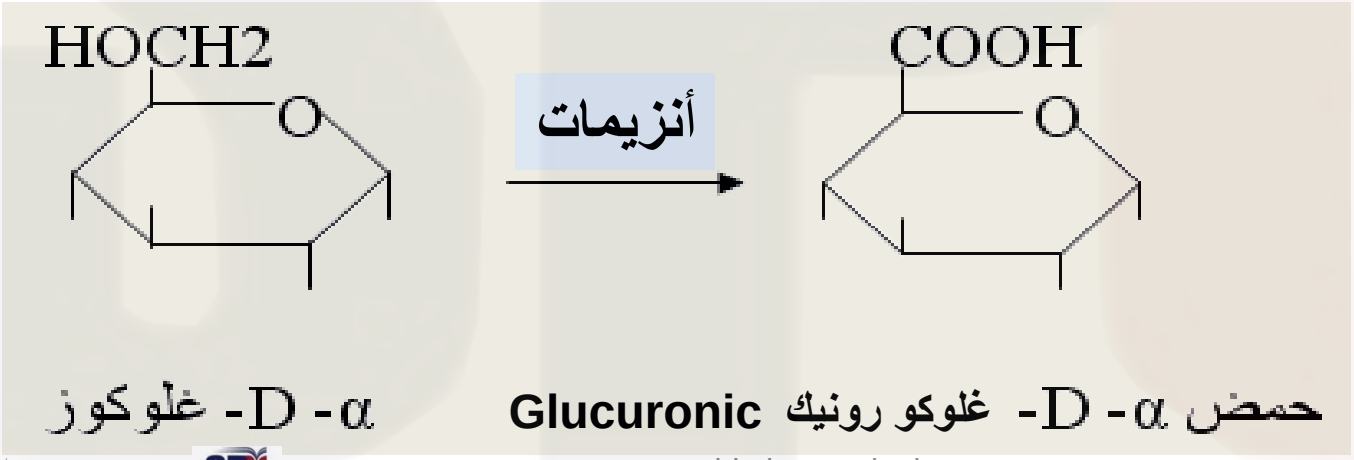




٢- حمض ألداريك : ناتجة عن أكسدة مجموعة الألدهيد ومجموعة الكحول الأولية بعوامل أكسدة قوية مثل HNO3 .ا



3- حمض يورونيك : ناتجة عن أكسدة مجموعة الكحول الأولية بالأنزيمات تتم في الأحياء (الكبد).

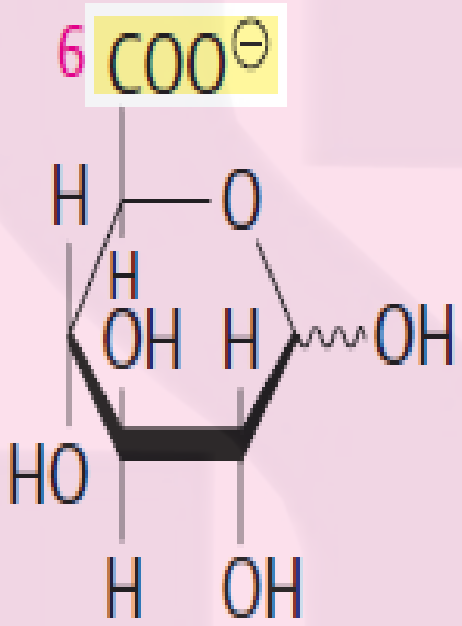


حموض السكريات الاحادية

5 Acidic monosaccharides

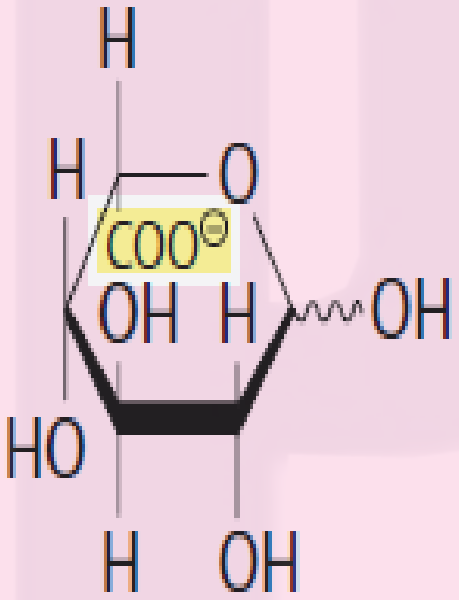
حمض D- غلوكورونيك

D-Glucuronic acid
(GlcUA)



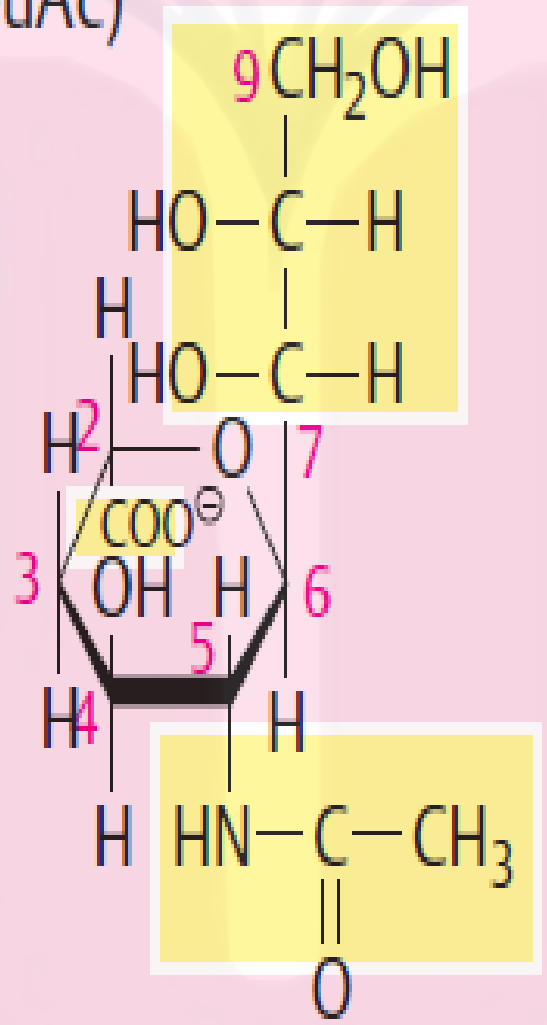
حمض L- ايديورونيك

L-Iduronic acid
(IduUA)



N– استيل حمض نورامينيك(سياليك)

N-Acetylneuraminic acid
(NeuAc)



أهمية الحموض السكرية :

- حمض غلوكونيك الناتج عن أكسدة غلوكوز : يستعمل لإدخال Ca++ إلى الجسم.

- حمض غلوكونيك : γ- غلوكونولاكتون يساهم في طرح المعادن السامة الثقيلة.

الماء الأكسجيني

$$\underset{\text{مادة مؤكسدة}}{H_2O_2} + \underset{\text{(إغلاق الحلقة 1-5)}}{\gamma\text{- غلوكونولاكتون}} \xrightarrow[\text{أكسيداز}]{\text{غلوكوز}} \underset{}{O_2} + \text{غلوكوز}$$

يستعمل هذا التفاعل في التعيين الكمي للغلوكوز في الدم ، حيث نضيف للماء الأكسجيني الناتج صبغة عديمة اللون فتتأكسد وتتحول إلى صبغة لونها أزرق ،وبقياس شدة اللون يقدر الغلوكوز كمياً . هذا التفاعل نوعي (تفاعل أنزيمي) : لا يتفاعل إلا مع الغلوكوز حتى ولو وجدت معه مواد أخرى.

- حمض أسكوربيك (فيتامين C): يتكون في النباتات عن طريق أكسدة الغلوكوز.

O2 ½+ حمض غلوكونيك <------- O2 + غلوكوز

γ-غلوكونولاكتون + H2O -------- حمض غلوكونيك

γ-غلوكونولاكتون + H2O2 <---------- O2 + غلوكوز

٣- الكحولات السكرية

تنتج من إرجاع ألدهيد إلى كحول . وتحتاج إلى غاز الهيدروجين لإرجاعها .

السكريات الأحادية ترجع فيها مجموعة الكربونيل وتعطي ألديتولات.

العوامل المرجعة هي : (غاز H_2 , $NaBH_4$, Ni , Hg/Na ، الأنزيمات)

بورهيدريد ملغمة الصوديوم

الألدوزات أسهل أكسدةً وإرجاعاً .

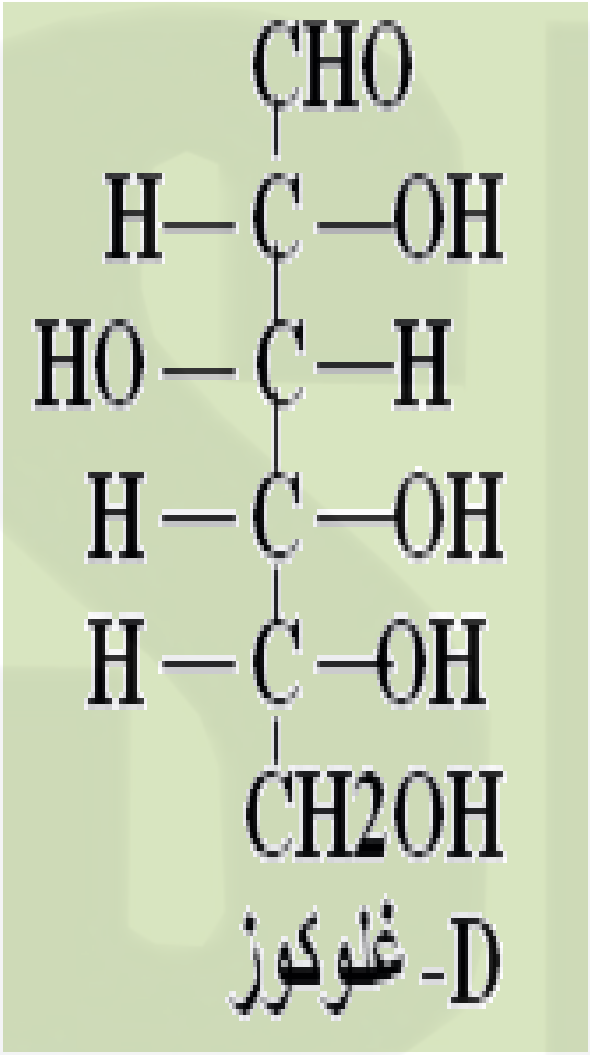
غلوكوز ← غلوسيتول

مانوز ← سوربيتول

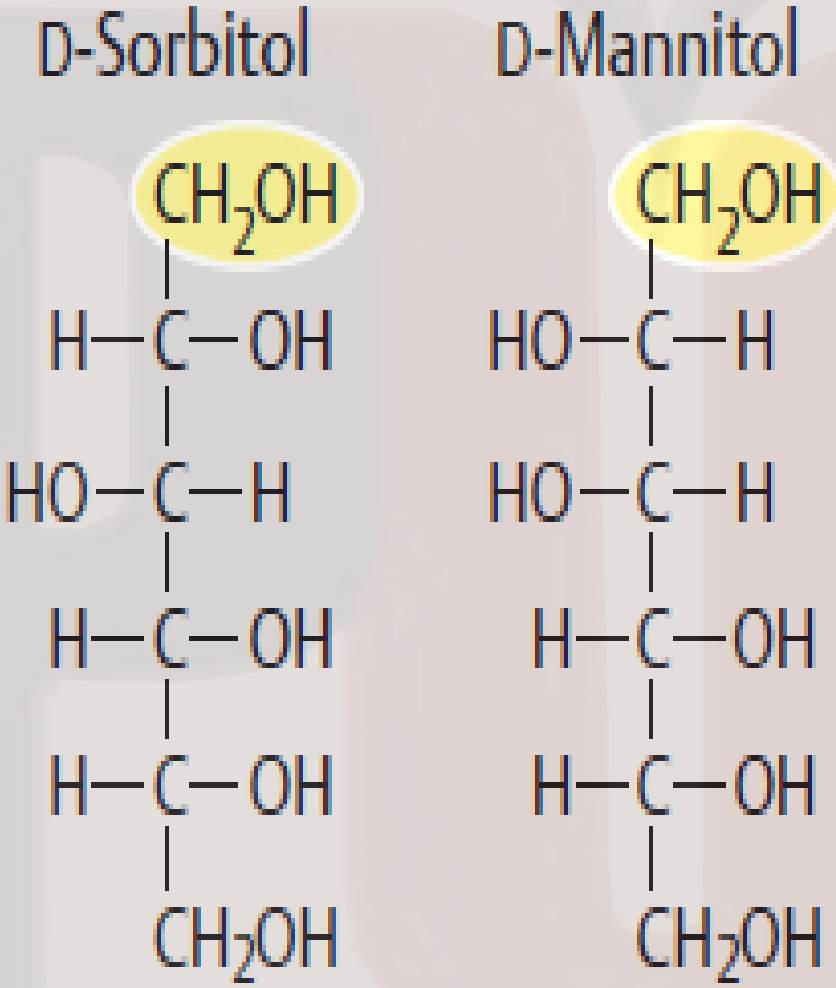
مانيتول

إرجاع H_2 كحولات سكرية

الكحولات الثلاثة السابقة تستعمل في الصناعة بدلا من السكر في (معجون الأسنان ، العلكة .....) ، وتسبب الإسهال إذا تناول الإنسان منها ٤٠ غ.



6 Sugar alcohols (alditoles)



تستعمل الكحولات السكرية بديلة عن السكريات في كثير من المنتجات .

في الخلايا يوجد كحولين مهمين :

١ـ غلسيرول ثلاثي الغليسيريد (الدهون والزيوت) عند جميع الأحياء.

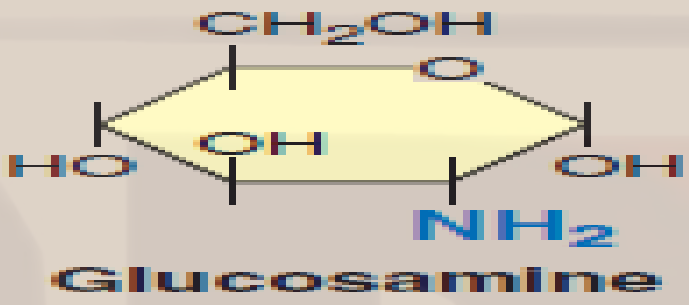
٢ـ إينوسيتول : أهمها ، (ميو- إينوسيتول + ٦ مجموعات فوسفات)

فايتين (موجودة في كل النباتات) $\xrightarrow{Ca \atop Mg}$ حمض فايتيك

تكثر في البقول والحبوب وتتركز في القشرة الخارجية.

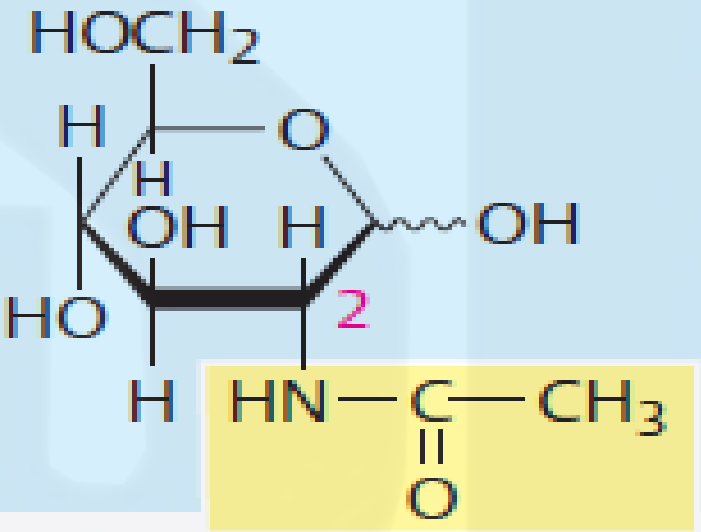
السكريات الامينية

غلوكوز امين



السكريات الامينية المؤستلة

amine (GlcNAc)



N-Acetyl-D-galac-
tosamine (GalNAc)