الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

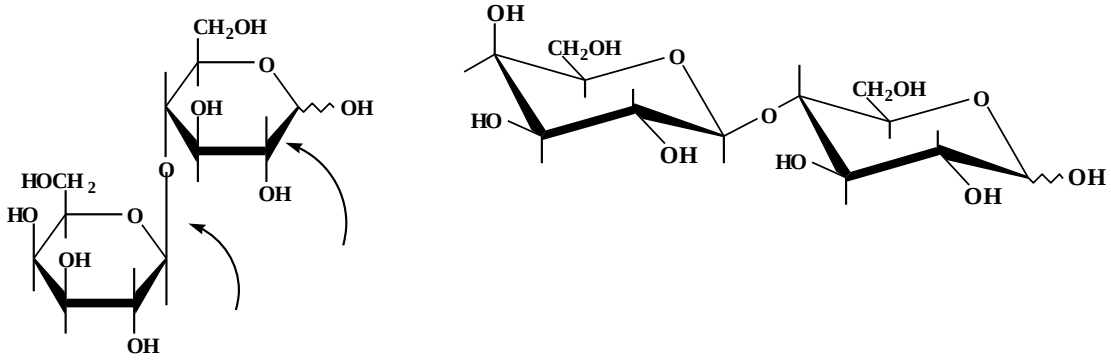
المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (السكريات المتعددة)

اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

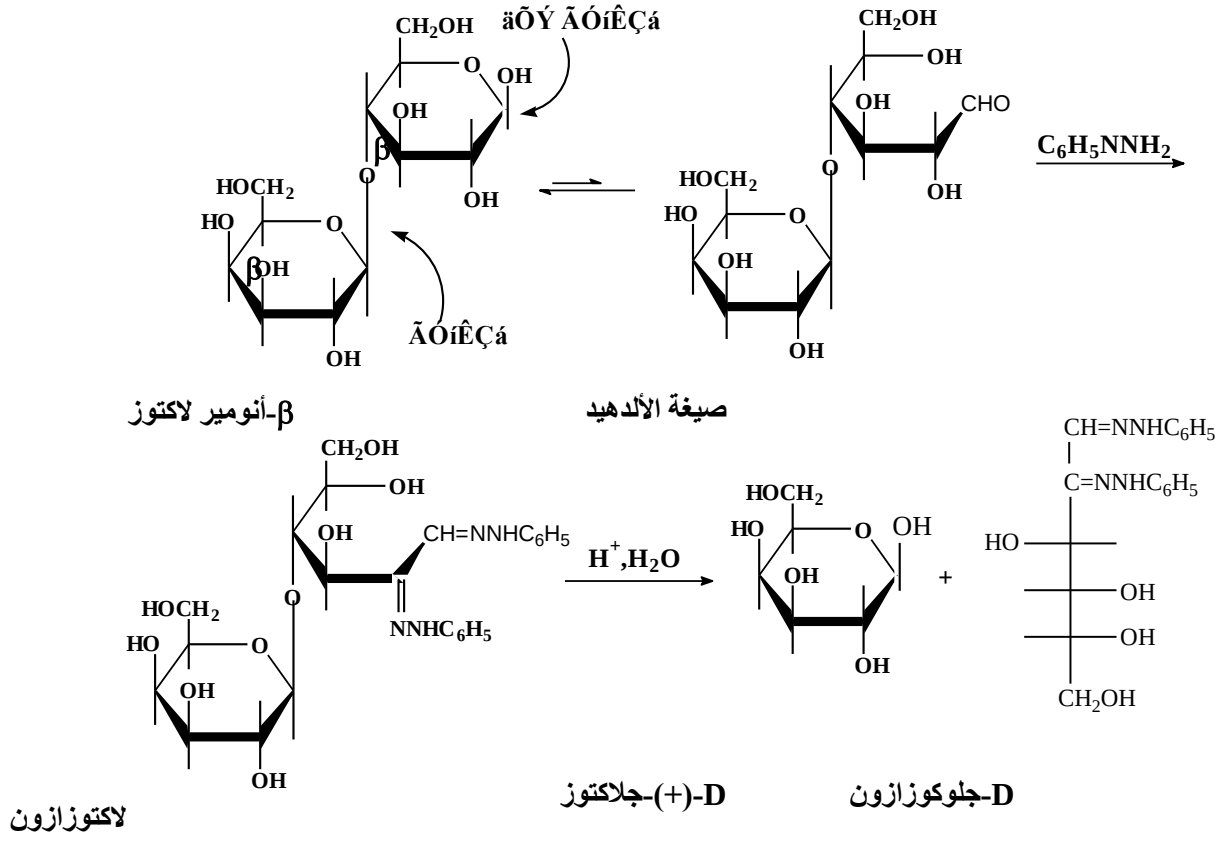
الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

السنة الدراسية: 2024/2023



مثال (14-17) : إستخدم صيغ هاورث وفيشر لتوضيح كيف أن تكوين الأوزازون , يبرهن على أن وحدتى الجلوكوز في اللاكتوز هي التي تحتوي على رابطة نصف أسيتال .

الحل :



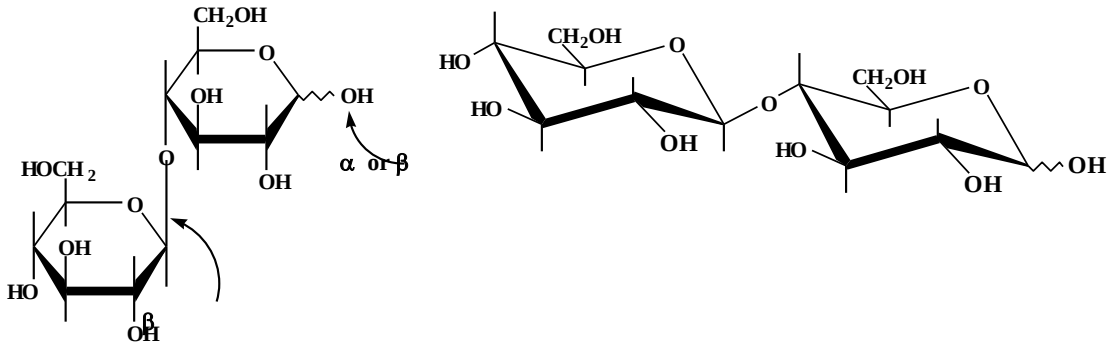
د- (+)-سيللوبيوز Cellobiose-(+):

السيللوبيوز هو متشكل فراغى للمالتوز, ومعني ذلك أنه يشبهه في كافة الوجوه ماعدا ترتيب إرتباط جلايكوزيد. ويمكن الحصـــول عليه بالتحلل المائي الجزئي للســـيليولوز. ويعطي الســـيللوبيوز عند التحلل المائي المحفز بالحامض مولين من D- جلوكوز, كما أن معاملته بإنزيم أميولزين تؤدى إلى نفس النتيجة.

$$\text{D- جلوكوز} \xrightarrow[H_2O]{\text{اميولزين}} \text{سيللوبيوز} \xrightarrow{H_3O^+} \text{سيليولوز}$$

وهذا الســـكر, مثله مثل مالتوز, مختزل, ويوجد في صـــورتين أنوميريتين (الفاوبيتا), ويحصـــل في كل منهما دوران تلقائي, وكذلك يتفاعل مع فيبل هيدرازين ليعطي فينيل هيدرازون أحادى, وبناء على ذلك فإن سيللوبيوز يتكون من وحدتين من D- جلوكوز, واحدة من وحدات الجلوكوز في ســـيللوبيوز موجودة في صـــورة نصـــف أسيتال , أما الثانية فهي بصورة جلايكوزيد (أسيتال).

وأتضح من تجارب أخري وهي(الأكسدة , والمثيلة ثم التحلل المائي للناتج) أن وحدتي الجلوكوز متصلتين عند ذرتي الكربون الأولى والرابعة, وعلى أن كلا الحلقتين ســـداســـية. لكن ســـيللوبيوز يختلف عن مالتوز في أنه يتحلل مائياً بفعل الإنزيمات المختصة بارتباط بيتا الجلايكوزيدي, مما يدل على أن الارتباط الجلايكوزيدي في سيللوبيوز هو بيتا . وفيما يلي بناء السيللوبيوز الذي يتفق مع هذه الحقائق.



بناء السيللوبيوز

والتباين في البناء بين مالتوز وسيللوبيوز يعطى مفتاحاً للأختلاف في البناء بين الأثنين من السكريات العديدة التي اشتقت منهما، أي النشا والسيليولوز.

مثال (15-17) : كيف تمييز كيميائياً بين ؛ (أ) المالتوز والسكروز , (ب) D -ليكسوز و D-زايلوز ؟ .

الحل : (أ) يعطي المالتوز إختبار إيجابي مع متفاعل تولن أو متفاعل بندكت , في حين يعطي السكروز إختبار سلبي مع هذين المتفاعليين .

(ب) عند معالجة السكريين بحامض النيتريك الدافىء فإن D–ليكسوز يتأكسد إلى حامض D–ألداريك , وهو غير نشط ضوئياً , لأنه مركب ميزو , بينما يتأكسد D–زايلوز إلى حامض ألداريك نشط ضوئياً .

السكريات العديدة التسكر Polysaccharides

السكريات العديدة التسكر , هي كربوهيدرات معقدة التركيب, ذات وزن جزيئي عالٍ,يتراوح بين عشرات الألواف إلى ملايين, وهي شائعة الإنتشار في الطبيعة, تتكون من ارتباط عدد كبير من السكريات الأحادية مرتبطة ببعضها بواسطة ذرات الأكسجين في إتحاد جلايكوزيدى. وهي عادة غير قابلة للذوبان في معظم المذيبات, من ضمنها الماء, وأحياناً يكون تنقيتها غاية في الصعوبة, وحتى عندما تكون نقية فإنها تتكون من جزئيات متباينة في أوزانها الجزيئية.

وتختلف السكريات العديدة في طبيعة وحدات السكر الأحادي المتكررة, ونوع الرابطة الجلايكوزيدية, وطول السلسة ودرجة التفرع. وقد تكون السكريات العديدة من وحدات بنتوزات, كما في زيلان الخشب, أو هكسوزات كما في النشا, والجلايكوجين, والسيليولوز, أو خليط من البنتوزات والهكسوزات كما في أصماغ بعض الأخشاب, مثل الصمغ العربي (صمغ نباتي يستعمل في المواد اللاصقة).

وتختلف هذه المواد فيما بينها في الخواص الفيزيائية والكيميائية, كما أنها تتميز عن السكريات البسيطة والسكريات القليلة التسكر في كونها لا تذوب في الماء, وليس لها طعم حلو, كما أنها غير مختزلة , ولا تعطي أوزازونات, وكل هذه الحقائق تعود إلى أوزانها الجزيئية العالية.

وتختلف الوظائف البيولوجية للسكريات العديدة اختلافا كبيراً. فالنشا والجلايكوجين هما مواد غذائية للنباتات أو الحيوانات, والسيليولوز والكيتين هي مواد تركيبية للنبات والقشريات على التوالي،والهيبارين مادة مضادة لتخثر الدم ، وهناك سكريات عديدة أخرى لها وظائف خاصة.

ويوضح جدول (2–17) بعض السكريات المتواجدة في الطبيعة .

جدول (2–17) بعض السكريات المتواجدة في الطبيعة

السكر العديد	المصدر	وحدات السكر المونوميرية
اميلوبكتين Amylopectin	النشا	D–جلوكوز
أميلوز Amylose	النشا	D–جلوكوز

سيليولوز Cellulose	النباتات (الألياف البنائية)	D–جلوكوز
كيتين Chitin	الحيوانات (الألياف البنائية)	2–اسيتاميدو–D–جلوكوز *
نشا فلوريديان Floridean starch	الطحالب الحمراء	D–جلوكوز
جالاكتان Galactan	النسيج الرئوي البقري	D–جالاكتوز
جلايكوجين Glycogen	الحيوانات (العضلات والكبد)	D–جلوكوز
صمغ الكثيراء Gumtragacanth	الصمغ النباتي	L–أرابينوز و D–جالاكتوز
حامض هياليورونيك Hyauronic acid	الحيوانات (الأنسجة الضامة)	D–جلوكوز و 2–أسيتاميدو-D–جلوكوز
انيولين Inulin	الخراشيف	D–فركتوز
لامينارانLaminaran	الأعشاب البحرية	D–جلوكوز
منّانMannan	البندق العاجي	D–مانوز
منّان الخميرة Yeastmannan	الخميرة	D–مانوز
زايلانXylan	النباتات	D–زايلوز

* أسيتاميدو = $\mathbf{CH_3\overset{\overset{\mathbf{O}}{\|}}{C}NH}$

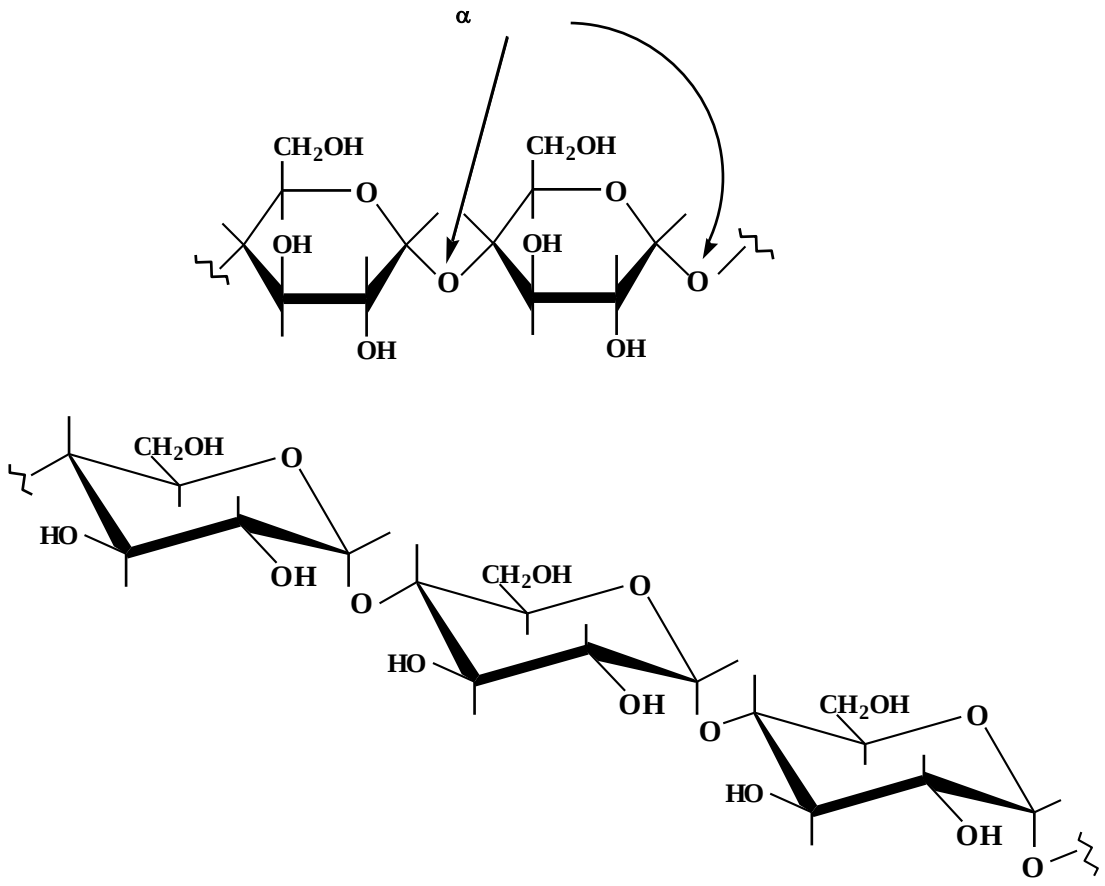
النشا Starch

النشـا هو كربوهيدرات إحتياطى في نباتات كثيرة, وهو يكون نسـبة كبيرة من الحبوب والبطاطس والذرة والأرز ، كما أنه يعتبر أحد عناصـر التغذية الرئيسـية بالنسـبة للإنسـان وللحيوانات آكلة الأعشـاب. ويخزن النشـا في الغالب على صـورة حبيبات بيضـاء مختلفة الأحجام والأشـكال في الجذور, والبذور, ودرنات البطاطس. ومن أهم مصـــادره الذرة, والقمح , والأرز, فقد تصـــل كمية النشـــا في هذه المصـــادر إلى 70%. ويختلف مظهر حبيبات النشا من هذه المصادر المختلفة تحت المجهر في كل من الشكل والحجم, ولكن كيميائيا هي متماثلة تماماً.

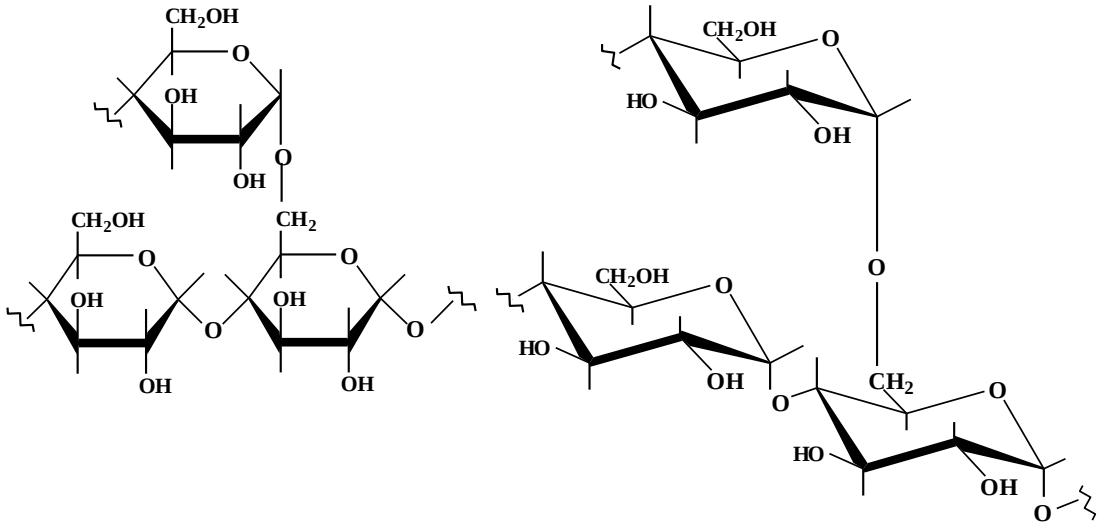
وتعطي جميع أنواع النشا لوناً أزرقاً مع اليود, وهذا الإختبار حساس جداً للنشا. ويستخدم للكشف عن النشا أو عن اليود.

يعطي التحلل المائي الكامل للنشا جلوكوزاً بالكميات المتوقعة نظرياً تقريباً, ولكن التحلل المائي الجزئي يعطي مالتوزاً. وهذا يبين أن النشا بوليمر من وحدات جلوكوز متصلة أساساً خلال ذرة الكربون الأولى والرابعة عن طريق رابطة جلايكوزيدية ألفا كما في مالتوز. هذا بالإضافة إلى أن السلاسل تكون متفرعة خلال عدد من وحدات الجلوكوز المتصلة عند ذرات الكربون الأولى والسادسة (بدلاً من الأولى والرابعة).

ويعزي كثير من الاختلافات في خواص عينات من النشا إلى الإختلاف في طول السلسة ودرجة تفرعها. والنشا يمكن فصله إلى قسمين أساسيين بمعالجته بالماء الساخن, أحدهما يذوب في الماء الساخن (10 – 20%), ويدعى α – أميلوز (α – Amylose) , والأخر لا يذوب في الماء (80 – 90%), ويدعى أميلوبكتين (Amylopectin). يتكون جزيء α – أميلوز من سلسة من سلسة طويلة غير متفرعة من وحدات D– جلوكوز التي ترتبط في الموقعين الأول والرابع, بواسطة روابط ألفا جلايكوزيدية .



أما الاميلو بكتين فإنه بوليمر عالي التفرع وبينما ترتبط وحدات D- جلوكوز بالرابطة α (1← 4) في السلسة الرئيسية, فإن مناطق التفرع في جزيء الأميلوبكتين تحتوي على الرابطة α (1←6). وربما بسبب



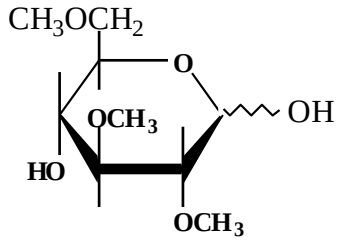
هذا التركيب الفضفاض عالي التفرع فإن حبيبات النشا تنتفخ في الماء وغالباً ما تكون محلولاً غروياً. والوزن الجزيئ للأميلوبكتين كبيراً جداً قد يصل إلى مليون (300 إلى 6000 وحدة), في حين يتراوح الوزن الجزيئ للأميلوز من 10000 إلى 50000 (60 إلى 300 وحدة).

التحلل الجزئي للنشا يحوله إلى دكسترينات. وهى سكريات عديدة ذات وزن جزيئي أقل من النشا. وهى تهضم بسهولة أكثر من النشا, وتستعمل بعد خلطها بالمالتوز في طعام الأطفال (مثل دكستريمالتوز). مخلوط جاف من دكسترينات. مالتوز وحليب هو المستحضر الذي يستعمل في صناعة الحليب المجفف. الدكسترينات لزجة عندما تكون مبللة وتستعمل في صناعة الصمغ الخاص بطوابع البريد والأغلفة وفي غسل الملابس وكيها.

فالأغراض المنشأة تصبح مقواة لامعة بسبب تحول النشا إلى دكسترينات بفعل حرارة الكي.

مثال (16-17) : أذكر الناتج العضوي الرئيسي الناتج معاملة الأميلوز بكبريتات ثنائي ميثيل و NOH متبوعاً بالتحلل المائي بحامض HCl مخفف .

الحل :

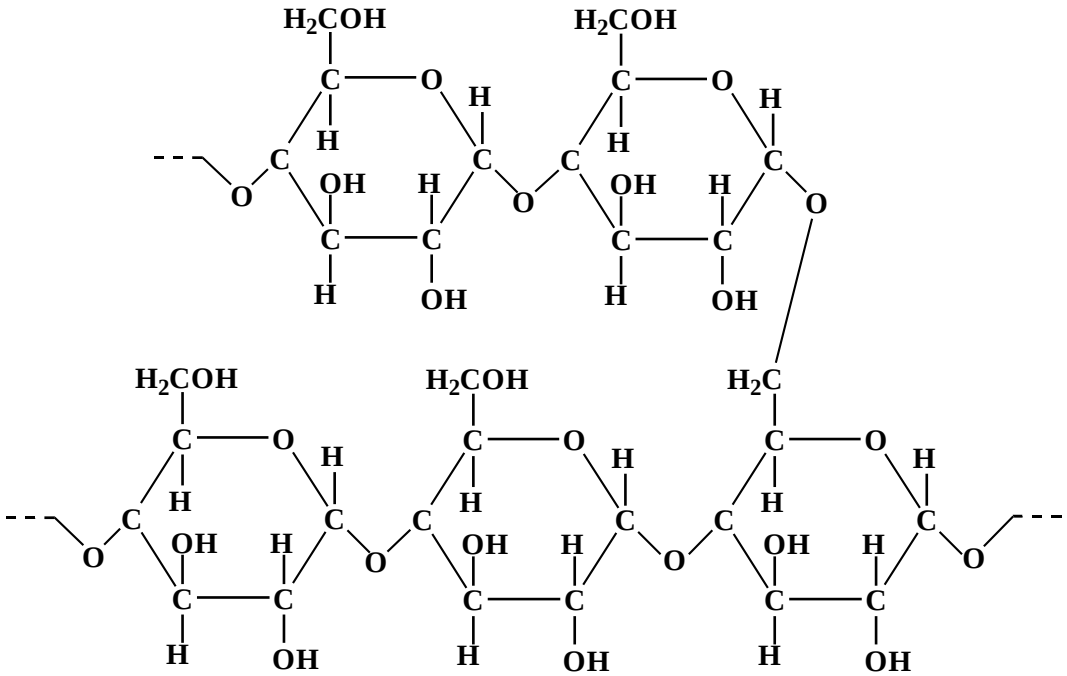


ب-الجلايكوجين (النشا الحيواني) :

عند ابتلاع النشـــا يتحلل إنزيمياً بطريقة تدريجية, ويبدأ في الفم بواســـطة إنزيم أميلاز الموجود في اللعاب. ويسـتمر التحلل بأميلاز إضـافي من العصـارة البنكرياسـية. ويتحلل المالتوز الناتج بهذه الطريقة إلى جلوكوز بمســـاعدة إنزيم ألفا – جلوكوزيد الموجود في الأمعاء الدقيقة. يمتص الجلوكوز من الأمعاء الدقيقة إلى الدم وينتقل إلى الكبد, والعضـــلات, ومراكز أخري, حيث يتحول إلى بوليمر أخر من الجلوكوز ، هو جلايكوجين يتم إختزانه.

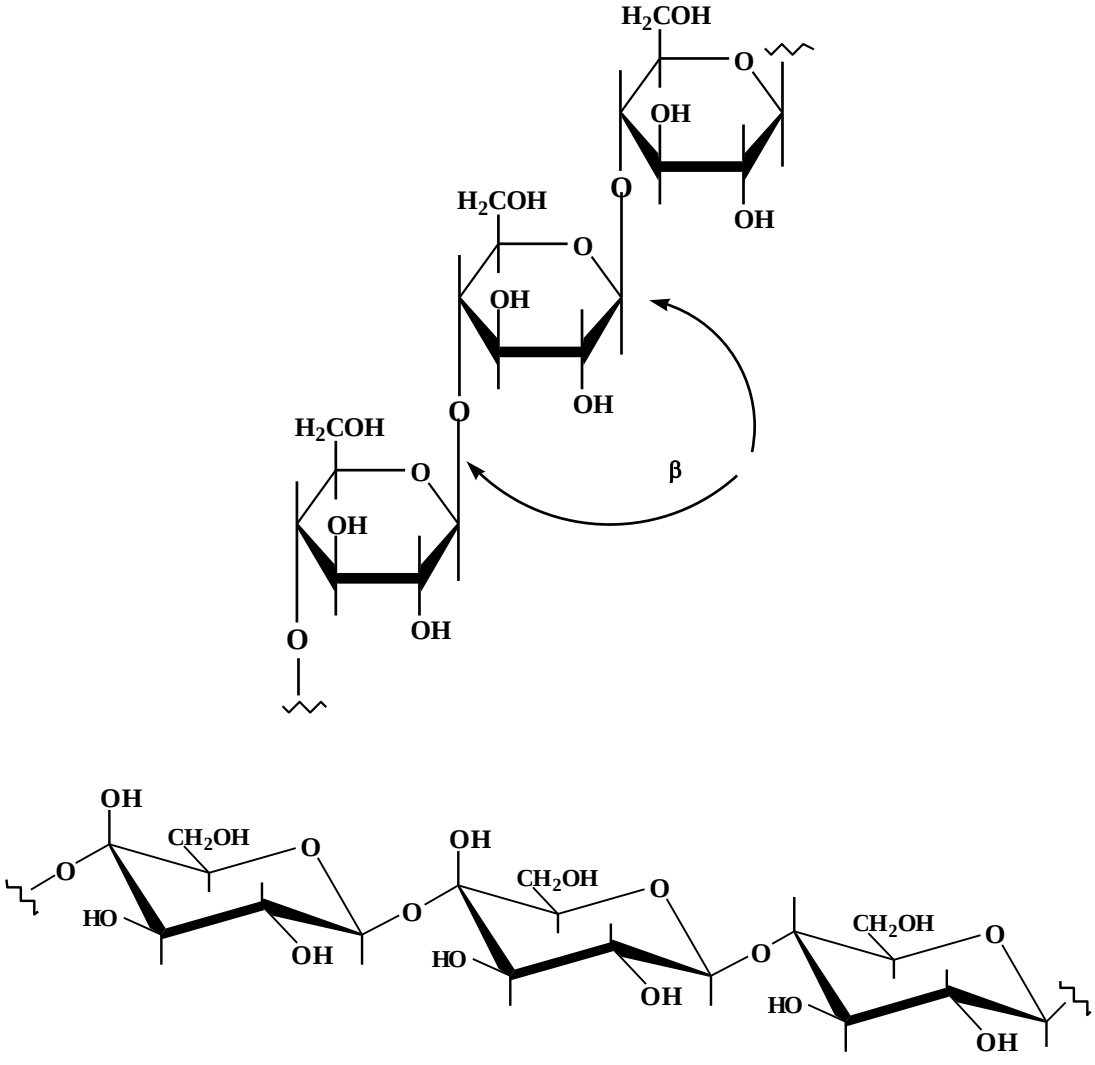
جلايكوجين, الكربوهيدرات الاحتياطي للحيوانات, يوجد أســاســاً في الكبد والعضــلات, وهو يشــبه النشــأ في المظهر ولكن وزنه الجزيئي أصفر. ويساعد الجلايكوجين على حفظ مستوى الجلوكوز في الدم، بإزاحة وخزن الجلوكوز الزائد المشتق من تناول الأطعمة أو بتزويد الدم بالجلوكوز عند حاجة الجسم للطاقة.

والجلايكوجين بوليمر على درجة كبيرة من التفرع, وتشبه صيغته البنائية الأميلوبكتين , إلا أن سلاسله أقصر طولاً وأكثر تفرعاً.



جـ –السيليولوز Cellulose :

السـيليولوز هو المادة البنائية الأسـاسـية للنبات, وهو أكثر السـكريات العديدة انتشـاراً في الطبيعة, فهو يكون حوالي نصــف مادة الخشــب, ومعظم خيوط القطن, وهو كذلك مكون رئيســي للقش والتبن وكيران الذرة التي نزعت منها حبوبها . والسـيليولوز مادة ليفية لا تذوب في الماء, وهى من السـكريات العديدة المتجانسـة، حيث يعطي التحلل المائي الكامل له ، D–جلوكوز فقط ، والتحلل الجزيئي جزئيات سـيللوبيوز. ويتكون السـيليولوز من سـلسـلة مسـتقيمة غير متفرعة تحتوى على حوالي 10000 أو أكثر من وحدات D– جلوكوز التي ترتبط ببعضـها بواسـطة الروابط الجلايكوزيد – بيتا [β (1←4) . وقد يظهر من ذلك أنه يشـبه في بنائه ألفا – أميلوز, لكن في الحقيقة هناك اختلاف جوهري في أن الارتباط (1←4) في الســـيليولوز, يوجد في الهيئة الفراغية بيتا بينما هو ألفا في الأميلوز والأميلوبكتين (النشا).



شكل (4–17) جزء من بناء سيليولوز يبين رابطة بيتا لوحدات الجلوكوز

من المحتمل أن يكون الوزن الجزيئ للسيليولوز بين 300000 و 500000 وحدة جلوكوز لكل جزىء . وقد أثبت فحص السيليولوز بأشعة أكس أنه يتكون من سلاسل مستقيمة مكونة من وحدات سيللوبيوز تتبادل فيها ذرات الأكسجين في الحلقة الأوضاع الأمامية والخلفية (شكل4–17) . وتتكون ألياف السيليولوز من حزم من مثل هذه السلاسل قطرها حوالى 70 إلى 180 إنجستروم متماسكة مع بعضها بواسطة روابط هيدروجينية بين مجموعات الهيدروكسيل على السلاسل المتجاورة . ولذلك فالسيليولوز لا يتأثر بمعظم المذيبات على العكس من النشا الذى ينتفخ تحت نفس الظروف .

لا تحتوى الأجهزة الهضمية للأنسان ومعظم الحيوانات على الإنزيمات الضرورية لتحلل روابط بيتا الجلوكوزيدية, ولهذا السبب لا يمكنها هضم السيليولوز. هناك بكتيريا خاصة وبعض الكائنات الدقيقة الأخرى الموجودة في القناة الهضمية للحيوانات المجترة والنمل الأبيض يمكنها تحطيم السيليولوز وإستعماله كغذاء. والقدرة المدهشة لجسم الأنسان على هضم النشا (ألفا – جلوكوزيد) ولكن ليس السيليولوز (بيتا–جلوكوزيد) تؤكد مرة أخرى تخصص العمليات البيوكيميائية في أنواع المتشكلات الفراغية .

يتم الحصول على السيليلولوز المستخدم في صناعة الورق من لب الخشب. يحتوي الخشب على ألياف من السيليولوز (له وزن جزيئي أقل) مرتبط بمادة بوليمرية ذات وزن جزئي عالٍ تعرف باللجنين. ويمكن إزالة اللجنين من لب الخشب بهيدروكسيد الصوديوم, وكبريتيت الصوديوم. وكلما أكتملت إزالة اللجنين من لب الخشب كلما تحسنت درجة الورق الناتج. وتعالج الأوراق الأكثر جودة بمواد مائلة مختلفة (روزين, دكسترينات, صمغ) لمنع الحبر من النشع والتبقيع.

القطن حوالي 95% سيليولوز مع شوائب من الدهون والشموع. وعند إزالة هذه الشوائب بغسل القطن بالإيثير فإن الألياف تمتص ماء ويعرف القطن الناتج في هذه الحالة بالقطن الممتص . ألياف الكتان الناتجة من نبات الكتان هي صورة سيليولوزية أقل نقاوة من مثيلتها في القطن.