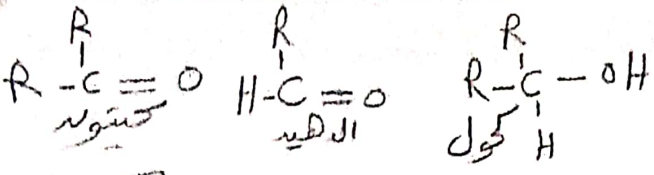
جزء الكربوهيدرات



كربونيل

① السكريات الأحادية: هي ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل تتكون من ① الدهيد أو كيتون ② مجموعتان كحول أو أكثر OH

* التركيب ← كربون + ماء (1:2:1) تسمى هيدرات الكربون

* الصيغة العامة ← $C_n(H_2O)_n$ أو $C_nH_{2n}O_n$

* عناصر قد تتواجد في الكربوهيدرات ← N و S و P و C و H و O

* التقسيم العام ① أحادية Mono.S جلوكوز فركتوز ... وحدة واحدة

② أوليجو O.S من وحدتين لـ 12 وحدة

③ عديدة Poly.S أكثر من 12 وحدة

• السكريات الأحادية: هي كربوهيدرات لا تقبل التحلل المائي إلى مركبات أبسط أبسطها ← ① جليسر ألدهيد ← ألدهيدي + كربونيل

② أسيتون (ثنائي هيدروكسي) ← كيتوني + كربونيل

• التسمية ⑤ طرق - جميع الأحادية ينتهي بالمقطع ose (وز)

① تبعاً لعدد ذرات الكربون ← Hexose - Pentose - Tetrose - Triose

② تبعاً لنوع مجموعة الكربونيل ← ألدوز Aldose (ألدهيد) كيتوز Ketose (كيتون)

③ " " الحلقة ← فيورانوز Furanose حلقة بيرانوز Pyranose حلقة

④ " لعدد الكربون + مجموعة كربونيل ← ألدوتريوز - ألدوتتروز - كيتوبنتوز

⑤ " للأسماء الشائعة ① ألدوتتروز ← الإريثروز

② ألدوبنتوز ← الريبوز - الأرابينوز

③ ألدوهكسوز ← الجلوكوز - المانوز - الجالاكتوز

④ كيتوهكسوز ← الفركتوز

• تريوز C_3

• تتروز C_4

• بنتوز C_5

• هكسوز C_6

• تشابه أوجه الاختلاف بين السكريات الأحادية هي

① عدد ذرات الكربون ونوع مجموعة الكربونيل

② التوزيع الفراغي لمجموعات الهيدروكسيل (L أو D)

③ نوع التركيب الحلقي (5 أو 6) ④ المشابهات المختلفة

• التركيب المفتوح (فشر Fischer):

كحول

① الألدوزات ← الذرة الأولى الدهيد والأخيرة كحول أولي بينهما مجموعات ثانوي

② الكيتوزات ← " " والأخيرة كحول أولي والمتبقية مجموعة كحول

• الدهيد ← CHO

الكحول ← CH_2OH O

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Dihydroxyacetone

① الذرة المتناسقة ← تحمل شقين متماثلين على الأقل

② " غير " ← " 4 شقوق غير متماثلة Glyceraldehyde .

③ ذرة الكربون المرجع ← هي آخر ذرة كربون غير متناظرة (متناسقة) * قبل الاخيرة * ويحدد على أساسها L أو D .

④ عدد المشابهات الفراغية في التركيب المفتوح :- عدد ذرات

$= 2^n$ ⓝ عدد ذرات غير المتناسقة بسبب زيادة الكربون

• علل عدد المتشابهات الالدهيدية أكبر من الكيتونية الغير المتناسقة .

⑤ المشابهات في التركيب الحلقي :-

• يزيد عدد المشابهات الفراغية للضعف " "

• عدد مشابهات الجلوكوبيرانوز ضعف عدد مشابهات الفركتوبيرانوز .

⑥ التركيب الحلقي (هاورث) :-

الارتباط بين مجموعة الكربونيل مع إحدى الهيدروكسيل . الذرة

• الفيرانوز Furanose ← حلقة خماسية ارتباط الكربونيل مع OH الثالثة

• البيرانوز Pyranose ← " سداسية " " " " الرابعة

⑦ المشابهات الأنوميريان (ألفا وبيتا) :-

• بفضل الحلقة تتحول الكربونيل لذرة غير متناظرة تحمل مجموعة الهيدروكسيل تسمى هيدروكسيل آنوميرية Anomeric OH .

⑧ شواهد التركيب الحلقي :- لا ينجح معها

① اختبار شيف مميز للألدهيدات الحرة (4 كربون فأكثر) الـ M.S هنا الاختبار

② تكوين الاسيتال أو الكيتال الـ M.S تتفاعل مع جزيء كحول واحد (هيمي)

③ الـ M.S لا تتفاعل مع بيكبريتيت الصوديوم

④ الفحص بالأشعة السينية X-ray

⑨ الخواص الطبيعية للسكرات الأحادية :-

① M.S مواد صلبة - تذوب في الماء والكحولات 80% لا تذوب بالبنزين

② الفركتوز حلاوة (150) > سكروز (100) > جلوكوز (75)

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Enamtiomers

- الصورتان المرآويتان ← هما المتشابهان اليمين واليسار D و L
- المتشابهان الايبيمريان Epimers ← 2 كربوهيدرات متماثلين في التوزيع الفراغي لجميع مجموعات الـ OH ويختلفان في التوزيع الحيزي لمجموعة هيدروكسيل واحدة ما عدا ذرة الكربون المرجع.
① الجلوكوز والمانوز ← (C2 OH) ② الجلوكوز والجلاكتوز (C4 OH)
- المركبات النشطة ضوئيًا: نستخدم جهاز Polarimeter
- يحرف لليمين (مع عقارب الساعة) d أو (+) ، لليسار (−) أو l
- لا يحرف (مخلوط راسيمي غير نشط ضوئيًا).

- متشابهان ضوئيًا للسكريات الأحادية: Optical Isomers
① الجلوكوز ← (+) والفركتوز (−)
② السكريات الأحادية تحوي ذرات غير متماثلة تؤدي لانحراف الضوء المستقطب وليس لها علاقة بالـ D أو L).

- تشابه ألدوز - كيتوز:
كيتوني
2 كربوهيدرات متماثلين يختلفان فقط في نوع مجموعة الكربونيل ألدهيدي
ex ① الجلوكوز مشابه ألدهيدي للفركتوز ② الفركتوز مشابه كيتوني للجلوكوز

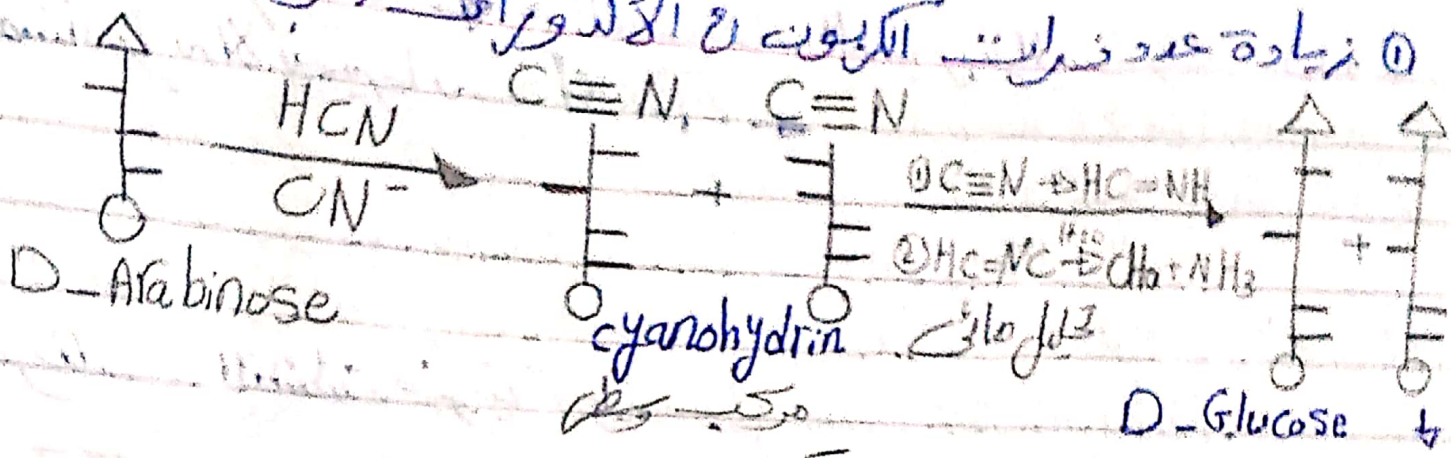
- ظاهرة التغيرة التحويل الضوئي: Mutarotation
تغير مقدار درجة التحويل الضوئي النوعي للسكريات الأحادية (α و β)
ex α-D-GlucoPyranose ← Balance ← β-D-
درجة تحويل ضوئي + 110° + 52.5 + 17.5

- تحدث الظاهرة في أي كربوهيدرات (OH حرة) أحادي أو ثنائي.
- يحتوي على مجموعة هيميأسيتال أو كيتال حرة.
- لا تحدث في مشتقات السكريات الغير مختزلة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

التفاعلات

① زيادة عدد ذرات الكربون في الألدوزات (طريقة كلياني):

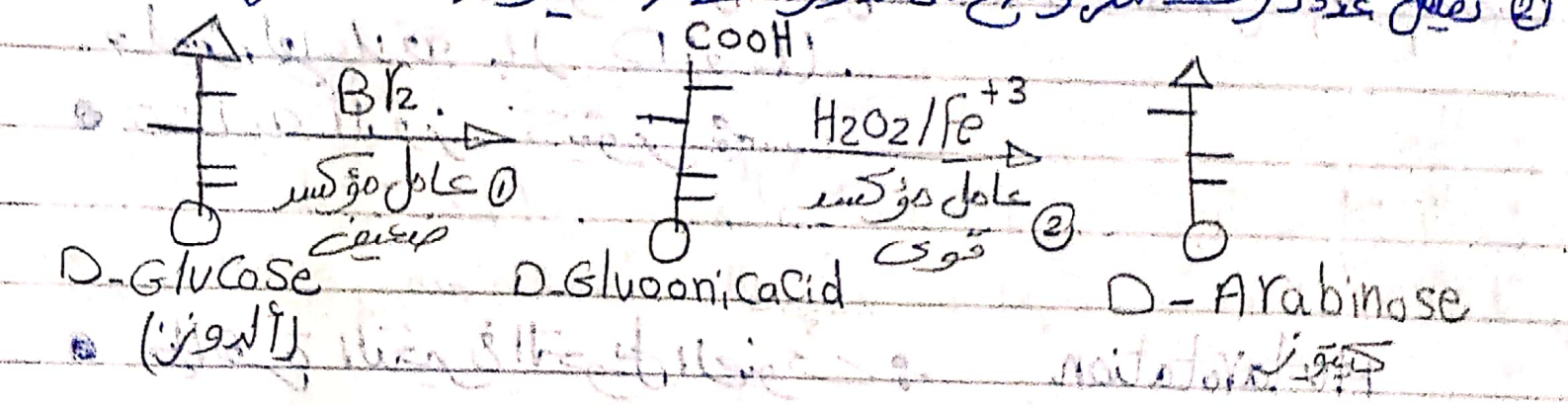


(مشابهان Epimer)

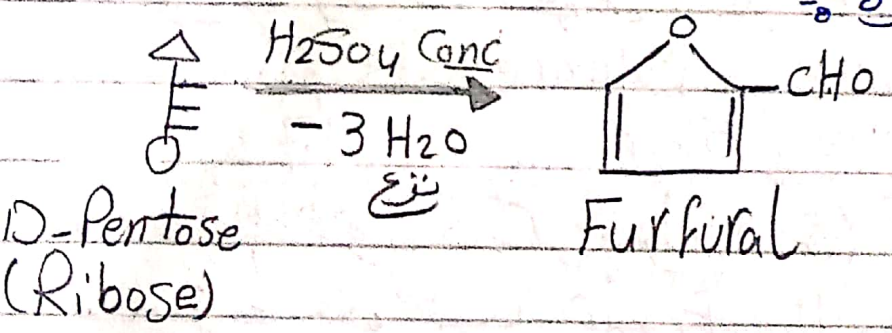
(*) تفاعل الإضافة: الألدوز + حمض الهيدروسيانيك ← مشتق السيانوهيدرين

(*) إختزال ثم تحليل مائي: 2 سكر ألدهيدي يزيد عن السكر الأصلي بمقدار ذرة كربون.

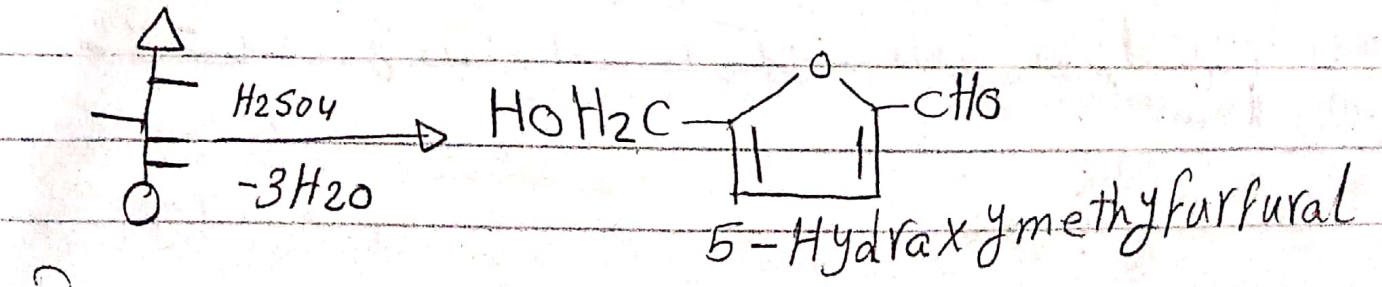
② تقليل عدد ذرات الكربون في الألدوزات (تكسير رف Ruff degradation):



③ تأثير الأحماض المعدنية المركزة:



الجواهر الكشافة ① H_2SO_4 على البارد مركز
② HCl ،، الساخن (17%)



D

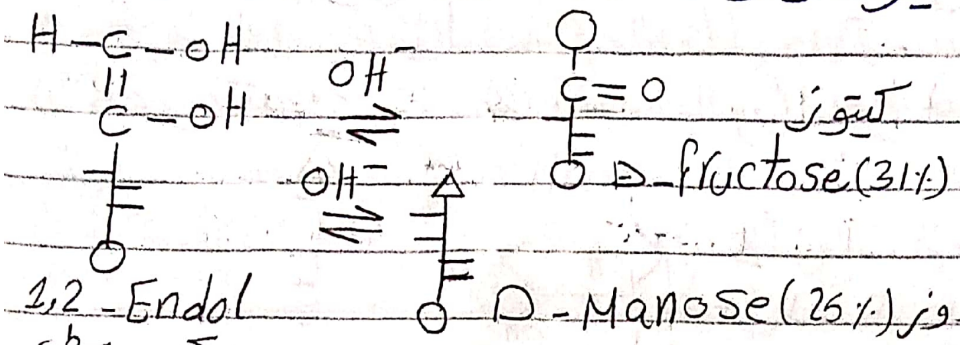
D-Glucose (66.5)
الدهيد

* تأثير القلويات

④ تأثير ظاهرة التخير الاينولي (Enolization) : $\|OH^-$

• تسمى ظاهرة لوبري دي براين.

• يتكون خليط متزن من 3 مشابهات.



كيتوز
D-fructose (31%)

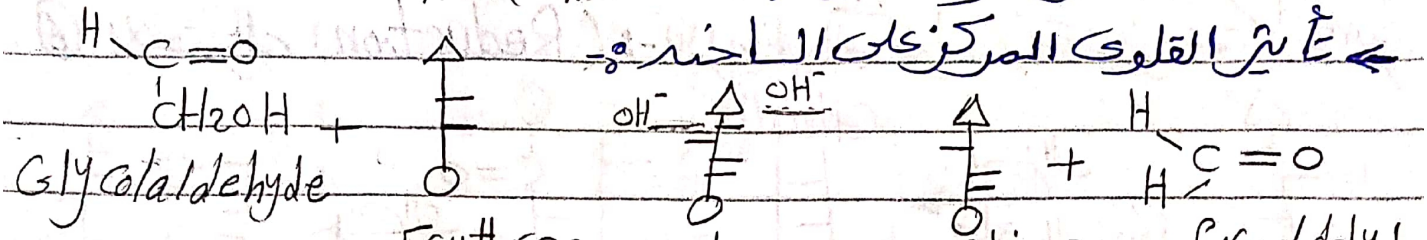
1,2-Endol
مركب وسطي غير ثابت

D-Manose (25%) ألدوز

* الجواهر الكشافة : (أ) ضعيفة :- $Ca_2/Ba_2(OH)$

(ب) قوية مخففة :- $K/Na(OH)$

← تأثير القلوي المركز على الساخن :-



Glycolaldehyde

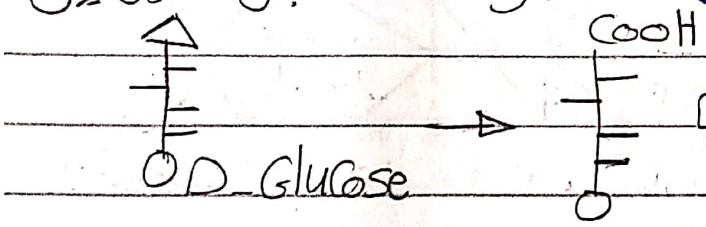
Erythrose (tetrose) — Glucose (hexose) — Arabinose (Pentose) — formaldehyde

راتنجات

• تتكون مركبات ألدهيدية صغيرة الوزن الجزيئي تتكاثف وتعطي بنية.

⑤ الأكسدة :-

(أ) الأحماض الألدونية Aldonic ← أكسدة مجموعة الألدهيد لمجموعة كربوكسيل

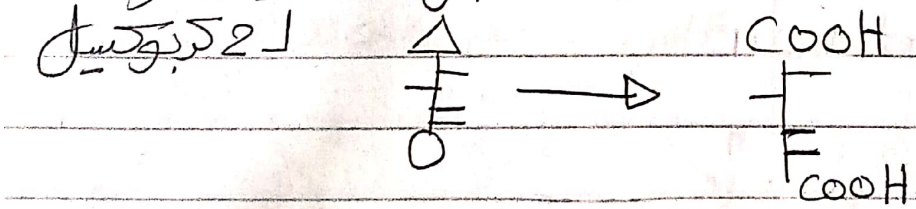


D-Glucose

D-Gluconic acid

• الجواهر الكشافة (عوامل مؤكسدة ضعيفة).

(ب) أحماض السكاريك Saccharic ← أكسدة مجموعة الألدهيد والكحول الأول لـ 2 كربوكسيل



D.Glucaric acid
حامض ثنائي الكربوكسيل

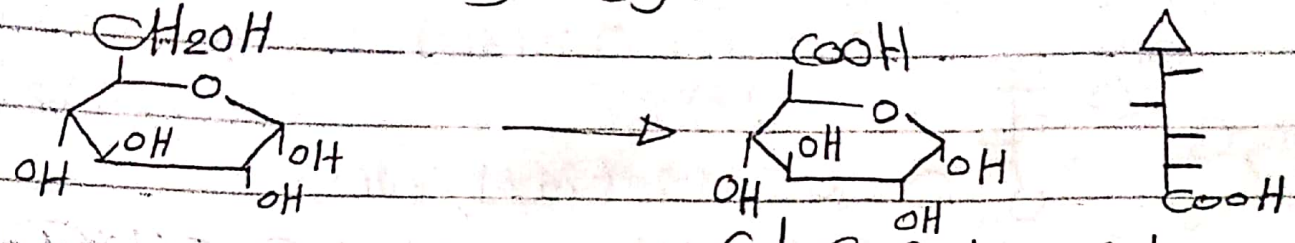
• الجواهر الكشافة (عوامل مؤكسدة قوية). ex. حمض النيتريك على الساخن - كلور في بروم وسط قلوي

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

(ه) الأحماض اليورينية (Uronic) ← أكسدة الكحول الأول فقط لكربوكسيل

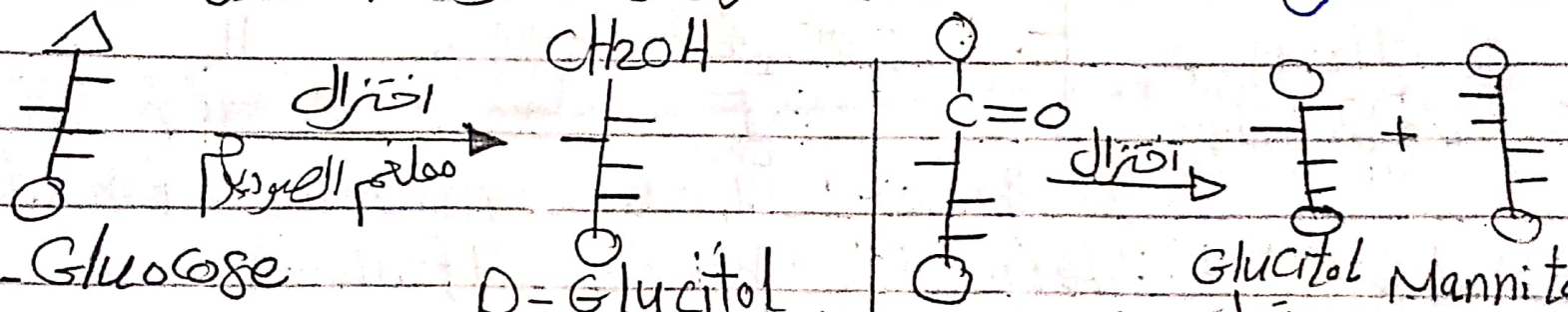
• حماية الهيمي أسيتال (مشتق الميثايل جليكوسيد)

① تحضير مشتق " " ② أكسدة بالبروم / بيريدين وصودا كاوية ③ المائي التحليل



Glucuronic acid.

⑥ الاختزال (Reduction) :- الكربونيل ← كحول / كيتوز ← 2 إبيمير



D-Glucose (الدهيد) | D-Glucitol (Sarbitol) | D-fructose | Glucitol سوربتول | Mannitol مانتول

• الجواهر الكشافة ← (كتون) معلغم الصوديوم - الهيدروجين - بورهيدريد صوديوم هيدريد الليثيوم والألمنيوم (مختزل قوي).

مرتبط بروابط جليكوسيدية

★ السكريات الأوليجو (O.S): تتكون من 2-13 وحدة سكر أحادي

التقسيم ← ① تبعاً لتجانس ← متجانسة (نوع واحد من M.S) - غير متجانسة (أكثر من نوع)

② الاختزال ← مختزلة - غير مختزلة

③ عدد M.S ← ثنائي - ثلاثي - رباعي

مثال

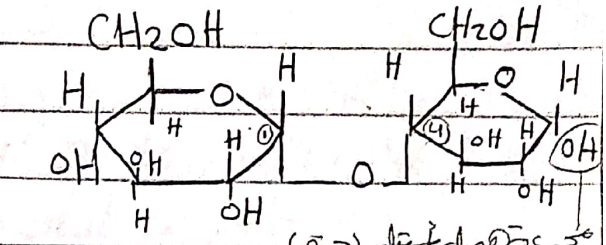
Maltase (ase) يحلل

- تتحلل لمكوناتها من M.S بالأحماض المخففة والإنزيمات.
- التخليق ← نزع ماء من 2 سكر أحادي وتكوين رابطة جليكوسيدية.

• السكريات الثنائية المختزلة:-

① المالتوز Maltose (الشعير): متجانس مختزل - لصناعة الحلويات والبيرة

Glcp α-(1→4) Glcp (جلوكوز)

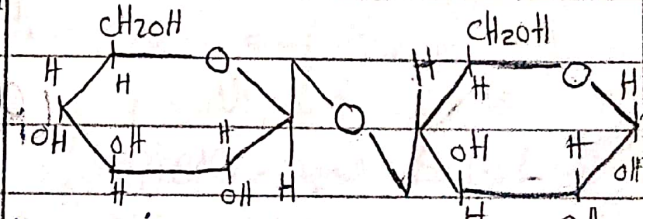


مجموعة تعمل اختزال (حرة)

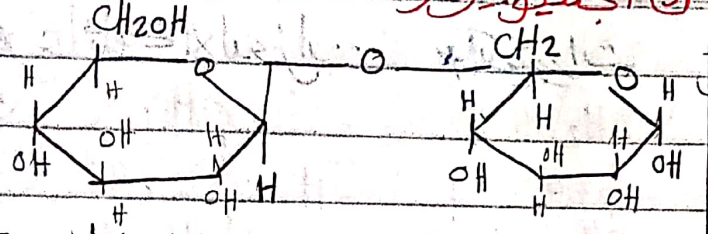
② السلوبيوز Cellobiose :-

متجانس - مختزل - الوحدة البنائية للسليلوز

Glcp β-(1→4) Glcp



③ الجنتيوبيوز Gentiobiose :-



- متجانس - مختزل (الجليكوسيدات الأطيبة)

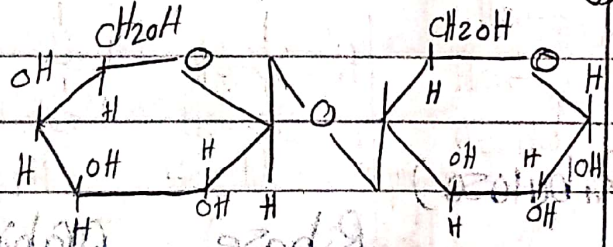
Glcp β-(1→6) Glcp

④ اللاكتوز Lactose (سكر اللبن):-

مصدر

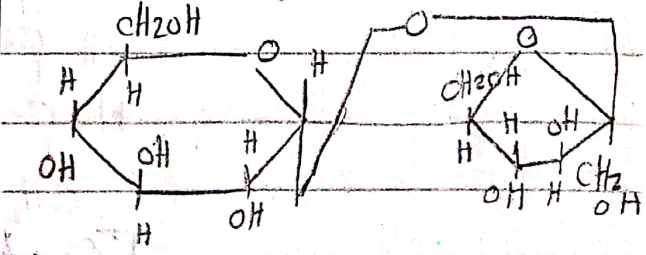
غير متجانس - مختزل - (الغدد اللبنية)

Galp β-(1→4) Glcp (جلاكتوز)



• السكريات الثنائية غير المختزلة :-

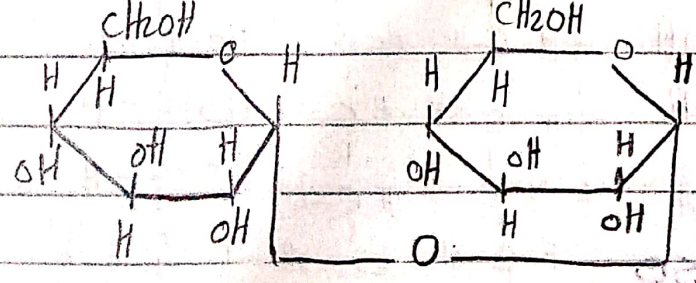
① السكروز Sucrose (سكر قصب): غير متجانس - غير مختزل - يحلل Invertase



Glcp α-(1-2)-β fruf

② الترهالوز Trehalose غذاء للحشرات

متجانس - غير مختزل (يحلل Trehalase)



Glcp α-(1→1)-α Glcp

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

• السكريات الثلاثية العامة :- السكريات الرباعية العامة :-

① الرافينوز Raffinose

Galp α-(1→6) Glcp α-(1→2)-β Fruf

سكر متجانس غير مختزل

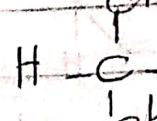
② الاستاكيوز Stachyose

Galp α-(1-6) Galp α-(1→6) Glcp α(1-2)-β Fruf

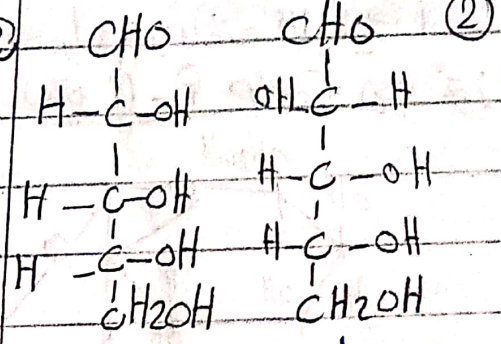
جالاكتوز جالاكتوز جلوكوز فركتوز

• رباعي - غير متجانس - غير مختزل

★ عائلة الالدوزات :-

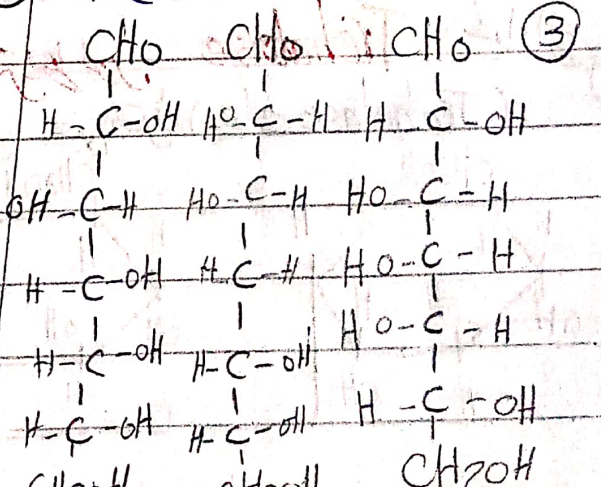
①


Glyceraldehyde ← (Aldotetrose)

②


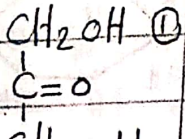
Ribose Arabinose

(Aldopentose)

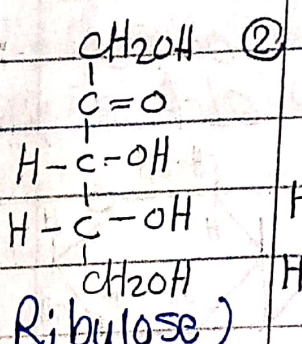
③


Glucose Mannose Galactose

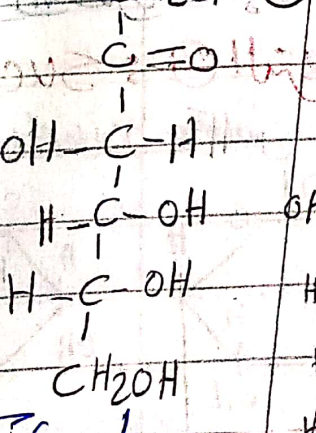
★ الكيتوزات :-

①


Dihydroxyacetone (Ketotriose)

②


(Ribulose)

③


Fructose

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

السكريات العديدة P.S :- هي كربوهيدرات تحتوي على أكثر من 13 وحدة .

- تعتبر غير مختزلة تتحلل لمكوناتها من الـ M.S بالإنزيمات والأحماض .
- سكريات متجانسة ← P.S من جلوكوز فقط (جلوكانات) ex النشا
  " غير " ← جلاكتومانان

- P.S يدخل في تركيبها أحماض يورونية ← بكتين / تحوي نيتروجين ← كيتين

" السكريات العديدة المتجانسة "

① النشا Starch (جلوكان) : المصدر الأول للطاقة يتركب من

أ) الأميلين (10-20) % :-

وحدات ألفا - جلوكوبيرانوز في سلسلة غير متفرعة ← برغم احتوائه هيمي أسيتال

- رابطة جليكوسيدية ألفا (1 ← 4) - له طرفان (مختزل - غير مختزل)
- يوجد في صورة حلزونية ملتفة - درجة التجمع D.P ← 100 - 200 وحدة جلوكوز
- يذوب في الماء ويترسب بالتبريد - يعطي لون أزرق مع اليود

ب) الأميلوبكتين (80-90) % :- 50 فرع

ألفا جلوكوبيرانوز من سلسلة متفرعة - به رابطة ألفا (1-4) - (1-6)

D.P ← 1500 (جلوكوز) - طرف مختزل وحوالي 50 طرف غير مختزل .

- يعطي لون بنفسجي مع اليود - غير مختزل أقل من الأميلوز
- التحليل المائي ← بالأحماض المعدنية أو بإنزيمات الأميلين :-

النشا (أزرق) ← أريثرودكسترين (أحمر) ← أكرودكسترين (بني) ←

مالتوز (عديم اللون) ← جلوكوز (عديم اللون) .

② الجليكوجين Glycogen (النشا الحيواني) :- (كبد - عضلات)

- تركيبه مثل الأميلوبكتين ولكنه أكثر تفرعاً والأفرع أقصر
- يعطي لون أحمر وبني مع اليود - يحول الضوء لليمين - يذوب في الماء
- التحلل المائي : جليكوجين ← دكسترين ← مالتوز ← جلوكوز

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

③ السليلوز Cellulose (جلوكان) :-

- أكثر المركبات انتشاراً - المكون الرئيسي للأجزاء الليفية في النباتات.
- التحليل المائي بالأحماض المعدنية القوية يعطي جلوكوز.
- إنزيم السليوليز - يحلله لسلوبيوز - غذاء للحيوانات المجترة يهضم لجلوكوز.

التركيب ← بيتا - جلوكوبيرانوز في سلسلة مستقيمة غير متفرعة

بيتا (1 ← 4) طرفان (مختزل وغير مختزل) D.P. تختلف تبعاً للمصدر

- لا يذوب في المذيبات ويذوب في شوايزر (هيدروكسيد النحاسيك النشادري) القطن 3500 / خشب 1000
- لا يعطي لون مع اليود
- يتحلل بكبريتك 70% وحرارة لسلوبيوز ثم لجلوكوز.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner