

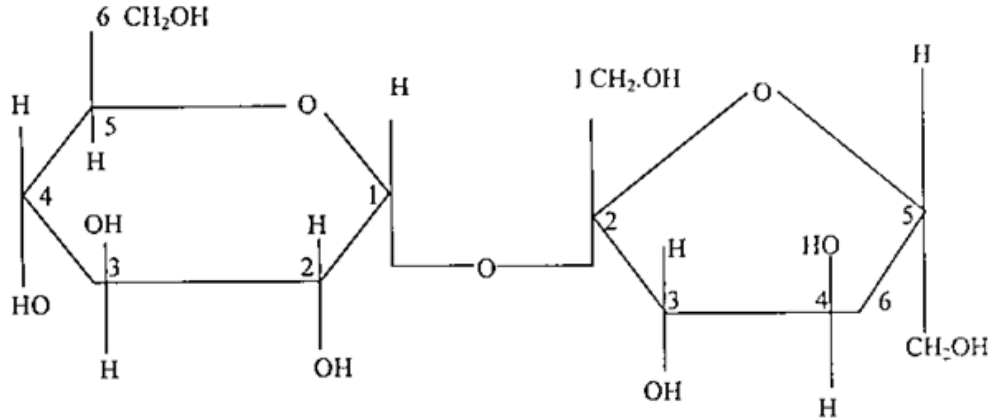
السكريات الثنائية : (Disaccharides)

تتشكل السكريات الثنائية من وحدتين متشابهتين او مختلفتين من السكريات الاحادية ترتبط الواحدة بالاخري برباط اوكسجيني من خلال المواقع (1 و 4) تنشأ سكريات ثنائية مختزلة كما في سكريات اللاكتوز والمالتوز، أو من خلال المواقع (1 و 2) لتكوين سكريات غير مختزلة كما هو الحال في السكروز.

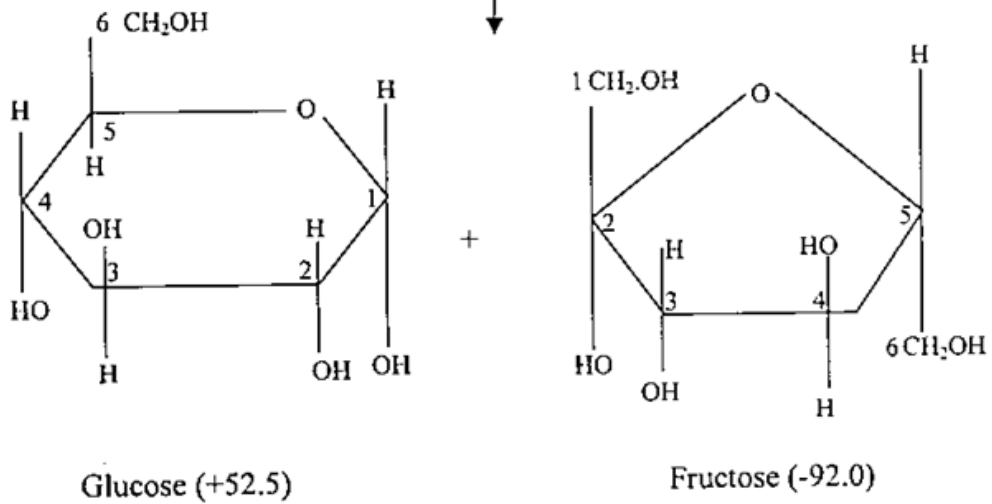
تتشابه الخصائص العامة للسكريات المختزلة مع خصائص السكريات الاحادية، اذ تختزل السكريات الثنائية محاليل املاح النحاس القاعدية (مثل محلول فهلنك) كما تستطيع تكوين المركبات الكلايكوسيدية، وتستمتع بظاهرة تغيير التدوير الضوئي، اضافة الى تفاعلها مع الفينيل هايدرازين لتكوين مركبات الأوسازون، ويوجد هنالك فرقاً اساسياً بين هذين النوعين من السكريات، يتمثل في أن السكريات الثنائية المختزلة غير قادرة على اختزال خلات النحاس في المحيط المتعادل او قليل الحامضية (تفاعل بارفويد (Barfoed Reaction) في وقت قصير كما هو الحال في السكريات الأحادية.

ويمكن استثمار هذا التفاعل للتمييز بين السكريات الاحادية والثنائية المختزلة.

تتفكك السكريات الثنائية الى سكرين احاديين بمساعدة الانزيمات او بواسطة الاحماض، وبالإمكان متابعة عملية التفكك هذه بقياس زيادة القوة الاختزالية للمركبات الناتجة. وأحسن مثال لدراسة هذه الحالة عملية تفكك السكروز وهو سكر غير مختزل، والذي يتميز بدرجة تدوير موجبة قدرها (+66.0) الى مكوناته الأساسية الفركتوز والكلوكوز وهما سكرين مختزليين في ناتج تتميز محصلة تدويرية بقيمة سالبة حيث تسمى هذه الظاهرة بظاهرة انقلاب التدوير (Inversion) وكما هو موضح في المعادلات التالية :



Sucrose (السكروز) (+66.5)



Glucose (+52.5)

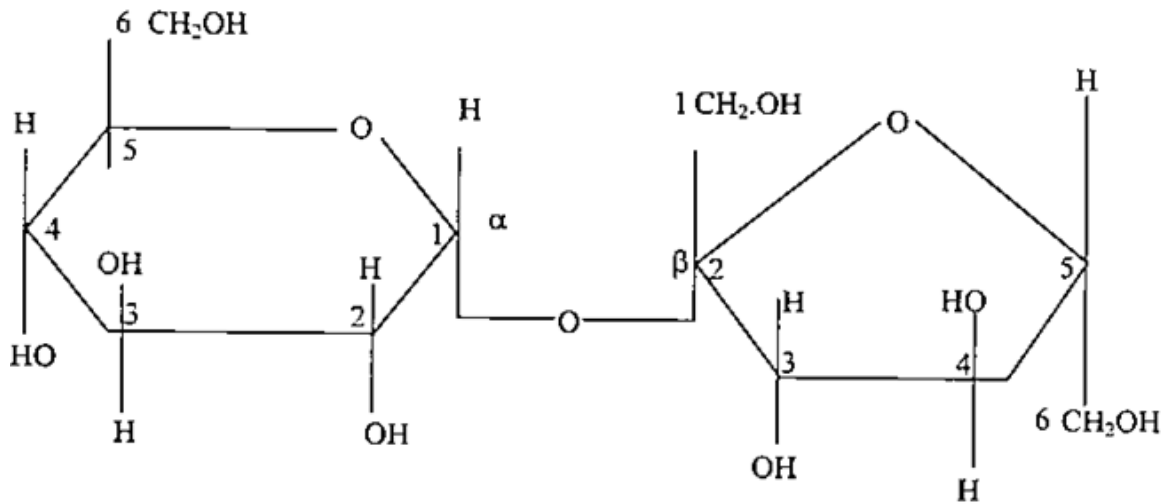
Fructose (-92.0)

وسنقوم باستعراض اهم هذه السكريات :

1. السكروز (سكر القصب) (Sucrose) :

وهو السكر الاعتيادي المستعمل في الاغراض المنزلية، ويمكن الحصول عليه من عصارة النباتات السكرية مثل نبات البنجر وقصب السكر ويتبلور بسهولة من محاليله المائية وله دور هام في غذاء الإنسان وهو قابل للتخمر ومن السكريات غير المختزلة ولا يشكل الأوسازون.

يتكون السكروز من جزيئة واحدة من ألفا D-كلوكوز مرتبطة بجزيئة من B - D فركتوز، حيث تتشكل الرابطة الكلوكوسيدية بين المجاميع المختزلة في كل من السكريين الاحاديين الكلوكوز والفركتوز بواسطة رباط أوكسجيني، وكما هو موضح في الشكل بطريقة هوارث (Haworth).



SUCROSE

(α - D - glucopyranosyl - β - D - fructofuranoside

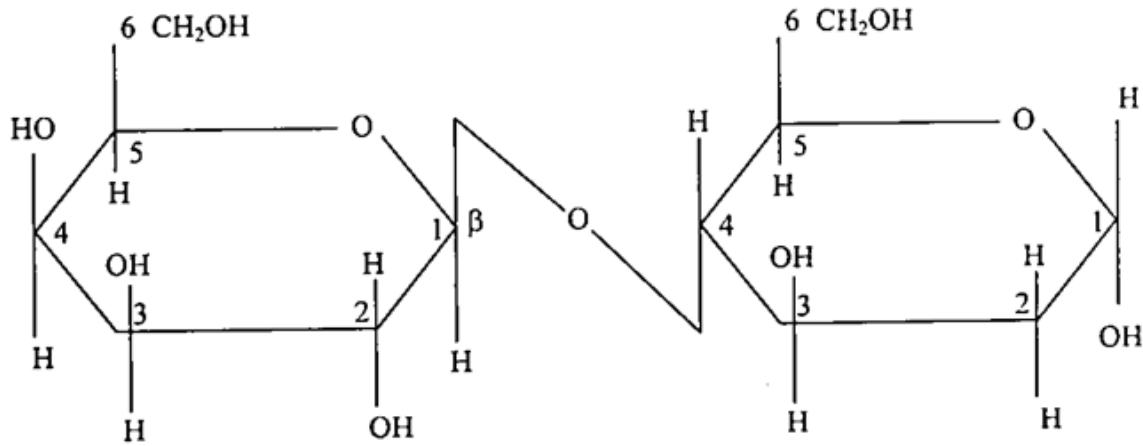
السكروز

تتضمن عملية تفكك السكروز بواسطة حامض أو انزيم الانفرتيز (Invertase) تحول تركيب الفركتوز من الشكل الخماسي - فيورانوز - الى الشكل السداسي - بيرانوز - لتتحول تبعاً لذلك درجة التدوير الضوئي من القيمة الموجبة الى القيمة السالبة.

2-اللاكتوز (سكر الحليب Lactose) :

يوجد سكر اللاكتوز في الحليب، ويحضر في غدد الحيوانات اللبانية من سكر الكلوكوز الموجود في الدم، ويوجد بنسبة (5 - 8%) في حليب المرأة وبنسبة (4-6%) في حليب البقر، ينحل بصعوبة في الماء ويتم الحصول عليه من عملية تخثر الحليب. اللاكتوز سكر صلب أبيض اللون ينصهر عند درجة (203) م° مع التكسر وهو من السكريات الذائبة في الماء.

تتألف جزيئة سكر اللاكتوز من جزيئة واحدة من ألفا - D - كلوكوز واخرى من بيتا - D - كلاكتوز وذرة الكربون الرابعة في الكلوكوز. يعتبر سكر اللاكتوز من السكريات المختزلة، بسبب احتفاظ السكر بالنهاية المختزلة في جزء الكلوكوز، وبخلاف السكروز يمكن كتابة تركيب اللاكتوز بهيئة ألف او بيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية في النهاية المختزلة، والشكل التالي يمثل تركيب سكر اللاكتوز وفق طريقة هوارث (Haworth).



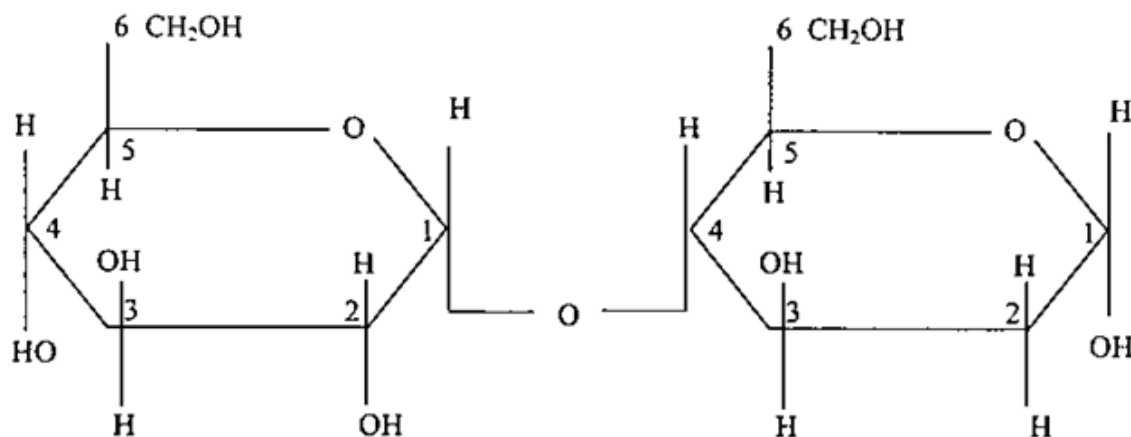
LACTOSE (α - form)

وبالامكان كتابة الشكل (B) للاكتوز بعد وضع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون (1) في جزء الكلوكوز أعلى الصورة.

3-المالتوز (سكر الشعير Maltose) :

يوجد هذا السكر في الحبوب، ينحل بشكل جيد في الماء، ويتبلور في المحاليل المائية. ينتج كمركب وسطي خلال عملية تحلل النشا بواسطة أنزيم الأميليز. يتألف تركيب جزيئة المالتوز من جزيئتين من سكر الكلوكوز، ترتبط ذرة الكربون رقم (4) في أحدهما مع المجموعة المختزلة في ذرة الكربون رقم (1) من الجزيئة الثانية مكونة سكرًا مختزلًا، وكما هو في سكر اللاكتوز يتواجد المالتوز على شكلين

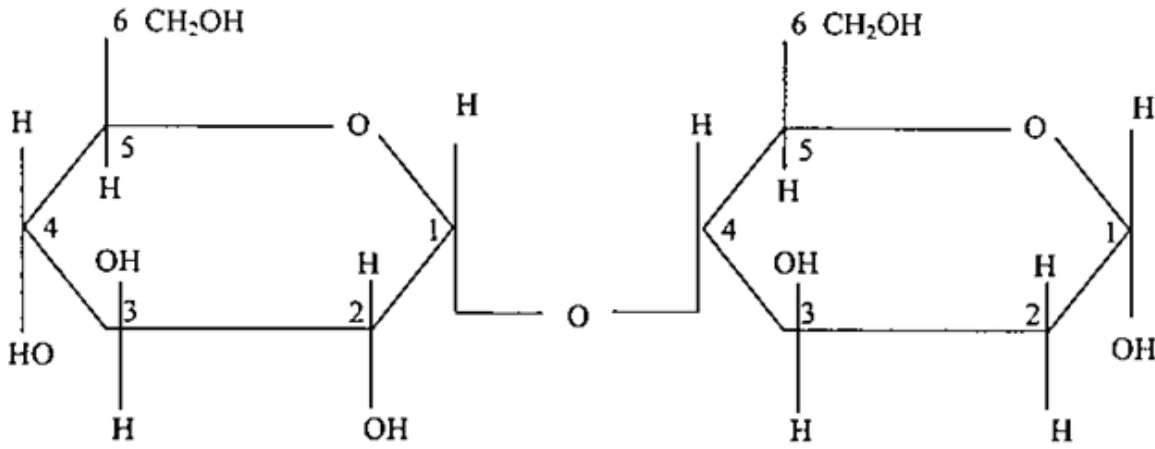
ألفا وبيتا اعتماداً على موقع المجموعة الهيدروكسيلية المختزلة. يهضم المالتوز بسهولة، ويتعرض لفعل التخمر لاحتوائه على رابطة (a - الكليكوسيدية). الشكل التالي يوضح التركيب الكيميائي مرسوماً وفق طريقة هاورث :



MALTOSE (α - form)

4. -سيلوببوز (Cellubiose) :

وهو سكر ثنائي مشابه لسكر المالتز، مع ان الارتباط الكلايكوسيدي بين وحدتي السكر قد يكون بين المجموعة المختزلة في ذرة الكربون رقم (1) في السكر الأول وأي موقع في السكر الثاني، الا ان الارتباط الشائع والمنتشر هو بيتا (1 - 4). يتكون السيلوببوز خلال تحلل جزيئة السليلوز، وهو سكر مختزل لاحتوائه على مجموعة كاربونيل حرة. يتواجد هذا السكر على شكلين ألفا وبيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية المختزلة.



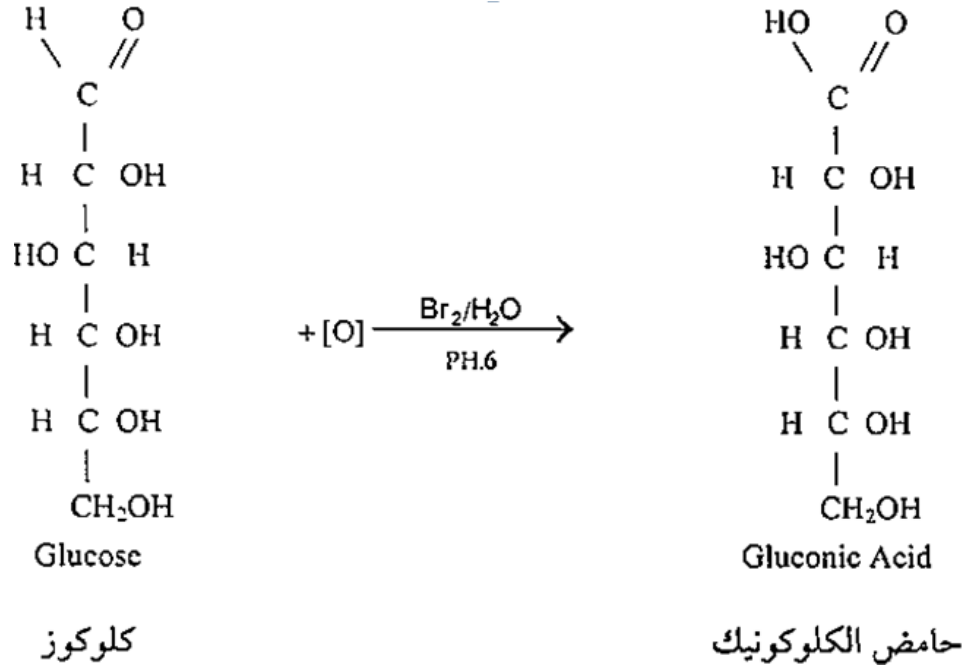
MALTOSE (α - form)

أكسدة السكريات الأحادية:

تتأكسد السكريات الاحادية وبصورة خاصة سكريات الألدوز تحت ظروف خاصة لإنتاج الحوامض ذات المجموعة الكربوكسيلية الواحدة او ذرات المجموعتين الكربوكسيليتين، او قد نحصل على حامض سكري يحتوي اضافة الى المجموعة الكربوكسيلية على مجموعة ألدهيدية. وذلك من خلال طرق الأكسدة المختلفة التالية:

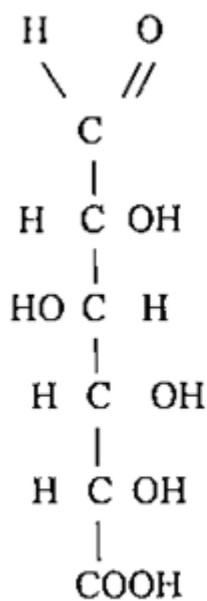
أ - الأكسدة بواسطة ماء البروم :

يمكن اكدسة السكريات الألديهيدية باستعمال ماء البروم (Bromine water) عند ضبط درجة الحموضة (PH) بمحلول منظم مناسب عند الدالة (6.0) الى الاحماض الألدونية أحادية الكربوكسيل، حيث تتحول مجموعة الألديهيد بفعل ماء البرمين الى مجموعة كربوكسيل. ان تأثير ماء البروم يقتصر على السكريات الألديهيدية اذ ليس له تأثير على المركبات السكرية الكيتونية مثل سكر الفركتوز، لذلك يمكن استخدام هذا التفاعل للتمييز بين السكريات الألديهيدية والكيتونية.



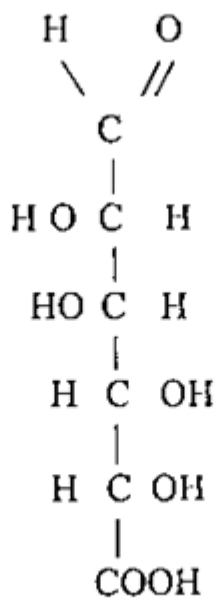
ب - الأكسدة بواسطة حامض النتريك المركز :

الطريقة الأخرى لأكسدة السكريات الأحادية الألديهيدية تتم باستعمال حامض النتريك المركز تحت ظروف مناسبة لتتحول مجموعة الألديهيد السكرية ومجموعة الهيدروكسيل الأولية (على ذرة الكربون 6) إلى مجاميع كربوكسيلية لإنتاج الأحماض السكرية ثنائية القاعدية المعروفة تحت الاسم حامض الداريك أو سكاريك (Aldaric or Saccharic Acid) اعتماداً على السكر المستخدم بالأكسدة، وذلك باستبدال المقطع (وز ose) من اسم السكر بالمقطع (aric)، وإن هذه التسمية تفضل على التسمية باستخدام المصطلح (سكاريك Saccharic). واليك بعض أنواع الأحماض السكرية ثنائية القاعدية :



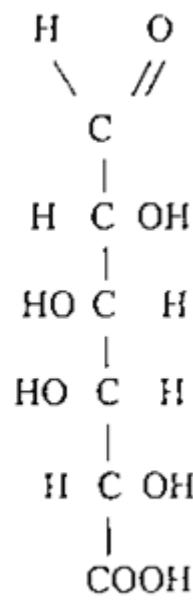
D- Glucaric acid

D- Gluco saccharic acid



D – Mannaric acid

D- Manno saccharic acid

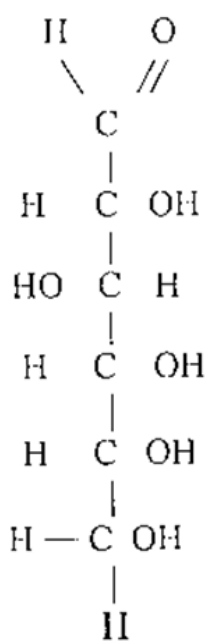


D – Galacturic acid

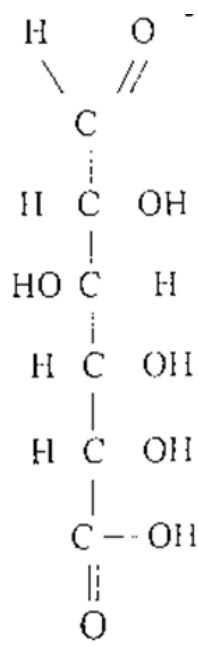
D- Galacto saccharic acid

ج - الأكدسة بواسطة فوق أوكسيد الهيدروجين :

تتأكسد سكريات الألدوز البسيطة مثل سكر الكلوكوز عند معاملتها بفوق اوكسيد الهيدروجين (Hydrogen Peroxide) الى حامض الكلوكوز الكلوكورونيك (Glucouronic acid)، حيث تتأكسد مجموعة الكحول الأولية (على ذرة الكربون الأخيرة) الى مجموعة كربوكسيلية وتبقى مجموعة الألديهيد دون أكسدة، وكما هو موضح في المثال التالي :

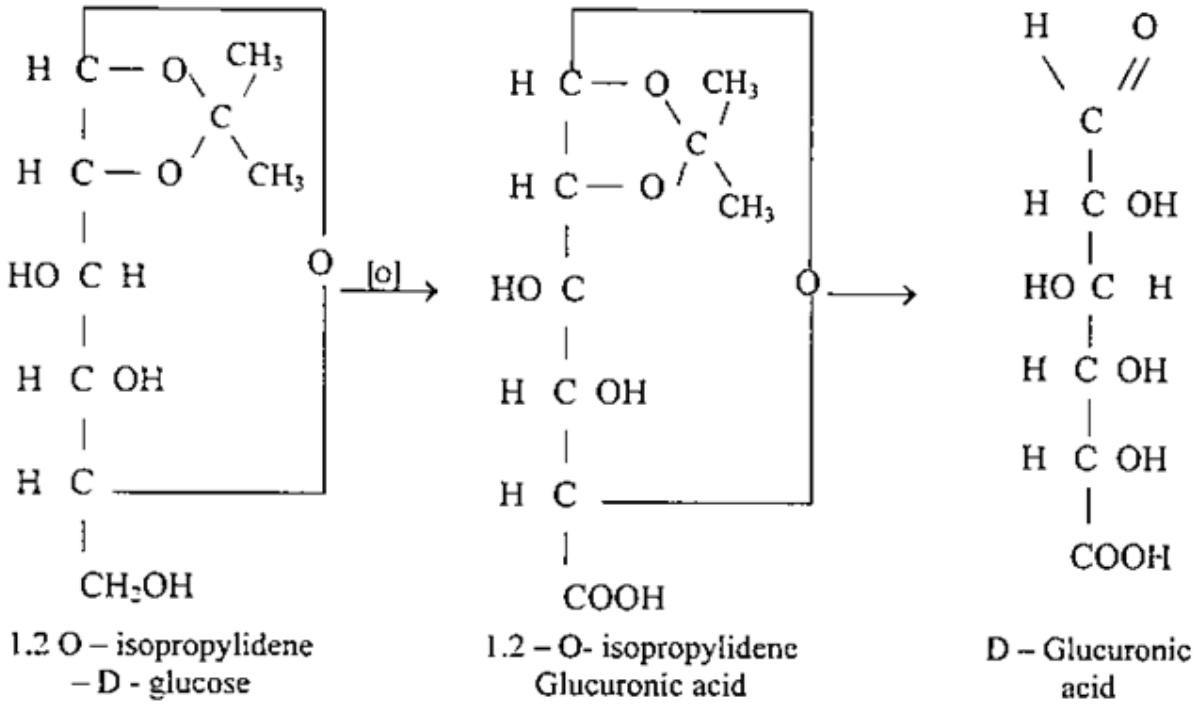


D - Glucose
D - كلوكوز



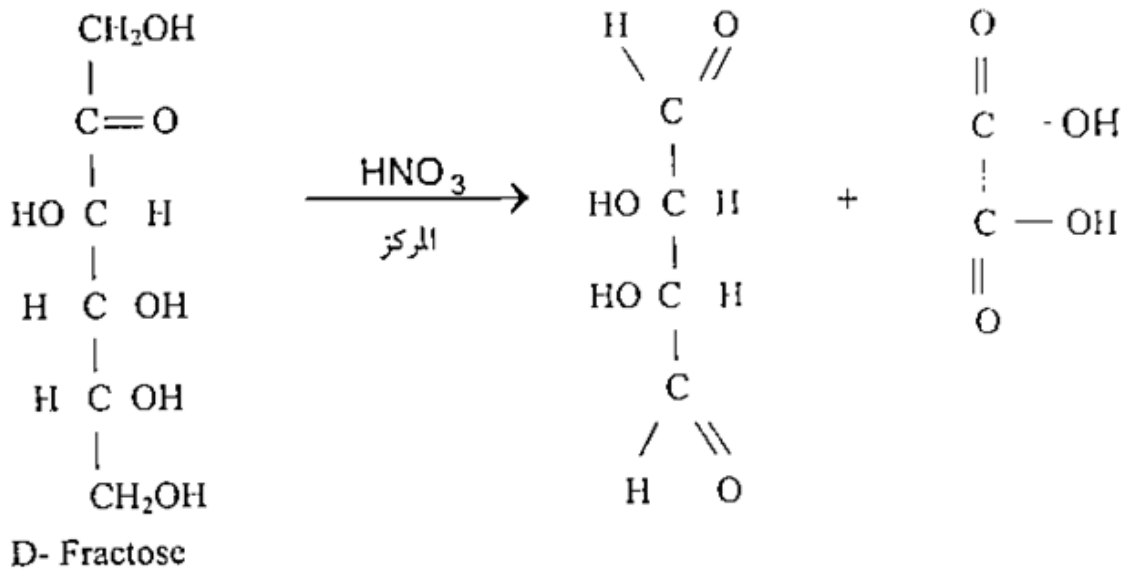
Glucuronic acid
حامض الكلوكورونيك

وبالإمكان أكسدة السكريات الأحادية الألدوزية، بواسطة محلول برومنغات البوتاسيوم أو الأوكسجين بوجود عنصر البلاتين كعامل مساعد، بعد حماية مجموعة الأليهديد بمجموعة حامية مناسبة للحصول على حامض الكلوكورونيك، من خلال أكسدة مجموعة الكحول الأولية (على ذرة الكربون الأخيرة)، وكما هو موضح في مثال أكسدة الكلوكوز :



تكتسب الأحماض اليورونية أهمية خاصة بسبب فعاليتها كمركبات رابطة عند أيض الادوية لما تتمتع بذائبيتها العالية في الماء وقدرتها على الارتباط بالعديد من المركبات الكيميائية التي تدخل الى جسم الإنسان، كما ان هذه الاحماض تدخل في الوحدات البنائية لتراكيب العديد من السكريات المتعددة مثل البكتين.

تتأكسد السكريات الاحادية الكيتوزية مثل سكر الفركتوز بواسطة حامض النتريك المركز الى نوعين من الاحماض بسبب تحطم الرابطة بين ذرة الكربون الثانية والثالثة في سكر الفركتوز، حيث يمثل المثال التالي نواتج أكسدة سكر الفركتوز :



كما يمكن اكسدة السكريات الاحادية الألدوزية البسيطة باستخدام عوامل مؤكسدة ضعيفة مثل تفاعل تولين (Tollen) باستعمال أيون الفضة (Ag+) في محلول الأمونيا المائي، وتفاعل فهلنك (Fehling) باستعمال محلول أيون النحاس (Cu+2) مع معقد صوديوم بوتاسيوم تتراتات، او تفاعل بندكت (Bendict) باستعمال محلول أيون النحاس (Cu+2) في معقد السيترات. اذ تقوم السكريات الأحادية الألدوزية باختزال أيونات هذه المعادن (العناصر) مكونة محاليل او رواسب ملونة، يمكن الاستدلال من خلالها على تواجد هذه السكريات في المحاليل او في المواد الغذائية، او الكشف عن سكر الكلوكوز في مصل او بلازما او بول المرضى المصابين بالسكري، كما هو حاصل في اختبار بندكت الذي يكشف عن كمية السكر في عينة بول المريض لغاية التركيز (0.1) ملغم / 100 مل والمعادلات التالية توضح النواتج لهذه التفاعلات مع بيان مواصفات تلك النواتج :

