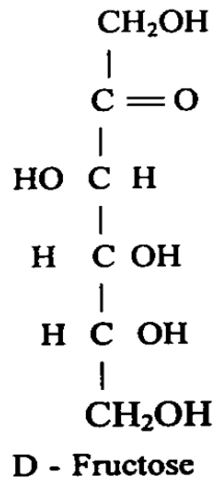
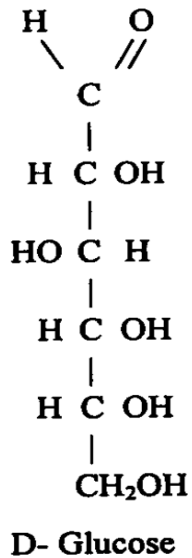


ان هذه التفاعلات لا تصلح كطرق لتحضير الاحماض السكرية، لانه على الأرجح يتعرض هيكل جزيئة السكر لتفاعلات معقدة في الوسط الحامضي.

### لنشاط الضوئي (Optical Activity)

إضافة الى ما سبق ذكره في الفقرة (1.3.2) حول تأثير ذرات الكربون غير المتناسقة (Chiral-C-atom)، حيث يمكن ملاحظة ظاهرة التدوير الضوئي التي تتسبب في حدوثها ذرات الكربون غير المتناسقة عند توجيه حزمة من الضوء المستقطب على محلول الكربوهيدرات والتي يتم قياس درجة تدويرها بواسطة جهاز (Polarimeter)، فيطلق على السكر الذي يحرف الضوء الى جهة اليمين (Dextrorotatory) ويرمز لها بعلاقة (+) والتي تحرف الضوء الى جهة اليسار (Levorotatory) ويرمز لها بعلاقة (-)، ولا تعتمد ظاهرة التدوير الضوئي على كون السكر من عائلة (D) او من عائلة (L) وإنما هي خاصية يتمتع بها المركب السكري المعني كما يلاحظ ذلك في تركيب سكر الكلوكوز وسكر الفركتوز.

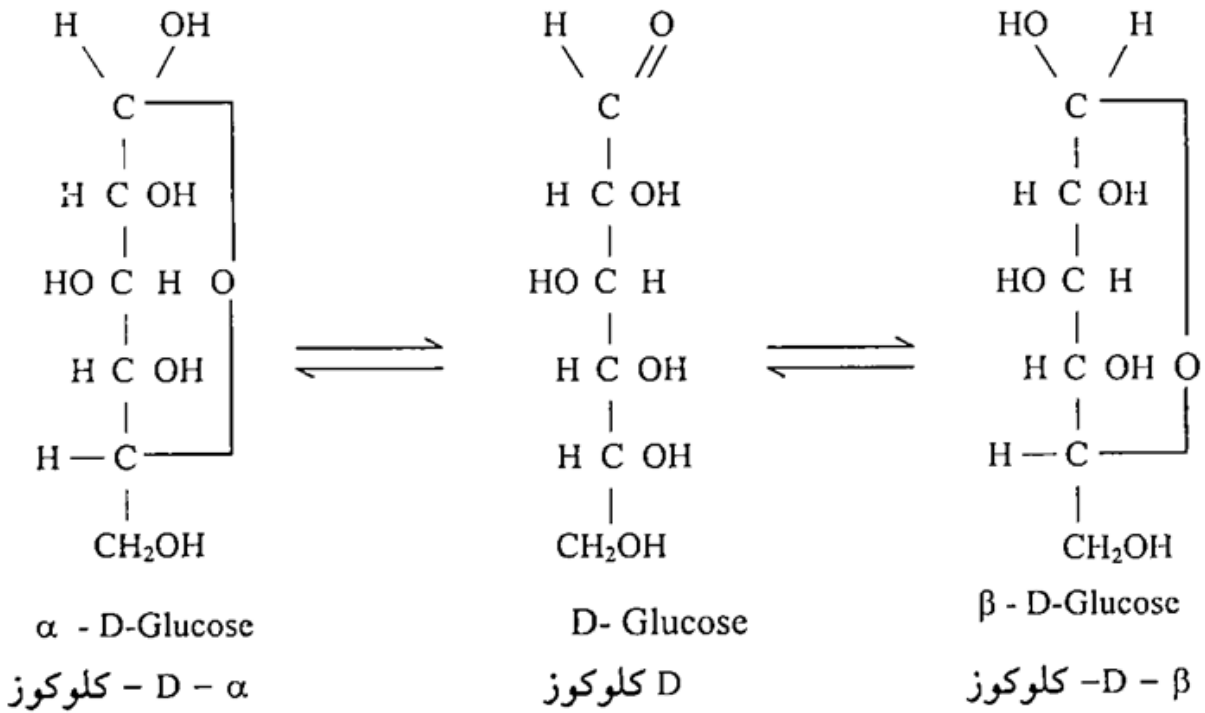


لقد لوحظ ان التدوير الضوئي لمحلول سكر الكلوكوز (سكر الدم) المذاب مباشرة في الماء ينخفض بصورة تدريجية ليستقر عند حد معين، ويعتمد هذا التدوير على ظروف العينة المذابة، فعندما يتبلور الكلوكوز من الماء او الكحول المخفف بالماء في درجة حرارة الغرفة، فإن درجة التدوير النوعي

$$112.2 + = [\alpha]_D^{20}$$

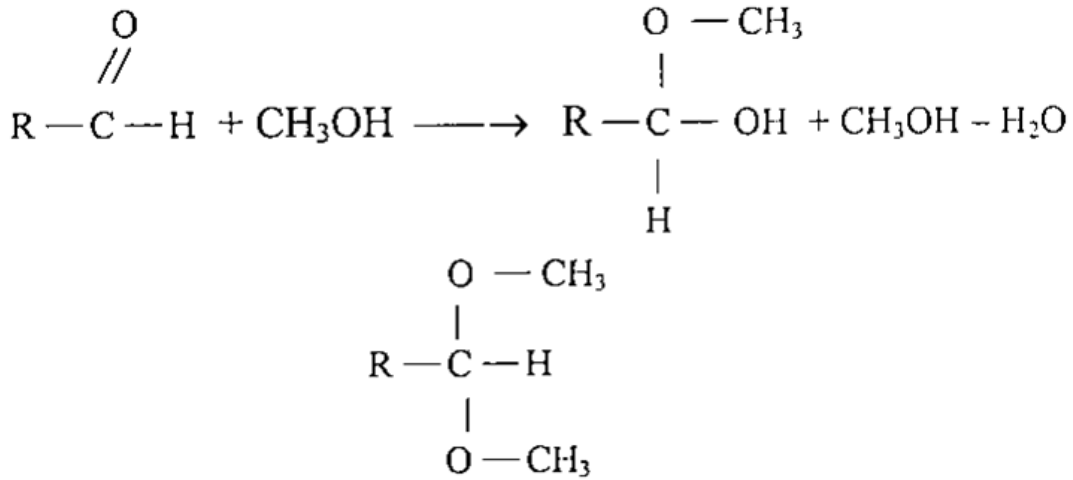
الأولي . تبدأ بالتناقص تدريجيا الى ان تثبت عند القيمة (+52.6)° ،

أما اذا تبلور الكلوكوز في درجة حرارة تزيد على (98°C) فإن درجة تدوير نوعي اولي اخرى تظهر مقدارها (+18.7) تبدأ بالزيادة تدريجيا الى ان تصل عند القيمة (+52.6). وهذا التدوير التبديلي (Mutarotation) يلاحظ أيضاً في بعض محاليل السكريات الثنائية. ويستدل من هذه التجربة ان هنالك كما يبدو صورتان تركيبيتان من سكر الكلوكوز، تمتلك إحداهما التدوير الأعلى والأخرى تمتلك التدوير الأدنى وان التدوير الضوئي المتوسط يمثل حالة الاتزان بين الصورتين، وقد اطلق على هذه الظاهرة التي تتمتع بها السكريات الاحادية كافة عدا بعض سكريات الكيتوز بظاهرة تغيير التدوير الضوئي (Mutarotation) ويمكن توضيح حقيقة وجود هاتين الصورتين لسكر الكلوكوز بافتراض وجود الجسر الاوكسجيني الذي يربط بين ذرات الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (5) حيث يلاحظ نتيجة ذلك اختفاء مجموعة الألديهيد الحرة عند ذرة الكربون رقم (1) لتتحول عندئذ ذرة الكربون رقم (1) الى ذرك كربون غير تناسقية، ويتضاعف بذلك عدد الايسومرات في مركب الكلوكوز، وكما هو موضح في الصور التالية لجزيئة الكلوكوز :

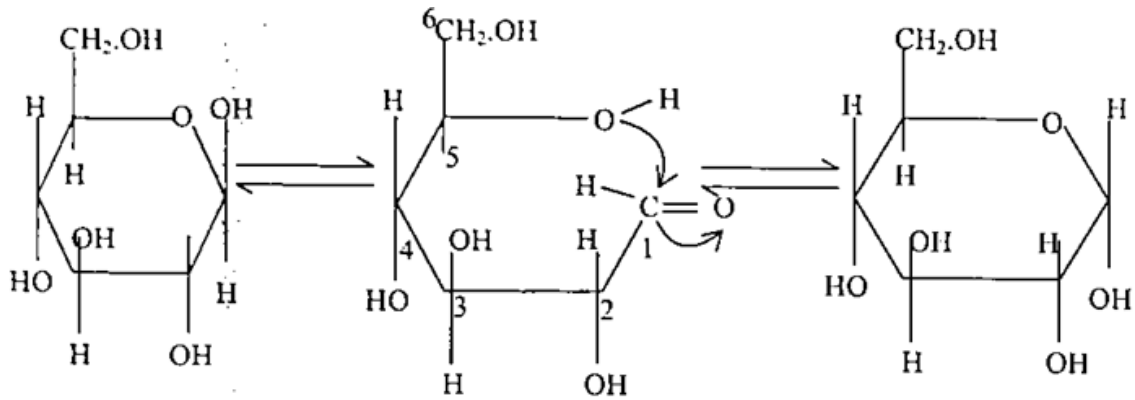


في الخليط السكري المتوازن لوحظ ان نسبة الشكل ألفا - D - كلوكوز تساوي تقريباً (36%) بينما تكون نسبة الشكل بيتا - D - كلوكوز تساوي تقريباً (64%) بينما يوجد الشكل المفتوح بنسبة لا تزيد عن (0.02%) وعلى الرغم من النسبة الضئيلة للشكل المفتوح الا أنها تعتبر كافية للاشتراك في معظم التفاعلات التي تختص بها مجموعة الألددهيد. اذ حالما تتفاعل هذه الكمية القليلة يتحول جزء صغير آخر الى الشكل المفتوح تمهيداً للمشاركة في التفاعل وهكذا تستمر هذه العملية بصورة تدريجية الى حين مشاركة كافة الجزيئات لسكر الكلوكوز في التفاعل المطلوب.

ان السكريات الاحادية الألددهيدية لا تسلك سلوك الألددهيدات العضوية في كل تفاعلاتها، اذ تفشل السكريات الأحادية الألددهيدية في التفاعل مع قواعد شيف (Schiff's Base) كما انها تتفاعل مع جزيئة واحدة فقط من الكحول المثيلي.



وبالإمكان تفسير هذا السلوك تجاه التفاعل مع جزيئة واحدة فقط من الكحول الايثيلي، وذلك بسبب حصول حركة التواء في التركيب المفتوح للسكريات الأحادية بحيث تقترب مجموعة الهيدروكسيل على موقع الكربون الخامسة (C5) من مجموعة الألديهيد على ذرة الكربون رقم واحد (C1) مما يتيح الاتحاد بينهما لتكوين الشكل الحلقي عبر الجسر الاوكسجيني المتشكل بين ذرة الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (5) وكما هو موضح في التركيب التالي :



$\beta$  - D - glucopyranose

D -  $\beta$  كلوكوبايرانوز

D - Glucose Open

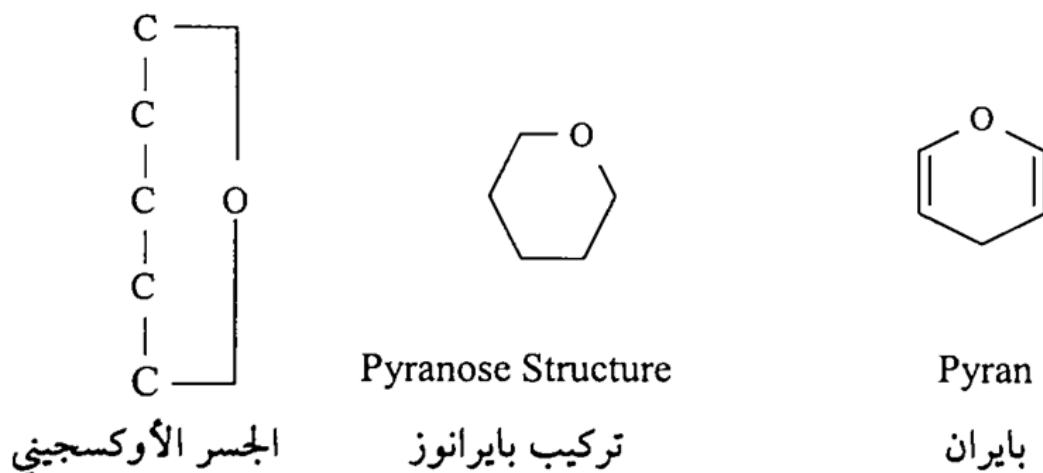
D - كلوكوز - المفتوح

$\alpha$  - D - Glucopyranose

D -  $\alpha$  كلوكوبايرانوز

وقد اقترح هاورث (Haworth) اطلاق مصطلح البيرانوز (Pyranose) على السكريات الاحادية التي يربط فيها الجسر الاوكسجيني خمسة ذرات من الكربون استنادا الى التركيب العام لجزيئة

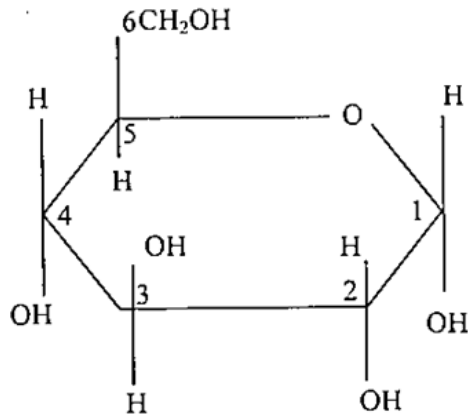
البيران (Pyran)، بينما أطلق مصطلح الفيورانوز (Furanose) على السكريات التي يربط فيها الجسر الأوكسجيني أربع ذرات من الكربون اعتماداً على تركيب جزيئة الفيوران.



ويمكن كتابة التركيب الحلقي لسكر الكلوكوز على الشكل التالي :



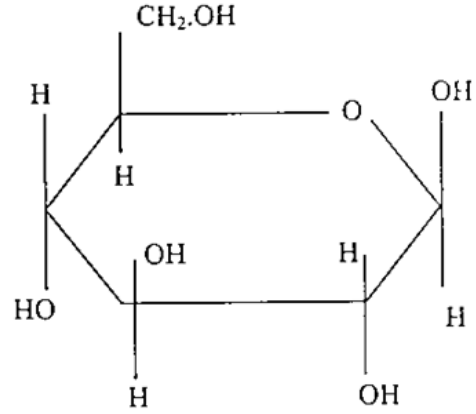
أما سكر الفركتوز فإنه يوجد جزيئاً (20%) في صورة حلقة خماسية، تتكون بالهجوم النيوكليوفيلي لهيدروكسيل ذرة الكربون (C5) على مجموعة الكربونيل لذرة الكربون رقم (C2)، وينسب الشكل الحلقي الخماسي الناتج لسكر الفركتوز الى الأيثر الحلقي المسمى بالفيوران، وكما هو موضح في الشكل التالي :



$\alpha$  - D - Glucose (36%)

$$[\alpha]_D = +11.2^\circ$$

كلوكوز - D-  $\alpha$



$\beta$  - D - Glucose (64%)

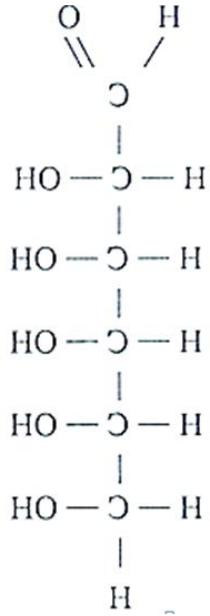
$$[\alpha]_D = +18.7^\circ$$

كلوكوز - D-  $\beta$

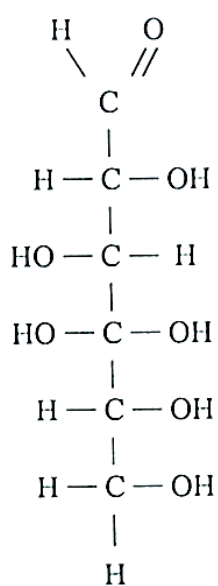
الأيسومرات (المتشكلات الفراغية) : (Stereo Isomers)

تحتوي العديد من السكريات الاحادية على نفس العديد من ذرات الكربون والهيدروجين والاكسجين، ومجاميع الكربوكسيل والكاربونيل، ولكنها تكون مختلفة من حيث الترتيب الفراغي لهذه المجاميع وتبعاً

لذلك تكون مختلفة في الصفات الفيزيائية. فالصيغة العامة للسكريات الاحادية السداسية (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) نراها تمثل ستة عشر نوعاً مختلفاً من السكريات الاحادية السداسية الأليديهيدية على الرغم من احتوائها جميعاً على الصيغة الجزيئية العامة:

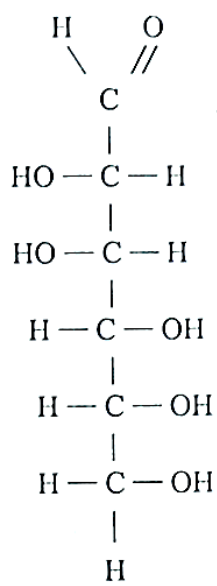


وبالإمكان تفسير ذلك التنوع بالاعتماد على الاختلاف الحاصل في ترتيب المجاميع الهيدروكسيلية حول ذرات الكربون المرتبطة معها فراغياً. لذلك تسمى مثل هذه الصور المختلفة فراغياً بالأيسومرات الفراغية (المتشكلات الفراغية)، ويمكن توضيح ذلك من خلال المثال التالي لتراكيب ثلاثة من السكريات الأحادية :



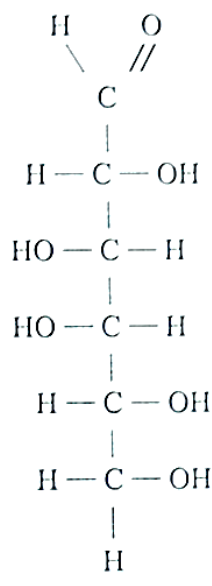
D- Glucose

D- كلوكوز



D-Mannose

D- مانوز



D-Galactose

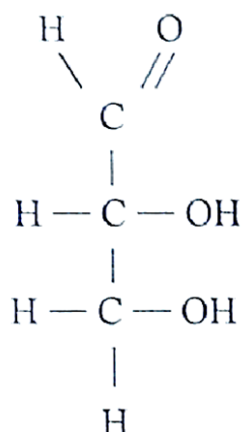
D- كلاكتوز

40

ان أعداد الأيسومرات (المتشكلات) الفراغية تتحدد بالاعتماد على عدد الذرات غير المتناسقة (الذرات الكيرالية) في المركب وفق المعادلة :  $2^n = 1$ ، حيث يمثل (l) عدد الأيسومرات و (n) عدد ذرات الكربون الكيرالية (غير المتناسقة) اذا في الشكل أعلاه لجزيئة الكلوكوز المفتوحة والتي تحتوي على أربعة ذرات كربون غير متناسقة تعطي ستة عشر أيسومراً.

ان ابسط انواع السكريات الاحادية هي تلك التي تحتوي على ثلاثة ذرات من الكربون، وهو سكر الكليسر الديهيد والذي توجد فيه ذرة كاربون واحدة غير متناسقة (كيرالية) لذلك فهو يكتب بصورتين اعتماداً على موقع مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكاربون الكيرالية :

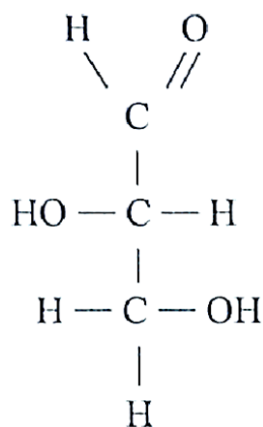




D-Glyceraldehyde

D - كليروز

D - كليسر ألديهيد

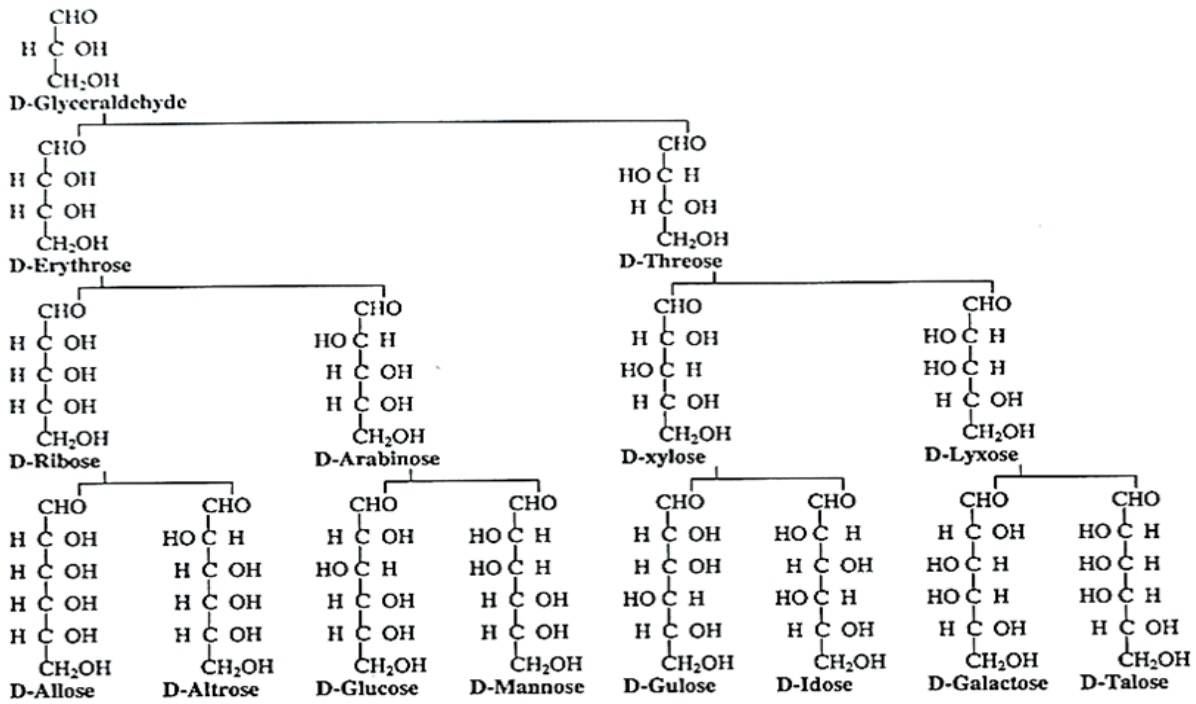


L - Glyceraldehyde

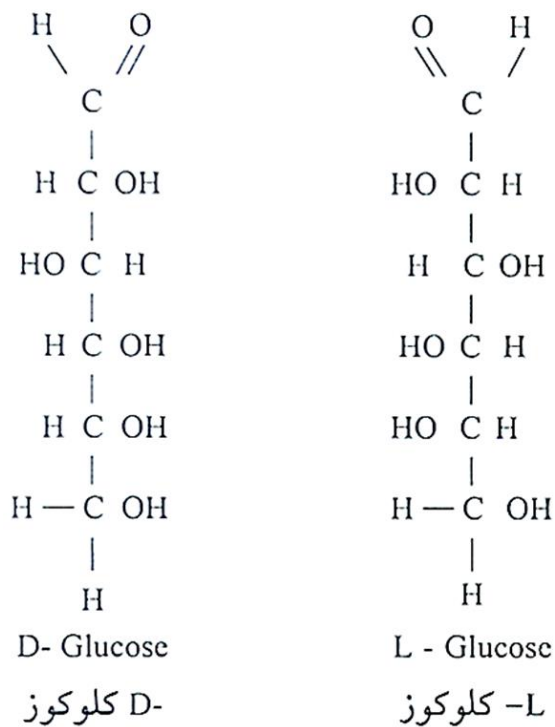
L - كليروز

L - كليسر ألديهيد

وقد اعتمد هذا السكر (الكليروز) أو (الكليسر ألديهيد) كمركب قياسي لتقسيم السكريات اعتماداً على موقع مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون ما قبل الأخيرة في السكر الأحادي. فان كانت تماثل الشكل D - كليروز، تسمى مجموعة (D) وان كانت تماثل الشكل L - كليروز، تسمى مجموعة (L) وعلى أساس هذه المبادئ يمكننا كتابة تراكيب مشتقات المركبات الكربوهيدراتية البسيطة ابتداءً من أبسط السكريات الأحادية (الكليسر ألديهيد) وكما هو موضح في الشكل التالي



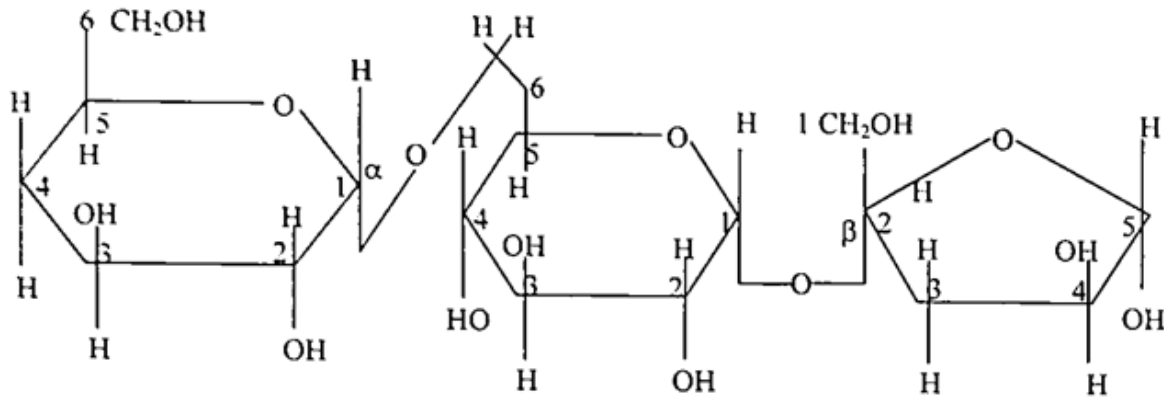
ويمكن كتابة ثمانية مركبات يحتوي كلاً منها على ست ذرات كربون تعود الى العائلة (L) وذلك باعتماده صورة المرآة (Mirror Image) لمركبات العائلة (D)، وكما يتضح ذلك من تركيب سكر الكلوكوز :



وقد اتضح ان السكريات الاحادية البسيطة الموجودة بالطبيعة مثل الكلوكوز والفركتوز والمانوز والكلكتوز هي من طائفة (D) وان الرمز (D) و (L) لا يشيران الى اتجاه تدوير السكر للضوء المستقطب كما اعتقد العالم فيشر عندما اعتمد رسم مسقط ذرة الكربون الرباعية على سطح مستوي واستخدامه لتوضيح بناء جزيئات السكريات الأحادية عام (1891) والتي عرفت بمساقط فيشر (Fisher Projection) والتي ما زالت تستعمل لغاية الآن عند رسم تراكيب السكريات الأحادية البسيطة.

### السكريات الثلاثية : (Trisaccharides)

تتألف السكريات الثلاثية من ثلاث جزيئات من السكريات الاحادية ترتبط مع بعضها بواسطة روابط كلايكوسيدية (روابط اوكسجينية) ومن أهم السكريات الثلاثية سكر الرافينوز (Raffinose) الذي يتألف تركيبه من جزيئة ألفا - D - كلوز، وألفا - D - كاللاكتوز، وبيتا - D - فركتوز، الشكل التالي يوضح التركيب الابتدائي لسكر الرافينوز :



RAFFINOSE

O-  $\alpha$ - D - galactopyranosyl (1-6), O-  $\alpha$ - D- glucopyranosyl (1-2)-  $\beta$  - D- Fructofuranoside

ويمثل الرافينوز المرتبة الثانية بعد السكروز من ناحية كثرة وجوده في المملكة النباتية، ألا إنه لا يوجد بشكله الحر إلا بحدود (0.05%) في نبات البنجر.

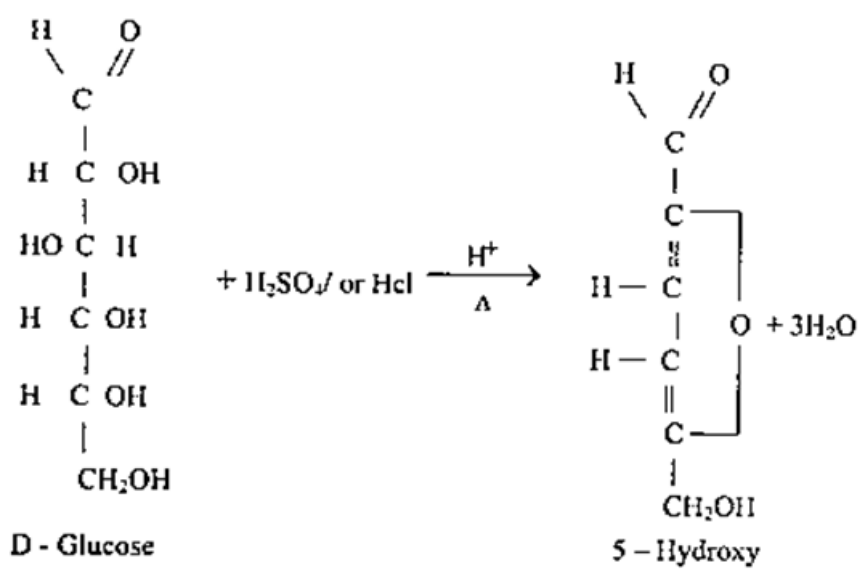
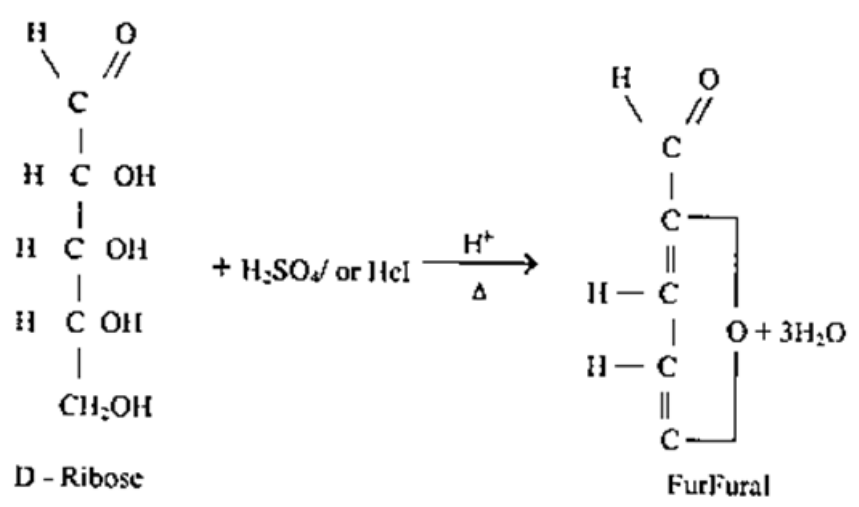
الرافينوز من السكريات غير المختزلة بسبب انشغال جميع مجاميعه المختزلة بالروابط الكلايكوسيدية (الروابط الاوكسجينية). اضافة الى الرافينوز كسكر ثلاثي غير مختزل، فهناك سكريات ثلاثية اخرى

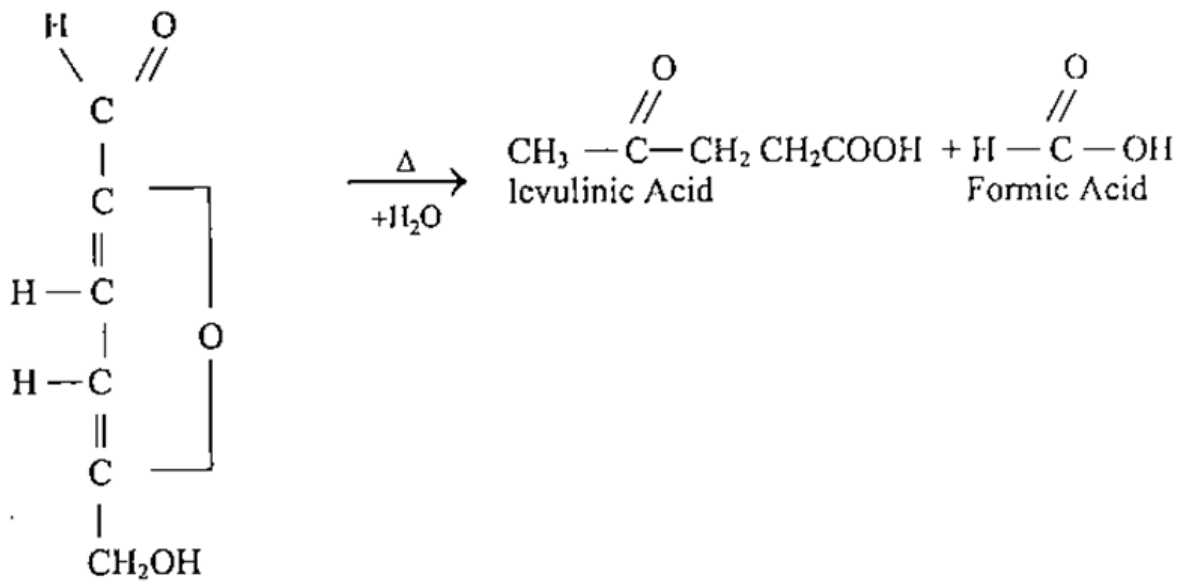
غير مختزلة مثل سكر (Gentianose) الذي يعطي عند تحلله مائياً جزئية فركتوز واحدة وجزئتين من سكر الكلوكوز، وسكر (Melezitose) الذي يعطي جزئتين من الكلوكوز وجزئية فركتوز أيضاً. ان السكريات الثلاثية ليست جميعها سكريات غير مختزلة، فهناك سكر (Mannotriose) وسكر (Robinose) وهما من السكريات الثلاثية المختزلة.

#### تفاعلات السكريات الأحادية مع الاحماض:

أ - التفاعل مع حامض الهيدروكلوريك او الكبريتك :

تتفاعل السكريات الاحادية الخماسية او السداسية عند تسخينها مع الاحماض المركزة وتفقد ثلاثة جزيئات من الماء لتعطي مركب الفورفورال في حالة السكريات الخماسية، ومركب 5- هيدروكسي ميثيل فورفورال في حالة السكريات السداسية والذي يتحول بمزيد من التسخين الى حامض الليفولينيك (Levulinic Acid) وحامض الفورميك (Formic Acid).

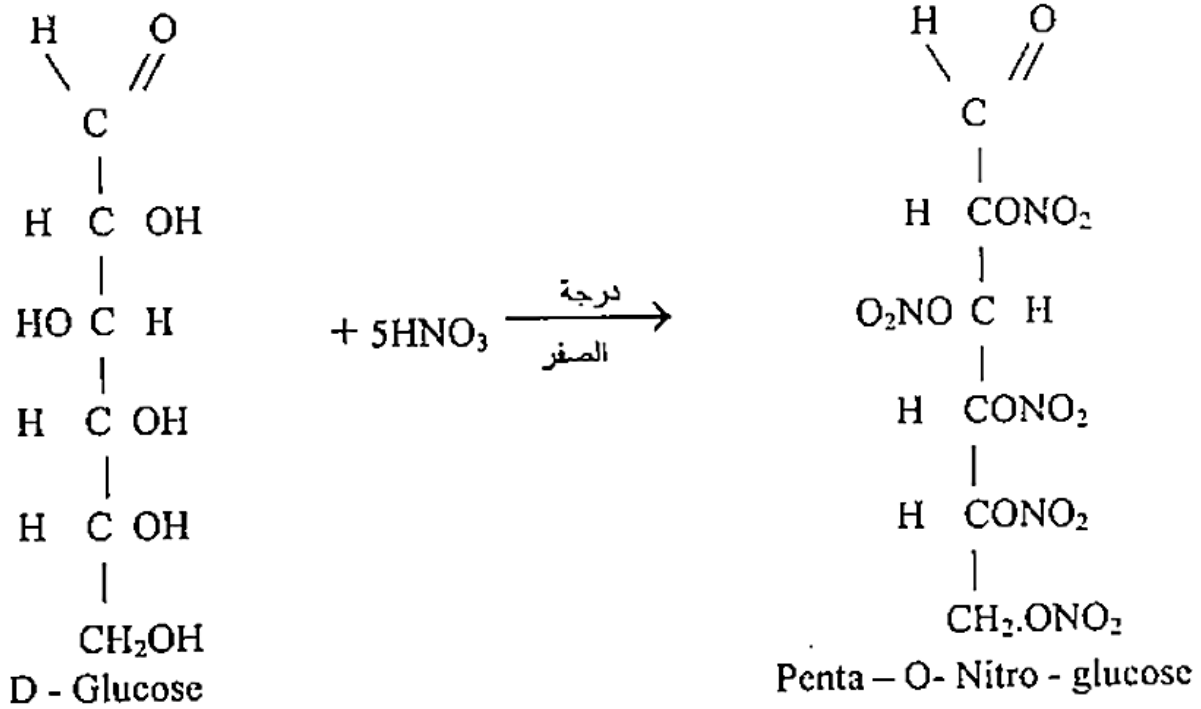




5 - Hydroxy methyl furfural

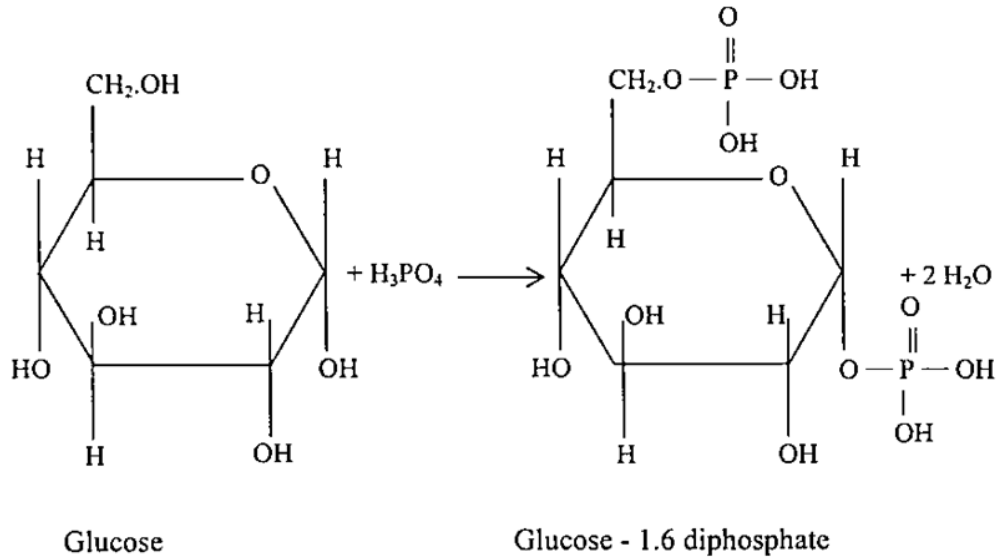
ب - التفاعل مع حامض النتريك :

تتفاعل السكريات الاحادية مع حامض النتريك عند درجة الصفر المئوي لتعطي خماسي نترات الكلوكوز.



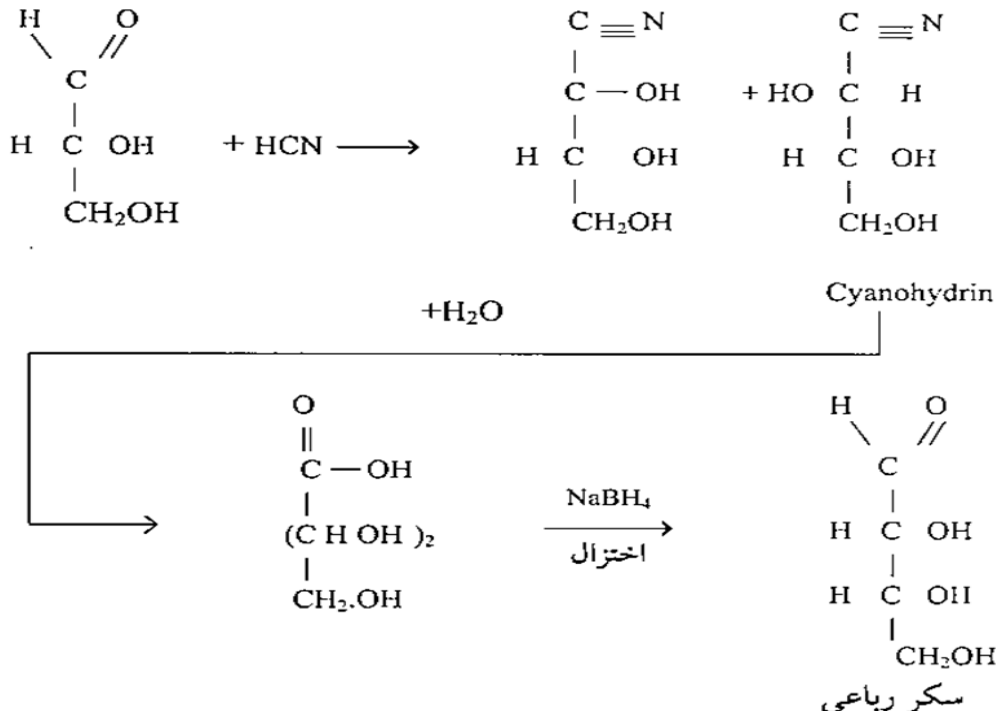
ج - التفاعل مع حامض الفوسفوريك :

تتفاعل السكريات الاحادية الخماسية او السداسية مع جزيئة او جزيئتين او ثلاثة جزيئات من حامض الفوسفوريك لنتج استرات حامض الفوسفوريك وهي مركبات ذات أهمية حيوية لأنها تتحرر عند تفكك الأحماض النووية بتأثير بعض الأنزيمات، وهي كذلك مركبات ضرورية لبدء ايض المركبات السكرية.



د - التفاعل مع حامض الهيدروسيانيد :

تتفاعل السكريات الاحادية الألدوزية مع حامض الهيدروسيانيد (HCN) وذلك من خلال مجموعة الألديهيد حيث تحدث نتيجة ذلك ذرة كربون غير متناسقة اضافية معطية المجال لانتاج مركبين سكريين مختلفين. لقد استخدمت هذه الطريقة لإنتاج العديد من السكريات، اذ يمكن بواسطتها انتاج السكريات الرباعية من السكريات الثلاثية والخماسية من الرباعية وهكذا كما هو موضح في التفاعلات التالية :



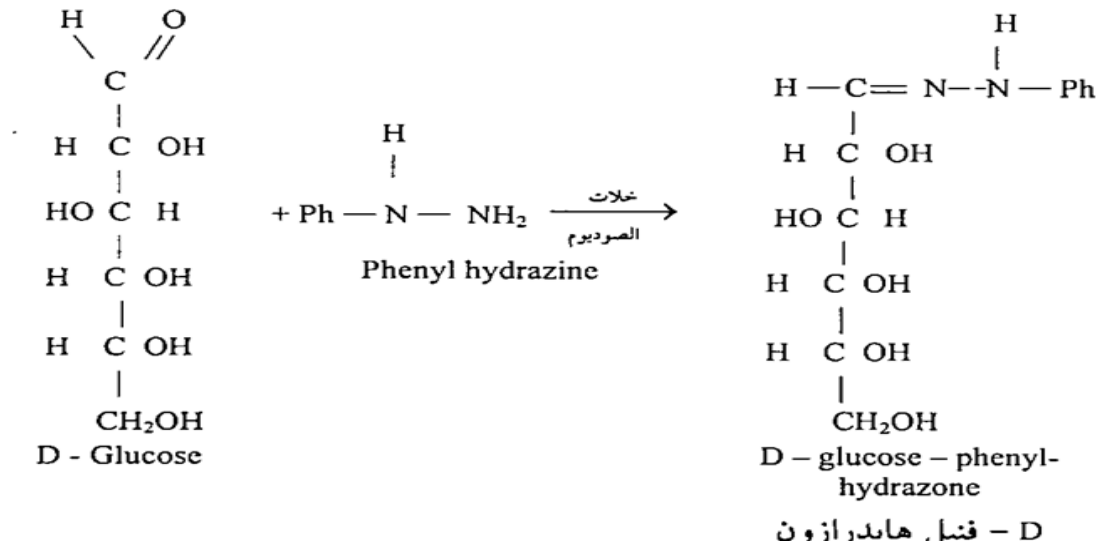
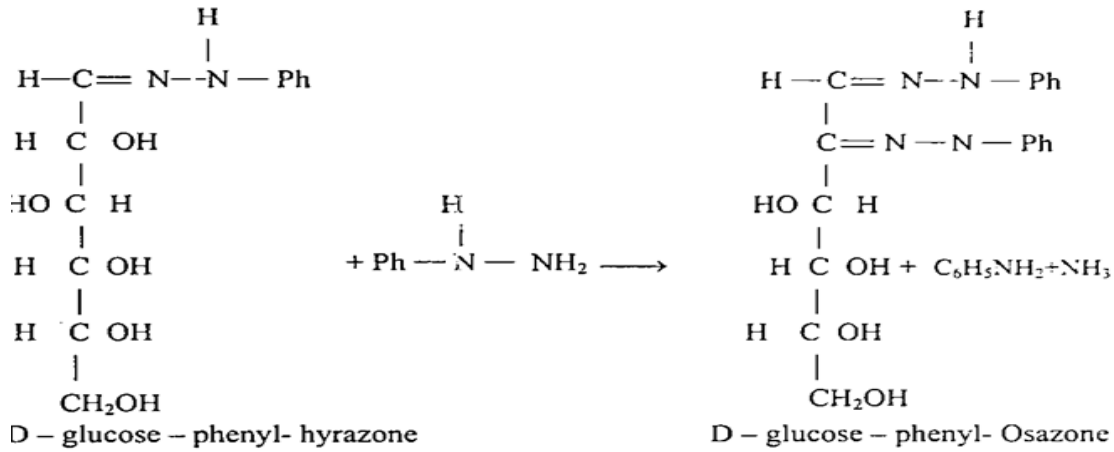


ان مركبات السيانوهيدرين الناتجة من تفاعل السكريات الاحادية الألدوزية البسيطة تعتبر مركبات غير سامة. لذلك فهذه التفاعلات فوائد طبية كبرى في علاج التسمم بالسيانيد من خلال حقن المصاب بمحلول الكلوكوز تركيز (50) من خلال الوريد.

#### تفاعلات السكريات الاحادية مع الفينيل هيدرازين:

تتفاعل السكريات الاحادية الألدوزية والكيروزية مع المركب - فنيل هيدرازين (Phenyl hydrazine) لتعطي مركب الفينيل هيدرازون (Phenyl hydrazone)، بزيادة تركيز مركب فنيل هيدرازين في محيط التفاعل نحصل على مركبات الأوسازون (Osazone) وهي مركبات بلورية ذات أشكال مختلفة تظهر تحت المجهر وبالإمكان استعمال هذه الطريقة للتمييز بين السكريات المختلفة خصوصاً إذا علمنا بان لهذه المركبات درجات انصهار مختلفة مما يجعلها طريقة جيدة في تشخيص المركبات السكرية، كما يمكن التمييز بين السكريات الاحادية التي تختلف في توزيع مجاميع الهيدروكسيل على ذرات الكربون الثالثة والرابعة والخامسة.

تحضر هذه المعقدات من خلال اضافة خليط من الفينيل هايدرازين على هيئة كلوريد الهيدروجين وخلات الصوديوم الى المحلول السكري، وتسخين خليط التفاعل على حمام مائي يغلي لفترة زمنية محددة. وبالإمكان متابعة التفاعل من خلال المعادلات التالية :



ان تفاعلات السكريات الاحادية الكيتوزية (Ketoses) يجري بنفس الطريقة. من خلال التمعن في تراكيب الأوسازون لسكريات الكلوكوز والفركتوز والمانوز نراها تمتلك نفس التركيب الكيميائي لذلك فهي تعطي نفس النوع من الأوسازون بالرغم من اختلافها في التركيب الكيميائي وذلك بسبب تشابه توزيع المجاميع الهيدروكسيلية على ذرات الكربون الأخيرة، اما سكر الكلاكتوز فإنه ينتج نوعاً مختلفاً من الأوسازون بسبب اختلاف توزيع مجاميع الهيدروكسيل على ذرات الكربون الثلاث الاخيرة عنها في سكريات الكلوكوز والفركتوز والمانوز.