الكاربوهيدرات Carbohydrates

الكاربوهيدرات
هي الديهايدات او كيتونات متعددة الهيدروكسيل ومشتقاتها وتشمل amino sugar, Sugar acids, sugar alcohols, deoxy sugar
صيغتها الكيميائية $C_n(H_2O)_n$ وتتراوح قيم n بين ثلاثة الى عدة الاف.
توجد الكاربوهيدرات في الفاكهة والخضر، وكخزين اضافي في البذور والجذور والدرنات وتدخل في مكونات الانسجة وكذلك توجد في الحليب واللحوم وانسجة الحيوانات وتعتبر الكاربوهيدرات اهمية لكونها مصدر رخيص للطاقة

تقسيم الكاربوهيدرات Classification

تقسم الكاربوهيدرات الى
اولاً: السكريات البسيطة او السكريات الاحادية
Simple sugar, Mono saccharides

أ- Pentoses: Arabinose / Xylose / ribose

ب- Hexoses: أ- Aldo hexoses هي glucose / galactose / Mannose
ب- Keto hexoses هي Fructose

ثانياً: السكريات الثنائية Disaccharides
وتقسم الى
أ- Reducing sugar: Lactose / maltose
ب- Non-reducing sugar: Sucrose

ثالثاً: السكريات القصيرة السلسلة Oligo saccharides
هي السكريات التي تتكون من ثلاث جزيئات من السكريات الاحادية الى عدة آلاف من السكريات الاحادية مع فقد جزيئات ماء وتشمل:
أ- Trisaccharides وهي سكريات غير مختزلة وتضم Raffinose / gentianose (السكريات الثلاثية)
ب- السكريات الرباعية مثل Tetra saccharides
Stachyose

رابعاً : السكريات المتعددة Poly saccharides

١. السكريات المتعددة الطويلة السلسلة البنائية Homo poly saccharides
تتكون من نوع واحد من السكريات الأحادية

ب - Pentosans pentosans Araban / xylan

ج - Hexosans وتشمل

أ - Glucosans cellulose / glycogen / dextrin / starch

ج - Fructosan Inulin

د - Mannan

هـ - Galactosans

٢. السكريات المتعددة الطويلة السلسلة غير البنائية Hetero poly saccharides
تتكون من نوعين أو أكثر من وحدات السكريات الأحادية Gums , pectins

٣. السكريات المتعددة الطويلة السلسلة تحتوي على N
Chitin

Monosaccharides

الكاربوهيدرات هي الديهايدات وكيتونات متعددة الهيدروكسيل إذ تقسم حسب طول السلسلة أي طول سلسلة الكربون وحسب طبيعة المجموعة الفاربونيلية .

إن أهم الخواص الفيزيائية للكربوهيدرات هي ظاهرة النشاط الضوئي Optical Activity ويشار لهذه الخاصية بالدوران الضوئي ويطلق على هذه المركبات بأنها نشطة ضوئياً ، أما الجهاز الذي يقيس هذه الظاهرة هو polarimeter فإذا وضع مركب نشط ضوئياً بين مرشحي الجهاز فإن الضوء المستقطب سيدور إما إلى اليمين أو اليسار ، فإذا كان يميني الدوران يطلق (+) (D) Dextro rotatory وإذا كان يساري الدوران يرمز له (-) (L) Levo rotatory .

تناسب زاوية الدوران لمركب نشط ضوئياً طردياً مع تركيز المذاب وطول عمود المحلول الذي يمر من خلاله الضوء وقابلية المادة على الدوران .

الانحراف النوعي Specific rotation [α] زاوية الدوران بالدرجات لمحلول تحتوي على ١٠٠ غم مذاب في ١٠٠ مل محلول عند قراءته في انبوب طوله ١ دسم

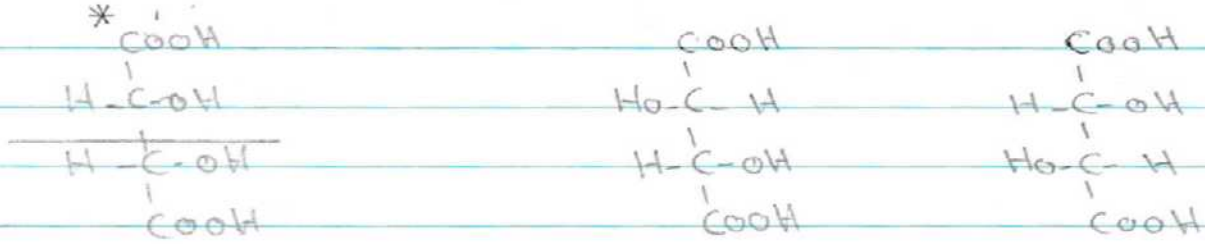
A هي الدوران اما (+) (-)

L = طول الانبوب ١ دسم

C = تركيز المحلول

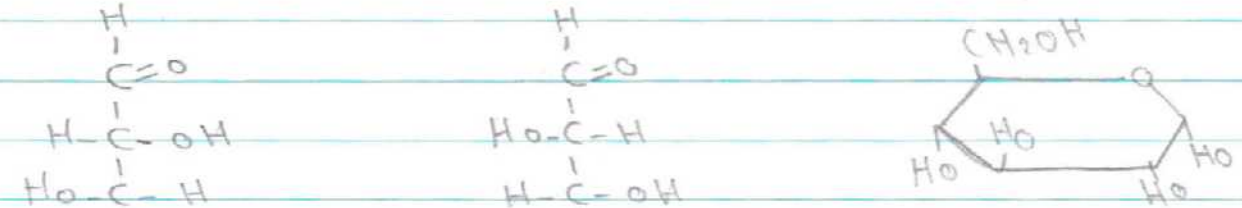
$$[\alpha] = \frac{100A}{LC}$$

يعود السبب الرئيسي للكربوهيدرات الأحادية إلى عدم تناسق الجزيئة ووجود ذرة واحدة على الأقل غير متناظرة أو غير متناسقة وهي تلك الذرة التي تتصل بأربع ذرات أو مجاميع ذرية مختلفة.

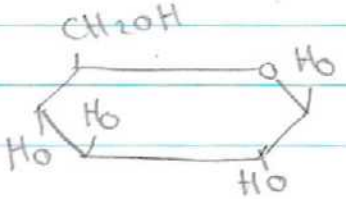


Tartaric acid — D(-) Tartaric acid — L(+) Tartaric acid

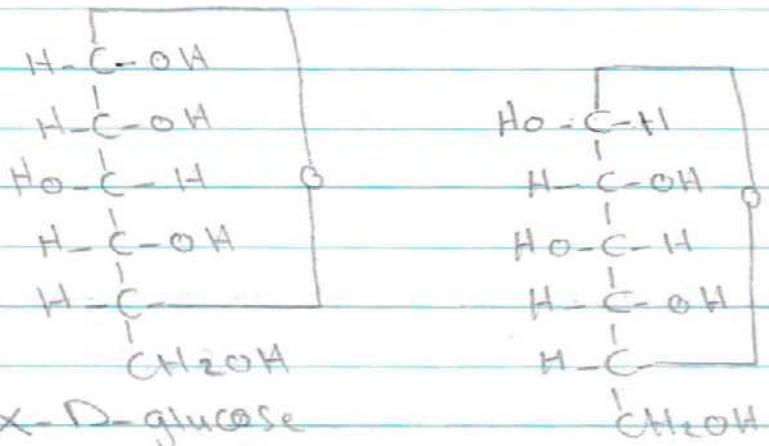
عندما تتسم الجزيئة بأن تعرفين يكون صورة مرآة للآخر، ينطبق عليه الشرط أن يكون الجزيء غير نشط ضوئياً (خامل ضوئياً)



D(+) glucose (Fischer) — L(-) glucose — α-gluco pyranose — α-glucose (Howarth)



β-gluco pyranose — β-glucose



α-D-glucose — $[\alpha]_D^{20} = +112.2^\circ$

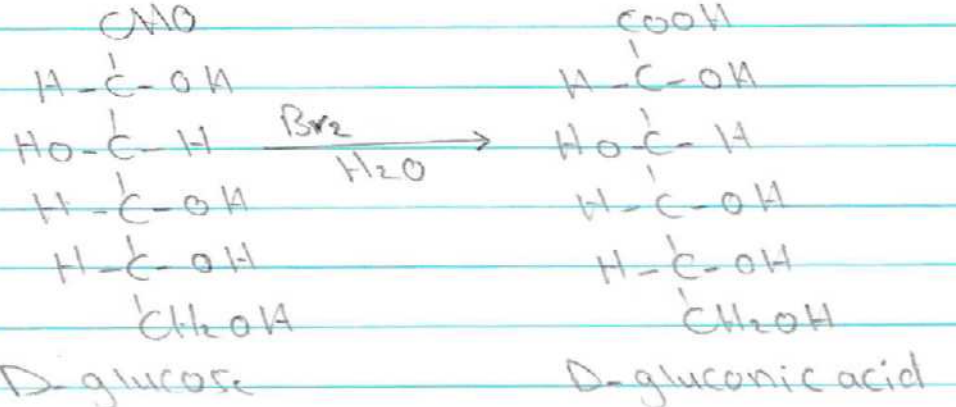
β-(D)-glucose — $[\alpha]_D^{20} = 18.7^\circ$

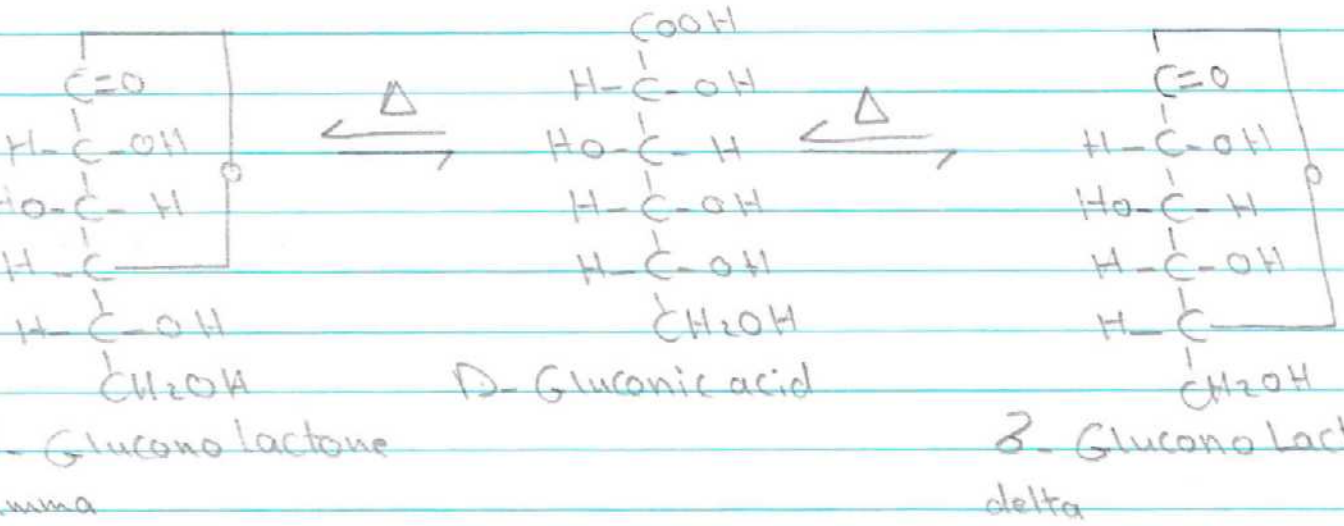
تفاعلات الكاربوهيدرات — reaction of carbohydrates

اولاً - الاكسدة Oxidation

نظراً لاحتواء الكربوهيدرات على مجاميع كحولية اضافة الى مجموعة الالديهايد او الكيتون فان اكسدة الكربوهيدرات تتأثر في مختلفة يعطي انواع مختلفة، وينتج عن الاكسدة الكاملة CO_2 ، H_2O

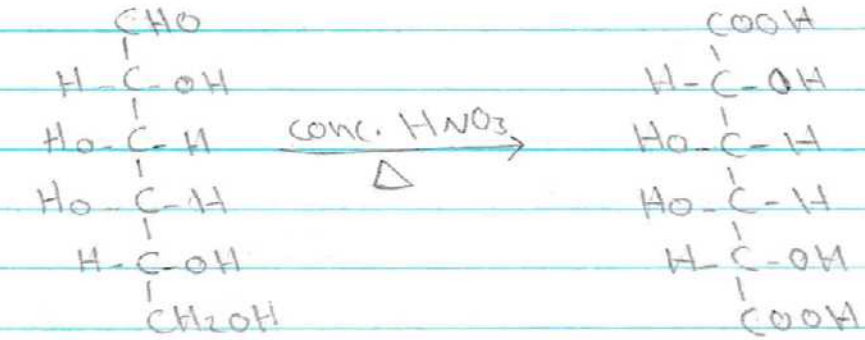
تأكسد مجموعة الالديهايد الى مجموعة كاربوكسيل





عند تسخين gluconic acid يعطي خليط متوازن من δ و γ gluconolactone ويعد gluconic acid مهم كعوامل عازلة كاتيونية لغرض ادخال الايونات المعدنية الى الجسم بصورة سهلة وقابلة للتمثيل اذ يُعطى calcium gluconate عن طريق الفم كمصدر غذائي مدعم بال Ca.

عند أكسدة aldoses بمادة مؤكسدة (حامض النتريك المركز conc. HNO_3) ينتج حامض ثنائي الكاربوكسيل dicarboxylic acid وبنفس عدد ذرات الكاربون

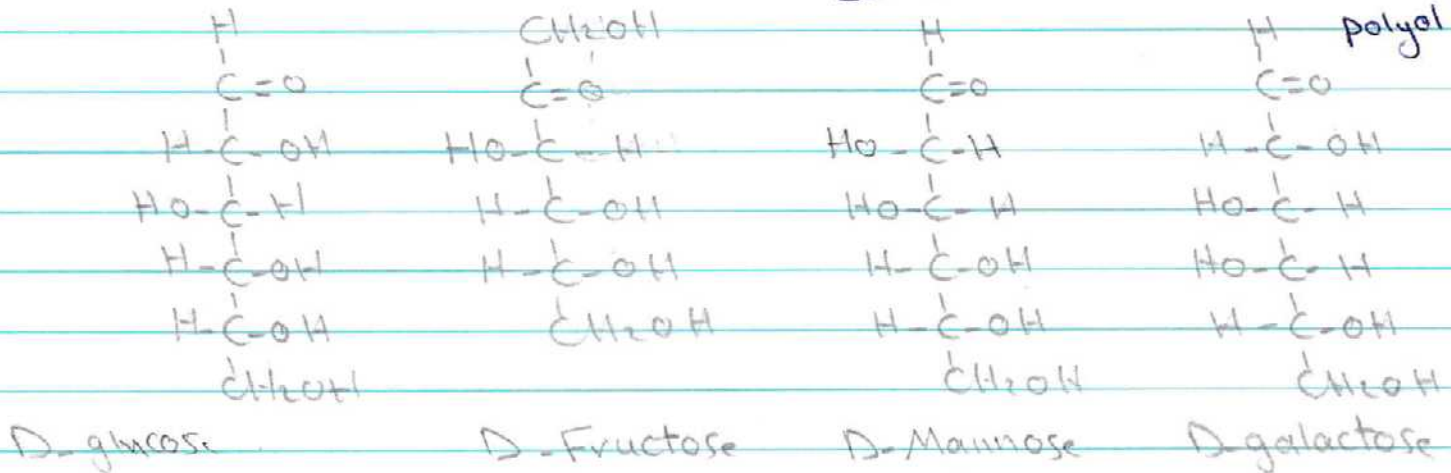


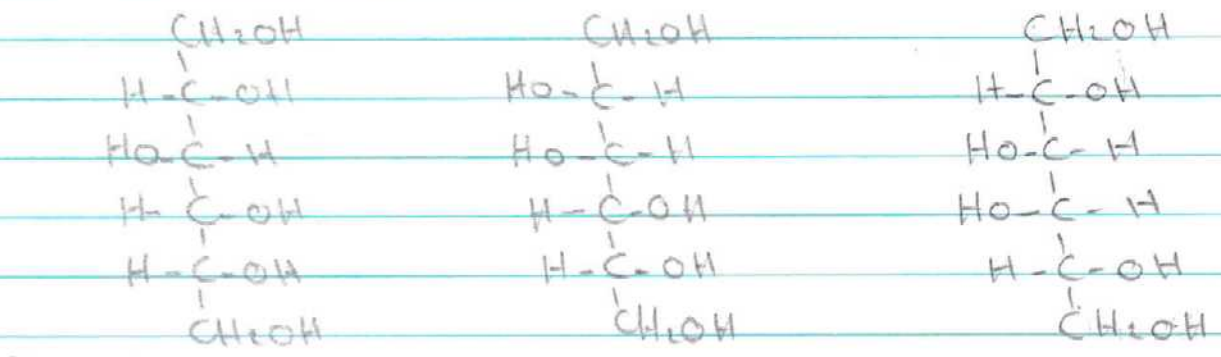
D-galactose D-galactaricacid (Mucic acid)

يوجد mucic acid طبيعياً في العنب والكمثرى والتفاح ، وكذلك L-Tartaric acid يوجد على شكل ملح احادي البوتاسيوم في عصير العنب .

ثانياً : الاختزال Reduction

يؤدي اختزال مجموعة الكاربونيل للسكر الاحادي الى نظيره كحول سكري متعدد polyol





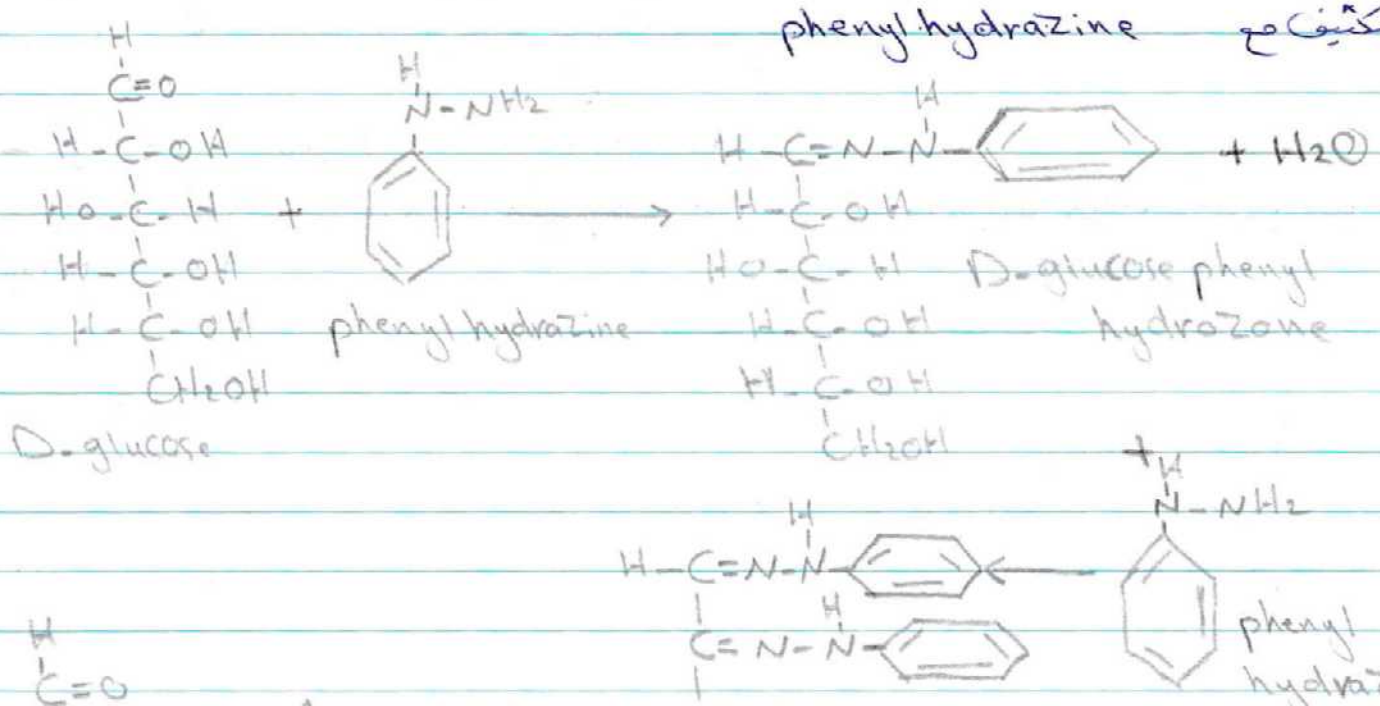
D-Sorbitol D-Mannitol D-Dulcitol

يكون الفركتوز كلاً من السوربيتول والمانيتول بسبب تكون ذرة C غير متناظرة اضافية خلال عملية الاختزال، وعليه فان السوربيتول والمانيتول هما Epimers اي انهما ايسومران فراغيان مختلفان بذرة C واحدة فقط.

الكحولات السكرية هي مواد صلبة متبلورة تذوب في الماء وتتغارت طعما من الحلو لذيذ الحلو جدا، ويعد sorbitol من اكثر الكحولات السكرية انتشارا في الطبيعة، اذ يوجد في كثير من انواع التفاح، الكمثرى، الكرز، الخوخ، اما Mannitol فهو منتشر بكثرة في الانسجة النباتية. ويضاف sorbitol بكميات كبيرة ولها تطبيقات تجارية واسعة اذ يدخل sorbitol في صناعة السوربوز وحامض الاسكوربيك والمنظفات، كما يستعمل كمادة مرطبة في الاغذية وصناعة الكاندي.

تفاعلات اختزال لانتاج الفركتوز

التكثيف مع phenylhydrazine



ثالثاً: التأثير المختزل للكربوهيدرات في المحلول القاعدي

Reducing action of sugars in alkaline solution

تعتبر كل الكربوهيدرات المحتوية على مجموعة الدهيد أو كيتون حرة كربوهيدرات مختزلة ويكون هذا الاختزال بالـ O_2 أو بعوامل مؤكسدة أخرى، فالكربوهيدرات في المحلول القاعدي تعمل على اختزال الأيونات المؤكسدة Ag^{+}، Hg^{+2}/Cu^{+2}، $Fe(CN)_6^{-3}$، أما الكربوهيدرات فتتأكسد إلى خليط من الأحماض الكربوكسيلية، ولقد استفيد من هذه الخاصية في تعيين الكربوهيدرات كمياً ونوعياً.

Fehling A : $CuSO_4$ ٪1

Fehling B : Sodium potassium tartarate ٪1

+ ٪2 Na_2CO_3 + 0.1 N NaOH

↓

$Cu(OH)_2$ هيدروكسيد النحاسيك

+

Sugar + alkali ⟶ reducing sugar

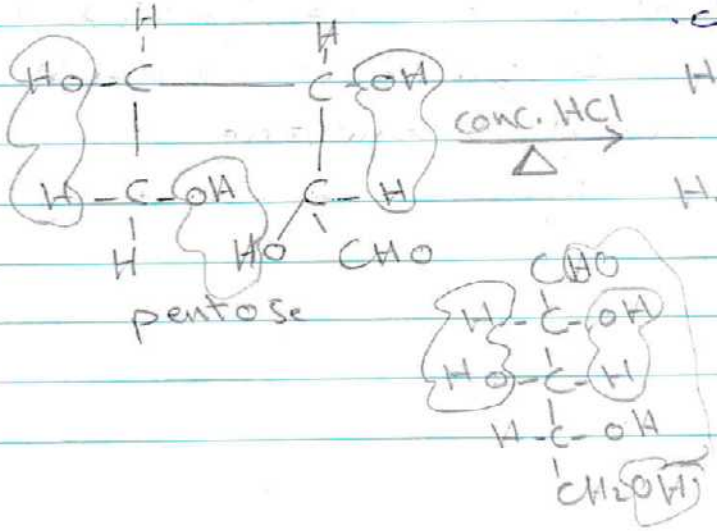
↓

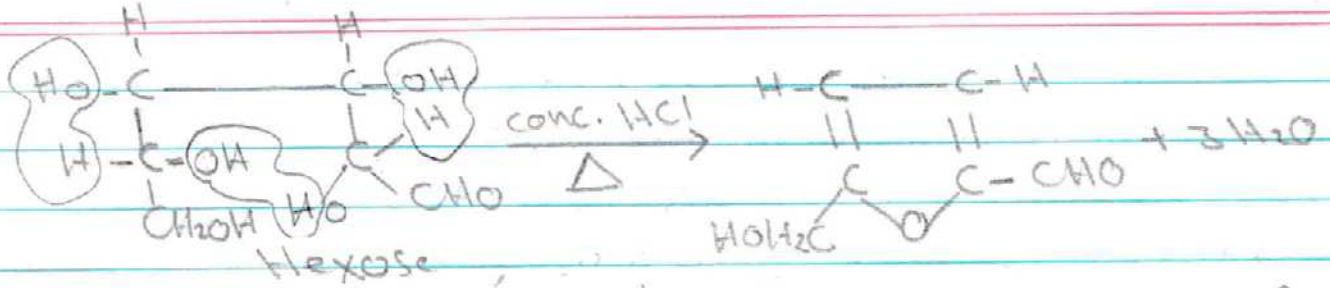
Cu^{++} + mixture of sugar acids ⟵ (OH⁻) ⟵ CHOH ⟵ (Δ) ⟵ CH_2O + H_2O_2

خليط من الأحماض السكرية — هيدروكسيل الخماز — أولديهيد الخماس (أسبالدهيد)

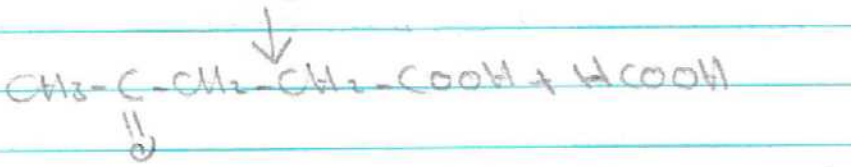
رابعاً: تأثير الأحماض

عندما يسخن السكر الأحادي في محلول حامضي قوي، يحصل تجفيف وتكوين مشتقات الفيوران وتتحول الأولدوزات إلى فيورفورال.



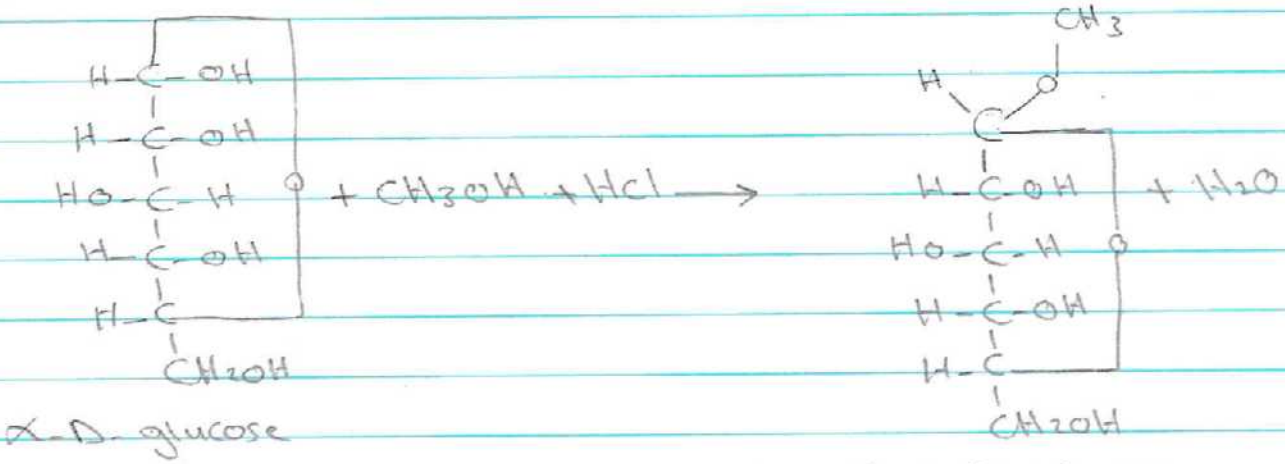


يتكون هذا المركب 5-hydroxymethyl furfural



خامساً: تكوين الجلوكوسيدات

يعتبر تكوين الجلوكوسيد احد اهم التفاعلات لشائعة لمجاميع الهيدروكسيل ويمكن اكمال هذا التفاعل بخمسة طرق الكحول المناسب وحامض الخفز.



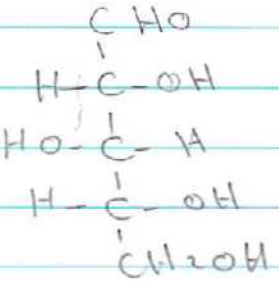
وتكون الجلوكوسيدات α,β-methyl D-glucoside نظراً لتواجد الهيدروكسيل في الكاربون الاولي ويعرف glucoside بانه مشتق للسكر المتكون منه، تكون ذرة H الموجودة في مجموعة الهيدروكسيل مستبدلة بمجموعة عضوية لتكوين Acetyl وتعتبر اصغر glucoside او acetyl هي الاصرة الاساسية التي تتكون من ارتباط جميع السكريات القصيرة السلسلة والمعقدة.

السكريات الأحادية Monosaccharides

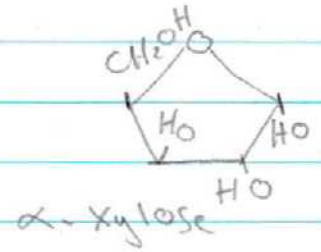
تنتشر في الطبيعة بكثرة كوحدات بنائية تركيبية وتقدرية ومنها pentose : وهي سكريات خماسية C وهي وحدات بنائية للسكريات المتعددة المعقدة وهي pentosans والتي تعطي عند تحلل مائياً السكريات الخماسية pentose لاستخدم بواسطة الخمائر.

سكر الخشب Xylose

يوجد هذا السكر بشكل Xylan في القش والتخالة وصمغ الخشب وتخالة البذور ويتم الحصول عليه من تحلل Xylan بواسطة الحوامض والقواعد المخففة ويوجد في الفاكهة مثل الكرز والخوخ والكمثرى



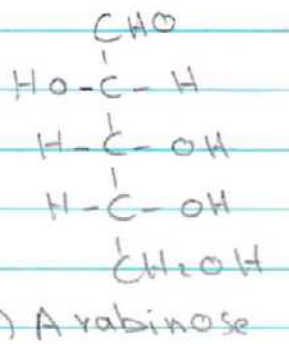
D(+) xylose



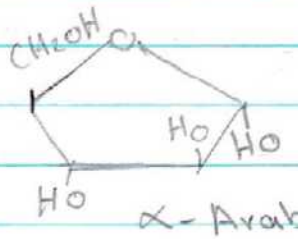
α-Xylose

سكر البلسين Arabinose

يعد هذا السكر مكون بنائي للصمغ والبكتينات وهلام النبات ويتحصل عليه من التحلل المائي للصمغ العربي ولب البنجر بواسطة الحوامض المخففة يوجد في التفاح والبلسين وبعض اصناف العنب



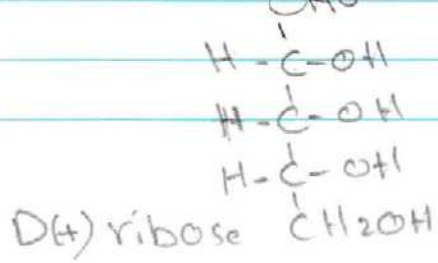
D(-) Arabinose



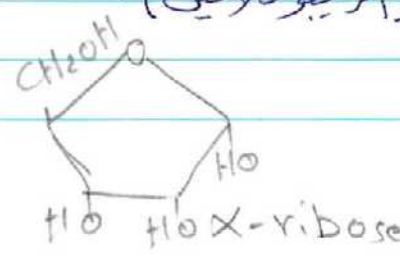
α-Arabinose

Ribose

يعد مكون للاحماض النووية ومرافقات الانزيمات النيوكلوتيدية وهو سكر هام لانه جزء من مكونات $V.B_2$ (الرايبوفلافين).



D(+) ribose



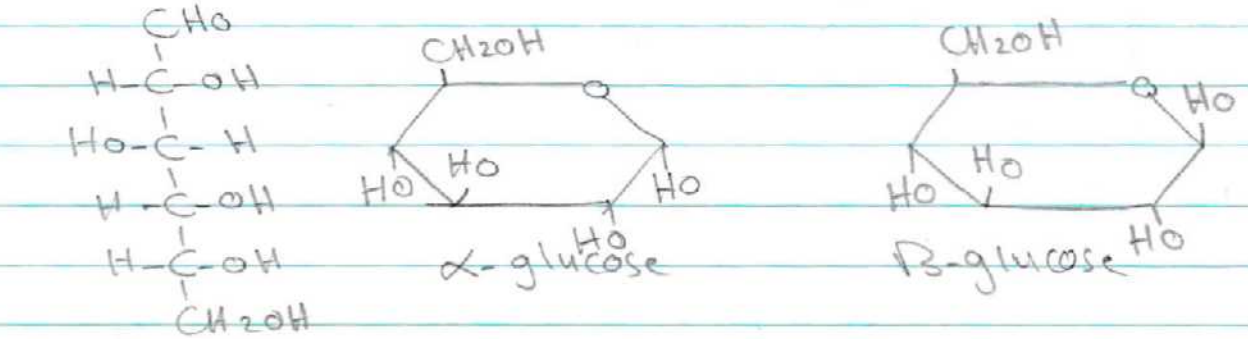
α-ribose

Hexose

توجد هذه السكريات طبيعياً في انواع عديدة من المواد النباتية وانسجة حيوانات والانسان اذ تنتشر في كل النباتات وحيوانات

Glucose

هذا السكر من اكثر السكريات انتشاراً في الطبيعة وتواجد بصورة حرة في كل من الفاكهة الناضجة والزهار والاوراق والجذور وهو السكر الرئيسي في الدم وهو الوحدة البنائية للعديد من السكريات القصيرة السلسلة والمعقدة ، يحضر من التحلل المائي للنشا يوجد بصورتين α و β .



Galactose

يوجد galactose بكثرة كوحدة بنائية لسكريات oligo والسكريات المعقدة ، ولا يوجد كسكر حر . يوجد في الحنب والزيتون والخوخ والكمثرى . ويمكن الحصول عليه من التحلل المائي Lactose و Raffinose والهيموغ وهرام النباتات * هو مكون من مكونات Galactolipids الموجودة في المادة البيضاء من الدماغ والاغلفة النخاعية للخلايا العصبية ويحضر من تسخين lactose مع 2٪ H_2SO_4