محاضرات مادة الكيمياء الحياتية / المرحلة الثالثة

الفصل الاول

الكاربوهيدرات CARBOHYDRATE

Dr.rana kareem

الكِيمياء الحيوية

هي أحد فروع العلوم الطبيعية ويختص بدراسة التركيب الكيميائي لأجزاء الخلية في مختلف الكائنات الحية سواء كانت كائنات دقيقة مثل (بكتيريا، فطريات، طحالب) أو راقية كالإنسان والحيوان والنبات. ويوصف علم **الكيمياء الحيوية** أحياناً بأنه علم كيمياء الحياة وذلك نظراً لارتباط الكيمياء الحيوية بالحياة، فقد ركز العلماء في هذا المجال على البحث في كيمياء الكائنات الحية على اختلاف أنواعها عن طريق دراسة المكونات الخلوية لهذه الكائنات من حيث التراكيب الكيميائية لهذه المكونات ومناطق تواجدها ووظائفها الحيوية فضلا عن دراسة التفاعلات الحيوية المختلفة التي تحدث داخل هذه الخلايا الحية من حيث البناء والتخليق، أو من حيث الهدم وإنتاج الطاقة.

تتعامل الكيمياء الحيوية بشكل كبير مع التركيب والوظيفة والتداخلات بين مكونات الخلية مثل الدهون والكربوهيدرات والبروتينات والأحماض النووية وجزيئات حيوية أخرى. تكون بعض هذه الجزيئات كبيرة ومعقدة وتسمى البوليمرات الحيوية (biopolymers)، وهذه تتكون من وحدات متكررة متشابهة تسمى كل وحدة مونومر (Monomer). يحتوي كل جزيء من البوليمرات الحيوية على مجموعات مختلفة من الوحدات، مثلاً يعتبر البروتين بوليمر تتكون وحداته من مجموعة مختلفة من 20 حمض أميني أو أكثر. الكيمياء الحيوية تدرس الخصائص الكيميائية للجزيئات الحيوية الهامة مثل البروتينات وخصوصا التفاعلات التي تحفز عن طريق الإنزيمات. الكيمياء الحيوية المتعلقة بالعمليات الأيضية داخل الخلية والمتعلقة بجهاز الغدد الصماء تمت دراستها بشكل كبير. وهناك مجالات أخرى للكيمياء الحيوية تشمل المادة الوراثية (DNA,RNA)، ونقل المواد من خلال غشاء الخلية، ونقل الإشارات.

الكاربوهيدرات

هي احدى الجزيئات الحياتية الاربعة الموجودة داخل الخلية الحية وتعتبر الجزء الاقتصادي الاكبر من الغذاء التي تجهز الجسم بالطاقة وتتكون في النباتات من تحول CO_2 خلال عملية التركيب الضوئي الى النشا تتناولها الحيوانات الراقية فتدخل عمليات تاكسدية مولدة طاقة اثناء عملية التنفس(Respiration). ان الطاقة المتولدة ذات فائدة كبيرة للانسان والحيوان للقيام بالافعال الحيوية وادامة الحياة فكل من العمليتين (التركيب الضوئي والتنفس) مكمل احدهما للاخر فالتركيب الضوئي ينتج خزينا من الطاقة والكاربوهيدرات من حيث التنفس يحرر تلك الطاقة الكيمياوية لادامة الحياة.

العناصر الرئيسية المكونة للكاربوهيدرات هي (C , H , O) ونسبة الاوكسجين الى الهيدروجين كنسبتها في الماء وتمتلك الصيغة التركيبية ($C_nH_{2n}O_n$) حيث n عدد ذرات الكاربون.

الكاربوهيدرات: عبارة عن الديهايدات او كيتونات متعددة الهيدروكسيل تعطي عند تحللها المائي الديهايدات او كيتونات.وهية مواد صلبة بلورية بيضاء اللون.

وظائف واهمية الكاربوهيدرات

1- تعتبر مصدر رئيسي للطاقة للكائن الحي.

1g of carbohydrate ⟶ 4 Calories

يتم هذا عند تحلل السكر وتحويلة الى ATP (ادينوسين ثلاثي الفوسفات)

2- بعض انواع الكاربوهيدرات مثل السيليلوز يدخل في تركيب الخشب الذي يوفر الاسناد للنبات ويعطي الهيكل البنائي لجسم النبات.

3- تدخل في تركيب اغشية الخلايا على شكل دهون سكرية Glycolipid وبروتينات سكرية Glycoprotein ويقع الجزء السكري خارج سطح الغشاء البلازمي.

4- تدخل في تركيب فصائل الدم.

5- تعمل على خزن الطاقة في الحيوان ع شكل كلايكوجين وفي النبات على شكل نشا.

6- تدخل في تركيب الفيتامينات ومساعدات الانزيم والاحماض النووية فعلى سبيل المثال تدخل السكريات الخماسية مثل الرايبوز Ribose و ديوكسي رايبوز Deoxy ribose في تركيب الحوامض النووية RNA و DNA على التوالي.

7- تعطي المذاق الحلو للاغذية.

8- تدخل في الصناعات الورقية, الاقمشة,والمشروبات الروحية.

انتشار الكاربوهيدرات

تنتشر الكاربوهيدرات بشكل واسع في المملكة النباتية وبدرجة اقل في المملكة النباتية وبدرجة اقل في المملكة الحيوانية حيث تكون حوالي 70% من وزن النبات الجاف وتصل هذة النسبة الى 82% لبعض انواع الفاكهة. اهم الكاربوهيدرات الموجودة في النبات هو السيليلوز(cellulose) والنشا (starch) والسكروز(sucrose) والفركتوز(fructose) والكلوكوز(glucose).كذلك حامض الاسكوربيك(ascorbic acid) وهو فيتامين (C) وهو من مشتقات الكاربوهيدرات المهمة.

اما في الانسان والحيوان يوجد سكر الكلوكوز في الدم ويوجد سكر اللاكتوز(lactose) في الحليب والكلايكوجين مخزون في الكبد (liver) والعضلات (muscles) .ويوجد كذلك سكر الرايبوز في البروتينات النووية nucleoproteins ويوجد ايضا في التركيب بعض مرافقات الانزيمات Coenzyme ويدخل سكر الكالكتوز في تركيب الدهون السكرية الداخلة galactolipidالداخلة في تركيب الجهاز العصبي للانسان.

تصنيف الكاربوهيدرات Classification of carbohydrates

تصنف الكاربوهيدرات بناءا على عدد الوحدات البنائية التي تنتجها عند تحللها المائي

وتقسم الى ثلاث مجاميع:

1- السكريات البسيطة او الاحادية:simple or mono saccharides

تحتوي على جزيئ واحد من السكر الاحادي , ولايمكن تحللها مائيا الى سكريات ابسط وبدورها تصنف الى عدة اصناف نسبة الى عدد ذرات الكاربون التي تحتويها وكذلك على احتوائها على جذر الالديهايد تدعى Aldoses او جذر Ketoses.

1 .Triose:-

a-Aldotrioses ex: glyceralaldehyde كليسر الديهايد

b- Ketotrios ex: dihydroxyacetone اسيتون ثنائي الهيدروكسيل

2.Tetrose:-

a- Aldotetrose ex: Erythrose اريثروز

b-Ketotetrose ex: Erythulose اريثيلوز

3.Pentose:-

a-Aldopentoses ex: Ribose

b-Ketopentoses ex:Ribulose رايبلوز

4.Hexose:-

a-Aldohexose ex: Glucose

b-Ketohexose ex: Fructose

ان كل من الكليسر الديهايد والاسيتون ثنائي الهيدروكسيل يعتبران الاساس في ايجاد العلاقة التركيبية بين السكريات الاحادية monosaccharide's حيث منهما تشتق السكريات الالديهايدية والكيتونية.

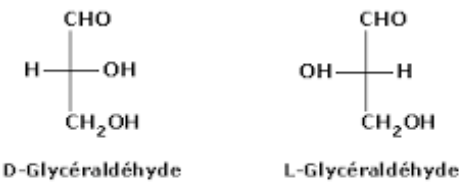


Figure 2 : D et L-Glycéraldéhyde représentés en Fischer

2- السكريات المركبة Compound carbohydrates

وتتكون من :

ا- سكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

وهي تحتوي على اكثر من سكر احادي مابين (2-10) وترتبط مع بعضها باواصر تساهمية وعند تحللها مائيا تنتج سكريات احادية واهم انواعها:

1-السكريات الثنائية Disaccharides

-السكروز Sucrose يتالف من كلوكوز+فركتوز.

-المالتوز Maltose يتالف من كلوكوز+كلوكوز.

-اللاكتوز Lactoseيتالف من كلوكوز+كالكتوز.

2-السكريات الثلاثية Trisaccharides

-الرافينوز Raffinose يتالف من كلوكوز+فركتوز+كالكتوز.

3-السكريات الرباعيةTetrasaccharides

-ستاكيلوز Stachylose يتالف من كلوكوز+كالكتوز+كالكتوز+فركتوز.

ب- السكريات المتعددة Polysaccharides

السكريات المتعددةPolysaccharides يمكن اعتبار كل السكريات التي تتكون في اكثر من جزيئة (واحدة) سكر واحد هي سكريات متعددة . ولكن بالتحديد فان السكريات المتعددة تتكون من اتحاد عدد كبير (الاف) من وحدا ت سكرية احادية ترتبط مع بعضها باصرة كلايكوسيدية . Glycosidic bond وتكون على نوعين:

أ -سكريات متعددة غير متجانسةHetero polysaccharides

تتكون من اكثر من نوع واحد من السكر الاحادي مثل الأصماغ، ، الهيبارين ، وحامض الهياليورونك (Hyaluronic)سكريات متعددة مخاطية Mucopolysaccharides

ب .سكريات متعددة متجانسةHomo polysaccharides

تتكون من نوع واحد من السكر الاحادي المتكرر مثل النشأ,الكلايكوجين , السليلوز ,الكايتين والاينولين

خواص السكريات الاحادية

اهم خواص السكريات الاحادية هي

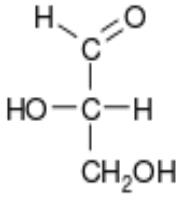
1-الاشباه الجزيئية المجسامية stereo isomers

تحتوي السكريات عدا الاسيتون ثنائي الهيدروكسيل على ذرة كاربون غير متناظرة(مركز كيرالي) إن الجزيئات التي تكون أحدها صورة مرآة للأخرى ولا يتطابقان تدعى بالجزيئات الكيرالية. وإن الصفة الكيرالية شرط ضروري لظهور الأنداد البصرية Enantiomers أي إنه المركب الذي تكون جزيئاته كيرالية غير متناظرة (asymmetric) يمكن أن يتضمن أنداد بصرية ، وبعكسه فإن المركبات التي تكون جزيئاتها متناظرة لاكيرالية Achiral لا يمكن أن تتضمن أنداد بصرية.

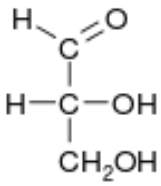
المركز الكيرالي*Chiral Center* :-

هو كل جزيئة تحتوي على ذرة كاربون كيرالية غير متناظرة تحتوي على أربعة مجاميع مختلفة هذة الذرات و المجاميع يمكن ن تتصل بشكلين مختلفين لتكون الانداد البصرية Enantiomers وهذة الاشكال يطلق عليها D و L.

ابسط انواع السكريات الاحادية الالدوزية هو الكليسير الديهايد الحاوي على ذرة كاربون واحدة غير متناظرة, وعليه فان المركب يوجد بشكلين ايزومرين هما Dو L



D-Glyceral aldehyde



L- Glyceral aldehyde

رسم جزيئة السكر لهذا الشكل (السلسلة المفتوحة) يسمى طريقة فشر

ان كلا المركبين هو صورة مراة للاخر ان الحرف

D يدل على ان مجموعة ال OH تكون متصلة بذرة الكاربون غير المتناسقة تقع على اليمين.

L يدل على ان مجموعة ال OH تقع يسار المركب.

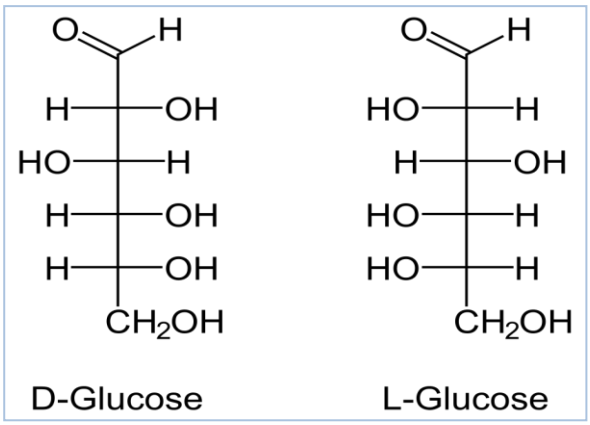
يتم حساب (عدد الايزوميرات المجسامية) اعتماداً على المراكز الكيرالية (n) وفق العلاقة التالية

Isomer Number = 2^n

(I) = 2^n

مثال على ذلك سكر الدوهكسوز Aldhexose الذي صيغته التركيبية العامة $C_6H_{12}O_6$ كلوكوز يحتوي على اربع ذرات كاربون غير متناظرة وعليه فان عدد الايزومرات المجسامية $=2^4$ = 16 شكلا من الايزومرات.

ثمانية منها توجد بشكل D وثمانية اخرى بشكل L



وان عملية بناء السكر الجديد تبدأ بإضافة مجموعةHC-OH جديدة في الموقع رقم2 وعند ادخال مجموعة الجديدة يكون لمجموعة OH اتجاهين (لليمين او اليسار) بينما تبقى مجاميع البقية ثابتة الاتجاه وعلية فان في كل حالة ادخال مجموعة CHOH جديدة في الموقع (ذرة الكاربون) رقم 2 سينتج لنا مركبين جديدين من السكريات.

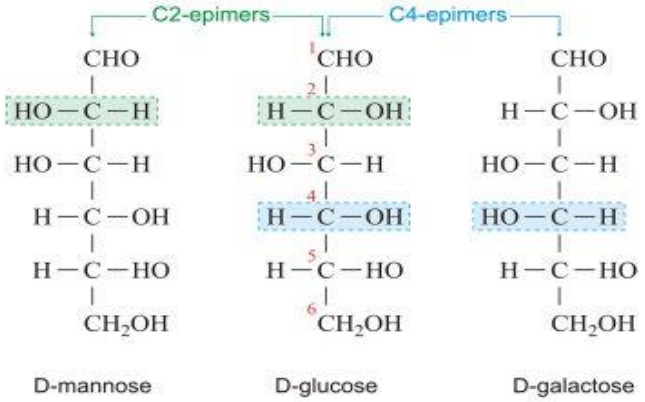
اما السكريات الكيتونية D,L-Ketoses فيمكن اشتقاقها من المركب السكري الأم وهو داي هيدروكسي أسيتون جديدة والاضافة تكون في الموقع رقم 3 بإضافة مجموعةCH-OH باتجاهين فنحصل على مركبين سكريين.ان صورة السكريات فيما اذا كانت D او L يقرره اتجاه مجموعة OH الواقعة على أبعد ذرة كاربون كيرالية غير متناظرة عن مجموعة الكاربونيل وعادة ما تكون في الموقع قبل الاخير .وهكذا بالنسبة الى بقية السكريات الاحادية.

وان السكريات من نوع D اكثر وجوداً واهمية في الطبيعة من السكريات ذات الوظائف الحيوية مثل-:

D- Ribose، D-Galactose, D-Glucose ،D-Mannose

الايبميرات Epimers

هي مركبات سكرية تختلف عن بعضهما في ترتيب المجاميع حول ذرة كاربون واحد فقط مثل



حيث نلاحظ من التراكيب اعلاه ان D-منوز و D-كلوكوز مختلفان فقط في اتجاه مجموعة OH حول ذرة الكاربون رقم 2 وانD -كلوكوز و D-كالكتوز مختلفان في اتجاه مجموعة OH حول ذرة كاربون رقم 4.

2-الفعالية البصرية للسكريات الاحادية Optical activity of mono saccharides

اذا احتوى المركب على ذرة كاربون او اكثر غير متناظرة فالمركب فعال بصريا Optically active .كما في السكريات الاحادية والاحماض الامينية. **فالمادة الفعالة بصريا** هي المادة القادرة على تدوير rotate مستوى الضوء المستقطب عندما يمر بها . وحيث ان الضوءالمستقطب يتذبذب بمستوى معين فأنه حين يمر بمادة فعالة بصرياً فأنه سيتذبذب بمستوى آخر. وعليه عندما تمر حزمة الضوء المستقطب من جهاز قياس الاستقطاب على محلول لمركب فعال بصريا فان شعاع الضوء المستقطب يدور اما يدور يمينا فيكون ايمن الدوران **dextrorotatory** ,اويدور الضوء الى اليسار فيكون ايسر الدوران **levorotatory**. لكل سكر زاوية دوران نوعي خاص به في اتجاه تدوير الضوء المستقطب.

يعطي للمركب الذي يدور الضوء يمينا الرمز (+) ولايسر الدوران(-)

مثال على ذلك سكر الكلوكوز الموجود بشكله الطبيعي يكون ايمن الدوران حيث يكتب بالشكل D(+)glucose, بينما سكر الفركتوز ايسر الدوران لذا يكتب D(-) fructose.

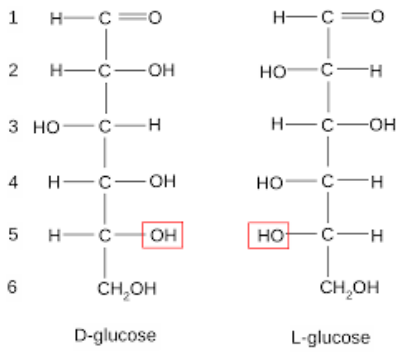
المزيج الراسيمي*Racemic Mixture*

هو مزيج من أجزاء متساوية من الأنداد البصرية (+) ، (-) ويكون غير فعال بصرياً. حيث إن الدوران الذي يحدثه أحد الأنداد الايزوميرات يلغيه الايزوميرات (الند)الآخر. وأن البادئة (±) تشير الى المزيج الراسيمي.وتكون محصلة تدويره للضوء المستقطب تساوي صفر.

الصيغة البنائية للسكرات الأحادية

هنالك ثلاث صيغ للسكريات الأحادية وهي كما يأتي:

1- **صيغة فشر Fischer** المفتوحة (سلسلة مفتوحة) فالكلوكوز مثلاً هو عبارة عن الديهايد متعدد الهيدروكسيل. وهكذا بالنسبة لبقية السكريات الأحادية)aldoses *Ketosesحيث يتم تعيين الL، Dعلى أساس اتجاه مجموعة OHعلى أخر كاربون كيرالية بعيدة عن الكربونيل

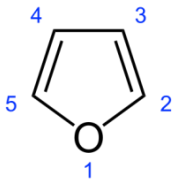


2-**صيغة فيشر الحلقية**

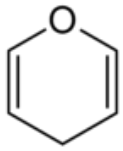
يمكن ان توجد السكريات السداسية من نوع Keto hexoses و Aldo hexoses بالشكل الحلقي (الخماسي او السداسي) اضافة الى الشكل المفتوح خاصة في محاليلها المائية ظاهرة الدون التلقائيMutarotation على شكل (oxide-ring) .

أ -حلقة خماسية Furanose مشتقة من الفيوران Furan

ب - حلقة سداسية Pyranose مشتقة من البايران Pyran

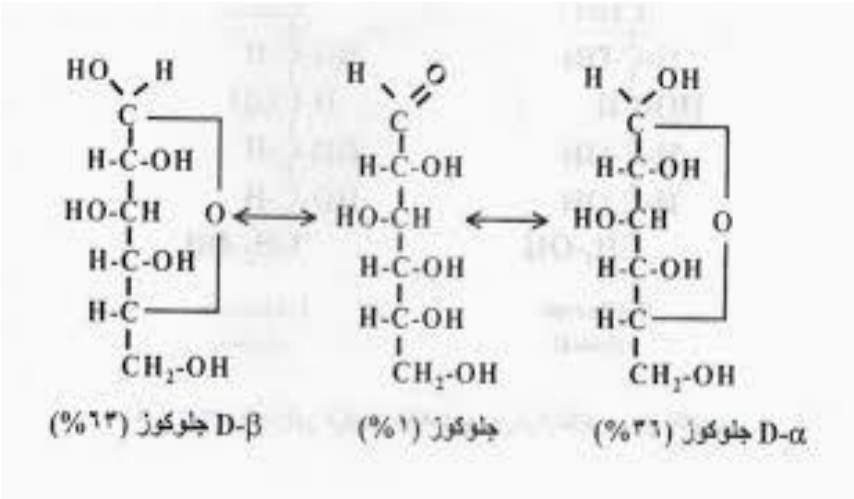


صيغةالفيوران



صيغة البايران

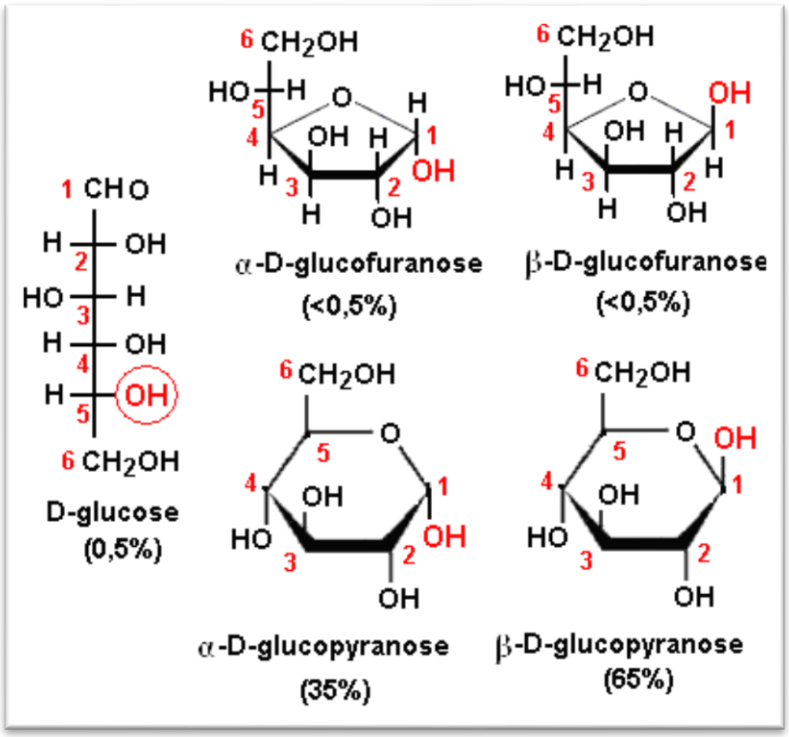
ولقد اثبتت الدراسات انD- Glucose في محلولة المائي يكون بشكل حلقي ويسمى ب الهيمي اسيتال الحلقي (Cyclic hemi acetyl) (الفا ، بيتا) حيث تشكلان النسبة العالية للكلوكوز في المحلول المائي في حين تشكيل السلسلة المفتوحة نسبة ضئيلة جداً اقل من1 % .



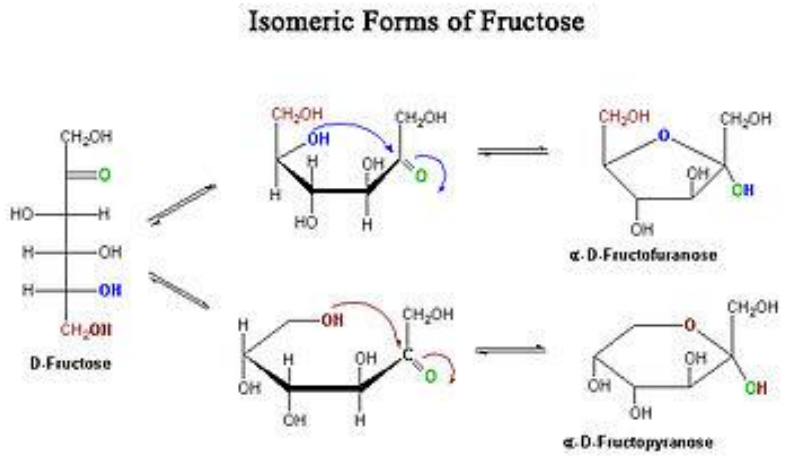
Anomers: هما الشكلان α وβ للسكر الاحادي الناتجان من اذابته في الماء وكل منها يدير الضوء المستقطب بدرجة مختلفة عن الاخر وبعد فترة زمنية يصل الى التوازن ويعطي المحلول درجة تحول ضوء ثابتة.

يعزى الاختلاف الى اتجاه مجموعة OH حول ذرة الكاربون رقم1 والذي ينجم عنه نظيران هما الفا وبيتا وكل منهما انومر للاخر . حيث عندما يكون اتجاه مجموعة OH الى الاسفل يسمى المركب الفا وبالعكس عندما يكون اتجاه الOH الى الاعلى يسمى بيتا.

3- صيغة هوارث الحلقية Cyclic Haworth

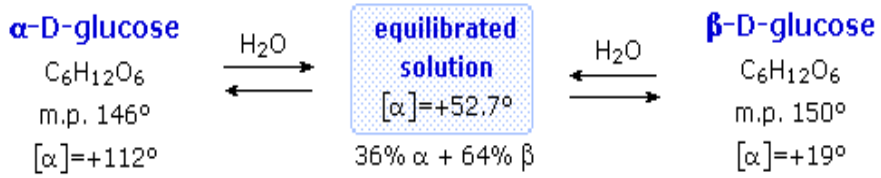


اما بالنسبة للسكريات الكيتونية فتكون الهيمي كيتايل Hemiketal حلقي بين ذرة كاربون رقم 2 مع مجموعة OH حول ذرة كاربون 5,فيتكون نوعان حلقيان من سكر-D-فركتوز هما الفا D فركتوز و بيتا Dفركتوز,ان الشكل الحلقي ماخوذ من حلقة الخماسية الفيوران.



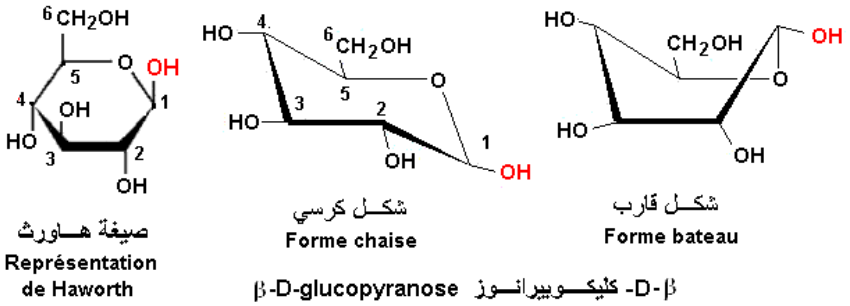
ظاهرة الدوران التلقائي Mutarotation

وهي ظاهرة تغير الدوران النوعي للسكر في محلوله المائي نتيجة حصول حالة توازن بين الصيغة المفتوحة للسكر والصيغ الحلقية له بشكليها (α,β)

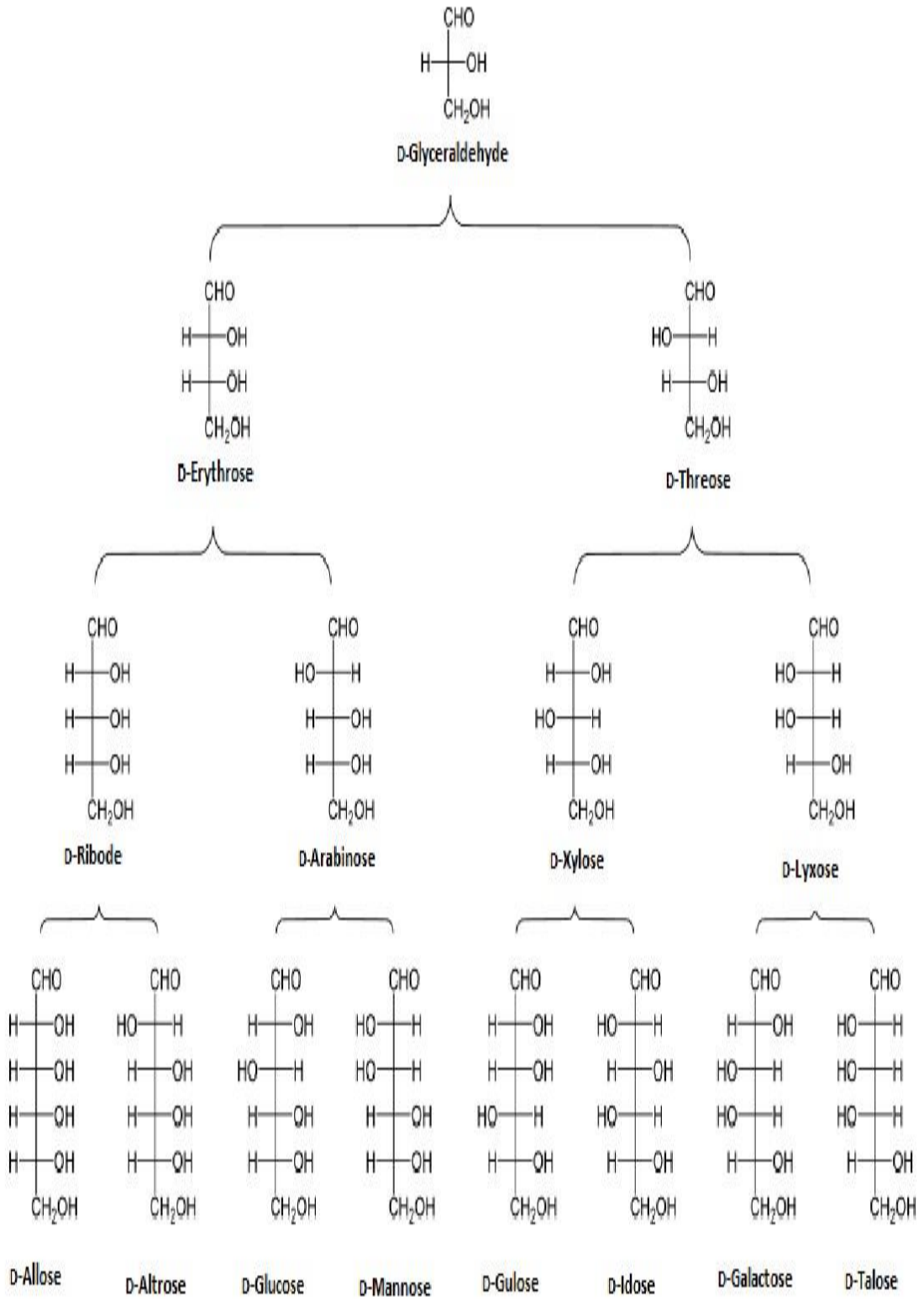


صيغة هوارث الاسقاطية

لقد اثبتت الدراسات بان التركيب ذات السلسلة المفتوحة للسكريات والمقترحة من قبل العالم فيشرFischer تكون ملائمة للسكريات Tetrose, Trioses بشكليهما (الندينD، L) لكنها غير دقيقة للسكريات الخماسية والسداسية. ولذلك اقترح العالم هوارث 1929 الصيغة الاسقاطية للسكريات الخماسية والسداسية بحيث لا يكون مسطحاًPlaner وانما يكون على شكل كرسيChair Form ((هنالك شكل اخر للتراكيب السداسية هو شكل القارب Boot – Formحيث يمكن تمثيل جزيئة D- Glucose بشكل كرسي (حلقة سداسية) والاصرة والاواصر العمودية تدعى axial المحورية تسمى equatorial .



β-D-glucopyranose كليكـــوبيرانـــوز -D-β


D-Glyceraldehyde
D-Erythrose
D-Threose
D-Ribode
D-Arabinose
D-Xylose
D-Lyxose
D-Allose
D-Altrose
D-Glucose
D-Mannose
D-Gulose
D-Idose
D-Galactose
D-Talose

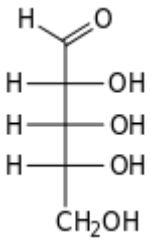
امثلة:

س1- اقترح كل مماياتي : - الصيغة الخطية (فشر) , التركيب الحلقي, عدد الايزومرات.

للسكريات ادناه :

1- سكر خماسي الديهايدي

ج:سكر خماسي الديهايدي= رايبوز



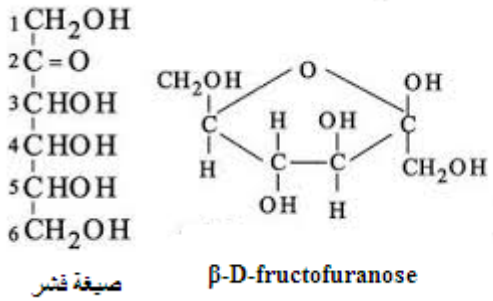
صيغة فشر

4 من نوع D

4 من نوع L

$I=2^n=2^3=8$

س2-سكر سداسي كيتوني



صيغة فشر

β-D-fructofuranose

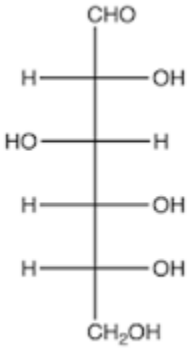
α-D-fructofuranose

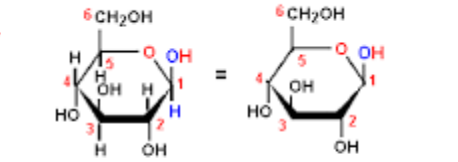
4 من نوع D

4 من نوع L

$I=2^n=2^3=8$

3- سكر سداسي الديهايدي





β-D-glucopyranose α-D-glucopyranose

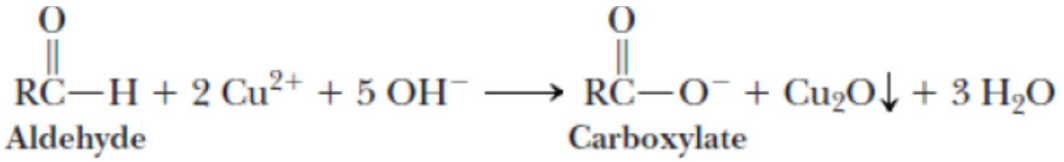
8 من نوع D	$I=2^n=2^4=16$
8 من نوع L	

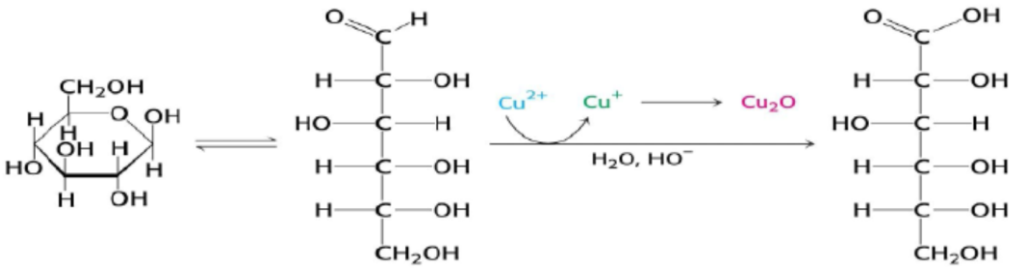
تفاعلات السكريات الاحادية *Reactions of Monosaccharide's*

ا- تفاعلات المجموعة الالديهايدية والكيتونية

1- اختزال محلول هيدروكسيدات الفلزات

تقسم السكريات الى مختزلة*Reducing Sugars* وغير مختزلة *Non-Reducing Sugars* (السكروز سكر ثنائي غير مختزل) حسب وجود(او عدم وجود)مجموعة الكاربونيل (الالديهايدية اوالكيتونية)الحرة التي تقوم باختزال (تختزل)أيونات بعض المعادن وخاصة النحاس والفضة في محاليل قلوية(وهذا اساس كشوفات فهلنك، بندكت وتولن.) وبهذا يتكون راسب أحمر من أوكسيد النحاسوزCu2O تعزى قابلية الاختزال في السكريات الى وجود مجاميع كاربونيل الديهايدية)) .





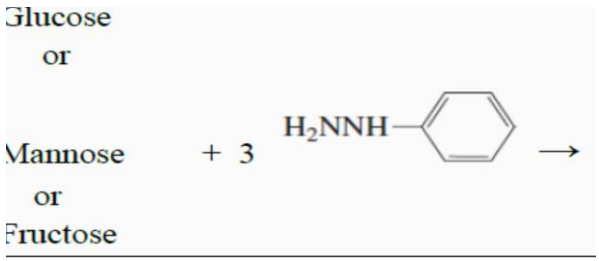
2-اختزال حامض البكريك Reduction of picric acid

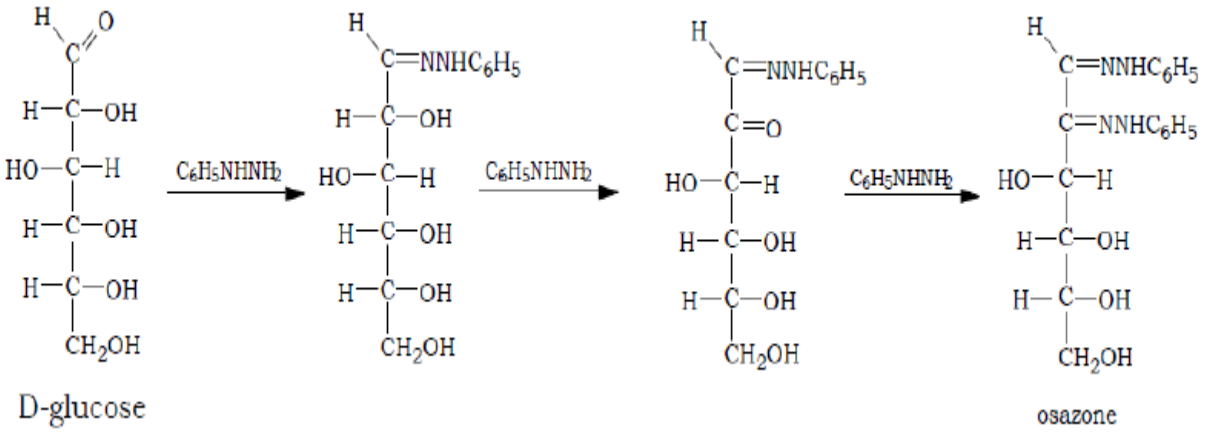
لها قابلية اختزال حامض البكريك Picric acid الاصفر جميع السكريات المختزلة *Reducing Sugars* وتحويله الى حامض البكراميكPicramic acid البرتقالي المحمر .

3. تكوين الاوزازون Osazone Formation

جميع السكريات الحاوية على مجموعة الديهايد او كيتون حر (سكريات مختزلة) تتفاعل مع ثلاثة مولات من الفنيل هيدرازين (H2N-NH-Ph) Phenyl Hydrazine بثلاث خطوات مكونة بلورات الاوسازون الصفراء غير الذائبة وتختلف اشكالها باختلاف السكر.

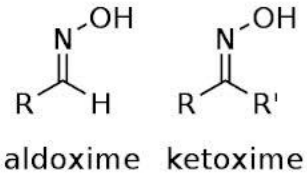
في هذه الطريقة يفقد السكر الاحادي الديهايدي الكيرالية على C 2 اما السكر الكيتوني فلا تتأثر لان C1 فيه لا كيرالية و C2 الكيرالية فيه هي مجموعة كاربونيل وتستخدم هذه الطريقة لإثبات (لكشف)نوعية السكر حيث أستخدمت هذه الطريقة في اثبات ان مجاميع OH في C5 ،C4، C 3متطابقة في سكريات(الكلوكوز، المالتوز، الفركتوز) لذلك فان هذا الكشف يعطي نتيجة واحدة للسكريات اعلاه .



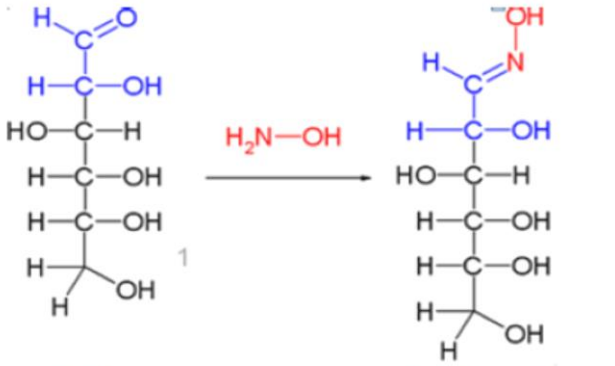


4-التفاعل مع هيدروكسيل امين NH2OH

يتفاعل (يندمج) الهيدروكسيل امين مع مجموعة الكاربونيل في (الكلوكوز والفركتوز) مكون الاوكزيم Oxime.



aldoxime ketoxime

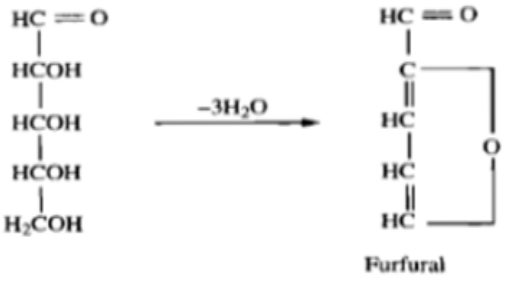


D-Glucose D-Glucose Oxime

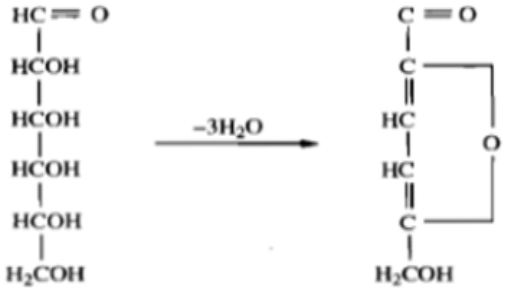
5-تفاعلات السكريات مع الحوامض غير المؤكسدة

اساس ((كشف مولش ، سليفانوف وبيال))

عند تعرض السكريات الثنائية الى حامض مخفف مثل H2SO4، HCl فإنها تتحلل مائياً الى سكرياتها الاحادية البسيطة .ولكن عند تعرض السكريات الاحادية البسيطة الى حوامض مخففة فإنها لا تتحلل مائياً ولا تتأثر الا اذا تم تسخينها مع حامض معدني قوي فانه يجردها من 3 جزيئات ماءdehydration مكون الفورفورل Furfural ((في حالة السكريات الخماسية مثل Ribose ((D- أو هيدروكسي مثيل فورفورلHydroxy methyl Furfural في حالة السكريات السداسية ((Hydroxy methyl Furfural)) مثل D-Glucose .



Furfural

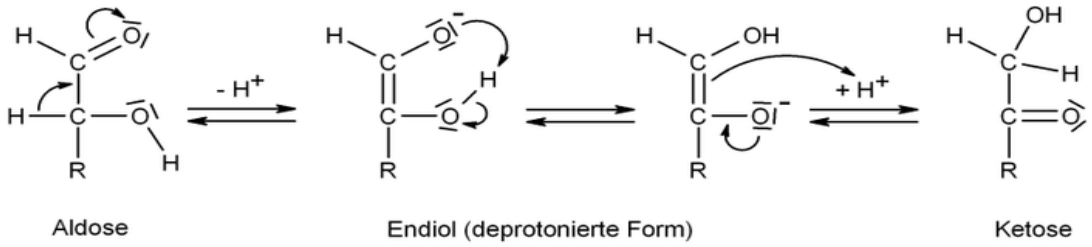


5-Hydroxymethylfurfural

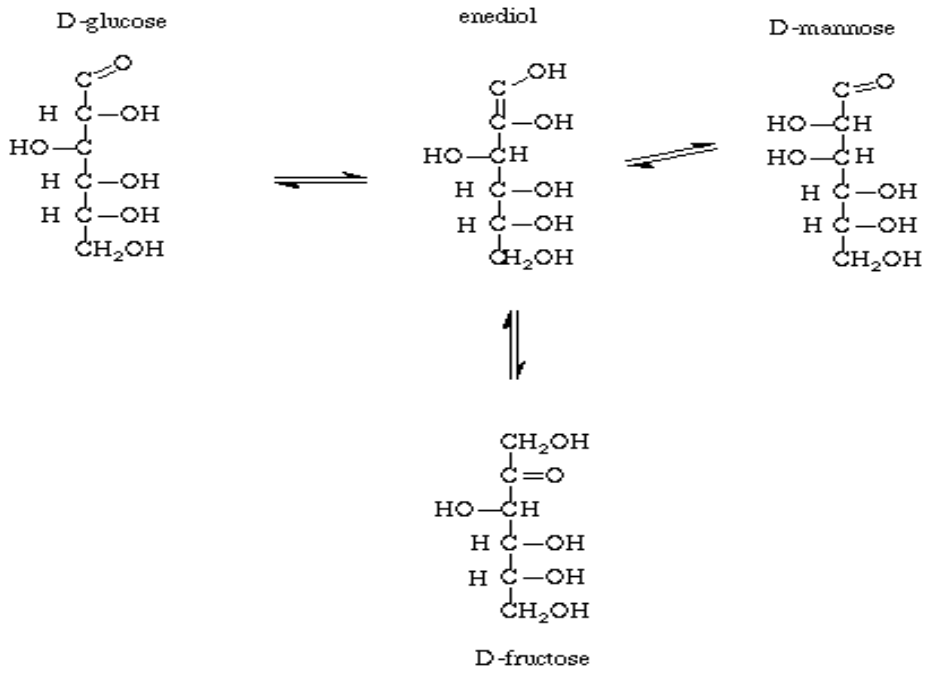
6-تأثير القواعد على السكريات

أ -تأثير القواعد المعتدلة والضعيفة

عند تعرض السكريات الاحادية الى قاعدة معتدلة او ضعيفة مثل Ba(OH)2 اوCa(OH)2 المشبع او قاعدة قوية مخففة بدرجة حرارة الغرفة ولمدة من الزمن تحدث عملية (Enolization وهي عبارة عن انتقال ذرة H من C2 الى ال O في مجموعة الكاربونيل C=Oفي C1 مكونة مجموعة OH على C1 واصرة مزدوجة بين C2 , C1 ويسمى هذا المركب بenediol ونظراً لان هذه العملية تحصل بين C2 , C1 وعلية فالسكريات التي تختلف في C2 , C1 وتتشابه في باقي ذرات الكاربون مثل (F , M , G) سوف تعطي خليط من هذه السكريات عند تفاعل اي منها مع قاعدة مخففة.



Tautomerism



ب -تأثير القاعدة القوية

عند تعرض السكريات الاحادية الى قواعد قوية اعلى من 0.5 N من NaOH او KOH مع التسخين لمدة طويلة عندها يتكون عدد من الاينولات بحيث تنتقل الاصرة المزدوجة على طول السلسلة حيث تتكون مركبات قلقة ويتفكك المركب الى مركبات تحتوي على ذرتين ، 3 ذرات او اربع ذرات كاربون ويسمى الخليط القهوائي ب(الكراميل).

7- تأثير العوامل المؤكسدة على السكريات

عند تعرض السكريات الاحادية الى عامل مؤكسد ، نحصل على نواتج مختلفة باختلاف العامل المؤكسد(نوعه وشدته)بالإضافة الى ظروف عملية الاكسدة.

ويمكن اجمال نواتج الاكسدة بما يلي:

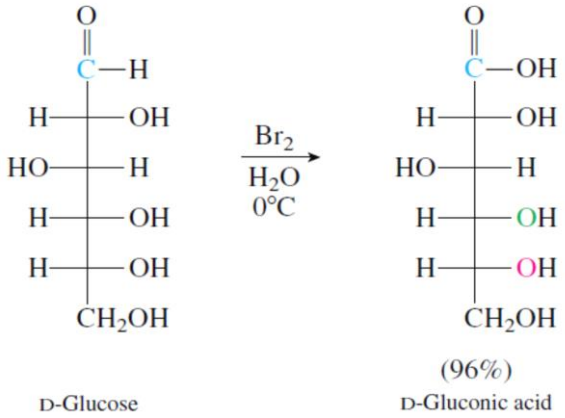
1- حوامض الدونية Aldonic Acids

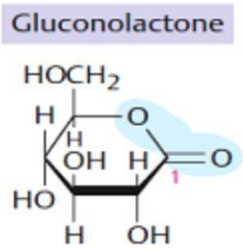
عند الأكسدة بعامل مؤكسد ضعيف او معتدل مثل ماء البروم Br2/H2O في محيط حامضي أو متعادل. حيث تتأكسد مجموعة الألديهايد فقط الى COOH– ولا تتأكسد الكربونيل الكيتونية اي أن هذا التفاعل خاص بالسكريات الالديهايدية.

$Br2 + H2O \rightarrow HOBr + HBr$

HOBr Oxidation ——> HOCH2 (CHOH)n CO2H an Aldonic Acid

Ribose→ Ribonic acid
Glucose → Gluconic acid
Mannose → Mannonic acid
Galactose → Galactonic acid



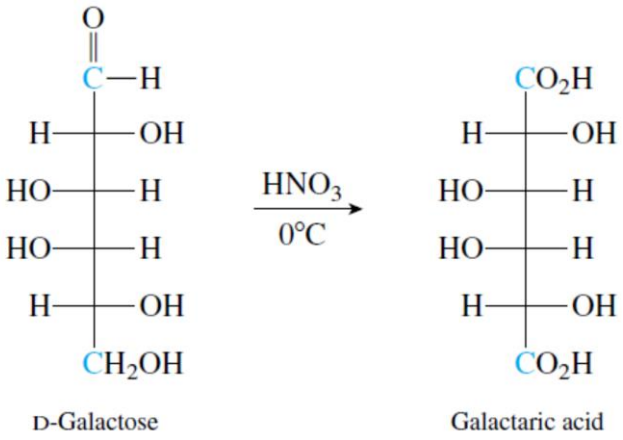


2-حوامض الدارية Aldaric Acids

نحصل على هذه الحوامض والتي هي ثنائية الكربوكسيل dicarboxylic acids عند تعرض السكر الاحادي الألديهايدي(فقط)لعامل مؤكسد قوي مثل حامض النتريك المركز HNO3 حيث تتأكسد كلا من مجموعة الألديهايد CHO ومجموعة CH2OH الأولية(اخر كاربون) الى– COOH

HNO3 Oxidation ——>HO2C (CHOH) nCO2H an Aldaric Acid

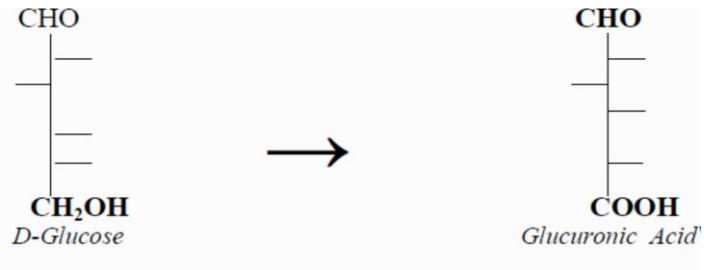
Glucose → Glucaric acid
Mannose → Mannaric acid
Galactose → Galactaric acid (Mucic Acid)



السكريات الكيتونية مثل الفركتوز عند معاملتها مع حوامض مؤكسدة قوية فانها تتكسر وتعطي حوامض ذات سلاسل اقصر عديمة الاهمية.

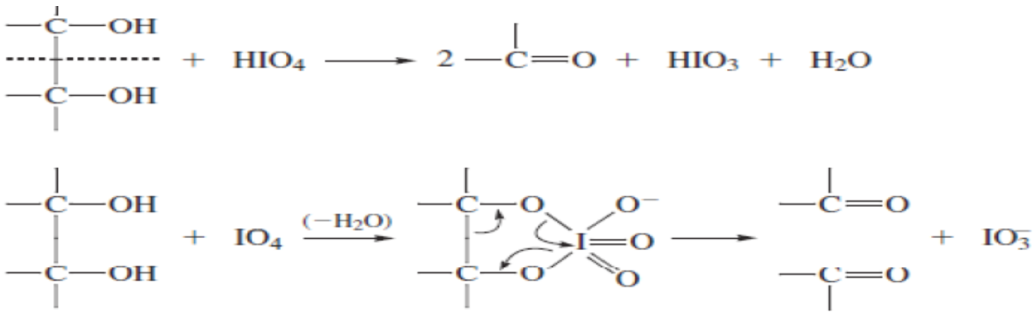
3-الاحماض اليورونية Uronic Acids

تتكون الاحماض اليورونية من خلال أكسدة مجموعة الكحول الاولية(CH2OH- في) C6 الىCOOH-فقط بدون اكسدة مجموعة الألديهايد(الكاربونيل في) C1 لذلك يجب المحافظة على مجموعة الكاربونيل من الاكسدة بوقايتها من خلال تحويلها الى كلايكوسيد Glycoside او مشتق أسيتوني ، وتتم هذه العملية بوجود عامل مساعد .



8- الاكسدة بحامض البرايوديك (التكسر التأكسدي)

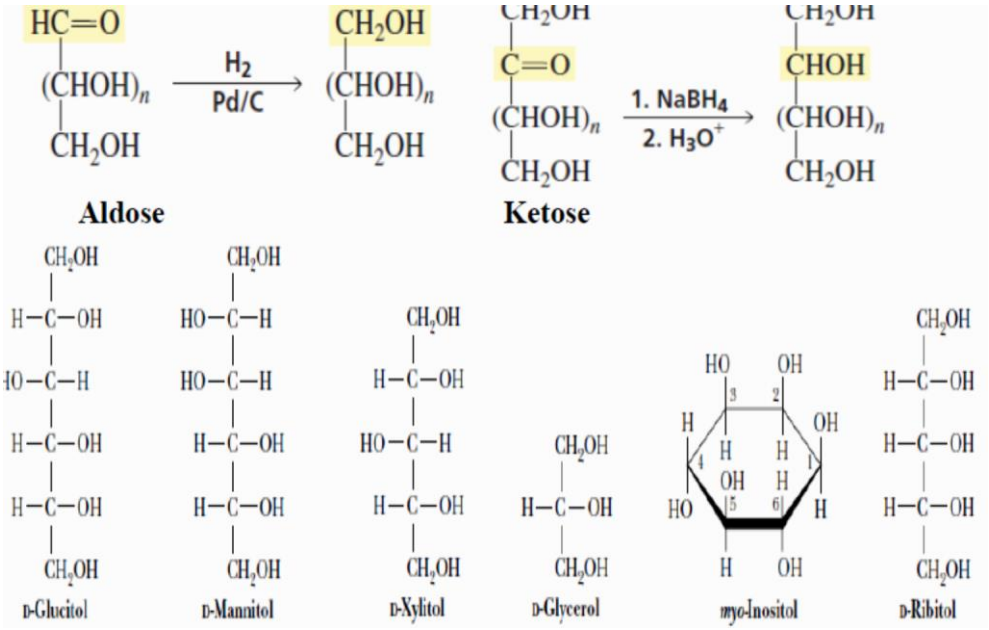
يستعمل حامض البيريوديكHIO لكسر الاصرة التي تربط مجاميع OH المنفردة حيث يتم كسر الاصرة C3–C4 او C3 – C 4 واكسدتها بفعل العامل المؤكسد الى مركبات كاربونيل اقصر.



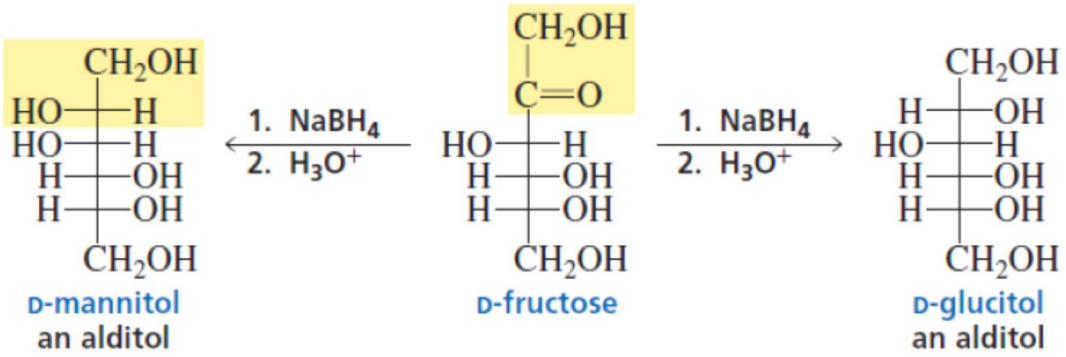
9- اختزال السكريات (تكوين السكريات الكحولية) (*Reduction* of *Monosaccharides*)

تتم عملية اختزال السكرات الاحادية Aldoses , Ketoses باستخدام ملغم الصوديوم Sodium Amalgam او بالهدرجة تحت ضغط عالي NaBH او Ni /H2 4 حيث يتم تحويل السكريات ، الالديهايدية والكيتونية الى كحول المتعددة الهيدروكسيل (تختزل مجموعة الكربونيل الىC-OH) ومن المتوقع ان يتحول كل سكر الديهايدي الى نوع واحد من السكر الكحولي المقابل Alditol وهي سكريات كحولية غير مختزلة.

D-Glucose → Glucitol (Sorbitol)
D-Galactose → Galactitol (Dulcitol)
D-Mannose → Mannitol



اما عند اختزال سكر الفركتوزFructose فينتج عنه خليط منD- Mannitol وSorbitol وكما يأتي:

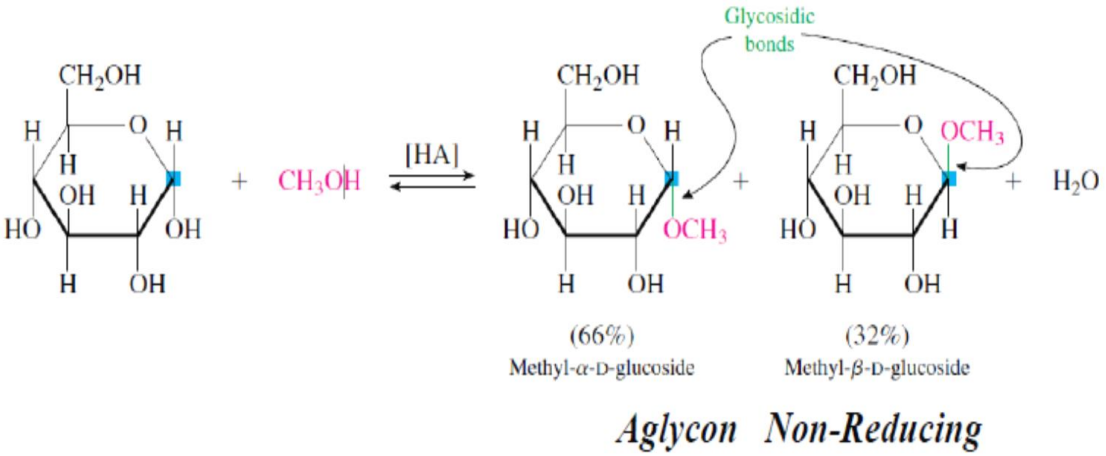


10- تكوين الكلايكوسيدات Glycoside Formation

الكلايكوسيدات هي مركبات سكرية مشتقة متصلة باصرة ايثرية في1 C للكيتوزات C2 للالدوزات و مع مجموعة اخرى كاربوهيدراتية او غير كاربوهيدراتية تسمى ب الاكليكون Aglycon وتنتج الكلايكوسيدات من تفاعل السكر الاحادي مع الكحول المثيلي (العملية هي تكوين كلايكوسيد ،مثيلة او ايثرة وهو عبارة عن اسيتال ويعتبر غير *(Non-Reducing)*) ،

(سكر(–O-)سكر) كلايكوسيد Glycoside

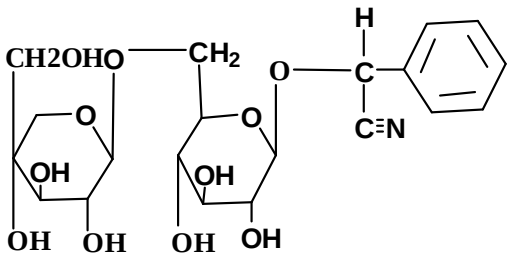
(سكر (–O-) جزية غير سكري) أكليكون Aglycon



وللكلايكوسيدات أهمية طبية فهي تحضر من بعض النباتات مثل الديجوكسين لمعالجة بعض أمراض القلب والذي يتكون من(الكلوكوز، الكالاكتوز، والديجتوكسجينDigitoxigenin لزيادة قوة تقلص عضلة القلب.

ومن اهم العقاقير الكلايكوسيدية هو ال*Amygdalin*

Amygdalin = (G-O-G) + HCN + benzaldehyde حيث يوجد في اللوز المر



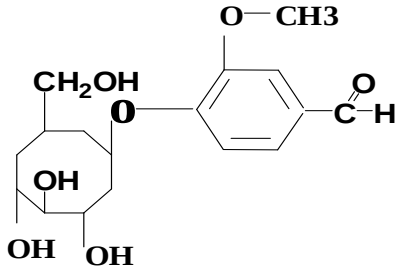
وان تناول كمية كبيرة منه تؤدي الى تسميم الجسم نتيجة تحرر*HCN* .

-تدخل في تركيب النيوكلوتيدات التي تتكون من سكر الرايبوز وقاعدة نيتروجينية وفوسفات .

-تدخل في تركيب جميع السكريات الثنائية والمتعددة.

-توجد في الدهون السكرية glycolipids وبعض مشتقات الستيرويدات.

من الكلايكوسيدات المهمة ايضا في الطبيعة vanillin glucoside موجود في نكهة الفانيلا.

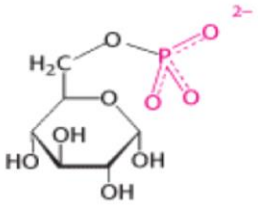


11- أسترات حامض الفسفوريك ***Phosphoric Acid Esters***

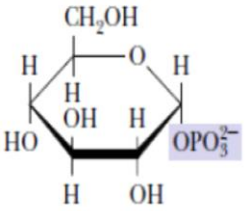
تحتل أسترات حامض الفسفوريك اهمية في الكيمياء الحياتية ضمن الأسترات السكرية Sugar esters كونها موجودة ضمن السكريات الثلاثية الى السباعية وكذلك ضمن السكريات المشتقة Derived Sugars و الكحولات السكرية sugar Alcohols مثل (الحوامض السكرية Sugar Acids .وتكمن اهمية أسترات حامض الفسفوريك في ان فسفرة كل السكريات تمثل المرحلة (الخطوة) الاولية في عملية تمثيلها الغذائي Metabolism حيث يتحول الكلوكوز إلى D- Glucose-6-phosphate الذي يمكن ان يتحول لاحقاً الى

أ -Fructose-6-phosphate والذي يمكن ان يعاني فسفرة اضافية ليتحول الى Fructose-1-6-biphosphate

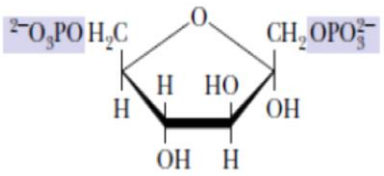
ب- Glucose-1-phosphate



Glucose 6-phosphate
(G-6P)



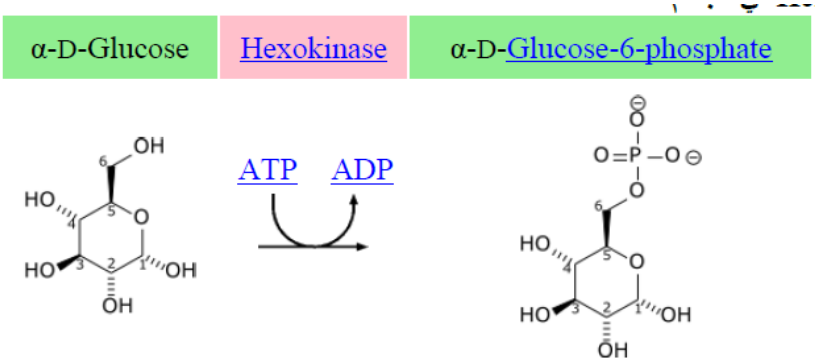
α-D-Glucose-1-phosphate



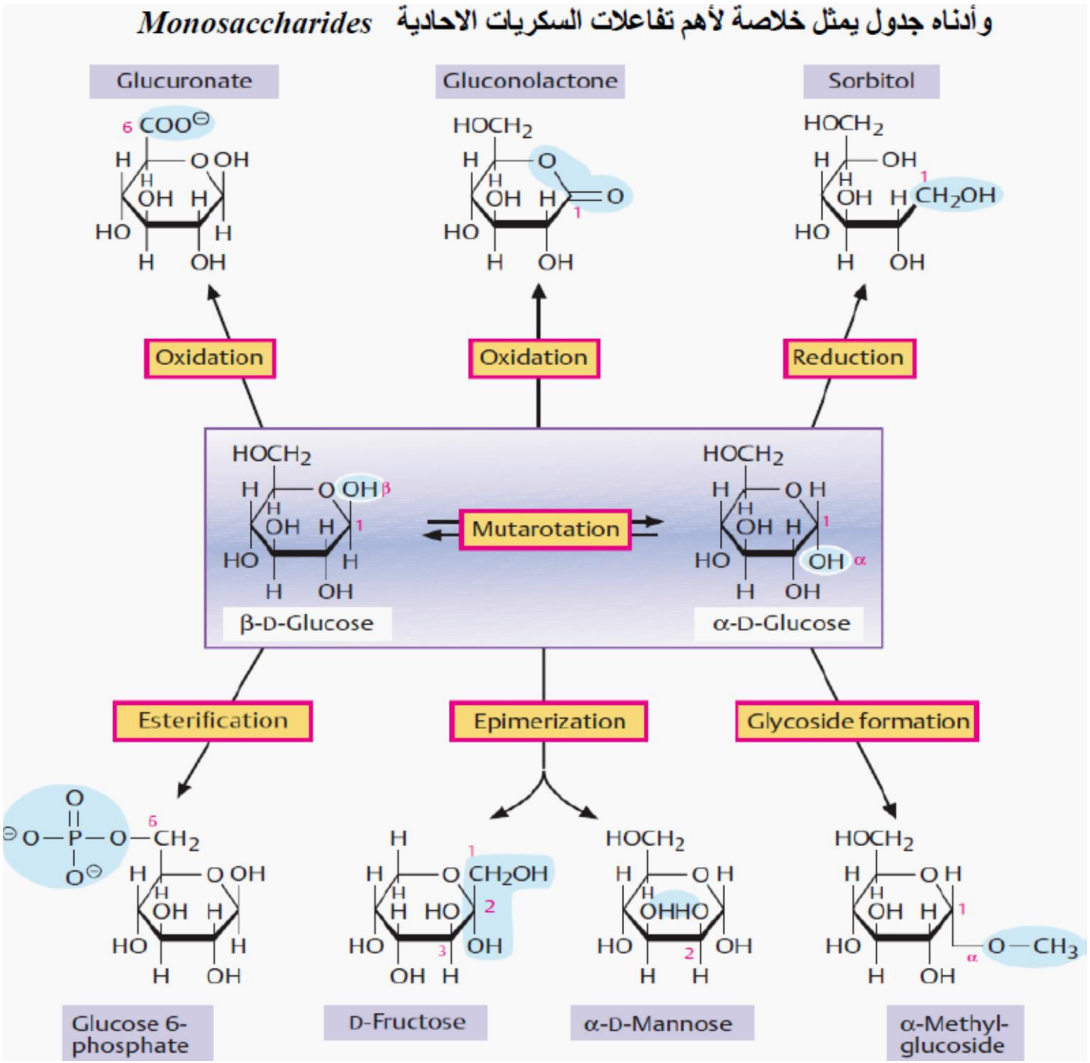
α-D-Fructose-1,6-bisphosphate

ويمكن تسمية أسترات حامض الفسفوريك ب السكريات الفوسفاتيةPhospho Sugars وهي نواتج وسطية في عملية تمثيل السكريات الاحادية لتوليد الطاقة التي يحتاجها الجسم في العمليات الحياتية.

حيث يتحولD -Glucose الى D – Glucose – 6 -phosphate بوجود انزيم Hexokinase في الجسم .



وأدناه جدول يمثل خلاصة لأهم تفاعلات السكريات الاحادية



التخمر Fermentation

هي عملية تجزئة تحصل لبعض المركبات العضوية مثل الكاربوهيدرات التي تتخمر بواسطة انزيمات (تفرز من قبل كائنات حية) مع تحرر غازCO_2 وجزيئاتATP (ادينوسين ثلاثي الفوسفات Adenosine Tri Phosphate)

ويعتبر التخمر الطريقة التي يمكن بواسطتها الحصول على الطاقة ATP من السكر . وتتم العملية بمعزل عن الاوكسجين او الهواء لذلك تدعى ب عملية التخمر اللاهوائي

Anaerobic Fermentation

انواع التخمر

1-التحلل السكري Glycolysis .

2-التخمر الكحوليAlcohol Fermentation .

وتتم عملية حفظ الطاقة بنفس الميكانيكية في كلا العمليتين ، ولكنها يختلفان في الخطوات النهائية.

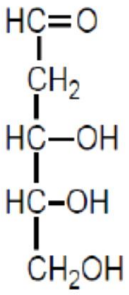
$$\text{Glucose} + 2\,\text{ADP} + 2\text{Pi} \xrightarrow{\text{تحلل سكري}} 2\text{Lactic acid} + 2\text{ATP} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Glucose} + 2\,\text{ADP} + 2\text{Pi} \xrightarrow{\text{تخمر كحولي}} 2\text{Ethanol} + 2\text{ATP} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

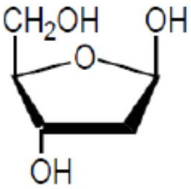
وفي حالة السكريات الثنائية مثل السكروز و المالتوز فان الخطوة الاولى(قبل التخمر)هي عملية التحلل المائي للسكر الثنائي بواسطة انزيمات تدعى Hydrolases مثل انزيم Invertase حيث يعمل على تحويل السكروز مثلا الى كلوكوز +الفركتوز ويتحول الكلوكوز الناتج من التحلل المائي الى بعملية التخمر حامض البايروفيك Pyruvic acid اما الفركتوز فلا يتخمر .

السكريات اللاأوكسجينية(منقوصة الاوكسجين) Deoxy Sugars

مثل سكر الرايبوز اللااوكسجيني 2- Dexyribose الذي يدخل في تركيب ال DNA وينتج عن التحلل المائي له.



2-deoxyribose
open-chain form



2-deoxyribose
Haworth form

أنواع السكريات الأحادية ((المهمة))

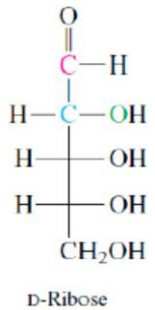
تذوب جميع السكريات الأحادية في الماء ولها القابلية التنافذية ولا تتأثر بالأنزيمات المعدية ولها قابلية اختزالية. ومن السكريات الأحادية المهمة لجسم الإنسان هي السكريات الخماسية Pentoses والسكريات السداسية Hexoses .

1- السكريات الخماسية Pentoses

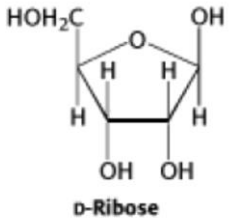
لا توجد السكريات الخماسية بصورة حرة في الطبيعة ، ولكن قسم منها يوجد على شكل سكريات متعددة في النباتات ، وتعد مهمة جداً كونها تدخل في التراكيب الكيميائية وعدد من مساعدات الأنزيمات Co-enzyme والأحماض النووية Nucleic Acids للنيوكليوتيدات Nucleotides ومن اهم السكريات الخماسية . -:

أ -الرايبوزD-Ribose

وهو سكر نادر الوجود وغالي ومهم جداً يوجد في جميع الخلايا الحية ، حيث يدخل في تركيب الحامض النوويRNA وقسم من المساعدات الأنزيمية .



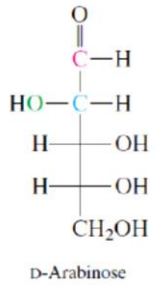
D-Ribose

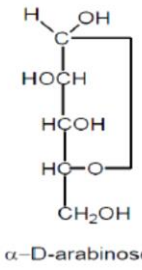


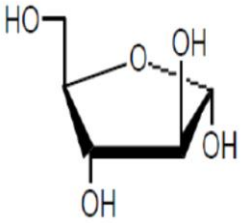
D-Ribose

ب - :الأرابينوزD-Arabinose

يوجد على شكل سكريات متعددة في الصمغ العربي ، الحنطة ، الحمص ، الخوخ . ويستخدم في عملية اختبارات التخمر لكشف البكتيريا.

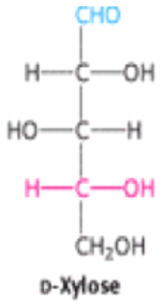


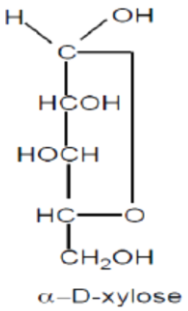


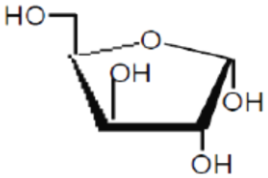


ج -الزايلوز D-Xylose

وهو سكر خماسي يدعى أحياناً بسكر الخشب وذلك لإمكانية تحضيره بسهولة من الخشب والقش ويوجد في الصمغ العربي ، وله دور في العمليات الحيوية النباتية والحيوانية كجسر بين السكريات الخماسية والسداسية . ويستعمل في تصنيف البكتيريا .





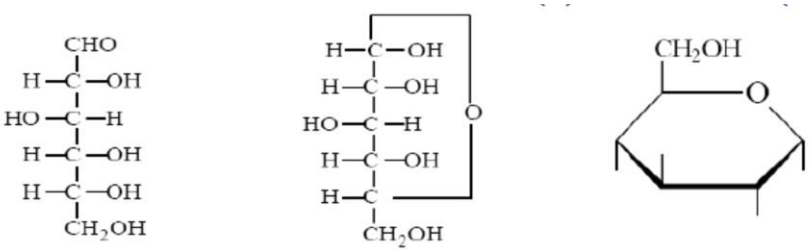


2.السكريات السداسية Hexo sugars

وهي من السكريات المهمة في جسم الإنسان حيث تلعب دوراً مهماً في العمليات الأيضية ، (التمثيل الغذائي) Metabolism ومن أهمها-:

أ -الكلوكوز *D(+)-Glucose*

وهو أحد السكريات الالديهايدية السداسية Aldohexoses وله الصيغة الجزيئية **C6H12O6** (كبقية السكريات السداسية) وشكله الحلقي Hemiacetal سهل الانشطار وله فعالية بصرية حيث يحرف الضوء المستقطب الى جهة اليمين فهو Dextrorotatory لذلك يسمى بالدكستروز (Dextrose)ويكتبD(+)-Glucose . MP = 146c .



Original Fischer Fischer Ring Form Haworth

يوجد الكلوكوز في الفواكه وعصير النباتات بصورة حرة خاصة في العنب ، كما يوجد مع الفركتوز في كثير من الفواكه الحلوة وكذلك يوجد في العسل . ومن أهم الخضروات التي يوجد فيها الكلوكوز هي الذرة الحلوة ، البصل ، البطاطا الحلوة غير الناضجة. وأن حلاوة سكر Sweetnessالكلوكوز أقل من السكروز Sucrose بنسبة (75%) الا أن الكلوكوز له نفس القيمة الحرارية للسكروز.

يحضر الكلوكوز صناعياً من التحلل المائي للنشأ ، حيث يغلى نشأ الذرة مع الماء بوجود قليل من HCl كعامل مساعد لتكوين الكلوكوز . كما يمكن الحصول عليه من تحلل السكريات الثنائية Disaccharides مثل السكروز ، المالتوز واللاكتوز.

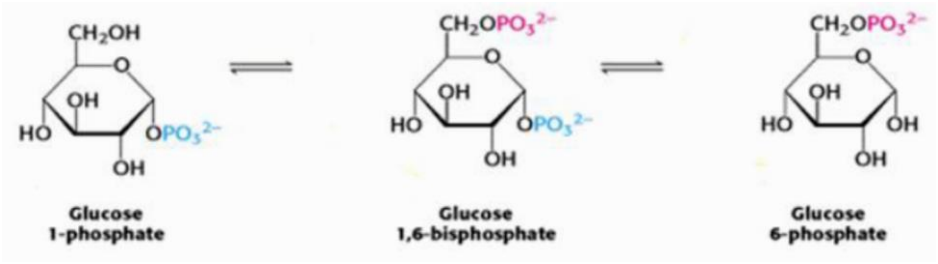
إن الكلوكوز هو الشكل الرئيسي الناتج عن عملية الهضم الطبيعية للكاربوهيدرات الغذائية داخل الجسم. إن مستوى الكلوكوز الطبيعي في الدم يكون ما بين 80-120 mg | 100 ml وإن ارتفاع مستوى الكلوكوز عن الحد الطبيعي يؤدي الى داء السكري Diabetes .

يتم تمثيل Metabolize الكلوكوز في الدم وتجديده بإستمرار ، وأية كمية زائدة عن حاجة الجسم تتحول الى نشأ حيواني(كلايكوجين)وتخزن في الكبد بصورة رئيسية لتكون جاهزة عند الحاجة لتتحول مرة أخرى الى كلوكوز.

يتم تنظيم مستوى الكلوكوز في الدم بفعل بعض الهرمونات التي تفرزها غدة البنكرياس ، * فعند ارتفاع مستوى السكر في الدم عن الحد الطبيعي يقوم البنكرياس بإفراز هرمون الأنسولين

*أما في حالة انخفاض مستوى السكر عن الحد الطبيعي يقوم البنكرياس بإفراز هرمون الكلوكاكون Glucagon .

إن نصف الطاقة التي يحتاجها الجسم في الحالات الطبيعية تكون عن طريق إحتراق الكلوكوز خلال مراحل وسطية في عملية تمثيله الغذائي Metabolism بعد إتحاده مع حامض الفسفوريك ليكون على شكل استرات لحامض الفسفوريك .

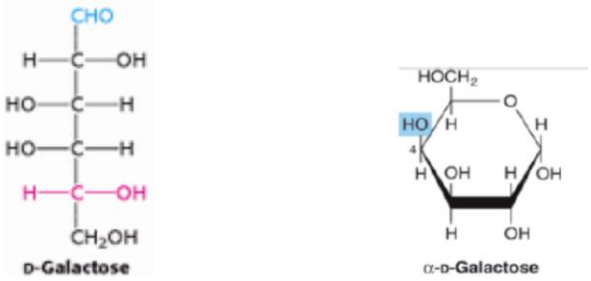


ويتخمر المحلول المائي للكلوكوز بسهولة بفعل انزيم الزايميز Zymase (الذي تولده بعض البكتيريا) حيث يعمل انزيم الزايميز على تحويل الكلوكوز الى كحول أثيلي بمراحل عديدة يمكن ايجازها بالمعادلة التالية-:

$$\underset{Glucose}{C_6H_{12}O} \xrightarrow[PO_4^{-3} \setminus Mg^{+2}]{Zymase} \underset{Ethanol}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

ب .الكالكتوز *D-Galactose*

وهو من السكريات الالديهايدية السداسية Aldohexoses



لا يوجد الكالكتوز حراً في الطبيعة ولكن يوجد عادة في الحليب متحداً مع الكلوكوز على شكل سكر اللاكتوز الثنائي Lactose كما يوجد في البكتين Pectin ويوجد في بعض المركبات الحياتية المهمة على شكل Glycolipids متحداً مع الدهون في السكريات الدهنية Galactoside ومع البروتينات في السكريات البروتينيةGlycoproteins التي توجد في الدماغ، والأنسجة العصبية.

يتكون الكالكتوز داخل الغدد اللبنية(غدد الإناث)من الكلوكوز حيث يتحد مع القسم الآخر من الكلوكوز مكوناً سكر الحليب Lactose بفعل بعض الانزيمات الخاصة ويحضر الكالكتوز صناعياً من التحلل المائي لسكر اللاكتوز

$$\underset{Lactose}{} \xrightarrow{H^+/H_2O} \underset{Galactose}{} + \underset{Glucose}{}$$

وفي الحالات الطبيعية يتحول الكالكتوز الى سكر الكلوكوز بفعل انزيمات خاصة بمساعدة ATP. يعتبر الكالكتوز أقل حلاوة من بقية السكريات الأحادية وهو اقل تخمراً من الكلوكوز والفركتوز . ومن الخواص المميزة للكالكتوز تأكسده بفعل حامض النتريك المركز الى حامض الميوسك Mucic acid .

وفي حالة انعدام الأنزيم الخاص Galactose-1-phosphate Transferase يحدث مرض Galactosemia وهو مرض وراثي خطير يسبب عدم نمو الطفل مصحوباً التقيؤ ، الإسهال تضخم الكبد واليرقان.

وفي أكثر الحالات يسبب تخلف عقلي ،وفي هذه الحالة يزداد الكالكتوز في الدم ويظهر في الإدرار.

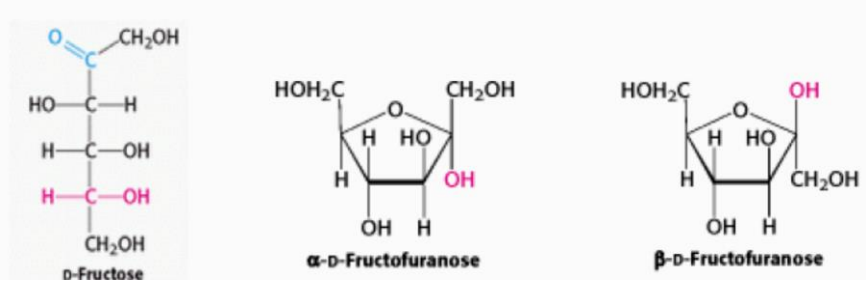
ومن أهم تشخيصات هذا المرض انعدام انزيم الTransferase في كريات الدم الحمراء يعالج هذا المرض بعدم تناول الكالكتوز(الموجود في سكر اللاكتوز)في الغذاء وفي حالة الاستمرار بتناول اللاكتوز من قبل المريض يحدث تسمم ومن ثم الموت . والسبب يعود الى تراكم مواد سامة منها الGalactitol الذي يتكون من اختزال الكالكتوز وعند ارتفاع مستوى ال Galactitol يحصل مرض مزمن في عدسات العين وهو مرض ال Cataracts .

وعليه فإن سكر الكالكتوز له

مفعول سام جداً في حالة انعدام انزيم الTransferase .

ج- الفركتوز ***Fructose***

يسمى بسكر الفواكه Fruit Sugar ويعتبر من أهم السكريات السداسية الكيتونية Keto hexoses ويوجد بصورة حرة في الفواكه والخضروات وخاصة في العسل حيث يكون % 50 من المواد الصلبة فيه وحلاوته أكثر من حلاوة السكروز بنسبة 175 % وهو لايتبلور حيت يتميز بقابليته للبقاء بشكل سائل كثيف. بالرغم من إن الفركتوز يوجد بشكل D الا إنه يحرف الضوء المستقطب لليسار لذلك يسمى ب Levulose (92-).



يعتبر الفركتوز ممن السكريات المختزلة لإحتوائه على α-Hemiketal حيث تتفاعل مجموعة α- OH مع الكحولات لإنتاج كيتالKetal يسمى Fructosides ومن أمثلتهما سكر السكروز Sucrose (كلوكوز + فركتوز) .

*يخزن الفركتوز في الكبد على شكل كلايكوجين Glycogen بعد تحوله الى كلوكوز ومن صفاته الذوبان في الكحول .ويمكن ان يتحول الكلوكوز-1 -فوسفات الى فركتوز-1 -فوسفات أو-6 فوسفات أو فركتوز- 6,1 -ثنائي الفوسفات أثناء عملية التمثيل الغذائي للكلوكوز.

مشتقات السكريات الأحادية-:

1 .السكريات الأمينية Amino Sugar .

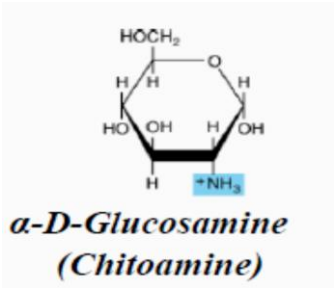
2. الحوامض السكرية Sugar acids

3. الكلايكوسيدات Glycosides .

السكريات الأمينيةAmino Sugar

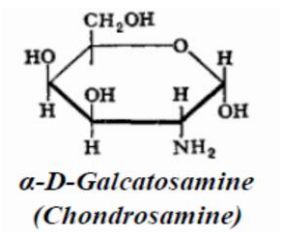
وهي عبارة عن سكريات أحادية تحتوي على مجموعة الأمين ($-NH_2$) ومشتقاتها التي حلت محل مجموعة OH– في كاربون C_2 من السكر الألديهايدي ومن أمثلتها -:

D-glucose amine: هو من المكونات الرئيسية للchitin وهو سكر متعدد يدخل في تركيب الهيكل الخارجي للقشريات وموجود على شكل بوليمر ومن السكريات المتعددة المخاطية, يوجد في Heparinالموجود في الكبد, الدم, الرئة ويعمل على منع تخثر الدم.



α-D-Glucosamine
(Chitoamine)

D-galactose amine: وهو من المكونات الرئيسية للسكريات المتعددة الموجودة في الغضروف ,العظام , قرنية العين والجلد



α-D-Galcatosamine
(Chondrosamine)

الحوامض السكرية Sugar Acids

حوامض الدونية	Aldonic acids	(راجع الاسماء والصيغ التركيبية)
حوامض الدارية	Aldaric acids	(راجع الاسماء والصيغ التركيبية)
حوامض يورونية	Uronic acids	(راجع الاسماء والصيغ التركيبية)

الكلايكوسيداتGlycosides

هي مشتقات السكريات الأحادية ناتجة عن اتحاد السكريات الاحادية في الموقع الأنوميري (α , β) في C 1 للالدوزات و C 2 للكيتوزات بواسطة رابطة ايثرية مع مجموعة OH– لمركب آخر(كاربوهيدراتي أو غير كاربوهيدراتي بوجود حامض معدني كعامل مساعد) والكلايكوسيدات سكريات غير مختزلة ويسمى الجزء الايثري المرتبط بالسكر الأحادي ب الاكليكونAglycon .

السكريات المحدودة(السكريات قليلة التعدد Oligosaccharides)

تتكون السكريات المحدودة من وحدات سكرية قليلة (2-10)سكر أحادي مرتبطة مع بعضها بأواصر كلايكوسيدية بعد فقدان جزيئة ماء وعند تحللها مائياً ينتج سكريات أحادية.

تقسم السكريات المحدودة حسب الوحدات السكرية المكونة لها الى-:

1 -السكريات الثنائية Disaccharides :

وهي السكريات التي تتكون من وحدتين بنائيتين من السكر الأحادي وصيغتها العامة $(C_{12}H_{22}O_{11})$

ومن أمثلتها-:

أ . المالتوزMaltose : (كلوكوز + كلوكوز)

ب . اللاكتوزLactose : (كالكتوز + كلوكوز) .

ج .السكروزSucrose : (كلوكوز + فركتوز)

د .سكريات أخرى مثل (Melibiose , Cellobiose. والTuranose .

2- السكريات الثلاثية Trisaccharides :

مثل سكر الرافينوزRaffinose المكون من(كلوكوز + فركتوز + كالكتوز). وهنالك سكريات رباعيةTetrasaccharides مثل سكر ال ستاكيوز(كالكتوز + كالكتوز+ فركتوز+ فركتوز).

تختلف السكريات المحدودة عن بعضها البعض في -:

1- موقع الرابطة الكلايكوسيدية (رقم ذرة الكربون.... 2, 3, 4 الخ.)

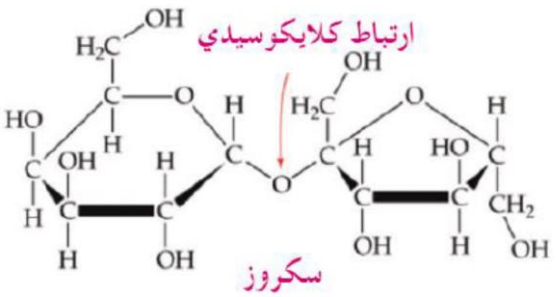
2- موقع الرابطة الكلايكوسيدية (β, α)

3- نوع وعدد السكريات الأحادية.

4- التركيب البنائي للسكريات الأحادية المكونة.

الآصرة الكلايكوسيديةGlycosidic Bond

تتكون هذه الآصرة نتيجة ارتباط مجموعة الهيدروكسيل في السكر الأول ممع ذرة الكماربون الأنوميريمة للسكر الثاني.



السكريات الثنائية *Disaccharides*

تتكون من وحدتين بنائيتين من السكر الأحادي صيغتها العامة C12H22O11 ويمكن أن تتحلل مائياً في وسط حامضي دافئ الى السكريات الأحادية المكونة له كما في المعادلات التالية :-

$$\underset{\text{Disaccharide}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+/\,H_2O} \underset{\text{Monosaccharide}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Monosaccharide}}{C_6H_{12}O_6}$$

Disaccharide: Monosaccharide+ Monosaccharide

Maltose: D-Glucose + D-Glucose

Lactose: D-Galactose + D-Glucose

Sucrose: D-Glucose + D-Fructose

وتتكون السكريات الثنائية باتحاد جزيئتين من سكرين أحاديين وحذف جزيئة ماءH2O وتختلف نقاط ارتباط السكرين باختلاف وضع الارتباط ، وإن خواص السكر الثنائي تعتمد بشكل رئيسي على هذا الارتباط ، حيث سيكون السكر الثنائي الناتج مختزل أو غير مختزل مثلاً عندما تكون كلا مجموعتي الكربونيل في السكرين(الالديهايدي C1 أو C2 في الكيتوني) مشتركة في الترابط سيكون السكر الناتج غير مختزل(لعدم احتواءه على مجموعة كاربونيل حرة) وسيكون غير قادر على تكوين الاوسازون Osazone عند تفاعله مع الفنيل هيدرازين. أما إذا كانت إحدى مجاميع الكربونيل حرة في السكر الثنائي سيكون للسكر قابلية اختزالية تتيحها له مجموعة الكربونيل الحرة هذه وستكون قادرة على تكوين الاوسازون Osazone عند التفاعل مع *Phenyl hydrazine* ولهذا السبب يكون سكري(المالتوز واللاكتوز) مختزلة بينما سكر السكروز غير مختزل.

خلاصة-:

تتكون السكريات الثنائية من وحدتين من السكر الأحادي مرتبطة صرة كلايكوسيدية *Glycosidic Bond* وتتكون هذه الآصرة من تفاعل(*hemiacetal* سكر أحادي الديهايدي) أو(*Hemiketal* سكر أحادي كيتوني)مع مجموعة كحولية OH– لجزيئة أخرى(جزيئة سكر أحادي مثلا) ولذلك يمكن اعتبار السكر الثنائي المتكون هو أسيتال أو كيتال*Acetal or* .

ومن أهم السكريات الثنائيةDisaccharides :-

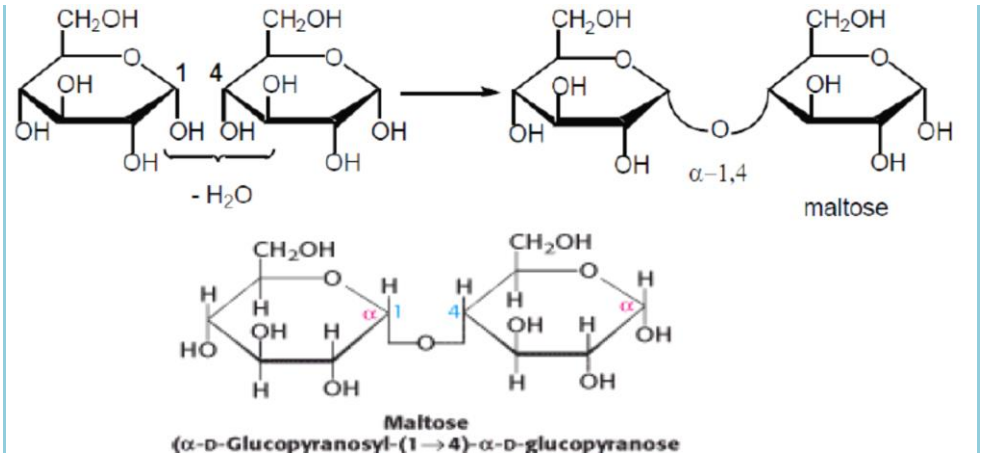
1- المالتوز - : Maltose α (1- 4)

لايوجد في الطبيعة ويسمى بسكر الشعير Malt Sugar وله الصيغة الجزيئية C12H22O11 ويمكن الحصول عليه(ضمن مواد أخرى)من التحلل المائي الحامضي أو الأنزيمي للنشأ Starch (انزيم التخمر الكحولي للنشأ هوDiastase) .وينتج المالتوز في جسم الحيوان من تحلل النشا بفعل انزيم ال amylase.

ويعتبر المالتوز الوحدة البنائية المتعددة للأميلوزAmylose في تركيب النشا .ويتكون من وحدتينD-Glucose لذلك عند تحلل المالتوز مائياً يتكون Glucose بنائيتين من السكر الأحادي .

ا- α –Maltose α - (1-4) .

ويتكون من ارتباط جزيئي لD-Glucose بشكل α - (1- 4) ويسمىMaltose– α ويوجد في الأوراق والجذور الفتية أثناء عملية الإنبات وهو كثير الذوبان فمي الماء ويتخمر بسهولة بعد تحوله الى كلوكوز وإن حلاوته أقل ممن السكروز بنسبة . 33 % ويتحلل مائياً بواسطة انزيم α-Maltase حصر اً الى(G+G) .



من المهم معرفة إن أهم صفات الأنزيمات هو التخصص أي إن

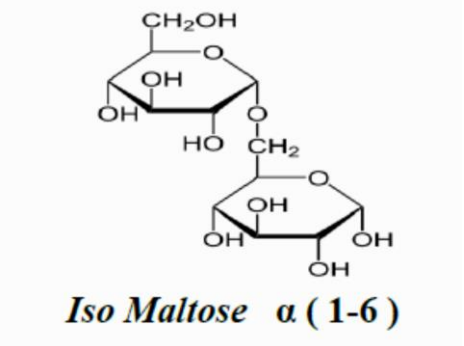
α-Maltase ⟶ 2Glucose

فقط

ب - Iso Maltose -: α(1-6)

ويتكون من ارتباط جزيئتي ال D-Glucose من نوع α- (1-6) ويوجد الايزومالتوز كوحدة سكرية ثنائية تربط السلاسل الجانبية للأميلوبكتين Amylopectin في النشأ والكلايكوجين.

علماً إن كل من α - Maltose و Iso Maltose سكر مختزل لوجود مجموعة كاربونيل حرة و يتحلل ال(Iso Maltose بواسطة انزيم Iso Maltase فقط دون غيره من الانزيمات)الى وحدتين من سكر الكلوكوز .

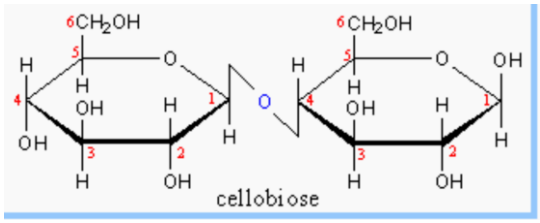


هنالك أكثر من نظاب لتسمية هذه السكريات ، فعلى سبيل المثال يمكن تسمية ال Iso Maltoseكمايأتي إضافة الى التسمية السابقة-:

O- α-D-Glucopyranosyl(1→6)- α-D-Glucopyranoside

ج .السيلوبايوزCellobiose (β(1→4

يعتبر السيلوبايوز هو الشكل الثالث للسكر المتكون من وحدتي سكر الكلوكوز وهو الوحدة . البنائية الثنائية المتكررة للسليلوزCellulose ويتكون من التحلل المائي(الحامضي) للسليلوز بعدة مراحل وله الصيغة الجزيئية C12H22O11 .كما انه يمكن ان يتحلل مائياً ليعطي مولان من D-Glucose كما في المالتوز . في جزيئة السيلوبايوز يكون الارتباط عبر الآصرة β(1→4) بين جزيئتي الكلوكوز ويختلف السيلوبايوز عن المالتوز بمالأنزيم الخاص بتحليله الأنزيمي وهو الβ-Glucosidase ويعرف بEmulsin وهو مختص بتحليل الآصرة الكلايكوسيدية نوع β(1→4) فقط (ويستخلص من اللوز المرbitter almond).



4-D-Glucopyranosyl-β-1-D-Glucopyranoside (Cellobiose)

2- السكروز (سكر القصب ، الطعام) :- Sucrose C12H22O11

تتألف جزيئة السكروز من اتحاد سكري الكلوكوز والفركتوز ولذلك فإن التحلل المائي للسكروزيعطي هذين السكرين

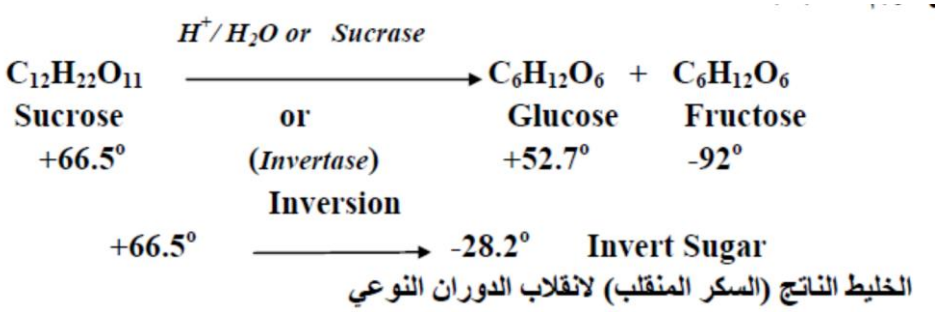
Sucrose : Glucose + Fructose

يتكون سكر ال Sucrose الثنائي من ارتباط جزيئة من السكر الأحادي ال Glucose مع جزيئة من السكر الأحادي ال Fructose ويكون هذا الإرتباط بين مجموعة الألديهايد في الكلوكوز (1) مع مجموعة الكيتون في الفركتوز(2) ولذلك فإن هذا الارتباط يكون من نوع (1- 2) α لهذا لا تبقى أية مجموعة كاربونيل حرة فعالة لذلك يفقد السكروز الصفة الإخترالية أي إنه سكر غير مختزل

* α-D-Glucopyranosyl-β-D-Fructofuranoside

يوجد السكروز بكميات كبيرة في عصير النباتات مخلوطاً مع الكلوكوز والفركتوز والمصدر الرئيسي للسكروز هو قصب السكر والبنجر والسكروز أكثر حلاوة من الكلوكوز وأقل حلاوة من الفركتوز. في بعض الأحيان يكون السكروز مضراً بالصحة عندما يكون بتركيز عالي وكذلك فإنه يسد الشهية و يهضم السكروز في الأمعاء بفعل إنزيم السكريزSucrase حيث يتحول الى كلوكوز وفركتوز وبعدها يمتصان في الدم .

ومن خواص السكروز إنه يحرف الضوء المستقطب لليمينDextro بزاوية+ 66 ولكن الخليط الناتج عن عملية التحلل المائي له(والتي تدعى بعملية Inversion) الحاوي على كل من الكلوكوز والفركتوز يحرف (الضوء المستقطب لليسار Levo درجة 28.8-) ويدعى هذا الخليط بالسكر المنقلب invert Sugar ولذلك يسمى انزيم التحليل ب Invertase .



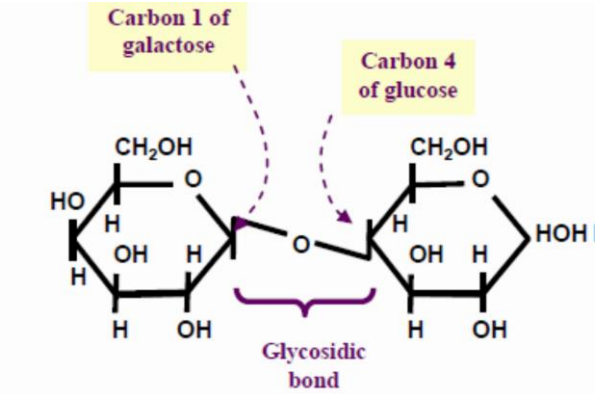
الخليط الناتج (السكر المنقلب) لانقلاب الدوران النوعي

كما ان السكروز لايتخمر وله القابلية على التبلور ويكون موجود في الماء بشكل واحد (غير مجزىء)ولايتحلل مائيا الا باضافة حامض.

3- اللاكتوز Lactose β (1-4)

وصيغته الجزيئية C12H22O11 ويسممى بسكر الحليب ويمثل حوالي 5% من حليب الإنسان والبقر(اللبائن.) يتكون اللاكتوز من إرتباط OH– β في C1 للكالكتوز مع OH في C4للكلوكوز فتتكون آصرة كلايكوسيدية من نوع β (1-4) ولذلك فإن اللاكتوز عبارة عن كالكتوسايد Galactoside أي إن الآصرة الكلايكوسيدية هي في جزيئة(شطر) الكالكتوز بيما يبقى الكلوكوز عبارة عن Hemiacetal يحتوي على كاربونيل حرة .

ولذلك يعتبر اللاكتوز سكر مختزل Reducing Sugar ويعطي كشموفات فهلنك ، كولن ، بندكت ، الاوسازون بالإضافة الى وجود انوميرات α ، β ويعاني من ظاهرة الدوران التلقائي



4-D-Glucopyranosyl-β-1-D-Galactopyranoside

سكر اللاكتوز قليل الحلاوة يكاد يكون عديم الطعم وأقل ذوباناً بكثير من السكروز ، الا إن النوع المحضر صناعياً وهو β Lactose– أكثر ذوباناً وحلاوة من اللاكتوز الأعتيادي α- Lactose . يتكون سكر اللاكتوز داخل الغدة اللبنية من سكر الكلوكوز الموجود في الدم ويختلف حليب الإنسان عن حليب البقر باحتوائه على Fucosyl Lactose بالإضافة الى اللاكتوز. يهضم سكر اللاكتوز في الأمعاء بواسطة انزيم ال Lactase او Galactose-1- phosphate Transferaseالى كلوكوز وكالكتوز . وفي حالة انعدام او ضعف هذا الانزيم يحدث مرض Galactosemia وهو مرض وراثي خطير يسبب عدم نمو الطفل مصحوباً التقيؤ ، الإسهال ، تضخم الكبد واليرقان.

وفي أكثر الحالات يسبب تخلف عقلي ،وفي هذه الحالة يزداد الكالكتوز في الدم ويظهر في الإدرار .ومن أهم تشخيصات هذا المرض انعدام انزيم ال *Transferase* في كريات الدم الحمراء. يعالج هذا المرض بعدم تناول الكالكتوز(الموجود في سكر اللاكتوز)في الغذاء وفي حالة الاستمرار بتناول اللاكتوز من قبل المريض يحدث تسمم ومن ثم الموت . والسبب يعود الى تراكم مواد سامة منها ال *Galactitol* الذي يتكون من اختزال الكالكتوز وعند ارتفاع مستوى ال *Galactitol* يحصل مرض مزمن في عدسات العين وهو مرض ال *Cataracts* .وعليه فإن سكر الكالكتوز له مفعول سام جد اً في حالة انعدام انزيم ال *Transferase*.

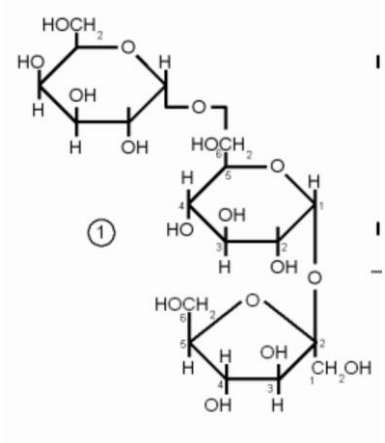
السكريات الثلاثية Trisaccharides

وهي سكريات تتكون من 3 وحدات بنائية من السكر الاحادي ترتبط باواصر كلايكوسيدية ويمكن ان تكون مختزلة او غير مختزلة ومن أكثر السكريات الثلاثية إنتشاراً في الطبيعة.

1- **السكريات الثلاثية المختزلة** مثل Mallotiose ويتكون من ثلاث جزيئات من الكلوكوز.
2- **السكريات الثلاثية غير المختزلة** مثل الرافينوز Raffinose حيث يرتبط فيها (الكلوكوز+فركتوز+كالكتوز).

الرافينوزRaffinose

وهو سكر ثلاثي واسع الانتشار يوجد بكميات قليلة في النباتات وبنسبة 0.5% في البنجر السكري وبذرة القطن . يتكون الرافينوز من وحدات فركتوز ، كلوكوز والكالكتوز والتي تكون ضمناً وحدة (Melibiose + Sucrose)



السكريات المتعددة Polysaccharides

السكريات المتعددة عبارة عن مركبات مكونة مئات الى الاف الوحدات السكرية الأحادية(لكل جزيئة)مرتبطة مع بعضها بأواصر كلايكوسيدية Glycosidic Linkage والتي تتكسر بالتحلل المائي.

السكريات المتعددة بوليمرات طبيعية ويمكن إعتبارها سكريات مشتقة من السكريات الأحادية الالديهايدية أو الكيتونية بالبلمرة وفقدان جزيئات الماء ولها الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$

على الرغم من كون هذه الصيغة لا توضح تركيب السكر المتعدد. ومن أهم السكريات المتعددة السليلوز Cellulose والنشأ Starch حيث إن كلاهما ينتج من قبل النباتات من CO2 والماء بعملية التركيب الضوئي وكلاهما مكون وحدات الكلوكوز D-Glucose .

يعتبر السليلوز المادة الرئيسية المكونة لتركيب النبات والتي تعطيها الشكل والصلابة وقد يكون من أوسع المركبات العضوية إنتشاراً.

بينما يعتبر النشأ Starch مخزن الغذاء للنبات ويتكون في البذور ويعتبر النشأ أكثر ذوباناً من السليلوز ويتحلل مائي اً بصورة أسهل ويهضم بصورة أسرع من السليلوز أيضاً.

عند تحلل السكريات مائياً بصورة كاملة بواسطة الأحماض وانزيمات خاصة تتكون سكريات أحادية أو مشتقاتها.

تسمى السكريات المتعددة بالكلايكانات Glycane التي تختلف حسب طبيعة الوحدات السكرية وطول سلاسلها وتفرعها .

هنالك نوعان من السكريات المتعددة-:

أ .السكريات المتعددة المتجانسة Homopolysaccharides

وتتكون من وحدات سكرية متشابهة(كلوكوزية فقط)مثل النشأ ، السليلوز ، الكلايكوجين

ب .السكريات المتعددة غير المتجانسة Heteropolysaccharides

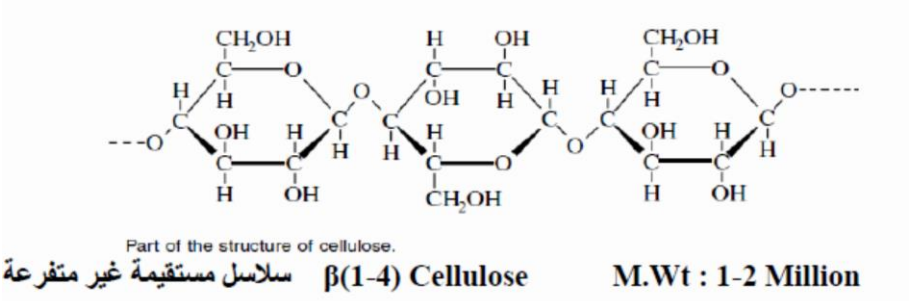
وتتكون من وحدات سكرية مختلفة مثل الهيبارين Heparin وحامض الهياليورونك Hyaluronic acid الموجودة في الأنسجة الرابطة.

من السكريات المتعددة المتجانسة :-

1- السليلوز Cellulose

يعد السليلوز من أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الكرة الأرضية ويعتبر القطن سليلوز نقي(98%-99) والسليلوز مادة ليفية غير ذائبة في الماء وهو عبارة عن بوليمر لوحدات الكلوكوز(أي انه بوليمر لوحدات متكررة من β(1-4) مرتبطة مع بعضها بأواصر كلايكوسيدية من نوع) السيلوبايوز Cellobiose .

و ونظراً لعدم وجود الأنزيم الخاص بهضم السليلوز في جسم الإنسان وهو انزيم Cellulase لذلك لايتم هضم السليلوز داخل جسم الإنسان ,ويوجد هذا الانزيم لدى بعض الحيوانات المجترة والحشرات(الماشية ، العث)التي تتغذى على الأعشاب والأخشاب.



Part of the structure of cellulose.

سلاسل مستقيمة غير متفرعة β(1-4) Cellulose M.Wt : 1-2 Million

2- النشأ Starch :-

يعتبر النشأ هو الكاربوهيدرات الاحتياطي المخزون للنباتات مثل(البطاطا ، بذور البقوليات ، مثل الفاصوليا ، القمح ، الذرة ، الرز والشعير .) ويظهر النشأ كحبيبات Granules ذات شكل وحجم مميز لكل نبات فيه نشأ. حبيبات النشأ غير ذائبة في الماء البارد نظراً لوجود غشاء خارجي Membrane يحيط بمكوناتها ولغرض إذابتها يتم اللجوء أما الى طحنها Grinding فيتكسر الغلاف الخارجيMembrane أو رفع درجة حرارة الماء(بالتسخين) فينفجر هذا الغشاء فتتحرر المكونات التي تذوب في الماء(الأميلوز)وتختلط مكونات النشأ بالماء فتذوب مكونة محلول جلاتيني كثيف القوام . كما إن القلويات والفورماليهايد يساعدان على ذوبان النشأ بدرجة حرارة غير مرتفعة .

ويتحلل النشأ مائياً بإستعمال حوامض معدنية أو انزيمات خاصة ويحدث التحلمل المائي علمى

خطوات كما يأتي:

$$\text{Starch} \xrightarrow[\text{(أميلوز ، أميلوبكتين)}]{\text{Amylase(or)}H^+|H_2O} \underset{\text{مختلفة}}{\text{Dextrins}} \longrightarrow \text{Maltose} \longrightarrow \text{Glucose}$$

تسمى هذه المركبات بالدكسترينات Dextrins وتستعمل في تصنيع سائل الصمغ العجيني ، وبشكل عام يتكون النشأ من-:

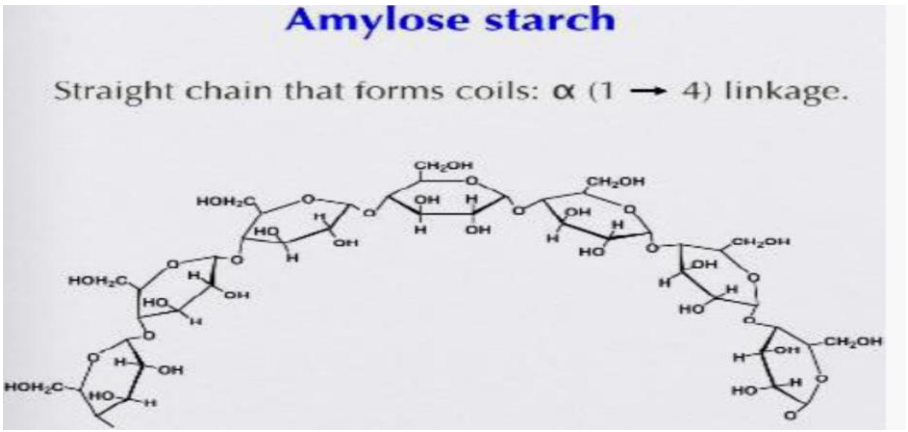
أ .الأميلوز(Amylose نسبته في النشأ)% 20 الذائب في الماء والذي يحتوي على سلاسل حلزونية من (α(1-4)Maltose) .

ب . الأميلوبكتين(Amylopectin نسبته)% 80 الغير ذائب في الماء والذي يحتوي على

Isomaltose(1-6) α كسلاسل جانبية بالإضافة الى سلاسل حلزونية من (1-4) α Maltose .

أ .الأميلوز Amylose

إن التركيب البنائي للأميلوز Amylose عبارة عن تكرار التركيب الكيمياوي للسكر الثنائي المالتوز Maltose (1-4) α وتحتوي الجزيئة الواحدة على مما يقارب 300 – 250 جزيئة كلوكوز غير متشعبة(سلسلة حلزونية Helix)ترتبط باواصر كلايكوسيدية (1-4)α وأن معدل الوزن الجزيئي اهذه السلاسل من بعض الآلاف الى 500 الف.



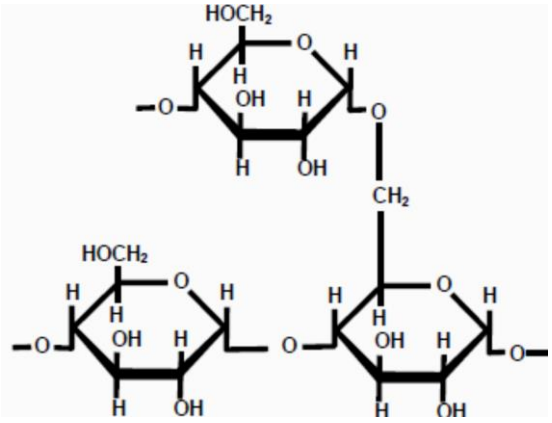
ويتحلل انزيم الأميلوز بفعل انزيم الألفا-اميليز α-Amylase الموجود في اللعاب والعصارة البنكرياسية حيث يعمل على تكسير آصرة (1-4)α فينتج خليط من الكلوكوز والمالتوز.

ويتفاعل الأميلوز مع محلول اليود فيعطي لون أزرق(كشف اليمود)حيث تتكون معقدات امتزاز ملونة colored adsorption complexes لأن اليود يمتص على سطوح السكريات المتعددة ليعطي الموان مميزة وهذا الكشف حساس للحرارة ولا يصح إجراؤه الا في وسط حامضي أو قاعدي بارد.

ب .الأميلوبكتينAmylopectin

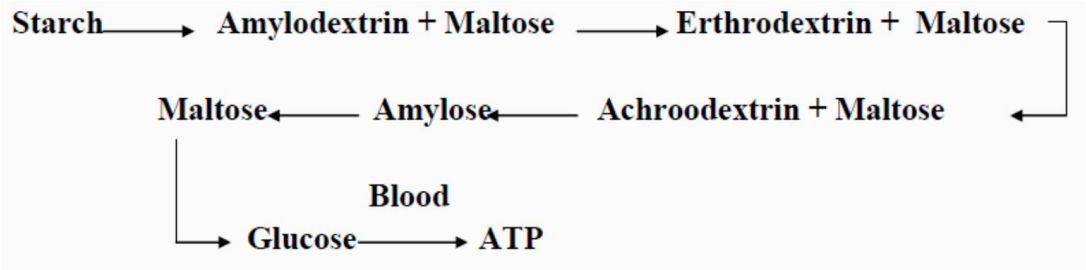
يتكون الأميلوبكتين من سلاسل متفرعة ، ويتراوح عدد وحدات الكلوكوز في كل تفرع 12 وحدة ويحدث التفرع بين كل 30-25 وحدة كلوكوز. هنالك نوعان من الأواصر الكلايكوسيدية يربطان وحدات الكلوكوز في الأميلوبكتين وهما(1-4)α للسلاسل المستقيمة و (1-6)α للتفرع . ويوجد الأميلوبكتين في النشأ بنسبة حوالي80 % . يتحلل ال Amylopectin بفعل انزيمين ، الأول α-Amylase الذي يكسر أواصر (1-4)α ، اما الثاني فهو انزيم

Isomaltaseويدعى ب { α(1-6) Glucosidase } فيكسر آصرة(1-6)α عند نقطة التفرع والنتيجة خليط من الكلوكوز والمالتوز. يتفاعل الأميلوبكتين مع محلول اليود فيعطي لون احمر – بنفسجي أما الأميلوز فيعطي لون أزرق.



ملاحظة-:

يتحلل النشأ مائياً بواسطة انزيمات خاصة مثل التايلين Ptyalin الموجود في لعاب الفم والأميليزα-Amylase الموجود في عصارة البنكرياس ويتحلل على مراحل كما ياتي-:



*ال Amylose أكثر ذوباناً في الماء الساخن من الأميلوبكتين Amylopectin ويمكن فصلهما عن بعضهما بنقع النشأ في ماء ساخن (60-80 Co) حيث يذوب الأميلوز نسبياً بينما يبقى الأميلوبكتين غير ذائب في الماء ويمكن فصله بالطرد المركزي.

ومن المفيد ذكره بأن النشأ(محلوله)يحرف الضوء المستقطب لليمين ويوجد على شكل حبيبات محاطة بجدار سليلوزي ذات حجم وشكل مميز وخاص لكل نبات(بطاطا ، رز ، فاصوليا..... الخ) وعند التسخين يتمزق الجدار السليلوزي وينتفخ مكوناً عجينة لزجة.

3- الكلايكوجين (النشأ الحيواني) Glycogen :-

ويسمى أيضاً بالنشأ الحيواني لأنه الشكل الرئيسي الذي تخزن فيه السكريات في الجسم وخاصة في الكبد والعضلات . كما يوجد أيضاً في بعض النباتات مثل(الرز ، الذرة الحلوة)وبعض الخمائر. إن التركيب البنائي للكلايكوجين مشابه الى حد كبير جداً للتركيب البنائي للأميلوبكتين (راجع شكل ال) Amylopectin من حيث ارتباط وحدات الكلوكوز بأواصر α(1-4) وتفرعها بأواصرα(1-6) ويعتبر ال Glycogen أكثر تفرعاً من الأميلوبكتين وأقصر ويحدث التفرع بين12-8 كلوكوز. ويتحلل الكلايكوجين أيضاً بفعل انزيمين هما α(1-4) Amylaseوانزيم Glucosidase α(1-6) الى سكر الكلوكوز.

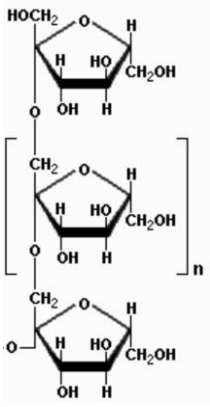
إن كلايكوجين الكبد هو المصدر المباشر لكلوكوز الدم Blood Sugar ، أما كلايكوجين العضلات فهو خزين الطاقة المستخدمة عند الجهد العضلي والرياضة.

يحتوي الكلايكوجين على حوالي 1500-500 وحدة كلوكوز في تركيبه وله وزن جزيئي عال يتراوح بي 3-1 مليون وهو ذائب في الماء ويعطي الكلايكوجين لن قهوائي أو أمر غامق مع اليود خاصة بوجود ملح الطعام .

إن الأنسجة الحيوانية مثل الكبد والعضلات تحتوي على انزيم Phosphorylase القادر على تحويل الكلايكوجين الى فوسفات الكلوكوز ضمن عمليات الأيض.

4- الاينولين Inulin

وهو سكر متعدد متجانس(بوليمر للفركتوز) مكون من وحدات الفركتوز المتكررة والتي ترتبط مع بعضها باصرة Fructose (2-1)-β. الاينولين سريع الذوبان في الماء الحار وتقل ذوبانيته في الماء البارد ، ولا يتحلل هذا السكر بإنزيم Amylase الا إنه يتحلل انزيمياً بإنزيم آخر يدعى بـInulase .

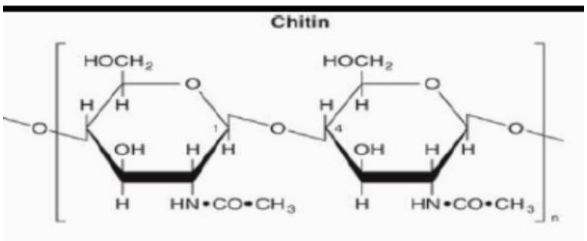


السكريات المتعددة غير المتجانسة ***Hetro Polysaccharides***

هي سكريات ناتجة من تعدد(تكرار) خليط سكريات أحادية مع مواد مشتقة أخرى مثل الأصماغ, الهيبارين ، الكوندرويتين وحامض الهياليورونك(Hyaluronic) سكريات متعددة مخاطية(Mucopolysaccharides) .

ا- الكايتين Chitin

وهي مادة قرنية تشكل جزءاً من الهيكل الخارجي غير الذائب فمي الحشرات والقشريات .
ويتكون الكايتين(كسكر متعدد)من وحدات بنائية متعددة N-acetyl-D-Glucose amine من ترتبط مع بعضها بأواصر كلايكوسيدية من نوع(4 - 1) β كما في السليلوز
وعند تحلل الChitin مائياً يتكون ال D-glucose amine وحامض الخليك أو أن يوجد حامض الخليك متحداً مع مجموعة NH2 في الكلوكوز أمين ويسمى Acetyl glucose amineأو(Chitose amine).
بعض المصادر تصنف الكيتين ضمن السكريات المتعددة المتجانسة.



ب- الدكسترين Dextrin

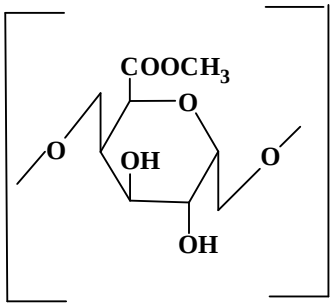
يتكون من النشا بفعل الانزيمات ومن فوائد الدكسترينات Dextrins :-

1. استخدامها في صناعة الأصماغ،(الصمغ البريطاني)الذي يحضر بتسخين النشأ مع كمية قليلة من حامض HCl المخفف.
2. تساعد على نمو البكتريا النافعة في القناة الهضمية مثل اللاكتوز Lactose لذلك يستعملان معاً كغذاء جيد للأمعاء.

ج. البكتين Pectin

يتكون البكتين من سلسلة طويلة متجانسة Homopolymer بين ال Pectic acid ويوجد ال Pectin مع السلسلوز في الجدران النباتية على شكل Propectin غير ذائب .

يمكن الحصول على البكتين من الثمار كعصير الحمضيات والتفاح ويتحلل البكتين بوساطة ال Pectinaseالطبيعي او الصناعي الى D- galactose و D- galactouronic acid.



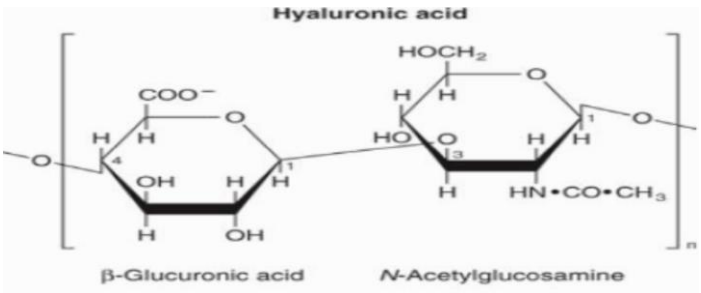
Pectic acid unit

السكريات المتعددة الغير متجانسة الهلامية Muco poly saccharidies

1. حامض الهايل يورونك Hyaluronic acid .

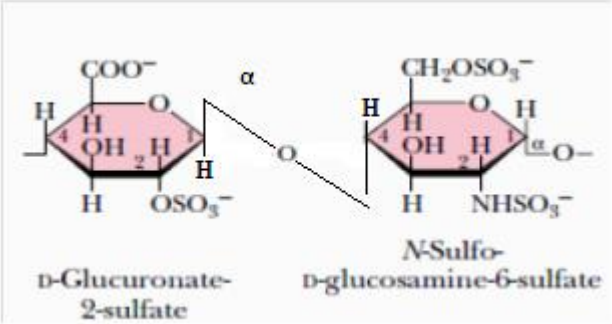
وهو سكر متعدد غير متجانس هلامي يوجد في الانسجة الرابطة بين المفاصل كمادة جيلاتينية لربط الانسجة وتقليل الاحتكاك حيث يعمل كلاصق بين الخلايا في الانسجة الرابطة.

يتكون من تكرار الوحدة البنائية(N-Acetylglucosamine + Glucuronic acid) ترتبط فيما بينها باواصر(3 -1) β .



2. الهيبارين Heparin

وهو سكر متعدد مخاطي حامضي يحوي مجموعات كبريتات ويوجد عادة في معظم الخلايا ويعمل كمادة مضادة لتخثر الدم . يتالف الهيبارين من تكرار الوحدة البنائية (D-glucoseamine-6-sulfate +N-sulfo-D-glucuronate-2 sulfate)



ب -كبريتات الكوندرويتين Chondroitin sulphate

يوجد في الغضاريف ، الجلد ، العظام ، قرنية العين Mucopolysaccharide سكر متعدد مخاطي وصمامات القلب متحداً مع البروتينات .

ج- حامض السيالك Sialic acid

يوجد في مجاميع الدم