المقـدمـــة

Introduction

علـم الكيميـاء الحيويـة هـو ذلـك العلـم الـذى يعنـى بكيميـاء الحيـاه أي تفسـير الحيـاه بلغـة الكيميـاء. وقـد يتبـادر الـى الـذهن أن الكيميـاء الحيويـة كعلـم لا يعـد وأن يكـون مزيجـا مـن علمـي الكيميـاء والبيولـوجي، بيـد أن الحقيقـة تشـير بجـلاء الـى الكيميـاء باعتبارهـا اللغـة الوحيـدة التـى تسـتخدمها الكيميـاء الحيويـة. ومـن ثـم فإنـه يمكـن القـول بـأن الكيميـاء الحيويـة كعلـم يعنـى بدراسـة الجزيئـات الحيويـة المختلفـة التـى توجـد فـى خلايـا الكـائن الحـى وذلـك مـن حيـث تركيـب هـذه الجزيئـات وتفاعلاتهـا الكيماويـة، وبمعني أخر فإنه يمكن تفسير علم البيولوجي على المستوى الجزيئى باستخدام الكيمياء الحيوية كلغة.

ولاشـك أن الحيـاة بكـل تفاعلاتهـا المتباينـة تتطلـب الإلمـام الجيـد بالكيميـاء الحيويـة ناهيـك عـن أهميـة الكيميـاء الحيويـة فـى تفهـم أعـراض الكثيـر مـن الأمـراض التـى تصـيب الإنسـان ومـن ثـم وصـف الـدواء النـاجع لكـل داء. ولقـد أتضـح بجـلاء وحـدة المبـادئ الأساسـية للكيميـاء الحيويـة لكـل الكائنـات الحيـة وهـو الأمـر الـذى حـدا بالبـاحثين الـى تركيـز بحـوثهم علـى كائنـات حيـة تسـهل دراسـتها ثـم تطبيـق نتـائج هـذه الدراسـات علـى الكائنـات الحيـة الأخـرى الأكثـر تعقيـدا. فعلـى سـبيل المثـال فقـد كـان تفهـم طـرق الـتحكم الجينـى والإنزيمـي فـى الانسـان ثمـرة لدراسـات أجريـت علـى عفـن الخبـز والبكتيريـا، كمـا أن الثـورة المذهلـة لتقنيـات الهندسـة الوراثيـة **genetic engineering** ولاسـيما بالنسـبة للـ **DNA** معـاد الاتحـاد **recombinant DNA** كانـت نتيجـة لدراسـات مستفيضـة أجريـت علـى البكتيريـا ولاقماتهـا **bacteriophage** ، ويعـزى اسـتخدام هـذه الكائنـات الحيـة فـى هـذه الدراسـات الـى مـا تتميـز بـه هـذه الكائنات من سرعة التكاثر وسهولة فصل مادتها الوراثية.

ومـن الناحيـة التاريخيـة فـإن علـم الكيميـاء الحيويـة لـم يحقـق تقـدما ملموسـا إلا مـع بـدايات القـرن العشـرين، غيـر أن إرهاصـات هـذا التقـدم قـد بـدأت نيـده قبـل هـذا التـاريخ ففـي خـلال الفتـرة بـين عـامى **1500-1800**م تحقـق تقـدما مسـحو تفهـم حركيـة التفـاعلات **reaction kinetics** والتركيـب الـذرى للجزيئـات. ومـع نهايـة القـرن التاسـع عشـر أمكـن التعـرف علـى العديـد مـن المركبـات الكيماويـة الحيويـة التـى تنـتج داخـل الخلايـا الحيـة **in vivo** ممـا فـتح أفاقـا رحبـة أدت الـى تفهـم ميكانيكيـة العديـد مـن التفـاعلات الحيويـة وتوصـيف وظائفهـا. ويقـف أولئـك الـذين يؤرخـون الكيميـاء الحيويـة عنـد إكتشـافات فارقـة يعتبرونهـا مـن أهـم الاكتشـافات التـى سـاعدت علـى التقـدم المطـرد واللاهـث لهـذا العلـم فـى القـرن العشـرين ، وهـو تقـدم سيتواصـل بـلا شـك بخطـى حثيثـة خـلال القـرن الحـالى . ويمكـن فـى عجالـة الإشـارة الى الاكتشافات سالفة الذكر على النحو التالى:

<u>أولا</u>: تمكن العالم فردرخ فولر **Friedric Wohler** فى عام ١٨٢٨ من تشييد مركب عضوي هو اليوريا من مركب غير عضوى هو سيانات الأمونيوم وكانت تلك هى المرة الأولى التى أمكن فيها إجراء مثل هذا التحول، ومن ثم فقد كان هذا الاكتشاف بمثابة مقدمة ضرورية لدراسات مستفيضة لاحقة تبين منها أن كلا من المواد العضوية (الحية) والمواد غير العضوية (غير الحية) تخضع لذات القوانين الكيماوية والفيزيقية.

<u>ثانيا</u>: استطاع العالم أدوارد بوخنر **Edward Buchner** اكتشاف الدور التحفيزي الحيوي للإنزيمات ففي عام ١٨٩٧ أوضح أن مستخلصات خلايا الخميرة يمكنها تحفيز تخمر سكر الجلوكوز الى كحول وغاز ثاني أكسيد الكربون مما فند اعتقادا خاطئا ساد لحقبة طويلة مؤداه أن الخلايا الحية فقط هى التى يمكنها تحفيز التفاعلات البيولوجية أى أن التفاعلات الحيوية لا تحدث فى المعمل **in vitro** واعتقاد ثبت عدم صحته. وقد استطاع العالم إميل فيشر **Emil Fischer** وكان معاصرا لبوخنر – دراسة التأثير التحفيزى لإنزيمات الخميرة على تفاعل بسيط هو التحلل المائي للسكروز (سكر المائدة). وقد استنتج فيشر أنه خلال عملية التحفيز **catalysis** فإن الإنزيم ومادة التفاعل (تسمى **reactant** فى الكيمياء وتسمى **substrate** فى التفاعلات التى تحفز إنزيما) يتحدان ليكونا مركبا وسطيا **intermediate compound** وأن مركبا معينا ذا تركيب معين هو الذى يمكنه فقط دون غيره أن يعمل كمادة تفاعل لإنزيم معين. وقد وصف فيشر الانزيمات بأنها بمثابة قوالب صلبة **rigid templates** أو ضبات **locks** فى حين تعتبر مواد التفاعل المفاتيح المناسبة لهذه الضبات. وقد تأكد العلماء فيما بعد من أن تفاعلات الحياة أساسا تفاعلات تحفزها الانزيمات، وظلت نظرية فيشر التى أطلق عليها (الضبه والمفتاح **lock and key**) قائمة الى حد كبير حتى اليوم فى الكيمياء الحيوية الحديثة.

وتجـدر الاشـارة الـى تميـز التفـاعلات التـى تحفـز إنزيميـا بعائـدها المرتفـع جـدا فهـي تفـاعلات لا تنـتج فـى الغالـب أيـه نـواتج ثانويـة **by-products** علـى عكـس العديـد مـن تفـاعلات الكيميـاء العضـوية

التـى لا تحفـز إنزيميـا والتـى لا يزيـد عائـدها عـن ٥٠- ٦٠ % أضـف الـى ذلـك ارتفـاع عـدد وتركيـز النواتج الثانوية لهذه التفاعلات.

ثالثا: التعرف على وظيفة الأحماض النووية كجزيئات معلومات **information molecules** يعد واحدا من الاكتشافات المهمة والتى كان لها اليد الطولى فيما حققته الكيمياء الحيوية بعد ذلك من تقدم، ففي عام ١٩٤٤ تمكن كل من العلماء أسوالد أفرى **Oswald Avery** وكولين ماك لويد **Colin Mac Leoo** وماكلين ماك كارتى **Maclyn Mc. Carty** من استخلاص الحمض النووى دى أوكس ريبونوكليك **(DNA)** من سلالة ممرضة لبكتيريا **Streptococcus pneumonia** ولما قام هؤلاء العلماء بخلط الـ **DNA** المستخلص من هذه البكتيريا مع سلالة غير ممرضة لنفس البكتيريا حدث تحول ظاهرى للسلالة غير الممرضة وتحولت الى سلالة ممرضه مما أكد مرة أن الـ **DNA** هو المادة الوراثية بالخلية.

وفى عام ١٩٥٣ صمم العالمان جيمس واطسون **James Watson** وفرنسيس كريك **Francis Crick** نموذجا للبناء ثلاثي الأبعاد **three structure dimensional** لجزئ الـ **DNA** وقد ساعد هذا النموذج على فهم عملية تكاثر الـ **DNA** وامكانية أن يعيج انتاج نفسه (عملية **replication**) بحيث يكون فى مقدروه نقل المعلومات البيولوجية الى الأجيال التالية : فقد تبين فيما بعد أن المعلومات الوراثي الموجودة على الـ **DNA** تطبع (عملية **transcription**) الى حامض ريبونوكليك راسل **(m-RNA)** ثم تترجم (عملية ترجمة **translation**) الى بروتين. وقد أطلق على عملية التحويل هذه من الـ **DNA** الى الروتين مرورا بالـ **m-RNA** الحقيقة التى لا تقبل الشك **central dogma**

وتجدر الاشارة الى أن دراسة الصفات الوراثية لجزيئات الأحماض النوورية تعد جزءا من البيولوجيا الجزيئية فى حين تعتبر الأخيرة جزءا من الكيمياء الحيوية.

ولأن الكيمياء الحيوية كما أسلفنا هى علم كيمياء الحياة فإن تطيقاتها تتعدد وتتنوع لتشمل كل مناحى الحياة على أتساعها. ويمكن ايجاز أهم هذه التطبيقات على النحو التالى:

أولا: مجال الطب:

تفيد الكيمياء الحيوية فى تفهم العمليات الحيوية والعوامل التى تتحكم فيها والأمراض الفسيولوجية الناجمة عن خلل فى ميتابوليزم المركبات، كذلك فإن مستوى بعض المركبات الحيوية كالإنزيمات والأيزوإنزيمات تعد من الأدوات التشخيصية الهامة لبعض الأمراض وناهيك عن دور الكيمياء الحيوية فى تحضير العقاقير الطبية.

ثانيا: مجال الزراعة:

تعد عمليات التمثيل الضوئي **photosynthesis** (وهى عملية كيموحيوية) من أهم الوظائف إن لم تكن أهم الوظائف على الإطلاق التى يقوم بها النبات بحيث يبنى كل مركباته الكيموحيوية من الماء وثاني أكسيد الكربون والعناصر الغذائية التى يمتصها النبات من التربة وبتأثير الطاقة الضوئية ، ولا شك أن تفهم كل جوانب هذه العملية الحيوية للبناء يعد أمرا بالغ الأهمية إذ أن التمثيل الضوئي الأكفأ يعنى البناء الأمثل للنبات، كذلك فإن الكيمياء الحيوية أهمية كبيرة فى الربط بين مكونات الخلية النباتية والعمليات الحيوية الأخرى وليس أدل على ذلك من دور الأحماض النووية فى حمل الصفات الوراثية وما يعني ذلك من إمكانية التحكم أو تطويع الصفات الوراثية المرغوبة سواء بطرق التهجين التقليدية على ستوى النبات أو بطرق الهندسة الوراثية **genetic engineering** الحديثة على مستوى جزئ الـ **DNA**

ثالثا: مجال الصناعة:

أن صناعات كثيرة كصناعة الألياف والمنسوجات والورق ودباغة الجلود والصناعات الميكروبية كلها أمثلة تؤكد دور الكيمياء الحيوية وتطبيقاتها فى مجال الصناعة، فكل هذه الصناعات تعتمد على تفاعلات كيموحيوية ينبغي تفهمها جيدا لكى تتم العملية التصنيعية على الوجة الأكمل.

رابعا: الصناعات الغذائية:

للكيميـاء الحيويـة تطبيقـات عديـدة فـى مجـال الصـناعات فعمليـات حفـظ الأغذيـة والتغيـرات التـى تعتـرى الأغذيـة عنـد تخزينهـا بفعـل الانزيمـات والميكروبـات وصـناعات كصـناعة الزيـوت والـدهون

والألبان واللحوم والأغذية المحورة والمواد المضافة للأغذية **food additives** كلها مجالات واسعة لتطبيقات الكيمياء الحيوية.

خامسا: مجال التغذية:

مما لا شك فيه أن التقدم المطرد الذى تحقق فى مجال تصنيع الأجهزة **instrumentation** كان له اليد الطولى فى تحقيق ذلك التقدم الذى أحرزه علم الكيمياء الحيوية فالتقدم فى استخدام طرق قياس تشتت الأشعة السينية **X-ray diffractometry** واستخدام الميكرسكوب الالكترونى **electron microscope** بنوعية المتفحص والماسح وتقدم طرق الفصل الكروماتوجرافي **chromatography** واستخدام النظائر المشعة فى تعليم ذرات المركبات ، وتقدم طرق القياس الاسبكتروفوتومترية **spectrophotometry** وطرق التحليل البولاروجرافي **polarography** وطرق الطرد المركزى العالى **ultra centrifugation** وطرق الهجرة الكهربية **electrophoresis** وكذا بعض التكتيكات المتخصصة مثل التكتيك الذي يطلق عليه **enzyme linked immune sorbent assay (ELISA)** كلها طرق قد لعبت دورا أساسيا فى تقدم الكيمياء الحيوية، وحسبنا أن نسوق مثالا واحدا للتدليل على حم التقدم فى طرق التحليل الكيموحيوية ففي حقبة الأربعينات كانت عملية معرفة تركيب الأحماض الأمينية فى بروتين ما حتاج الى جهد يستغرق زهاء العام أما الأن فإن هذه العملية تتم فى غضون ساعات قليلة وبوسطة أجهزة مبرمجة بأجهزة الحاسب الألي (الكمبيوتر).

ومما لا شك فيه أن التقدم الذى يتم إحرازه فى مجال الكيمياء الحيوية يسير بخطي حثيثه يفوق رتمها الفاصل الزمنى الذي يفصل بين انجازات هذا التقدم ، وحسبنا أن نعلم أنه فى غضون السنوات القليلة الماضية حدثت ثورة علمية فى مجال العوامل المساعدة الحيوية إذ تبين حديثا أنه ليس من الضرورى أن تقوم البروتينات دون غيرها بفعل العوامل المساعدة الحيوية فقد ثبت إمكانية قيام حمض الريبونوكليك **RNA** وكذلك الأجسام المضادة بدور العوامل المساعدة الحيوية مما حدا بعلماء الكيمياء الحيوية المشتغلين بهذا المجال الى القول بأن زمن البحث عن مادة التفاعل التى يعمل عليها الانزيم قد أنتهى وأنه قد جاء العصر الذى يمكن فيه (تفصيل) أى إنزيم لأية مادة تفاعل.

كذلك فقد أدت المعلومات المتحصل عليها فى الأونة الأخيرة الى تغيير بعض الفكار ومنها النظرية التى مؤداها أن الحمض النووى **DNA** عن طريق عملية الطباعة يتحول الى الحمض النووى **RNA** وأن الأخير بعملية ترجمة **translation** يتحول الى بروتين ، تلك النظرية التى ت وصفها لفترة طويلة بأنها حقيقة لا تقبل الشك **central dogma** فقد تبين أن الحمض النتوى **RNA** بفعل تحفيز إنزيم **reversed transcriptase** يتحول الى الحمض النووى **DNA** فى بعض الحالات.

وناهيك عن التقدم المطرد فى تكنيكات الهندسة الوراثية **genetic engineering** كأداة لعدد من التطبيقات الهامة فى المجالات الطبية والصناعية ويكفي أن نعلم أنه قد أمكن عن طريق هذه التكنيكات تحويل الخلايا البكتيرية الى مصانع ضخمة لانتاج مركبا حيوية هامة مثل الانزيمات والهرمونات والفيتامينات والمضادات الحيوية والتى لم يكن فى مقدور الخلايا البكتيرية إنتاجها أصلا، ولا شك أن آفاق استخدام الهندسة الوراثية كأداة تعد آفاقا واسعة قد يتحقق من خلالها العديد من الانجازات والتى قد يغير بعضها مفاهيم ثابتة ومتعارف عليها الآن.

ولا يفوتنا هنا ونحن بصدد الحديث عن الاكتشافات الفارقة فى الكيمياء الحيوية أن نشير الى الاكتشاف المذهل للعالم المصري الدكتور / أحمد زويل والحاصل على جائزة نوبل فى الكيمياء لعام ١٩٩٩ لاختراعه كاميرا تعمل بأشعة الليزر تستطيع ولأول مرة رصد حركة الجزيئات الكيماوية فى زمن متناهى القصر (فمتو ثانية أى 10^{-15} من الثانية) وهو الاكتشاف الذى فتح الباب على مصراعيه أمام علم جديد أطلق عليه كيمياء الفمتو **Femto chemistry** والذى سيضيف بلا شك الكثير من المعلومات ويميط اللثام عن خفايا كثيرة لسلوك الجزيئات الكيماوية فى الكائن الحى

٢- كيمياء الكربوهيدرات
Chemistry of Carbohydrates

٢-١ مقدمه **Introduction**

تعتبر الكربوهيدرات (تسمي أيضا بالسكريات) أكثر الجزيئات الحيوية وفرة على كوكب الأرض من ناحية الكمية. ومصدر إنتاج الكربوهيدرات في كوكب الأرض هو عملية التمثيل الضوئي، حيث تقوم بعض الكائنات (خاصة النباتات الخضراء) بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كيماوية مع استهلاك ثاني أكسيد الكربون الجوي.
وتلعب الكربوهيدرات سواء البسيطة الأحادية أو العديدة دوراً هاما في الكائنات الحية. حيث تؤكسد لتنتج الطاقة اللازمة للكائن الحي. كما تدخل السكريات في تركيب بعض السوائل الخلوية مثل الجلوكوز في الدم واللاكتوز في اللبن. وتعمل الكربوهيدرات العديدة كجزيئات لتخزين الطاقة في النباتات والحيوانات.
كما تتواجد السكريات العديدة في الجدار الخلوي والأغطية الواقية للعديد من الكائنات. كما تتواجد مشتقات الكربوهيدرات في عدد من الجزيئات الحيوية مثل مرافقات الإنزيمات **coenzymes** والأحماض النووية (**RNA , DNA**).

٢-٢ التشابه **Isomerism**

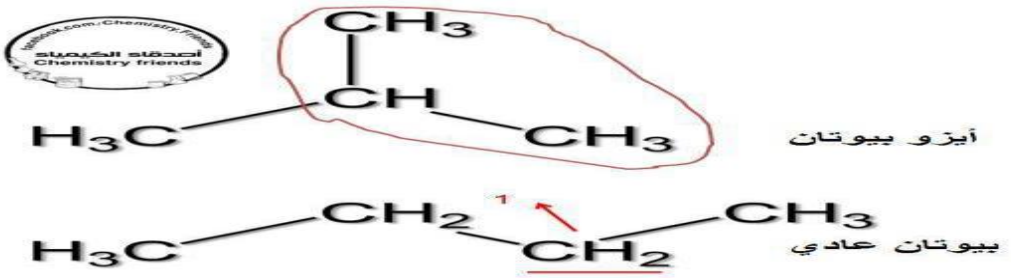
تحتاج دراسة الكربوهيدرات دراسة وتفهم التشابه خاصة التشابه المجسم أو الفراغى **stereoisomerism**.
ويمكن تقسيم التشابه إلى قسمين الأول يسمى التشابه التركيبي أو البنائي **structural isomerism** والثاني يسمى التشابه المجسم أو الفراغي **stereoisomerism**.

٢-٢-١ التشابه البنائي **Structural isomerism**

نجد أن المتشابهات البنائية لها نفس الصيغة الجزيئية **molecular formula** ولكن تختلف عن بعضها في التركيب أو البناء أي في ترتيب أو تنظيم ارتباط الذرات ببعضها.
يمكن تقسيم المشابهات البنائية الى ثلاثة أنواع

أولا : مشابهات السلسة **Chain isomers**

وفيها نجد أن المشابهات تختلف في تنظيم ذرات الكربون. وكمثال لذلك البوتان العادي **n-butane** والأيزوبيوتان **isobutan** .



ثانياً: مشابهات الموضع **Positional isomers**

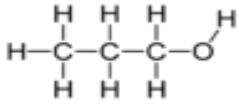
وفيها نجد أن المركبين لهما نفس السلسلة الكربونية ولكنهما يختلفان في وضع المجموعة البديلة **group substituent** كما هو الحال مع البروبايل وكلوريد البروبايل العادي

$CH_3CH_2CH_2Cl$ (كلوريد البروبايل العادي)

CH3CHClCH3 (ايزو كلوريد البروبايل)

ثالثاُ: متشابهات المجموعة الوظيفية:**Functional group isomers**

وهنا يختلف المشابهان في المجموعة الوظيفية نفسها ومثال على ذلك البروبانول العادي **n-propanol** وإيثير الميثايل إيثايل **methylethyl ether**



n-propanol

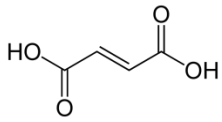
methylethyl ether CH3 – O - CH2 – CH3

٢-٢-٢: التشابه المجسم أو الفراغي **Stereoisomerysm**

المشابهات المجسمة أو الفراغية **stereoisomers** لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس البناء ولكنها تختلف في التوزيع الفراغي أي في تنظيم الذرات في الفضاء أو الفراغى **configuration** ويقسم التشابه الفراغي بدوره الى مجموعتين:

اولاً: التشابه الهندسي:**Geometrical isomerism**

كأن يقال سيس **cis** وترانس **trans** كما هو الحال مع حامض الفيوماريك **fumaric acid** وحامض الماليك **maleic acid**



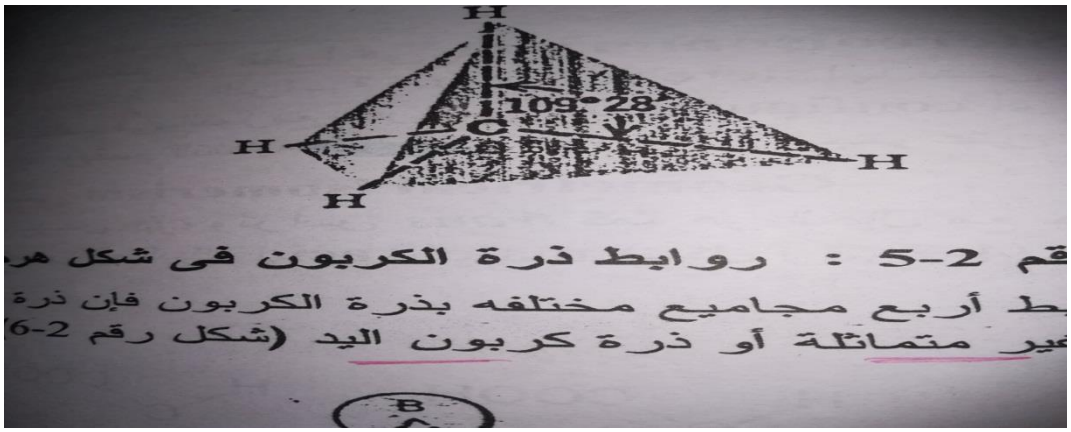
fumaric acid(trans)

(cis)maleic acid

ثانياً: التشابه الضوئي:**Optical isomerism**

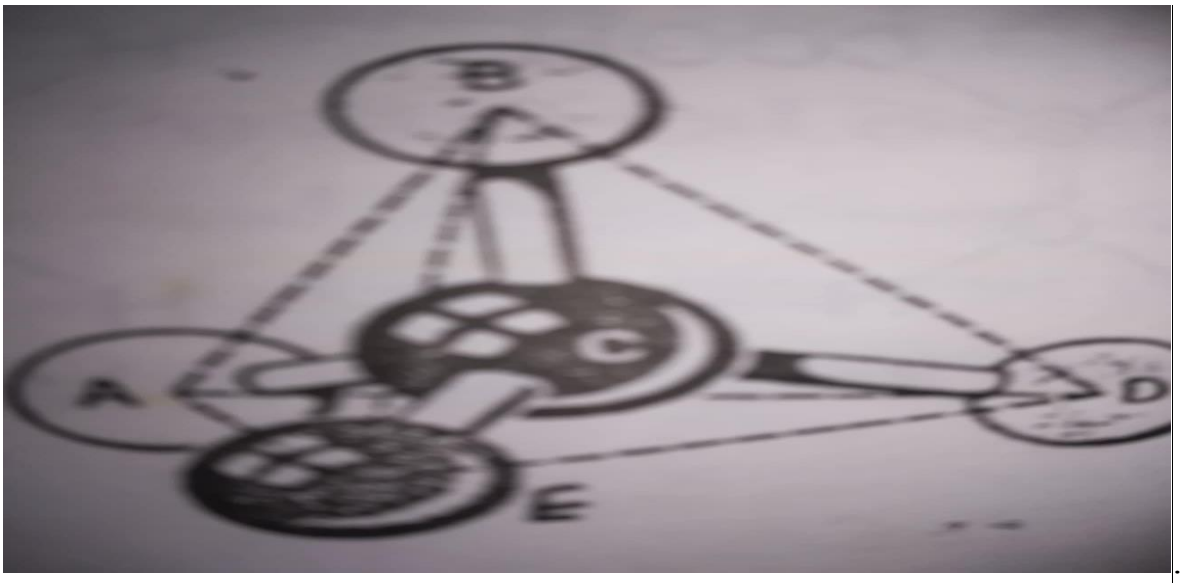
التشابه الضوئي هو النوع الشائع في الكربوهيدرات. ويتواجد عادة مع بعض الاستثناءات – عندما يحتوي الجزئ على ذرة أو أكثر من ذرات الكربون غير المتماثلة او غير المتناظرة **asymmetric carbon atoms**(وفي كثيرمن المراجع يطلق عليها ذرة كربون اليد **chiral carbon atom** والأصل في هذة التسمية يرجع لان المجاميع المختلفة المرتبطة بهذة الذرة – ذرة الكربون غيير المتماثلة – يمكن أن تنظم نفسها في الفضاء بطريقتين بحيث يكون المركب الأول صورة مرآة للمركب الثاني.. وبالتالي فالعلاقة بينهما تكون كالعلاقة بين اليد اليمني واليد اليسرى فكل منهما صورة مرآة للأخرى).

وكما نعلم فإن ذرة الكربون ترتبط بأربع روابط تعاونية تمتد من ذرة الكربون في المركز الى قمة هرم رباعي .



شكل رقم ٢-٥: روابط ذرة الكربون في شكل هرم رباعي

وعندما ترتبط أربع مجاميع مختلفة بذرة الكربون فإن ذرة الكربون هذة يطبق عليها ذرة كربون غير متماثلة أو ذرة كربون اليد (شكل رقم ٢-٦)



شكل رقم ٢-٦: ذرة كربون غير متماثلة

حيث نجد أن ذرة الكربون (**C**) ارتبطت بأربع مجاميع مختلفة وهي **E,D.B,A** هذة المجاميع يمكن أن ترتب في الفضاء بطريقتين ومن ثم يتكون مركبان مختلفان والعلاقة بينهما ان أحدهما صورة مرآة للآخر أي إذا وضع أحد هذين المركبين أمام المرآة فإن صورته في المرآة تمثل المركب الثاني ويطلق على هذا الزوج من المشابهات اسم مشابهان إننتيوميران **enantiomeric pair**(شكل رقم ٢-٧).

شكل رقم ٢-٧ : مشابهان إننتيوميران (صورة مرآة للآخر)

وهذا الزوج من المشابهات لهما نفس الصفات غالبا فلهما نفس نقطة الغليان ونفس نقطة الانصهار ونفس الذائبية في المذيبات المختلفة ولكن يختلفان في نشاطهما الضوئي فأحدهما يحدث دورانا لمستوى الضوء المستقطب في اتجاه عقرب الساعة (جهة اليمين) لذلك يسمى يميني الدوران **dextrorotatory** أما الآخر فيحدث دورانا لمستوي الضوء المستقطب في إتجاه عكس عقرب الساعة (جهة اليسار) لذلك يسمى يساري الدوران **levorotatory**.

ويجب التنويه هنا الى أنه في حالة اجتواء الجزئ على اكثر من ذرة كربون غير متماثلة فإن عدد المشابهات الفراغية (الضوئية) يكون أكثر من ٢ مع ملاحظة أن أي متشابهين إننتيوميرين تكون العلاق بينهما وبين باقي المشابهات مجرد مشابهات فراغية (ضوئية) ولكنهما ليسا مشابهات صورة مرآة لباقي المركبات . لذا تسمي مشابهات مشوهة **diastereomers** وليست كاملة كما هو الحال مع المشابهين الإننتيوميرين.

٢-٣ تعريف الكربوهيدرات:**Defination of carbohydrates**

تعرف الكربوهيدرات بأنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل أو بوليميرات أو مشتقات هذه المركبات. والجدير بالذكر أن التعريف الذي كان شائعا للكربوهيدرات هو انها مركبات كربونية تحتوي الهيدروجين والأكسجين بنسبة ٢:١ (أي بنسبة تواجدهما في الماء). ويرجع السبب في شيوع هذا التعريف لان الكثير من الكربوهيدرات لها الصيغة الجزيئية $(CH_2O)_n$ حيث **n** تكون أكثر من ٣. وقد اشتق اسم كربوهيدرات من هذه الصيغة الجزيئية حيث **C** تعني كربون ، H_2O تعني **hydrate** . وهذا التعريف الشائع يعتبر غير دقيق فمثلا سكر دي أوكسي ريبوز**deoxyribose** الموجود في كل خليه كمكون للأحماض النووية (**DNA**) له

صيغة جزيئية $C_5H_{10}O_4$ ومن ناحية أخرى فإن حامض اللاكتيك له الصيغة الجزيئية $(CH_2O)_3$) وهو ليس من الكربوهيدرات.

٢-٤ تقسيم الكربوهيدرات: Carbohydrate classification:

يمكن تقسيم الكربوهيدرات بناء على عدد وحدات السكر الاحادي التي تحتويها إلى ثلاثة أقسام:

القسم الأول: السكرات الاحادية: **Monosaccharides**

وهي اصغر وحدات الكربوهيدرات من ناحية التركيب البنائي ولا يمكن أن تتحلل مائيا إلي كربوهيدرات أبسط منها.

القسم الثاني: السكريات محدودة التسكر Oligosaccharides

تتكون من وحدات السكر الـاحادي يتراوح عددها بين ٢-٩ . وتعتبر السكريات الثنائية اكثر السكريات محدودة التسكر شيوعا.

القسم الثالث: السكريات العديدة **Polysaccharides**

وهذه تتكون من وحدات عديدة من السكر الاحادي . وعادة يستخدم لفظ جليكان للتعبير عن الكربوهيدرات العديدة وقد تكون مكونة من نوع واحد من السكر الأحادي لذا تسمي جليكانات متجانسة **homoglycans** أو تتكون من اكثر من نوع واحد من السكر الأحادي لذا تسمي جليكانات مختلطة أو غير متجانسة **heteroglycans** بالاضافة الى ذلك توجد مجموعة اخري من السكريات تسمي بالسكريات المترافقة او المرتبطة. وهذة عبارة عن مشتقات للكربوهيدرات حيث يتم فيها ربط سلسلة كربوهيدرات أو أكثر برابطة تعاونية مع سلسلة ببتيد لتعطي الببتيدوجليكانات التي تدخل في تركيب جدر البكتيريا. أو ترتبط مع بروتين لتعطي الجليكوبروتينات. أو بروتيوجليكانات التي تساهم في تركيب انسجة الخلايا والانسجة الضامة مثل الغضاريف. أو ترتبط مع الليبيدات لتعطي الجليكوليبيدات التي تشترك في تركيب الأغشية البيولوجية.

٢-٤-١ السكريات الأحادية **Monosaccharides**

السكريات الأحادية النقية لها صفات طبيعية حيث أنها ذائبة في الماء ولونها أبيض وتكون بلورات صلبة ولها طعم حلو. وذلك مثل الجلوكوز والفركتوز.

وتعرف السكريات الاحادية من الناحية الكيماوية بأنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل ولا يقل عدد ذرات الكربون بها عن ثلاث ذرات وعادة ما تكون ٥ أو ٦ ذرات وقد يصل عد ذرات الكربون بها الى ٩ ذرات.

أولا: تقسيم السكريات الأحادية **Classification of monosaccharides**

تقسم السكريات الأحادية طبقا لنوع المجموعة الكربونيلية وعدد ذرات الكربون التي تحتويها. حيث يمكن تقسيم السكريات الأحادية الى مجموعتين طبقا لنوع المجموعة الكربونيلية.

- ألدهيدات عديدة الهيدروكسيل وتسمي ألدوزات
- كيتونات عديدة الهيدروكسيل وتسمي كيتوزات

وعادة ما يستخدم المقطع – وز (**-ose**) في تسمية السكريات مع وجود بعض الاستثناءات.
وتقسم الألدوزات والكيتوزات بدورها الي سكريات ثلاثية ذرات الكربون ورباعية وخماسية وسداسية وسباعية ذرات الكربون في جزئ السكر الأحادي كما يلي:
عدد ذرات الكربون الاسم في حالة الألدوزات **aldose** و الاسم في حالة الكيتوزات **Ketoses**

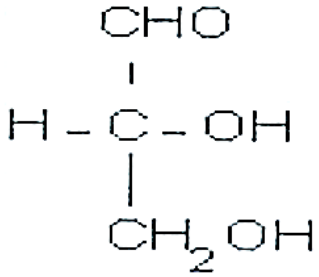
٣	ألدوترايوز **aldotriose**	كيتوترايوز**ketoriose**
٤	ألدوتيتروز **aldotetrose**	كيتوتتروز**ketotetrose**
٥	ألدوبنتوز **aldopentose**	كيتوبنتوز**ketotetrose**

٦	ألدوهكسوز **aldohexose**	كيتوهكسوز **ketohexose**
٧	ألدوهبتوز **aldoheptose**	كيتوهبتوز **ketoheptose**

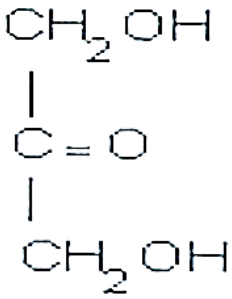
ثانيا: السلسلة المفتوحة أو الشكل الخطي للسكريات الأحادية كما تصوره فيشر Fischer :

Open chain or lincar form of monnosaccharides (fischer projection)

يعتبر الترايوز أصغر سكر أحادي وهو السكر المكون من ثلاث ذرات كربون. والسكر الألدهيدي ثلاثي ذرات الكربون **aldotriose** هو الجليسر الدهيد **glyceraldehyde** يحتوي على ذرة كربون غير متماثلة هي **C-2** والتي ترتبط بها أربع مجاميع مختلفة .أما السكر الثلاثي الكيتوني أي الكيتوترايوز وهو الداي هيدروكسي أسيتون **dihydroxyacetone** لا توجد به ذرة كربون غير متماثلة . أما باقي السكريات الأحادية الأطول في السلسلة من هذين السكريين فيوجد بها ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة.



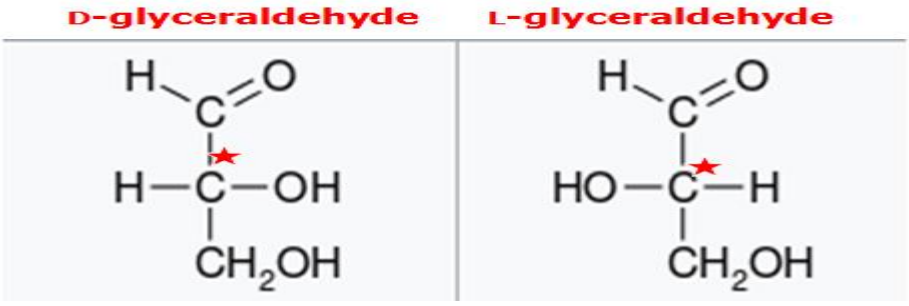
جليسر ألدهيد



ثنائي هيدروكسي الأسيتون

شكل رقم ٢-٨ **(a)** الشكل الخطى كما تصوره **Fischer** للجليسر الدهيد وللداى هيدروكس أسيتون

ويوضح الشكل رقم(٢-٨ **b**)المشابهين الفراغيين **stereoisomers** للجليسر الدهيد وهما **D-glyceraldehyde**، **L-glyceraldehyde** وكما سبق ذكره فإن المركبات العضويه المحتويه ذرة كربون غير متماثله يكون لها نشاط ضوئى أى انها تحدث دورانا لمستوى الضوء المستقطب **Polarized light**.



الشكل رقم(٢-٨ **b**)

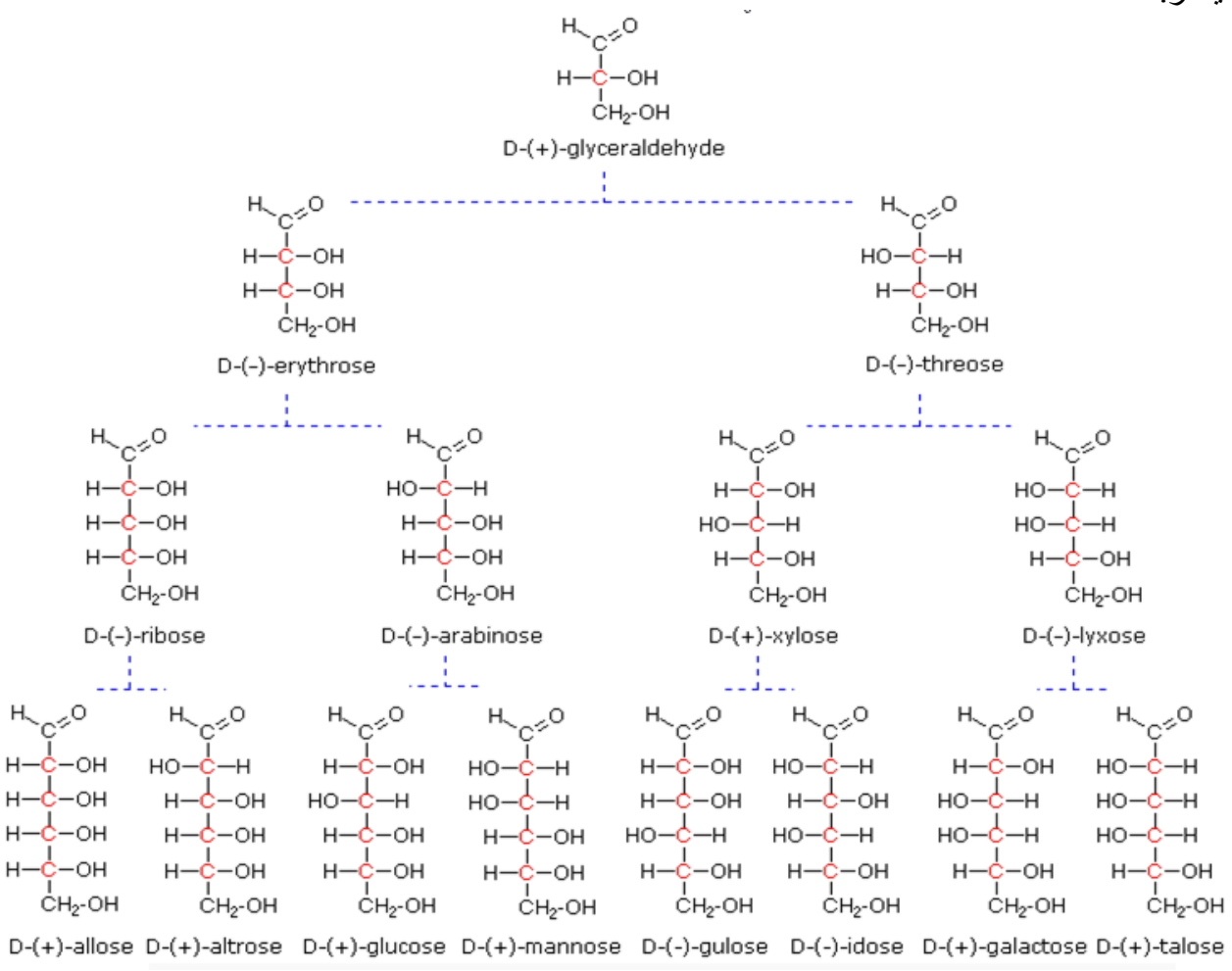
والجدير بالذكر أن العرف السائد على العلامة المميزة **D**، **L** فى باقى السكريات قد اعتمد اصلا على الصفات الضوئية للجليسر الداهيد حيث وضعت العامة المميزة **D** قبل اسم المركب جليسر ألدهيد لتدل على أنه الصورة **form** التى تسبب دور ان الضوء جهة اليمين**(Dextrorotary)** أما صورة الجليسر الدهيد التى تسبب دور ان الضوء جهة اليسار**(Levorotary)**فأخذت العلامة المميزة **L-glyceraldehyde** .

ويمكن اعتبار الألدوزات والكيتوزات الأطول من الجليسر الدهيد والداى هيدروكسى أسيتون بأنها إمتداد **extensions** لهذه المركبات مع إدخال ذرة كربون غير متماثله جديدة(تحمل مجموعة هيدروكسيل وذرة هيدروجين) بين ذرة الكربون الكربونيلية وذرة الكربون الكحوليه التى تليها ويوضح الشكل رقم ٢-٩ التوزيع

الفراغى للألدوتتروزات **aldotetroses** والألدوبنتوزات والألدوهكسوزات فى الصورة **D** (الصوره**D** هى الصورة السائده لهذه السكريات فى الطبيعة) ويجب ملاحظة أن ذرات الكربون ترقم ابتداء من ذرة الكربون الألدهيديه والتى تأخذ رقم ١

والعرف السائد فى تسمية السكريات الأحادية هو أن السكر يكون فى صورة **D** عندما تكون ذرة الكربون غير متماثله الأكثر بعدا عن ذرة الكربون الكربونيليه مطابقة لذرة كربون رقم ٢ فى جزئ **D-glyceraldehde** أى أن مجموعة الهيدروكسيل بها تكون جهة اليمين فى تصور فيشر.

ويجب التأكد على أنه باستثناء الجليسر الدهيد (الذى اتخذ كمقياس مرجعى)فإنه لاتوجد علاقة بين التوزيع الفراغى للسكر وتحويله مستوى الضوء المستقطب جهة اليمين أو جهة اليسار بل تستخدم العلامه (+) للدلاله على دور ان مستوى الضوء المستقطب جهة اليمين والعلامة (-) للدلالة على ان مستوى الضوء المستقطب جهة اليسار.



شكل رقم ٢-٩ الشكل الخطى او السلسلة المفتوحة للألدوزات فى صورة **D** (**D-aldoses**)طبقا لتصور فيشر **Fischer**

نجد أن الصورة **L** للخمسة عشر سكرآ الموضحه فى شكل رقم ٢-٩ غير مبينه ولكن ببساطه فإن كل زوج من المتشابهات **D**، **L** يكون صورة مرآة للأخر بمعنى ان التوزيع الفراغى عند كل كربون غير متماثلة يكون العكس بالضبط والشكل رقم ٢-١٠ يوضح الشكل الخطى أو السلسلة المفتوحة لسكر **D-glucose**،**L-glucose** كما تصوره فيشر.

ويجب التأكد على أن **D-glcose**. **l-glcose** متشابهان إننتيوميريان(صورة مرآة للأخر)أما علاقتهما بباقى المتشابهات الفراعيه أو الضوئية للألدو هكسوزات(٧مركبات**D** و ٧مركبات **L** أخرى) فلا تتعدى كونها مشابهات فراغية لها وتسمى متشابهات فراغية مشوهة**diastereomers** وهكذا الحال مع أى زوج إننتيوميرى أخر.

عدد المشابهات الضوئية في السكريات نجد أن الألدوترايوز **aldotriose** وهو جليسر الدهيد والذي به ذرة كربون واحدة غير متماثلة به مشابهان ضوئيان وفي نفس الوقت هما مشابهان أنتيوميران وهما **D-gIyceraIdehyde،L-gIyceraIdehyde** ، وهناك ٤ مشابهات ضوئية للألدوتتروز لأنه يحتوي ذرتي كربون غير متماثلتين وعموما يمكن حساب عدد المشابهات الضوئية لاي سكر من المعادلة التالية:

عدد المشابهات = 2^n

حيث **n** عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في الجزئ. فمثلا الألدوزات التي بها ٤ ذرات كربون غير متماثلة يكون عدد المشابهات الضوئية لها 2^4 اي ١٦ مشابه ضوئي ٨ في صورة **D** و٨ في **L** .

من شكل رقم ٢-٩ يمكن ملاحظة أنه كلما اضيفت ذرة كربون غير متماثلة الى السكر يتكون مركبان متشابهان لا يختلفان الا في ترتيب المجاميع على ذرة كربون واحدة فقط هي ذرة كربون رقم ٢ في السكر الأليدهيدي ويطلق على هذين المركبين مشابهين إبيمريين **Epimers** .ويستخدم نفس الإصطلاح للتعبير عن أي زوج من المشابهات الضوئية التي تختلف عن بعضها في ترتيب المجاميع علي ذرة كربون واحدة فمثلا يعتبر **D-glucose، D-mannose** مشابهين إبيمريين لان الاختلاف بينهما ينحصر في توزيع المجاميع حول ذرة كربون رقم ٢ فقط. كذلك فإن **D- glucose** . **D-galactose** ، مشابهان إبيمريان لاختلاف توزيع المجاميع على ذرة كربون رقم ٤ فقط. مع ملاحظة أن **D-mannose** ، **D-galactose** ليسا مشابهان إبيمريين لبعضها.

كذلك فإن الكيتوزات الأطول في السلسلة لها نفس العلاقة مع داي هيدروكسي أسيتون كما الحال بين الألدوزات والجليسر ألدهيد. ويوضح الشكل رقم ٢-١١ الشكل الخطي او السلسلة المفتوحة للكيتوزات في صورة **D** طبقا لتصور فيشر ، ويمكن ملاحظة أن عدد ذرات الكربون غير المتماثلة تقل ذرة واحدة في الكيتوزات بالمقارنة بالألدوزات التي لها نفس العدد من الذرات وبالتالي فإن الكيتوتتروز يكون لها مشابهان ضوئيان فقط والكيتو بنتوزات لها ٤ مشابهات ضوئية والكيتوهسكوزات تكون لها ٨ مشابهات ضوئية (٤ في صورة **D** وهي موضحة في شكل رقم ٢-١١. و٤ مشابهات أخرى في صورة **L** وهي غير مبينة).

عادة ماتسمي الكيتوتتروزات والكيتوبنتوزات بإدخال المقطع – **UL** – في اسم الألدوز المقابل فمثلا الألدو زيلوز ندخل عليه المقطع – **ul**– ليصبح الكيتوز المقابل زيليلوز . ومع ذلك فإن هذة التسمية لا تنطبق على الكيتوهكسوزات حيث ان لها متعارف عليها مثل الفركتوز والسربوز .

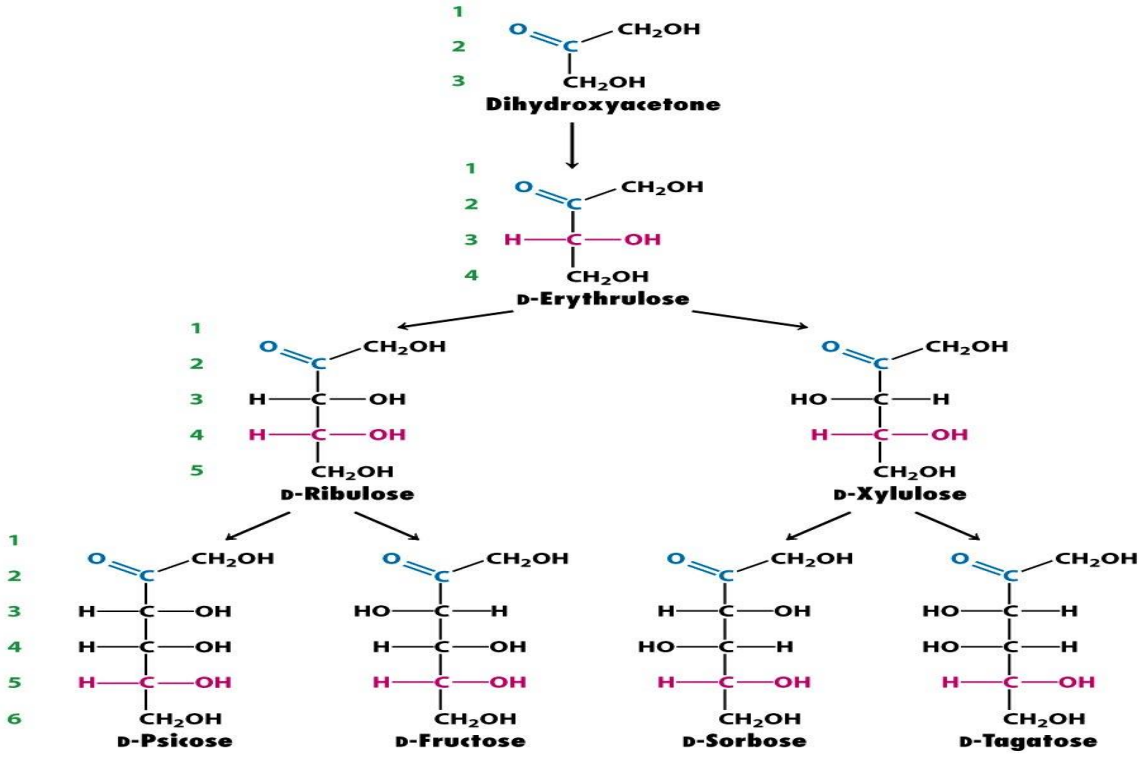


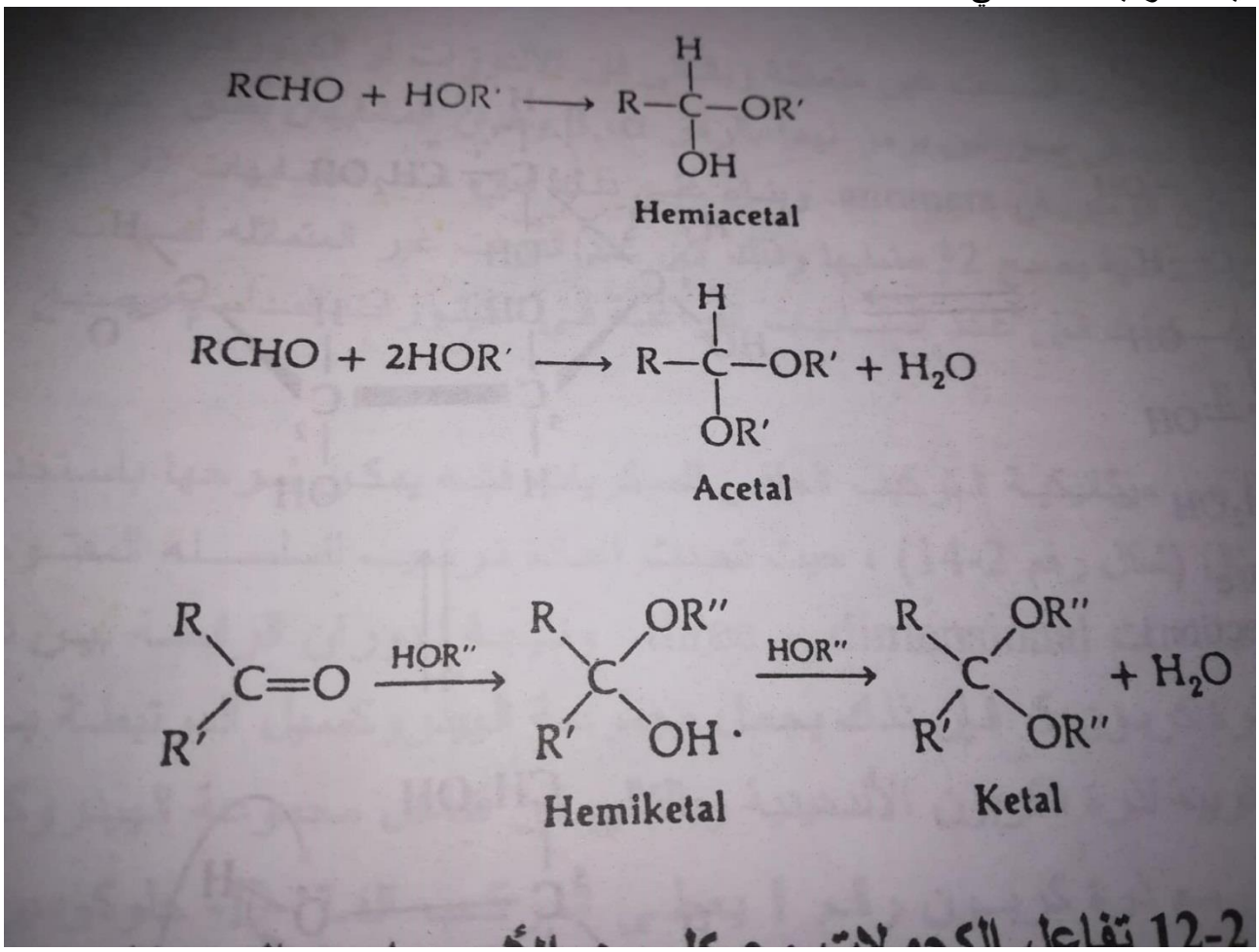
Figure 11-3
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

الشكل رقم ٢-١١ الشكل الخطي او السلسلة المفتوحة للكيتوزات في صورة **D** طبقا لتصور فيشر.

ثالثاً: التركيب الحلقي للألدوزات والكيتوزات:- Cyclization of aldoses & Ketoses

ان السلوك الضوئي **optical behaviour** لبعض السكريات الأحادية أدي الي اقتراح وجود ذرة كربون غير متماثلة أخرى في جزئ هذه السكريات. فقد لوحظ انه يحدث تغير في مقدار الدوران الضوئي لمحلول الجلوكوز (**D**) حديث التحضير بمرور الزمن وهذا يدل على وجود مشابه آخر للجلوكوز (**D**).

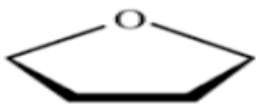
نجد أن الكحولات تتفاعل مع الألدهيدات لتعطي هيمي أسيتالات وأسيتالات وتتفاعل مع الكيتونات لتعطي هيمي كيتالات وكيتالات كما في شكل ٢-١٢.



شكل ٢-١٢ تفاعل الكحولات مع كل من الألدهيدات والكيتونات

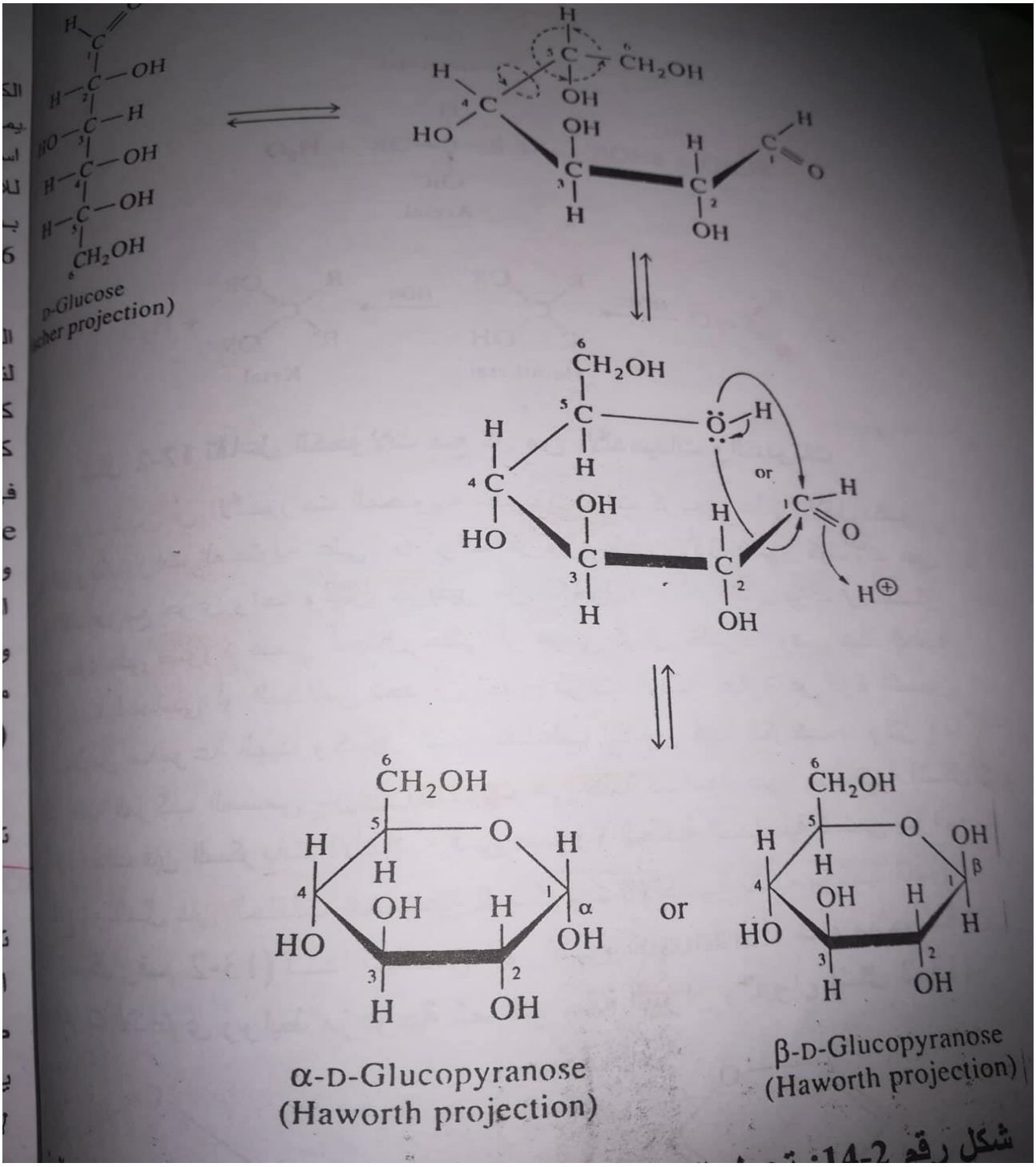
وقد تبين أن الألدوزات المحتويه على ٥ ذرات كربون على الأقل تكون أسيتالات والكيتوزات المحتويه على٦ ذرات علي الاقل تكون كيتالات عن طريق التفاعل مع جزئ واحد وليس جزيئين من الكحول ،الامر الذى يؤكد أن السكر نفسه موجود على صورة هيمى اسيتال حلقى .وفى هذه الحلقه ذات التركيب الخماسى أو السداسى نجد أن إحدى ذرات الحلقة عبارة عن ذرة أكسجين وهى أصلا من مجموعة الهيدروكسيل التى تفاعلت لتكون هذا التركيب ولان هذا التركيب يشبه المركب المسمى بيران **pyran** وهى حلقه سداسية غير متجانسه (شكل رقم ٢-١٣) لذلك فإن السكريات الأحادية فى صورة الحلقة السداسية تسمى بيرانوز **pyranose** وبالمثل فإن الحلقات الخماسية للسكريات الأحاديه تشبه مركب الفيوران **furan** (شكل رقم ٢-١٣) لذا تسمى فيورانوز **furanose** مع ملاحظة أن الكربوهيدرات لاتحتوى روابط مزدوجة كما فى حالة البيران والفيوران (شكل ٢-١٣)

Pyran



Furan

ويوضح شكل رقم ٢-١٤ تحول الجلوكور **D** إلى تركيب حلقى وتكون الجلوكلوبيرانوز



تعرف ذرة الكربون الاكثر تاكسدآ **most oxidized** فى التركيب الحلقى للسكر الأحادى(وهى تلك الذرة المرتبطة بذرتى أكسجين) أو بكلمات أخرى ذرة كربون الهيمى أسيتال او الهيمى كيتال بذرة الانوميرية **anomeric carbon** وفى التركيب الحلقى نلاحظ أن ذرة الكربون الانوميرية أصبحت غير متماثلة وبالتالى فإن الألدوزات أو الكيتوزات الحلقية يمكن أن تتواجد فى صورتين يرمز لهما بالرمز α وß هذان المشابهان يطلق عليهما اسم مشابهان أنوميران **anomers** وبناء على ذلك فإن عدد المتشابهات الفراغيه للأدوزات السداسية يصبح ٣٢ مشابها وذلك لأن عدد الذرات غير المتماثله أصبحت ٥ بدلا ٤ كذلك فإن عدد المشابهات

الفراغيه فى الكيتوزات السداسية يصبح ١٦ بدلا من ٨ أما عن ميكانيكية التركيب الحلقى للسكريات فإنه يمكن شرحها باستخدام الجلوكوز كمثال شكل ٢-١٤ .حيث تحدث إعادة ترتيب للسلسلة المفتوحة لتأخذ ثلاثة اتجاهات **three-dimensional** ونتيجة لدوران الرابطة بين ذرة كربون ٥ فإن ذلك يجعل مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة كربون رقم٥ قريبة لذرة الكربون الألدهيدية وبالتالى فإن تفاعل مجموعة الهيدروكسيل فى إتجاه معين مع ذرة كربون رقم١ يعطى المركب الفا – **D**– جلوكوبيرانوز**a-D-glucopyranose** وتفاعلها فى الاتجاه الأخر يعطى المركب بيتا –**D**-جلوكوبيرانوز والشكل الحلقى الناتج يمكن توضيحه بتصور هاروث **Haworth** والذى فيه الحافله السفلية للحلقة (خط سميك) تعرض فى إتجاه مستوى الصفحة وتكون مقابله للقارئ والحافلة العلويه تكون خلف مستوى الصفحة .وفى المشابه **α** للجلوكوز (**D**) تكون مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون ١ متجهة لأسفل وفى المشابه **ß** تكون لأعلى (شكل رقم ٢-١٤) ويجب التنويه هنا بأن السكريات ثلاثية أو رباعية ذرات الكربون لاتكون تركيبات حلقية لأنها تكون غير ثابتة بالمقارنة بالسلسلة المفتوحة أو الشكل الخطى .

الجدير بالذكر أنه فى المحاليل المائية فإن الألدوزات والكيتوزات القادرة على تكوين التركيبات الحلقية يحدث لها حالة من الاتزان بين الأشكال الحلقية والشكل الخطى لكل سكر من هذه السكريات .فمثلا **D-α** جلوكوز تصف بأن له دورانا ضوئيا نوعيا+١١٢.٢ أما النوع **-D-ß** - جلوكوز فإن له دورانا ضوئيا نوعيا يساوى +١٨.٧. وقد وجد أن الدوران الضوئى النوعى للمحاليل حديثة التحضير لأى من الصورتين الفا أو بيتا جلوكوز يستمر فى التغير حتى يصل الى قمة ثابته هى +٥٢.٧ وتسمى هذه الظاهرة بالتغير الدورانى **mutarotation** وهذه الظاهرة ليست مقصورة على سكر الجلوكوز فقط بل لوحظت أيضا مع سكريات سداسية وخماسية متنوعة (وكذلك مع بعض السكريات الثنائية **disaccharides**). ولما كان الشكل الخطى للسكريات التى تكون التركيبات الحلقية يتواجد بكمية قليلة جدا فإنه من الأفضل تعريف هذه السكريات بأنها هيمى أستيالات أو هيمى كيتالات حلقية عديدة الهيدروكسيل. ويوضح الجدول رقم ٢-١ الكميات النسبية لكل صورة من صور بعض السكريات الأحادية عند نقطة الأتزان فى ماء على درجة حرارة ٤٠ م.

جدول ٢-١: الكميات النسبية صور بعض السكريات الأحادية عند حالة الإتزان فى الماء على درجة حرارة ٤٠م.

اسم السكر الأحادي	الكمية النسبية(%)				
	الفا - بيرانوز	بيتا - بيرانوز	الفا – فيورانوز	بيتا – فيورانوز	الفيورانوز الكلي
ريبوز **D**	٢٠	٥٦	٦	١٨	٢٤
جلوكوز **D**	٣٦	٦٤	*-	-	**<1**
مانوز **D**	٦٧	٣٣	-	-	**<1**
فركتوز **D**	٣	٥٧	-	٣١	٤٠

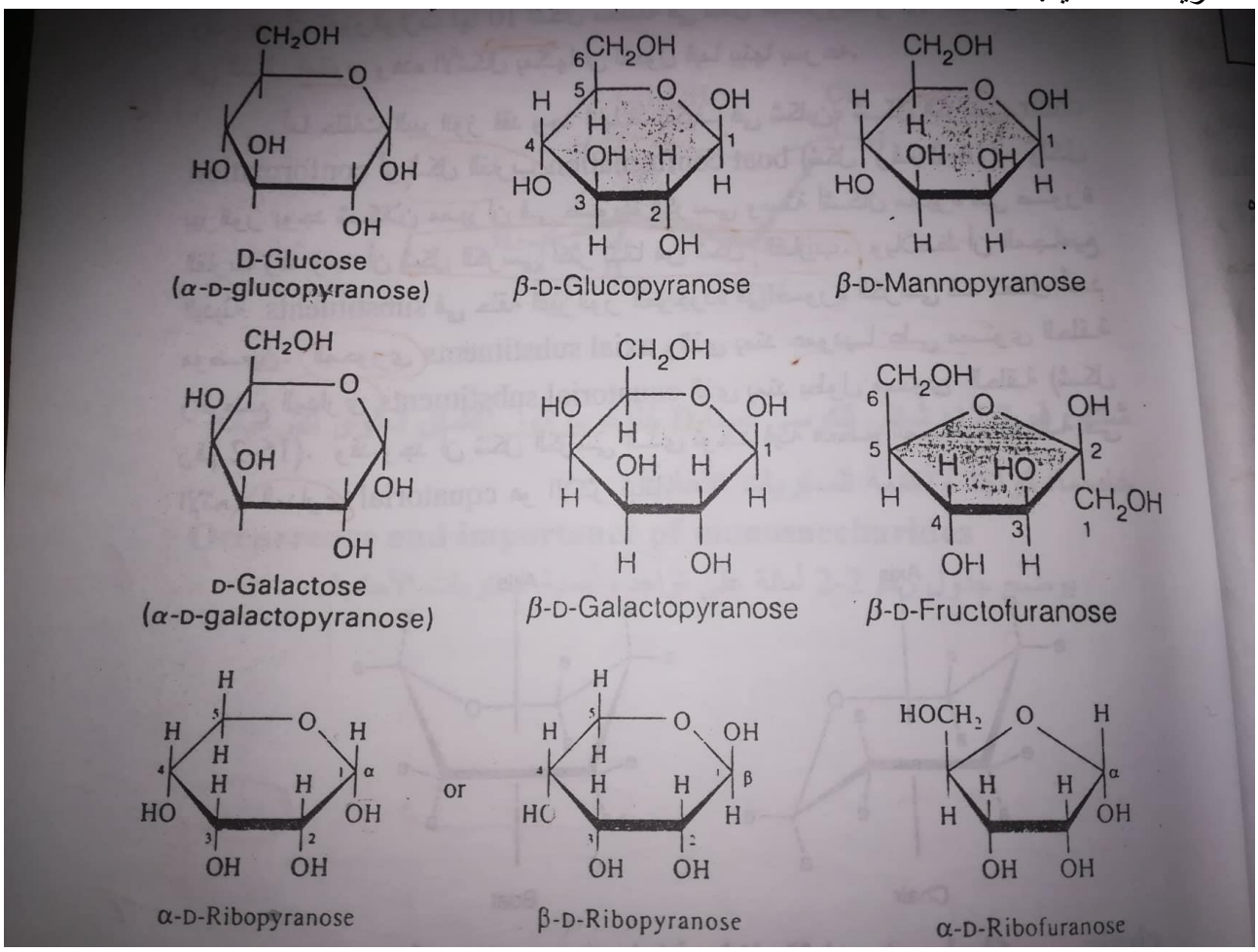
ملحوظة : الشكل الخطى يمثل أقل بكثير من ١% فى جميع الحالات *: أقل بكثير من١%

ويعكس مدى تواجد أى صورة من صور السكر عند الأتزان مدى ثبات هذه الصورة . وعلى الرغم من أن **D** ريبوز **D-ribose** اكثر ثباتا فى صورة بيتا بيرانوز الا أن تركيبه فى جزئ النكليوتيدات **nucleotides** يكون فى صورة بيتا – فيورانوز**B-furanose** كما لوحظ أنه فى السكريات محدودة التسكر والعديدة أن كلا من الفركتوز والريبوز يتواجدان فى صورة فيورانوز.

يعرف الشكل الحلقى الموضح فى شكل رقم٢-١٤ بالشكل الحلقى طبقا لتصور هاورث **Haworth projection** وتصور هاورث **Haworth** للشكل الحلقى يحقق الأبعاد الصحيحه للروابط كما يمكن ربطه بسهولة بالشكل الخطى أو السلسلة المفتوحة طبقا لتصور فيشر **Fischer projection** ، حيث يرسم السكر الأحادى الحلقى بحيث تكون ذرة الكربون الأنوميرية على اليمين وترقم ذرات الكربون الأخري فى إتجاه عقرب الساعة .ومجاميع الهيدروكسيل التى كانت جهة اليمين وتلك فى جهة اليسار فى الشكل الخطى للسكر الاحادى تكون أسفل وأعلى الجزئ فى الشكل الحلقى لهاورث على الترتيب. أما التوزيع الفراغى **configuration** لذرة الكربون الانوميرية فى الشكل الحلقى لهاورث للسكريات فى صورة **D** فتأخذ العلامة **α** إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل لأسفل **ß** إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل لأعلى .ويجب أن نلاحظ أنه فى المركبات التى يطلق عليها صورة مرآة للأخرى تكون المجاميع الوظيفية (مجاميع الهيدروكسيل وذرات

الهيدروجين) على ذرة كربون فى وضع معكوس بالنسبه للصورة الأخرى (**enantiomers**) وبالتالى فإن التوزيع الفراغى لذرة الكربون الأتوميرية فى السكريات **L** تأخذ العلامة **α** إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل لاعلي وتأخذ β اذا كانت لاسفل .

عادة ماترسم السكريات الأحادية فى صورة **α** أو **ß** (**D**) بيرانوز ،ومع ذلك يجب أن نتذكر أن الأشكال الأنوميرية للسكريات خماسية وسداسية ذرات الكربون فى توازن سريع. وسوف يذكر الشكل الأنوميرى للسكر إذا كان الشكل السائد له معروف أو قد يشار الى السكر بطريقة غير متخصصة كأن يقال جلوكوز وهنا يفهم أننا نشير لخليط متزن من الأشكال الأنوميرية وكذلك الشكل الخطى أما إذا كان المراد شكل معين من السكر فسوف يشار اليه بطريقة دقيقة كأن نقول **ß-D-glucopyranose** ويوضح الشكل رقم ٢-١٥ الأشكال الحلقيه لأهم السكريات الأحادية.



شكل رقم ٢-١٥: الشكل الحلقى طبقا لتصور **Haworth** لأكثر السكريات الأحادية شيوعا

رابعا: تواجد وأهمية السكريات الأحادية

Occurrence and importance of monosaccharides

يوضح جدول رقم ٢-٢ أمثلة على تواجد وأهمية السكريات الأحادية:

السكر الأحادي	التواجد الطبيعي	الدور الفسيولوجي الذي يقوم به
ترايوازات: جليسرالدهيد داي هيدروكسي اسيتون	-واسع الإنتشار (كفوسفات) – واسع الإنتشار (كفوسفات)	– جليسرالدهيد -٣-فوسفات مركب وسطي في التحلل الجليكولي – داي هيدروكسي أسيتون -١- فوسفات مركب وسطي في التحلل الجليكولي.

تتروزات: **D-** ارثروز	واسع الانتشار	**D-**ارثروز -١-فوسفات مركب وسطي في ميتابوازم الكربوهيدرات.
بنتوزات: **D-**ارابينوز **L-** ارابينوز **D-**ريبوز ٢-**D-**دي اوكسي ريبوز **D-**زيلور	– بعض النباتات – البكتيريا العصوية المسببة للسل –شائع الانتشار في النباتات والجدر الخلوية للبكتيريا – واسع الانتشار في جميع الكائنات – واسع الانتشار في جميع الكائنات – - المواد الخشبية	– يدخل في تركيب الجليكوسيدات النباتية – يدخل في تركيب الجدار الخلوي – يدخل كأحد مكونات الجدر الخلوية وفي تركيب الجليكوبروتينات. – مكون من مكونات الأحماض النووية **RNA** – مكون من مكونات الأحماض النووية **DNA** – أحد مكونات السكريات العديدة في النباتات.
هكسوزات: **D-** جالاكتوز **L-** جالاكتوز **D-** جلوكوز **D-** مانوز **D-** فركتوز	واسع الانتشار - يدخل في تركيب الأجار وبعض السكريات العديدة الأخرى - واسع الانتشار - السكريات العديدة النباتية - الجليكو بروتينات الحيوانية. سكر النباتات الرئيسي جزء من السكروز.	– يدخل في تركيب لاكتوز اللبن وفي تركيب السكريات العديدة النباتية. – - يدخل في تركيب السكريات العديدة – المصدر الرئيسي للطاقة في ميتابوازم الحيوانات ويدخل في تركيب السكريات العديدة البنائية. – تركيب السكريات العديدة – مركب وسطي في عملية التحلل الجليكولي (استرات فوسفات).
هيتوزات: **D-** سيدو هبتيولوز	- الكثير من النباتات.	- مركب وسطي في دورة كالفن **calven** في عملية التمثيل الضوئي وفي مسار فوسفات البنتوز.

سادسا:مشتقات السكريات الأحادية Sugar derivatatives

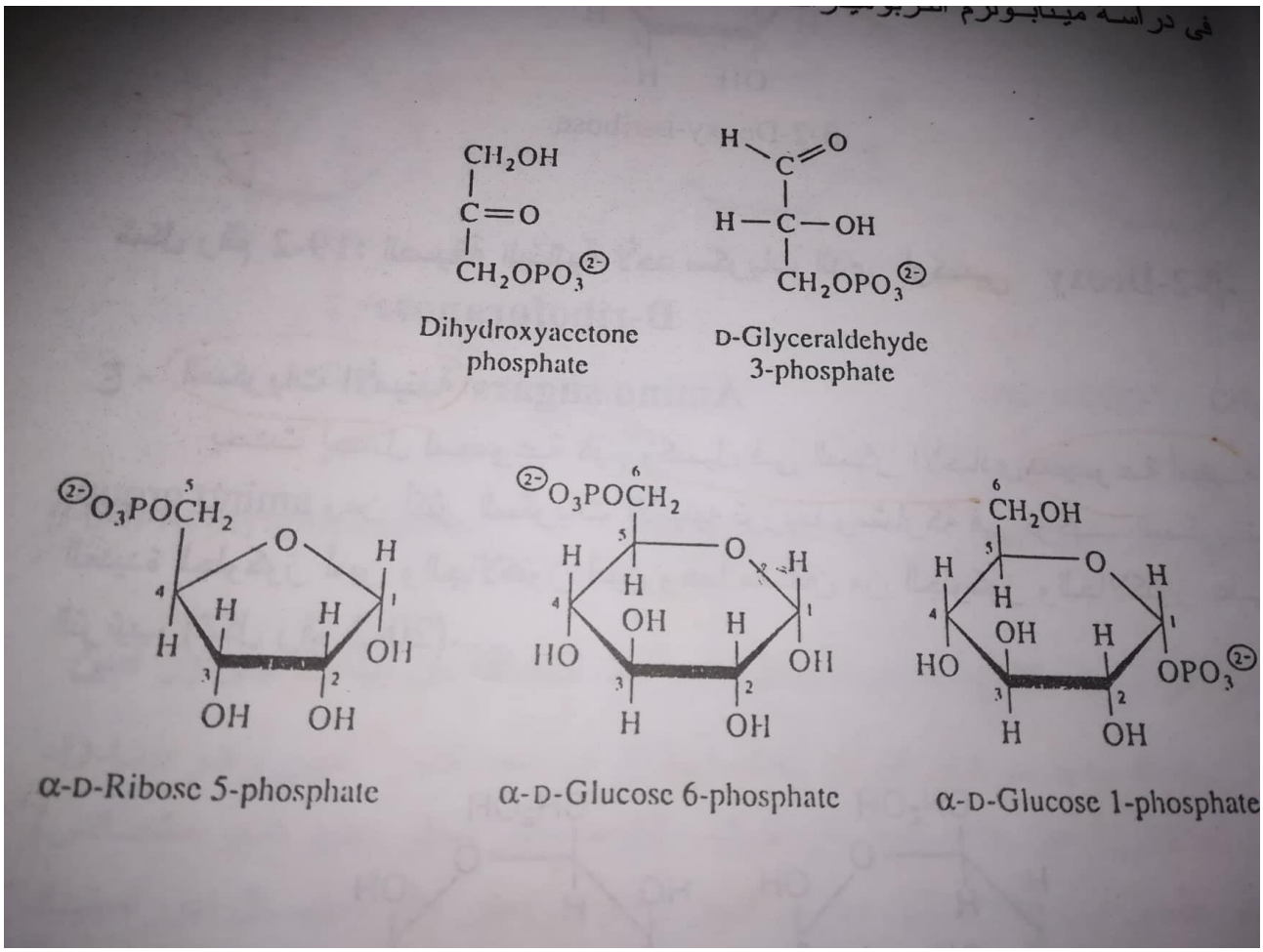
توجد عدة مشتقات للسكريات الأحادية وتتواجد هذه المشتقات فى النظم الحيوية ولها أهمية كبيرة وفيما يلى أهم المشتقات:

أ- السكريات الفوسفاتية (المفسفتة)**Sugar phosphates**

عندما تستخدم السكريات كمصدر للطاقة أو كوقود فإنه يتم تمثيلها كإسترات للفوسفات ويوضح الشكل رقم ٢-١٨ الصيغ البنائية لأهم السكريات الفوسفاتية الهامة فى دراسة ميتابولزم الكربوهيدرات.

شكل رقم ٢-١٨ الضيغ البنائية لبعض السكريات الفوسفاتية ذات الأهمية فى ميتابو ليزم الكربوهيدرات.

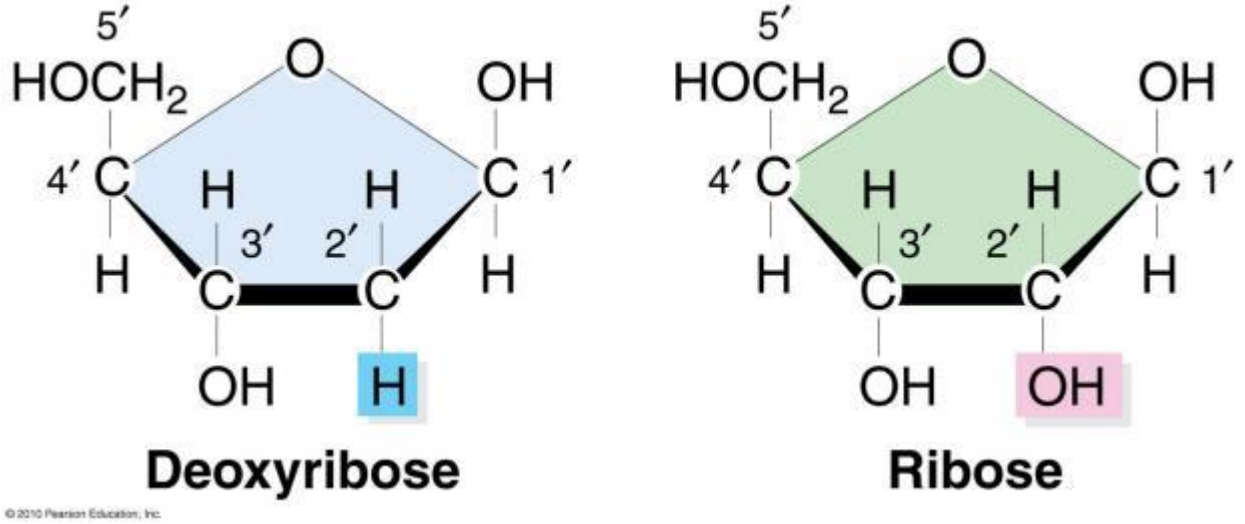
يلاحظ من شكل رقم ٢-١٨ أن الترايوزات الفوسفاتية مثل-**D**-جليسر الدهيد٣- فوسفات والداى هيدروكسى أسيتون فوسفات وكذلك **D-** ريبوز ٥- فوسفات و**D-** جلوكوز ٦- فوسفات كلها إسترات فوسفات بسيطة أما-**D-** جلوكور١- فوسفات فهو عبارة عن هيمى أسيتال مفسفت وليس فوسفات كحول مما يجعله أكثر نشاطا فى التفاعلات **more reactive**.



شكل رقم ٢-١٨

ب-سكريات الدى أوكسى **Deoxy sugars**

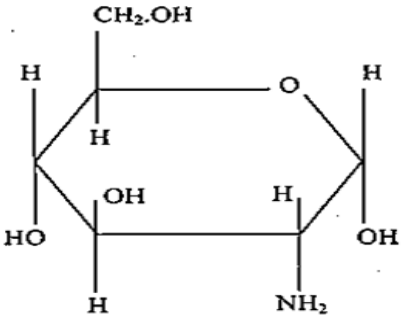
نجد أن سكر بيتا-٢- أوكسى –**D**- ريبوز (شكل رقم ٢-١٩) من أهم سكريات الدى أوكسى ، وفيه يحدث إحلال لمجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون رقم ٢ بذرة هيدروجين. وهذا المشتق هو وحدة بناء هامه فى الحامض النووى **DNA**.



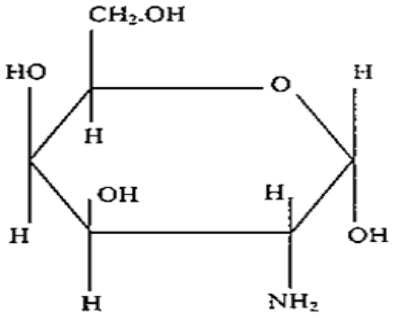
شكل رقم ٢-١٩: الصيغة البنائية لأحد سكريات الدى أوكسى **D- D-ribofuranose-B-2-Deoxy**

ج-السكريات الأمنية **Amino sugars**

يحدث إحلال لمجموعة هيدروكسيل فى السكر الأحادى بمجموعة أمينية **amino group** ومن أكثر السكريات الامينية توزيعا ومشاركة فى تركيب السكريات العديدة الجلوكوز أمين والجالاكتوز أمين وهما مشتقان من الجلوكوز والجالاكتوز على الترتيب (شكل رقم ٢-٢٠).

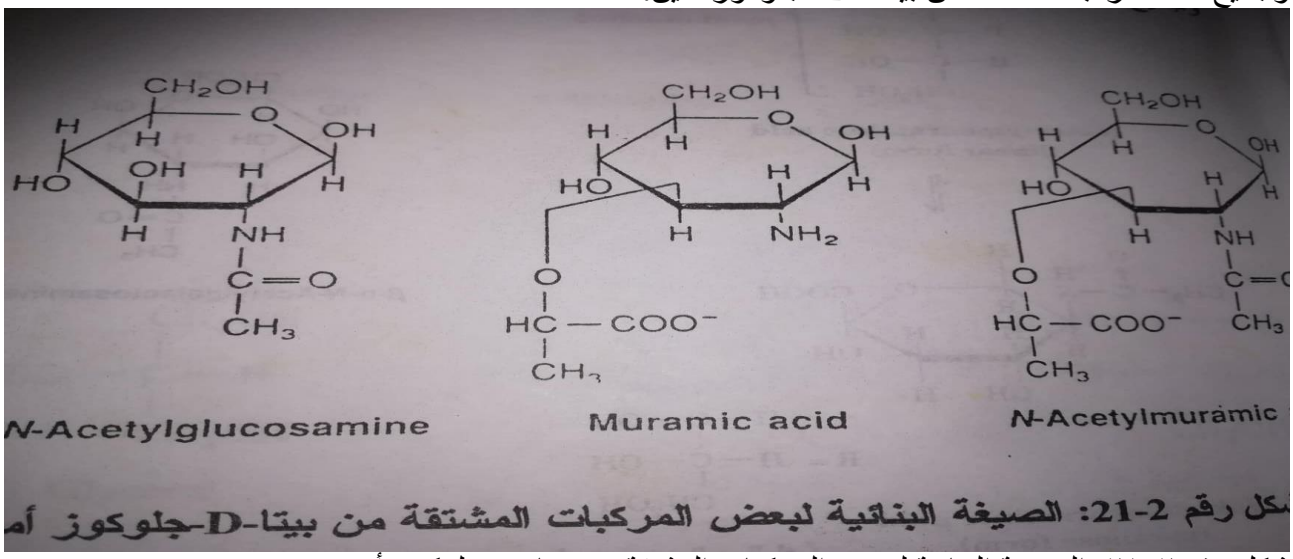


2- Amino 2- Deoxy- D-glucose
Glucosamine or Chitosamine



2- Amino 2- Deoxy- D-galactose
Galactosamine or Chondrosamine

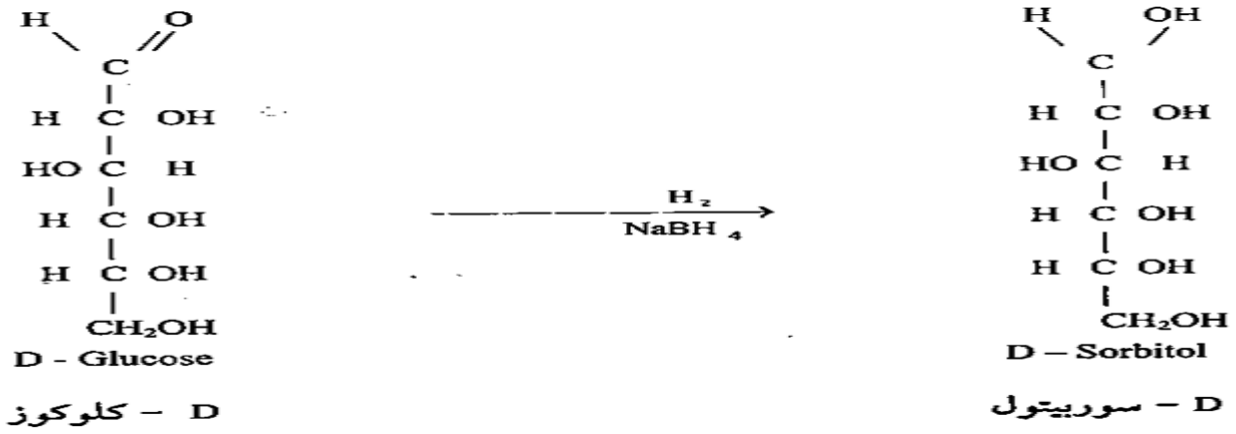
كذلك فإنه من الشائع حدوث تحويرات أكثر فى جزئ السكر الامينى ليعطى مركبات لها أهميتها الحيوية مثل بيتا –**D- N**- أسيتيل جلوكوز أمين الذى يدخل فى تركيب حامض هيال يورونيك(سكر عديد غير متجانس) وحامض الموراميك وحامض **N**-أسيتل موراميك الذى يعتبر مكونا هاما فى جدر خلايا البكتيريا (شكل ٢-٢١). وجميع هذه المركبات مشتقة من بيتا –**D**- جلوكوز أمين.



شكل رقم ٢-٢١: الصيغة البنائية لبعض المركبات المشتقة من بيتا-**D**-جلوكوز أمين

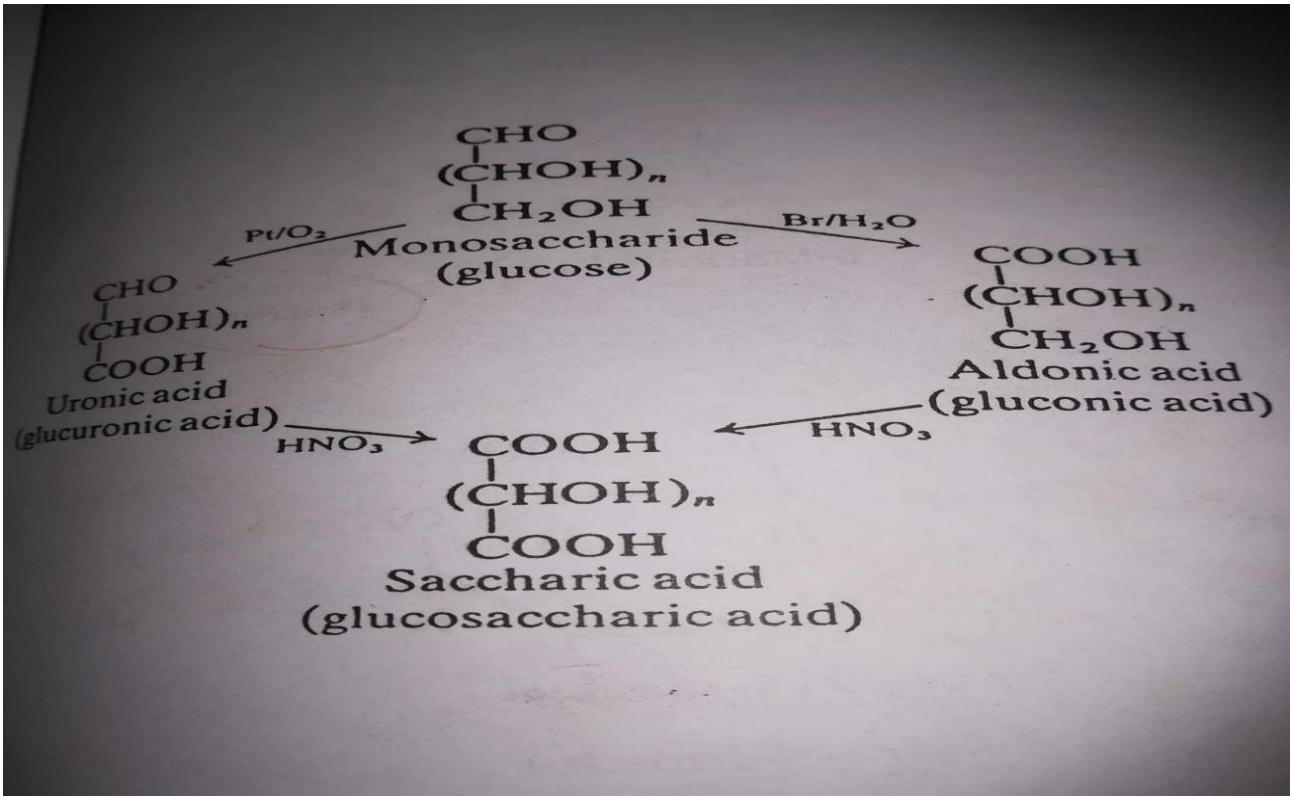
د- كحولات السكر **Sugar alcohols**:-

يحدث اختزال للمجموعة الكربونيلية فى السكر الأحادى ليعطى الكحولات عديد الهيدروكسيل المقابل ،وعادة ماتتم عملية الاختزال تحت ظروف معتدلة مثل استخدام**Na BH**.والكحولات الناتجة غير حلقية وتسمى ألديتولات **alditols** ويتم تسمية الكحولات السكرية بإحلال المقطع**itol** بدلا من المقطع**ose** -فى السكر الأحادى قبل اختزاله يعطى **D-ribitol**وال **D– mannitol** ناتج من **D-mannose**و **glucitol**(وعادة يسمى **sorbitol**) ناتج من اختزال الجلوكوزكما بشكل رقم ٢-٢٣ .



ه-أحماض السكر **Sugar acids**

الأحماض السكرية عبارة عن أحماض كربوكسيلية مشتقة من الألدوزات، وهى مكونات هامة فى العديد من السكريات العديدة .وفى حالة حدوث أكسدة للمجموعة الأهيديه(ذرة كربون١) ينتج عن ذلك الأحماض الألدونية **aladonic acids** وذلك عن طريق استخدام ماء البروم فى التفاعل أما إذا تم أكسدة لمجموعة الكحول الأولية (ذرة الكربون الأخيرة) نتج عن ذلك الأحماض اليورونية **uronic acids**- ويتم ذلك باستخدام البلاتين والاكسجين فى التفاعل. وحدوث أكسدة زائدة لهذه الأحماض(باستخدام حامض نيترك اي أكسدة قوية) ينتج عنه الأحماض الأرية أو السكارية **saccharic or aric acids** .



ويدل الاسم الموجود بين الأقواس فى شكل **2 – 24** على أن السكر ومشتقاته هو سكر الجلوكوز. فإذا كان السكر جالاكتوز كانت مشتقاته جالاكتونيك وجالاكتويورونيك وجالاكتوسكاريك على الترتيب وفى حالة المانوز تكون مشتقاته مانويك ومانويورويك ومانوسكاريك على الترتيب وهكذا.

2 -4-2: السكريات محدودة التسكر **Oligosaccharides**

تتكون السكريات محدودة التسكر من وحدات من السكر الأحادى يتراوح عددها بين **2** الى **9** وحدات مرتبطة مع بعضها خلال كوبري من ذرة الأكسجين وهذه الروابط يطلق عليها اسم الروابط الجليوسيدية **glycosidic bonds** ، وعند تحلل هذه السكريات مائيا تعطى السكريات الأحادية المكونة لها وتقسم السكريات محدودة التسكر على حسب عدد وحدات السكر الأحادى المكون لها الى سكريات ثنائية **disaccharides** أو ثلاثية **trisacchardes** وهكذا.

الرابطة الجليكوسيدية Glycosidic bond

تعرف الرابطة الجليكوسيدية بأنها رابطة أسيتال **acetal linkage** تتم بين ذرة الكربون الأنوميرية من السكر مع كحول أو أمين أو ثيول **thiol** والمركبات المحتوية على الرابطة الجليكوسيدية يطلق عليها اسم جليكوسيدات **glycosides** وهذه تشمل السكريات محدودة التسكر وعديدة التسكر وبعض مشتقات الكربوهيدرات

أولا: السكريات الثنائية Disaccharides

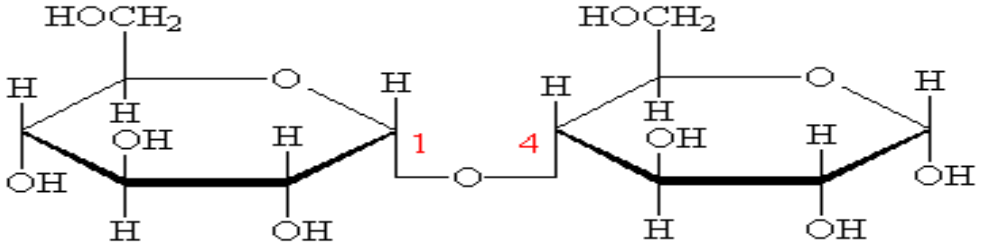
تتفاعل ذرة الكربون الأنوميرية فى جزئ سكر مع واحدة من مجاميع الهيدروكسيل المتعددة الموجودة على جزئ السكر الثاني لتكون السكر الثنائي. وعند وصف السكر الثنائى يجب تحديد أرقام الذرات التى ترتبط بالرابطة الجليكوسيدية والتوزيع الفراغي للرابطة الجليكوسيدية واسم كل من متبقي السكر الأحادى **monosaccharide residue** وهل هو فى صورة بيرانوز أم فيورانوز.

الجدير بالذكر أن السكريات الثنائية قد تقسم الى سكريات مختزلة (بها ذرة أنوميرية حرة غير متربطة) وغير مختزلة (الذرتان الأنوميريتان كونا الرابطة الجليكوسيدية) وهذه بدورها قد تكون متجانسة (إذا تكونت من نوع واحد من السكر) أو غير متجانسة (إذا تكونت من نوعين من السكر). وفيما يلي عرض لأهم السكريات الثنائية الشائعة:

أ- السكريات المختزلة Reducing sugars

١- المالتوز Maltose

سكر ثنائى متجانس ينتج أثناء التحلل المائى للنشا. يتكون سكر المالتوز من جزيئين من متبقي **-D**– جلوكوز مرتبطتين برابطة ألفا – جليكوسيدية وهذه الرابطة الجلوكوسيدية تربط ذرة كربون ١ من متبقي جزئ جلوكوز مع ذرة الأكسجين المرتبطة بذرة كربون ٤ من متبقي الجزئ الثانى، لذلك يوصف المالتوز (شكل رقم **2 – 26**) بأنه:



α-D- glucopyranosyl-(1 ⟶ 4) -D- glucopyranose

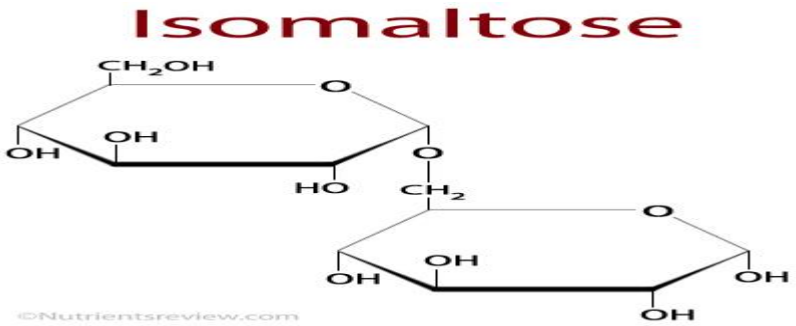
ويجب ملاحظة أن متبقي الجلوكوز الموجود جهة اليسار شكل **2 – 26**) والذى شارك بذرته الأنوميرية فى الرابطة الجلوكوسيدية يكون دائما فى صورة α أما متبقي الجلوكوز جهة اليمين في نفس الشكل (الطرف المختزل)فيحدث له اتزان بين الصورة **α , β** والسلسلة المفتوحة (تتواجد بكميات صغيرة جدا) .

٢- الأيسومالتوز Isomaltose

يوجد بنسب أقل من المالتوز فى الطبيعة وينتج من التحلل المائى الجزئى الأميلوبكتين والجليكوجين. يتكون من جزيئين من متبقي سكر الجلوكوز مرتبطين برابطة ألفا جلوكوسيدية، وهذه الرابطة الجلوكوسيدية تربط ذرة كربون **1** من متبقي جزئ جلوكوز مع ذرة الأكسجين المرتبطة بذرة كربون ٦ من متبقي الجزئ الثاني، لذلك يوصف الأيسومالتوز بأنه

α-D glucopyranosyl- (1⟶ 6) -D- glucopyranose

ويوضح شكل رقم **2 – 27** الصيغة البنائية لهذا السكر الثنائى المتجانس المختزل.



شكل رقم **2 – 27**: الأيسومالتوز **Isomaltose**

٣- سلوبيوز **Cellobiose**

سكر ثنائى متجانس مختزل يتكون من وحدتين من الجلوكوز. يعتبر السلوبيوز الوحدة المتكررة التى يتكون منها السليلوز وينتج أثناء تحلل السليلوز.

ويلاحظ هنا أن الرابطة الجلوكوسيدية فى الصورة β ومتبقي الجلوكوز جهة اليمين فى شكل رقم **2 – 28** يكون فى حالة اتزان بين الصورة **α , β** والسلسلة المفتوحة. ويوضح الشكل رقم **2 – 28** المشابه الأنوميري **β** للسلوبير والذى يوصف بأنه

ß-D glucopyranosyl- (1 ⟶4)ß -D- glucopyranose

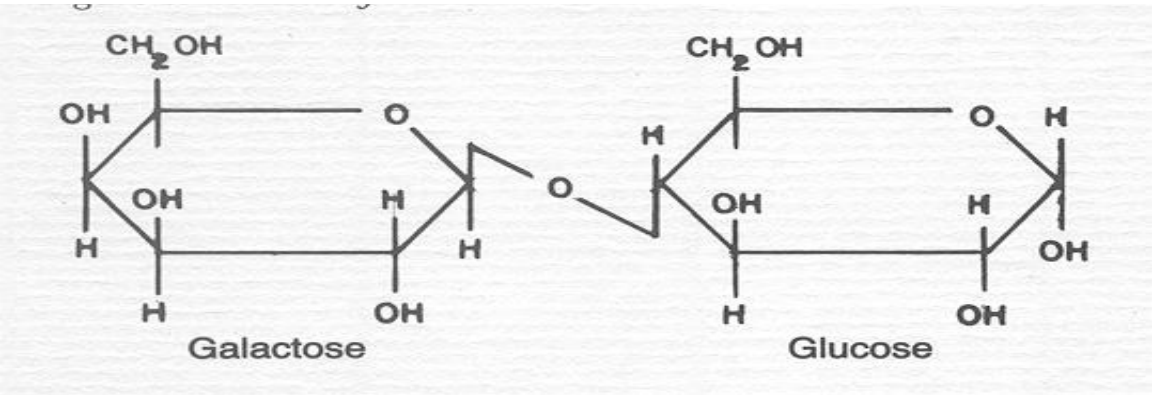
تقرير:

٤- لاكتوز **Lactose**

اللاكتوز هو السكر الرئيسي فى اللبن وهو السكر الثنائى الوحيد الذى يخلق فى الغدد اللبنية للثدييات فقط. ويعتبر من السكريات الثنائية غير المتجانسة حيث يتكون من متبقي جزئ جالاكتوز ومتبقي جزئ جلوكوز وعادة ما يتواجد فى صورة المشابه الأنوميرى α وهو أكثر حلاوة وأكثر ذائبية من المشابه الأنميري β. ويمكن وصف اللاكتوز بأنه

β-D-galactoctopyranosyl-(1⟶ 4) -D- glucopyranose

ويوضح شكل **2 - 29** : المشابه الأنوميري α السائد.



شكل رقم **2 - 29**: المشابه الأنوميري ألفا للاكتوز.

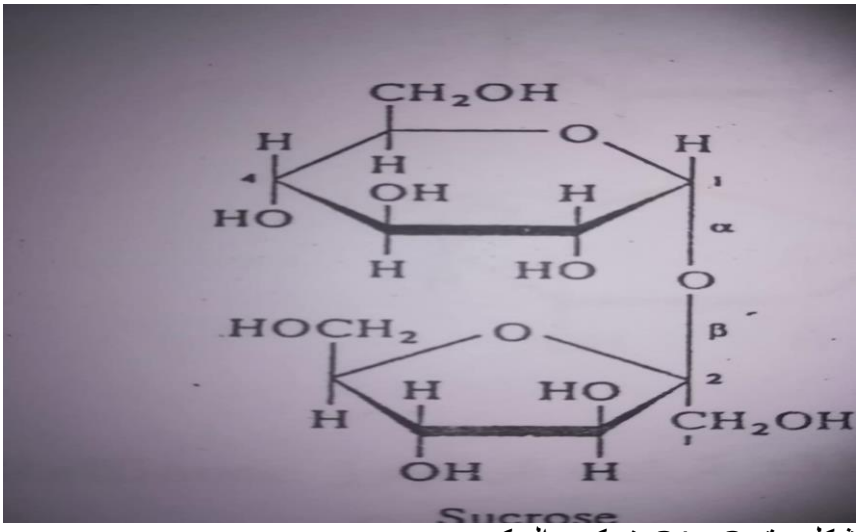
ب- السكريات غير المختزلة Non-reducing sugars

١- السكروز **Sucrose**:

يعتبر هذا لسكر أكثر السكريات الثنائية شيوعا فى الطبيعة ويعرف بسكر المائدة، ويتكون فى النباتات فقط. وهو سكر غير متجانس من متبقي جلوكوز ومتبقي فركتوز. ونجد أن الرابطة الجليكوسيدية تربط بين ذرتى الكربون الأنوميريتين فى متبقي السكرين الأحاديين (لذلك فإن السكروز غير مختزل) وبالتالى فإن التوزيع الفراغي لكل من متبقي الجلوكوبيرانوز والفراكتوفيوزانوز فى جزئ السكروز يكون ثابتا ومحددا ولا يكون لأى من متبقي السكرين حرية التوازن بين المشابين الأنوميرين **β , α** ويوصف السكروز بأنه

α-D glucopyraosyl-(1 ⟶ 2) -β-D- fructofuranoside

(يلاحظ أن المقطع **side-** يستخدم لوصف متبقي السكر الأخير والمشارك فى الرابطة الجليكوسيدية بذرته الأنوميرية والمقطع **syl-** يستخدم لوصف متبقي السكر الأول المشارك فى الرابطة الجليكوسيدية بذرته الأنوميرية. وفى حالة وجود أكثر من جزيئين من السكر لتكوين سكر ثلاثي مثلا يستخدم المقطع **syl-** لوصف السكر الأول والثاني فى حالة مشاركتهما بذرتيهما الأنوميريتين فى الرابطة الجليكوسيدية ويقتصر استخدام المقطع **side-** لوصف متبقي السكر الأخير فقط والذى شارك بذرته الأنوميرية) ويوضح شكل رقم **2 - 31** التوزيع الفراغى للسكروز.



شكل رقم **2 - 31**: تركيب السكروز

٢- تريهالوز Trehalose

يوجد فى عديد من الحشرات وهو سكر ثنائى غير مختزل متجانس. يتكون من متبقي جزيئين من الجلوكوز مرتبطين برابطة ألفا - جلوكوسيدية وكل من الجزيئين **-D-** جلوكوبيرانوسيل **-(1-1)-** ألفا **-D-** جلوكوبيرانوسيد (شكل رقم **2 - 32**).

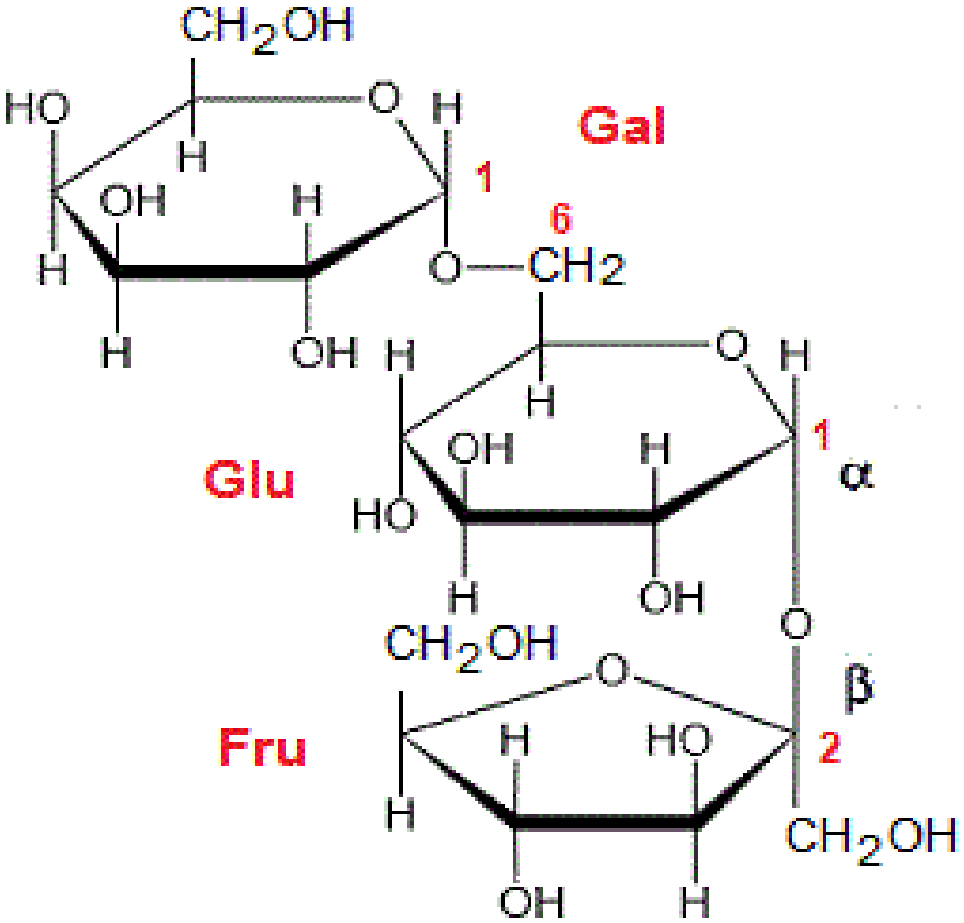
α-D glucopyraosyl-(1⟶1) -α-D- glucopyranoside

تقرير:

ثانيا: السكريات الثلاثية Trisacchardes

يتواجد عدد محدود من السكريات الثلاثية أو السكريات محدودة التسكر الأعلى من ذلك حيث تتواجد فى النباتات. وأهم السكريات الثلاثية الرافينوز **raffinose**. ويتكون من متبقي ثلاثة سكريات مختلفة هى الجالاكتوز والجلوكوز والفركتوز تشارك فى رابطتين جليكوسيدتين بذراتهم الأنوميرية (لذلك فهو سكر غير متجانس وغير مختزل) يتحد متبقي الجالاكتوز برابطة الفاجليكوسيدية(**1** ⟵ **6**)مع متبقي الجلكوز والأخير يرتبط برابطة ألفا جليكوسيدية (**1** ⟵ **2**) مع متبقي الفركتوز فى صورة بيتا فراكتوزانوز ويوصف بأنه **α-D-galactoctopyranosyl-(1 ⟶ 6) α-D- glucopyraosyl-(1 ⟶ 2)-β-D-fructofuranoside**

ويوضح شكل رقم **2 - 33** : الصيغة البنائية للرافينوز



Raffinose

شكل رقم **2 - 33**: تركيب الرافينوز **Raffinose**

2-4-2: السكريات العديدة Polysaccharides:-

السكريات العديدة عبارة عن بوليميرات من السكريات الأحادية أو مشتقاتها (مثل السكريات الأمينية أو أحماض اليورونيك) مرتبطة ببعضها بروابط جليكوسيدية وعدد وحدات السكر احادى أكثر من **10** وحدات وقد يصل عدة ألاف. ويمكن تقسيم السكريات العديدة من الناحية الكيماوية الى مجموعتين: سكريات عديدة متجانسة **homopolysaccharides** وقد تسمى جليكانات متجانسة **homoglycans** وهى بوليميرات تتكون من نوع

واحد من متبقي السكر الأحادى. وسكريات عديدة غير متجانسة وقد تسمى جليكانات غير متجانسة **heteroglycans** وهذه سكريات تحتوى على أكثر من نوع واحد من متبقي السكر الأحادى. كذلك فإن السكريات العديدة قد تقسم على حسب الوظيفة البيولوجية. فمثلا النشا والجليكوجين يعتبران مخازن للسكريات العديدة **storage polysaccharides** بينما السليلوز والكيتين يعتبران سكريات عديدة بنائية **structural polysaccharides** .

الجدير بالذكر أن السكريات العديدة - على عكس البروتينات التى تبنى بناء على شفرة معينة من الجينات وبالتالى يكون لها طول محدد - لا تبنى بهذه الطريقة وبالتالى فإن طول جزئ سكر عديد معين قد يختلف.

أولا: السكريات العديدة المتجانسة Homopolysaccharides

تختلف السكريات العديدة المتجانسة عن بعضها فى نوع السكر الأحادى المكون لها وفى عدد وحدات السكر الأحادى وطريقة ترتيبه فى الجزئ وفى نوع الرابطة الجليكوسيدية التى تربط بين وحدات السكر الأحادى.

ويمكن تقسيم السكريات العديدة المتجانسة الى قسمين هما البنتوزات **pentosans** مثل الزيلان فى أنسجة النباتات والهكسوزانات **hexosans** كما هو الحال فى الجلوكوزانات **glucosans** مثل النشا والجليكوجين والسليلوز والفركتوزانات **fructosans** مثل الإنيولين والجالاكتوزانات **galactosans** مثل الآجار آجار والمانوزات **mannosans** مثل الجدار الخلوى فى الخميرة والجلوكوزامينات **glucosaminans** مثل الكيتين والجالاكتويورونات **galactouronicans** مثل حامض الكبتيك. وفيما يلي أمثلة على هذه المجموعة من السكريات العديدة. الثلاثة الأولى منها تعتبر مخازن الكربوهيدرات فى حين تعتبر الثلاثة الأخيرة سكريات عديدة بنائية.

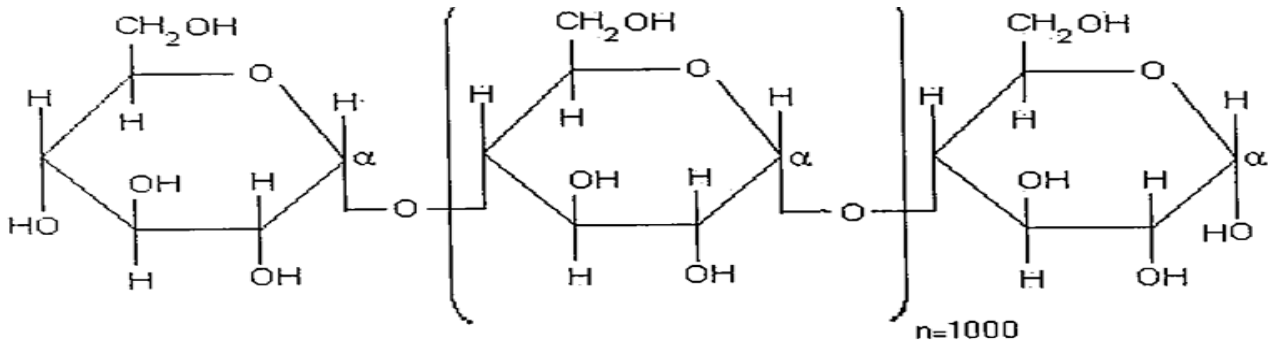
أ- النشا Starch

يخزن الجلوكوز (المصدر الرئيسي للطاقة الميتابولزمية للعديد من الكائنات) فى صورة بوليمر داخل الخلايا ونجد أن النشا هو الصورة التى يخزن فيها الجلوكوز فى النباتات والفطريات وأيضا البكتيريا.

يتكون النشا من خليط من الأميلوز والأميلوبكتين، ويخزن النشا فى النباتات فى صورة حبيبات يتراوح قطرها من **3** الى **100** ميكرومتر.

*** الأميلوز Amylose**

يمثل الأميلوز حوالى **15 - 20** % من النشا وهو ذائب فى الماء الساخن ولكن المحلول الناتج غير ثابت. ويعطى الأميلوز لونا أزرق مع محلول اليود. ومن الناحية الكيماوية فإن الأميلوز عبارة عن بوليمر غير متفرع يحتوى من **100** الى **1000** من متبقي **-D-** جلوكوز **D-glucose** مرتبطة بروابط جلوكوسيدية ألفا **1 ⟵ 4** (شكل رقم **2 - 36**).



α–أميلوز

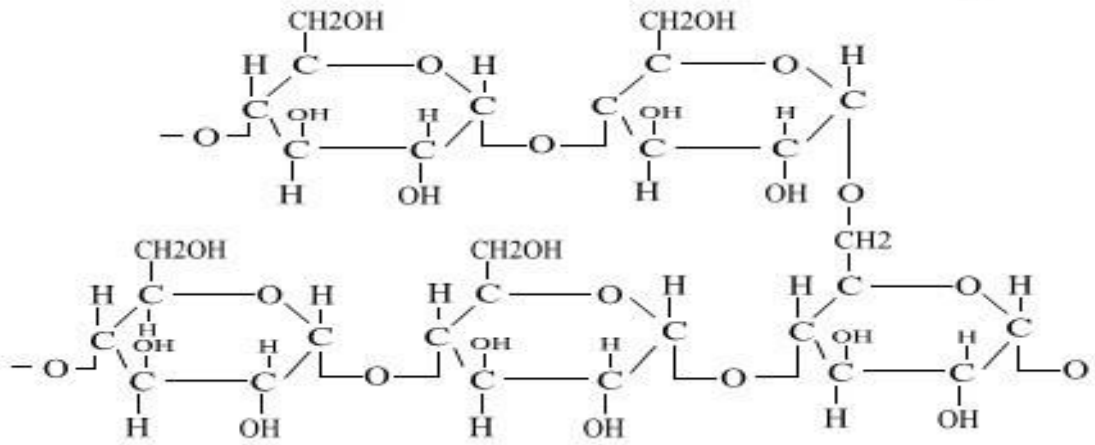
التركيب الكيميائى للأميلوز (*Amylose*).

شكل رقم **2 - 36**: تركيب الأميلوز

وعادة تلتف سلسلة الأميلوز فى صورة لفات حلزونية بحيث تحتوى كل لفة من لفات الحلزون على حوالى - **7 6**وحدات من متبقي الجلوكوز .

*** أميلوبكتين Amylopectin**

يمثل حوالى **80 - 85** % من النشا وهو غير ذائب فى الماء ويعطى لونا أحمر بنفسجيا مع محلول اليود. يتكون الأميلوبكتين من سلاسل متفرعة وترتبط وحدات متبقي الجلوكوز عند نقط التفرع بروابط الفاجلوسيدية **1 ⟵ 6** بينما السلاسل الخية مرتبطة بروابط جلوكوسيدية ألفا **1 ⟵ 4** (شكل رقم **2 -38**)



شكل رقم **2 - 38**: تركيب الأميلوبكتين

يحدث التفرع عند كل **25** متبقي جلوكوز تقريبا وطول السلسلة الجانبية حوالى **15** الى **25** متبقي جلوكوز. وبعض السلاسل الحانبية نفسها متفرعة ويحتوى الأميلوبكتين من **300** الى **6000** متبقي جلوكوز.

يحدث تكسير للنشا الذى يتناوله الانسان وذلك فى القناة الهضمية بواسطة إنزيم ألفا أميليز **α-amylase** وأنزيم أخر يكسر نقط التفرع **debranching enzyme** يتواجد الألفا أميليز فى كل من النبات والحيوان ويكسر الرابطة الجليكوسيدية ألفا **1⟵4** فى كل من الأميلوز والأميلوبكتين بطريقة عشوائية ويسمى جليكوسيديز داخلى **endoglycosidase** . أما بيتا أميليز **β-amylase** والذى يتواجد فى بذور ودرنات بعض النباتات العليا فيعتبر جليكوسيديز خارجى **exoglycosidase** حيث يعمل بطريقة منتظمة ويكسر الأميلوز والأميلوبكتين منتجا مالتوز ويعمل على الرابطة الجلوكوسيدية ألفا **1 ⟵ 4** مبتدئا من الأطراف الحرة غير المختزلة فى الأميلوبكتين .

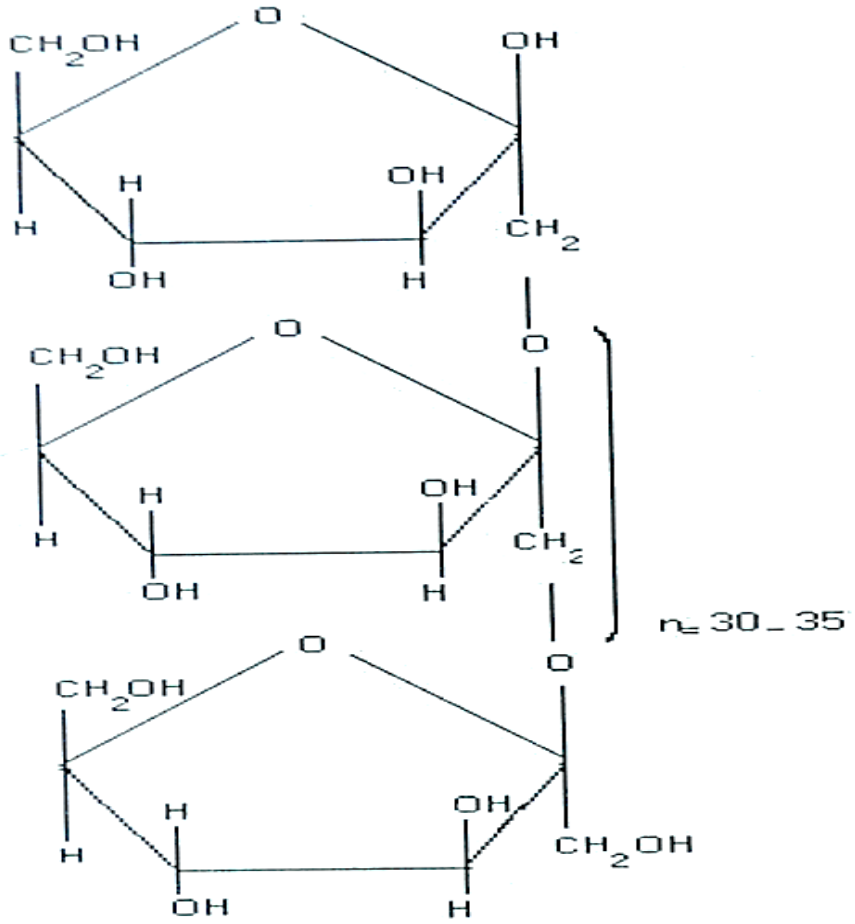
ب- الجليكوجين **Glycogen**

الجليكوجين عبارة عن سكر عديد يوجد فى الحيوانات والبكتيريا كمخزن للجلوكوز وهو بوليمر متفرع يتكون من متبقي وحدات جلوكوز ويشبه الأميلوبكتين **amylopectin** من حيث التركيب ولكنه يختلف عن الأميلوبكتين فى أن الفروع فيه أقصر وأكثر حيث تحدث كل **8-12** متبقي جلوكوز. وجزيات الجليكوجين أكبر من جزيئات النشا وتحتوى حوالى **50** ألف متبقي جلوكوز. يتواجد الجليكوجين بواقع **10**% من وزن الكبد و **2** % من وزن العضلات فى الثدييات.

ج- الإنيولين **Inulin**

يتواجد الإنيولين كمخزن للكربوهيدرات العديدة فى أعضاء التخزين الموجودة داخل التربة لبعض النباتات مثل الداليا وريزومات الخرشوف. والجدير بالذكر أنه فى هذه النباتات يتم تخزين الإينولين بدلا من النشا.

يتكون الإنيولين كيماويا من **30** إلي **35** وحدة من متبقي الفركتوز ترتبط مع بعضها برابطة فركتوسيدية بيتا **1 ⟵ 2** (شكل رقم **2 - 40**)



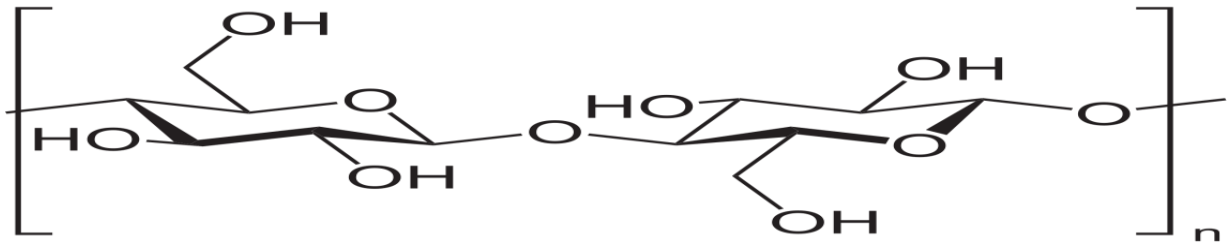
التركيب الكيميائى للأنيولين *Inulin*

د- السليلوز **Cellulose**

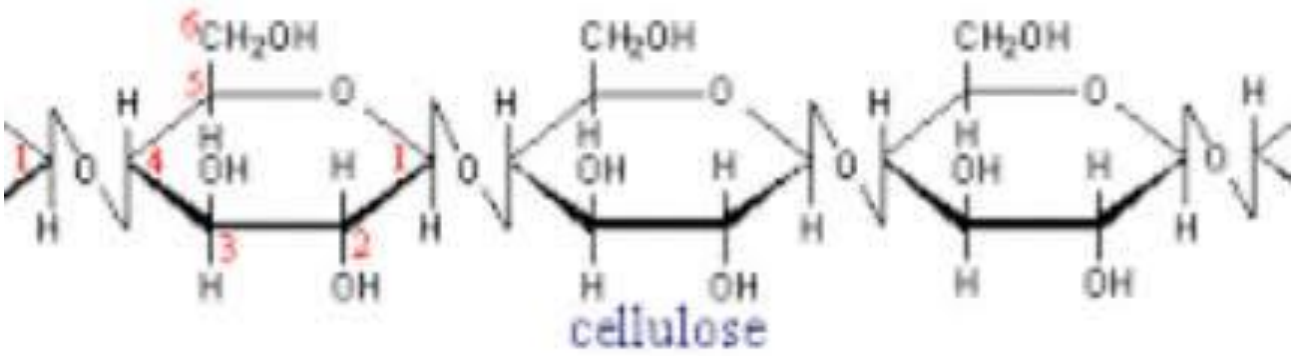
يحتوى الجدار الخلوى للنباتات على نسبة عالية من السليلوز (جليكان متجانس بنائى) والذى يمثل حوالى **50** % من المادة العضوية فى الغلاف الحيوي **biosphere** ، وعلى عكس السكريات العديدة التخزينية فإن السليلوز وباقي السكريات العديدة البنائية تتواجد خارج الخلية.

يعتبر السليلوز بوليمر غير متفرع من متبقي وحدات الجلوكوز والرابطة بين متبقي وحدات الجلوكوز تكون جلوكوسيدية من النوع بيتا **1** ⟵ **4** . وجزيئات السليلوز تختلف فى الحجم وتتراوح بين **300** الى أكثر من **15000** متبقي من وحدات الجلوكوز. ونتيجة لوجود الرابطة β فإن السليلوز يكون صلب ويكون شكله المعدل النهائى **conformation** بحيث يحدث دوران بمقدار **180** درجة لكل متبقي جلوكوز بالنسبة لمتبقي الجلوكوز المجاور كما فى شكل رقم **2 - 41**.

a



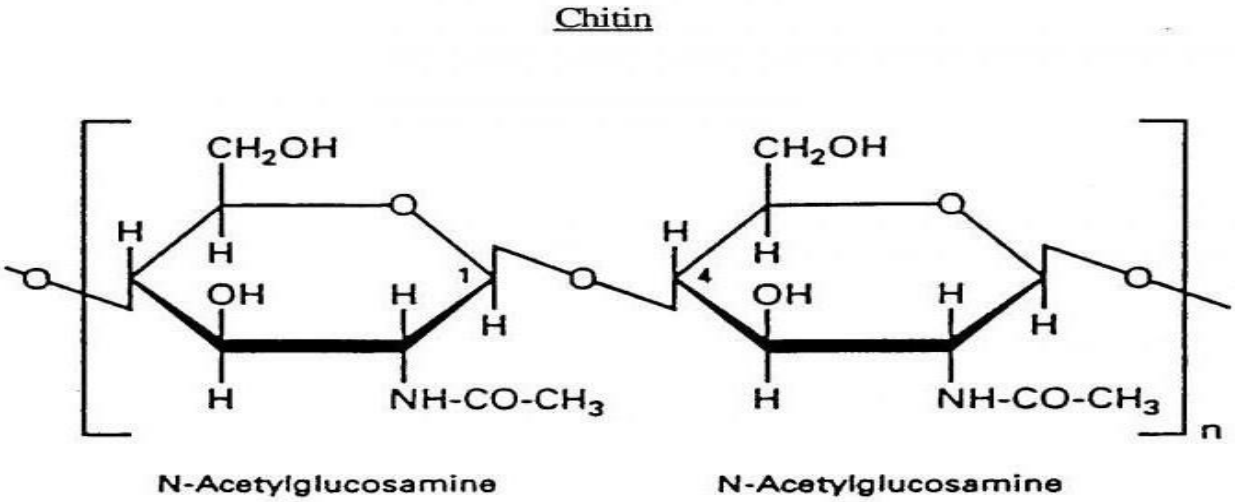
b



شكل رقم **2 - 41**: تركيب السليلوز: **a-** الشكل المعدل النهائى فى صورة الكرسى
b- الشكل الحلقي المعدل طبقا لتصور **Haworth**
(لاحظ لتنظيم المتبادل بين وحدات متبقي الجلوكوز المتتابعة)

هـ- الكيتين Chitin

يعتبر الكيتين ثانى مركب عضوى انتشارا فى الطبيعة على وجه الأرض حيث يوجد فى الهياكل الخارجية **exoskeletons** للحشرات والقشريات وفى الجدار الخلوى لمعظم الفطريات والعديد من الطحالب.
والكيتين عبارة عن عديد سكر متجانس بنائى، غير متفرع يتكون من وحدات من متبقي **N-** أسيتيل **-D-** جلوكوز أمين مرتبطة بروابط جليكوسيدية بيتا **1 ⟵ 4** . ونجد أن كل وحدة من متبقي **N-acetyl-D-glucosamine** تدور بمقدار **180** بالنسبة للوحة المجاورة لها (كما فى حالة السليلوز) وتكون سلاسل متبقي **-N** أسيتيل جلوكوزأمين القريبة من بعضها روابط هيدروجينية بينها وينتج عن ذلك لييفات خطية **linear fibrils** ذات قوة شديدة، ويوضح شكل رقم **2 - 42** تركيب الكيتين.

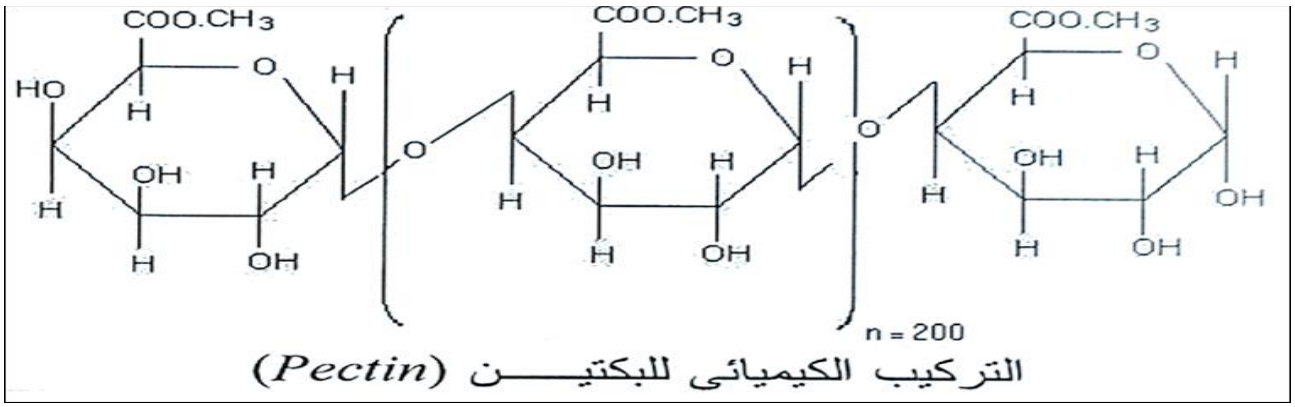


شكل رقم **2 - 42**: تركيب الكيتين.

و- البكتينات Pectins

أهم مكون للبكتينات **pectins** هو عديد أحماض اليورونيك **polyuronic acids** . وفى هذه الحالة النباتات العليا يتكون البوليمر بصفة رئيسية من متبقي وحدات من حامض ألفا **-D-** جالاكتويورونيك مربوطه بروابط جالاكتوسيديه ألفا **1⟵4** ، قد تتواجد بعض السكريات العديدة المتعادلة مثل أرابينانات **arabinans** وجالاكتانات **galactans** مصاحبة لبوليمر الجلاكتويورونيك فى النباتات العليا ولكن بكميات قليلة.

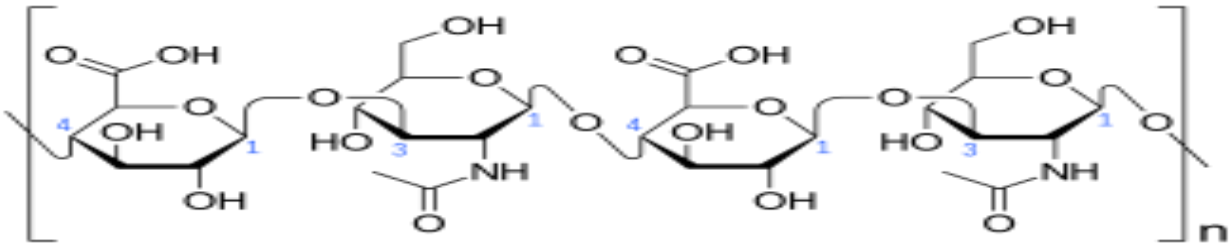
توجد المواد البكتينية فى الطبقة اللاحمة بين جدار الخلايا النباتية خاصة ثمار الفاكهة وتكون متصلة بالمواد السليولوزية مكونة البروتوبكتين وعند نضج الثمار فإنها تتحول الى بكتين.
الجدير بالذكر أن مجاميع الكربوكسيل فى كل متبقي **D-** جالاكتويورونيك قد تتواجد فى جدر الخلايا فى أى حالة من الحالات الثلاث التالية: قد يحدث عملية أسترة لمجموعة الكربوكسيل بالميثانول فتعطى مجموعة كربوكسى ميثايل أو قد تكون أملاحا مع الكالسيوم أو تظل كما هى دون تعديل. ويوضح شكل رقم **2 - 43** الوحدة البنائية للبكتين مع حدوث أسترة لمجموعة الكربوكسيل.



شكل رقم **2 - 43**: الوحدة البنائية للبكتين (حامض جالاكتويورنيك)
مع حدوث أسترة لمجموعة الكربوكسيل.

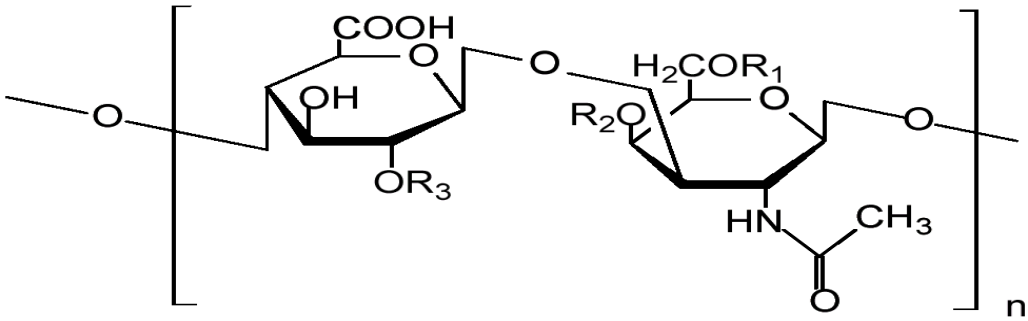
ثانيا: السكريات العديدة غير المتجانسة أو الجليكانات غير المتجانسة
Heteropolysacchairdes or heteroglycans
تتكون السكريات العديدة غير المتجانسة من نوعين أو أكثر من متبقي السكر الأحادى. وفى كثير من المراجع يطلق عليها اسم الكربوهيدرات المقترنة أو المترافقة نظرا لأنها تتحد مع البروتينات لتكون بروتيوجليكانات (وهنا تمثل الكربوهيدرات المكون السائد) وجليكوبروتينات **glycoproteins** (وهنا تمثل الكربوهيدرات المكون الفرعى أما البروتين فهو المكون السائد) وتتحد مع الببتيدات لتكون ببتيدوجليكانات **peptidoglycans**
وتقسم الكربوهيدرات العديدة غير المتجانسة التى ترتبط مع البروتين الى مجموعتين:

أ- حامضية **Acidic**: وقد يطلق عليه اسم جيلكانات الجليكوز أمين **glycosaminoglycans** أو السكريات العديدة المخاطية **mucopolysaccharides**. وهذه بدورها تنقسم الى:
١- حامضية، ولا تحتوى حامض كبريتيك **sulfate free, acidic** . وتتكون من سكريات أمينية وحامض يورونيك. ومثال عليها حامض هيال يورونيك. الذى يتكون من وحدات متكررة من سكر ثنائى والأخير يتكون من متبقي **N-** أسيتيل **-D-β** - جلوكوز أمين مرتبط مع حماض **-D-β-** جلوكويورونيك بروابط جليكوسيدية **β 1 ⟵ 3** والسكر الثنائى يرتبط مع وحدة السكر الثنائى المتكررة التالية برابطة **β 1 ⟵ 4** وهكذا (شكل رقم **2 - 44**) يعتبر الهيال يورونيك مكون من مكونات المادة اللاحمة بين الخلايا **extracellular cement** ويوجد فى السائل المحيط بالمفاصل حيث يعمل كمشحم **lubricant**



شكل رقم **2 - 44**: تركيب حامض الهيال يورونيك

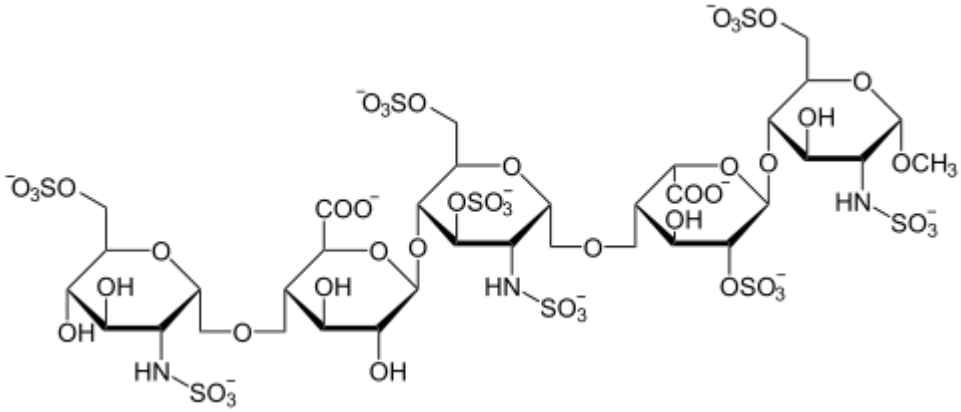
٢- **حامضية** وتحتوى حامض كبريتيك **sulfated, acidic** .بالاضافة الى السكريات الأمينية وحامض يورونيك ومن أمثلتها **Chondroition 4-sulfate** (شكل رقم **2- 45**) والهيبارين (شكل رقم **2-46**).



شكل رقم **2 - 45**: تركيب الكوندروتين

يتكون الكوندروتين من وحدات متكررة من سكر ثنائى والأخير يتكون من ارتباط متبقي كبريتات **N-** أسيتيل **-β-** جالاكتوزأمين مع متبقي بيتا جلوكويورونيك بروابط جليكوسيدية **β 1 ⟵ 3** والسكر الثنائى يرتبط مع وحدة السكر الثنائى المتكررة التالية برابطة **β 1 ⟵ 4** . يوجد الكوندروتين بوفرة فى الجلد والأنسجة الغضروفية **cartilaginous** والأنسجة الضامة **connective tissue**

يتواجد الهيبارين فى جدر الشرايين **arterial walls** والرئتين كمضاد طبيعي للتجلط كما يستخدم فى بعض الحالات العلاجية.



شكل رقم **2 - 46** : تركيب الهيبارين

يتكون الهيبارين من وحدات متناوبه **alternating** من متبقي كبريتات حامض **-D-** إيديورونيك **(D-iduronate-2-sulfate)** مرتبطة مع متبقي كبريتات **-N-** سلفو **-D-** جلوكوز أمين **N-sulfo-D-glucosamine-6-sulfate** برابطة جلليكوسيدية **α 1 ⟵ 4** . وعندما تتحد السكريات العديدة غير المتجانسة الحامضية مع البروتين فإن المركبات الناتجة تسمى بروتيوجليكانات **proteoglycans** أو البروتينات المخاطية **mucoproteins** وفيها يكون الجزء الكربوهردراتى هو المكون السائد وتتواجد فى الأنسجة الضامة مثل الغضاريف.

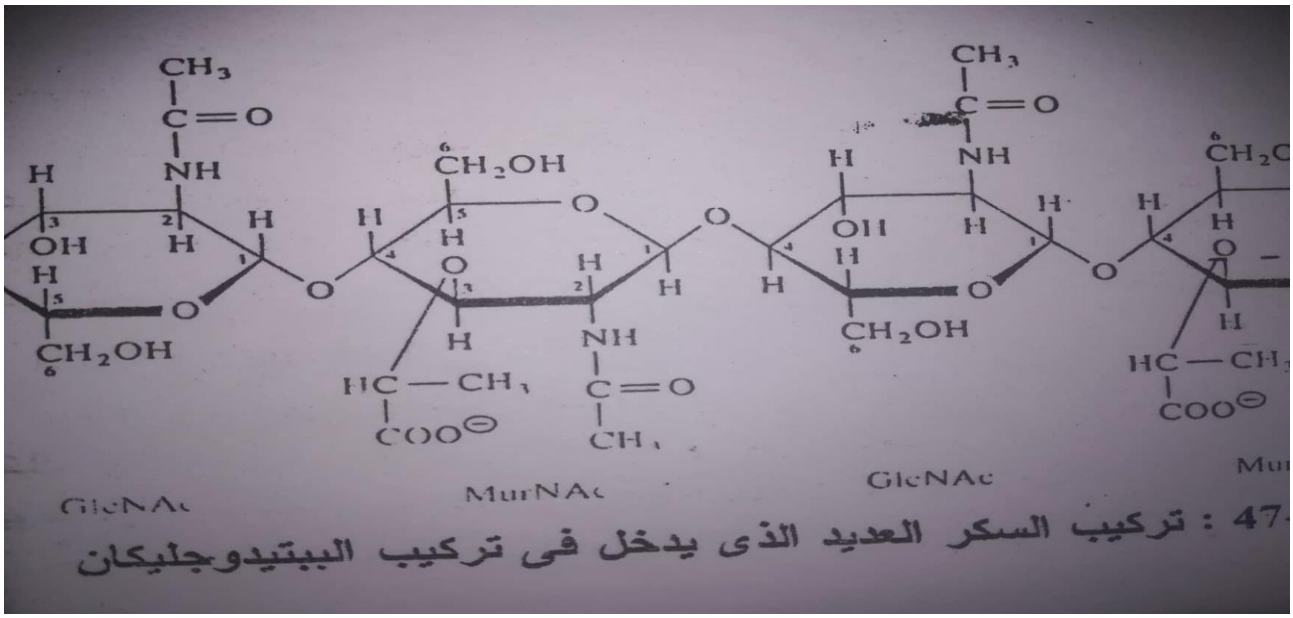
ب- متعادلة **Neutral**

وهذه تحتوى سكريات أمينية ولكنها لا تحتوى حامض يورونيك أو حامض كبريتيك. وعندما تتحد مع البروتينات تعطي مركبات تسمى جليكوبروتينات وهنا تمثل الكربوهيدرات المكون الفرعى **minor component** والبروتينات هى المكون السائد ، وتتواجد هذه المركبات فى العديد من سوائل وأنسجة الجسم بما فى ذلك الأغشية الخلوية. وترتبط السكريات العديدة غير المتجانسة المتعادلة مع البروتين فى صورة سلاسل قصيرة أو طويلة (**15** وحدة) وقد تكون متفرعة أو غير متفرعة.

ويدخل العديد من الكربوهيدرات فى تركيب هذه المجموعة ومنها الهكسوزات (مانوز وجالاكتوز) ، **N-** أسيتيل هكسوز أمينات (**N-** أسيتيل جلوكوز أمين و **N-** أسيتيل جالاكتوز أمين) ، بنتوزات (أرابينوز وزيلوز) ، أحماض السياليك **sialic acids**.

الجدير بالذكر أن البروتينات ترتبط مع سلاسل السكر المحدود برابطة أكسجين **(O-linked)** مع متبقي الحامض الأمينى سيرين أو متبقي الحامض الأمينى ثريونين أو بواسطة رابطة نيتروجينية **(N-linked)** من متبقيات الأسبراجين **asparagine residues** ومثال لهذه المركبات الهرمون المحفز للثيرويد **(TSH) Thyroid Stimulating Hormon** وأنواع من الجلوبيولينات **globulins**.

أما عند ارتباط سلسلة سكر عديد غير متجانس مع ببتيد فإن الناتج يسمى **peptidoglycans** . وهذه المركبات هامة فى بعض الكائنات حيث يتكون الجدار الخلوى للعديد من البكتيريا من الببتيدوجليكانات **peptidoglycans** . وجزئ الببتيدوجليكان به روابط عرضية **cross-linked** بكثرة مما يحول الببتيدوجليكان الى جزئ كبير صلب يحدد شكل الخلية البكتيرية ويحمى الغشاء البلازمى. ويوضح الشكل رقم **2 - 47** سلسلة الكربوهيدرات التى تدخل فى تركيب الببتيدوجليكان، والبوليمر عبارة عن وحدات متبادلة من **N-** أسيتيل **-D-** جلوكوز أمين **(Glc NAc)** مع حامض **N-** أسيتيل ميوراميك **Mur NAc** والرابطة الجليكوسيدية بينهما **β 1 ⟵ 4**



شكل رقم **2 - 47** : تركيب السكر العديد الذى يدخل فى تركيب الببتيدوجليكان.