كلية العلوم / قسم الكيمياء
محاضرات الكيمياء الحياتية
المحاضرة الأولى
الكاربوهيدرات

أستاذ المادة : د. شيرين فاروق شاكر

فصل الكاربوهيدرات : المرحلة الثالثة

3-1 الكاربوهيدرات CARBOHYDRATES

تعد الكاربوهيدرات من العناصر الرئيسية في التغذية لكونها سهلة الهضم مقارنة مع غيرها من العناصر الغذائية الاخرى كالدهون والبروتينات . ان الكاربوهيدرات هي مركبات عضوية تتكون من ثلاث عناصر رئيسية هي الكاربون ، الهيدروجين و الأوكسجين, نسبة الهيدروجين الى الأوكسجين كنسبة وجودهم في الماء ٢:١ وهي عبارة عن الديهايدات أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل وتكون صيغتها الجزيئية $[CH_2O]_n$ (تمثل n عدد ذرات الكاربون) حيث تكون n=3−7. لذلك من شروط المركب السكري هو احتواءه على ثلاث ذرات كاربون او اكثر (اي اصغر مركب سكري هو يحتوي ثلاثة ذرات كاربون) ، الشرط الثاني ان يحتوي مجموعة وظيفية فعالة الديهايدية او كيتونية و الشرط الثالث ان يحتوي مجاميع هيدروكسيل متعددة ، بعض أنواع الكاربوهيدرات تحتوي على عناصر اخرى مثل N.P.S ، وبصورة عامة فان الكاربوهيدرات عبارة عن مواد صلبة بيضاء قليلة الذوبان في المذيبات العضوية لكنها تذوب في الماء عدا بعض السكريات المتعددة .

3−2 الوظائف الحيوية والفسيولوجية للكاربوهيدرات :

1 : تعد الكاربوهيدرات المصدر الرئيسي لتوليد الطاقة في الجسم فقد تصل نسبة الطاقة التي يكون مصدرها الكاربوهيدرات حوالي ٩٠% من الطاقة الكلية التي يحتاجها الجسم .

2 .الكاربوهيدرات المتعددة تستخدم كمخازن للطاقة مثل النشا في النبات والكلايكوجين في الحيوان.

3 .يستخدم السلليلوز وهو سكر متعدد كمادة بنائية و داعمة لجدران الخلايا النباتية و يستخدم الكايتين وهو سكر متعدد أيضا لتدعيم الجدار الخلوي لبعض أنواع الفطريات وكذلك لبناء الهيكل الخارجي Exoskeleton عند الحشرات .

4− يساعد سكر اللاكتوز على نمو بكتريا في الامعاء والتي تصنع فيتامينات B المعقدة كما تساعد على امتصاص الكالسيوم والفسفور

5− من المركبات الكاربوهيدراتية المهمة هو الهيبارين وهي المادة المانعة للتخثر .

6− ان للالياف دور حيوي مهم للجسم : لها أهمية في عملية ضد الإمساك وتقليل الدهون (الكولستيرول بشكل اخص) وتقليل السكر في الدم ومنع تكوين الحصاة في القناة الصفراوية .

3-3 أصناف الكاربوهيدرات

يمكن تصنيف الكاربوهيدرات استنادا الى عدد الوحدات البنائية التي يحتويها السكر :-

1 - السكريات الأحادية (او السكر البسيط) MonoSaccharide : تحتوي في جزيئاتها على وحدة سكر واحدة مثل الكلوكوز والفركتوز

2- السكريات قليلة الوحدات (2-10) OligoSaccharide : ومن ضمنها السكريات الثنائية والتي تحتوي في جزيئاتها على 2-10 وحدات من السكر الاحادي مثل السكروز واللاكتوز والمالتوز

3 - السكريات متعددة(> 10) PolySaccharide : تتكون من عدة جزيئات لسكريات أحادية ترتبط مع بعضها في سلسلة طويلة اذ تكون جزيئات بوليمرية كبيرة لسكريات احادية ولها اوزان جزيئية عالية وهي تنقسم الى : **السكريات المتعددة المتجانسة HomopolySaccharide ، السكريات المتعددة الغير متجانسة HeteropolySaccharide** .

1 – السكريات الأحادية Monosaccharide

وتعتبر ابسط انواع السكريات تتكون من جزيء سكر واحد فقط وتصنف وتسمى على اساس عدد ذرات الكاربون في الجزيئة وكذلك على اساس وكل جزيء يحتوي على ٣ – ٧ ذرات كاربون .السكريات الأحادية لا يمكن ان تتحلل إلى وحدات أصغر منها بواسطة التحلل المائي وتسمى السكريات البسيطة أحيانا .

تصنف السكريات الأحادية اعتمادا على عدد ذرات الكاربون الى :

السكريات التي تحتوي علي ثلاث ذرات كربون تسمي ترايوز Trioses

والتي تحتوي علي ٤ ذرات كربون تسمي Tetroses تتروز

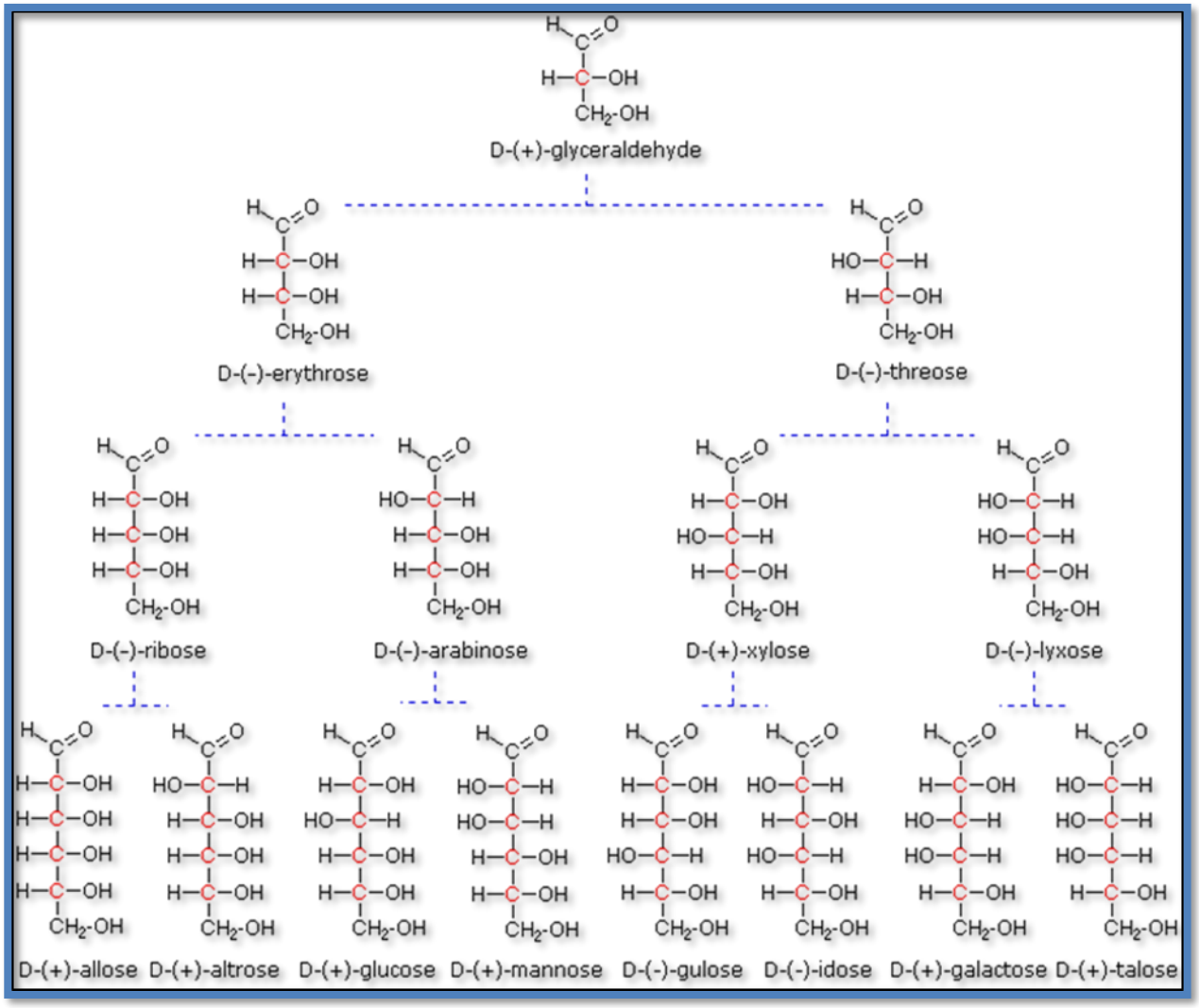
والتي تحتوي علي ٥ ذرات كربون تسمي Pentoses بنتوز

والتي تحتوي علي ٦ ذرات كربون تسمي Hexoses هكسوز

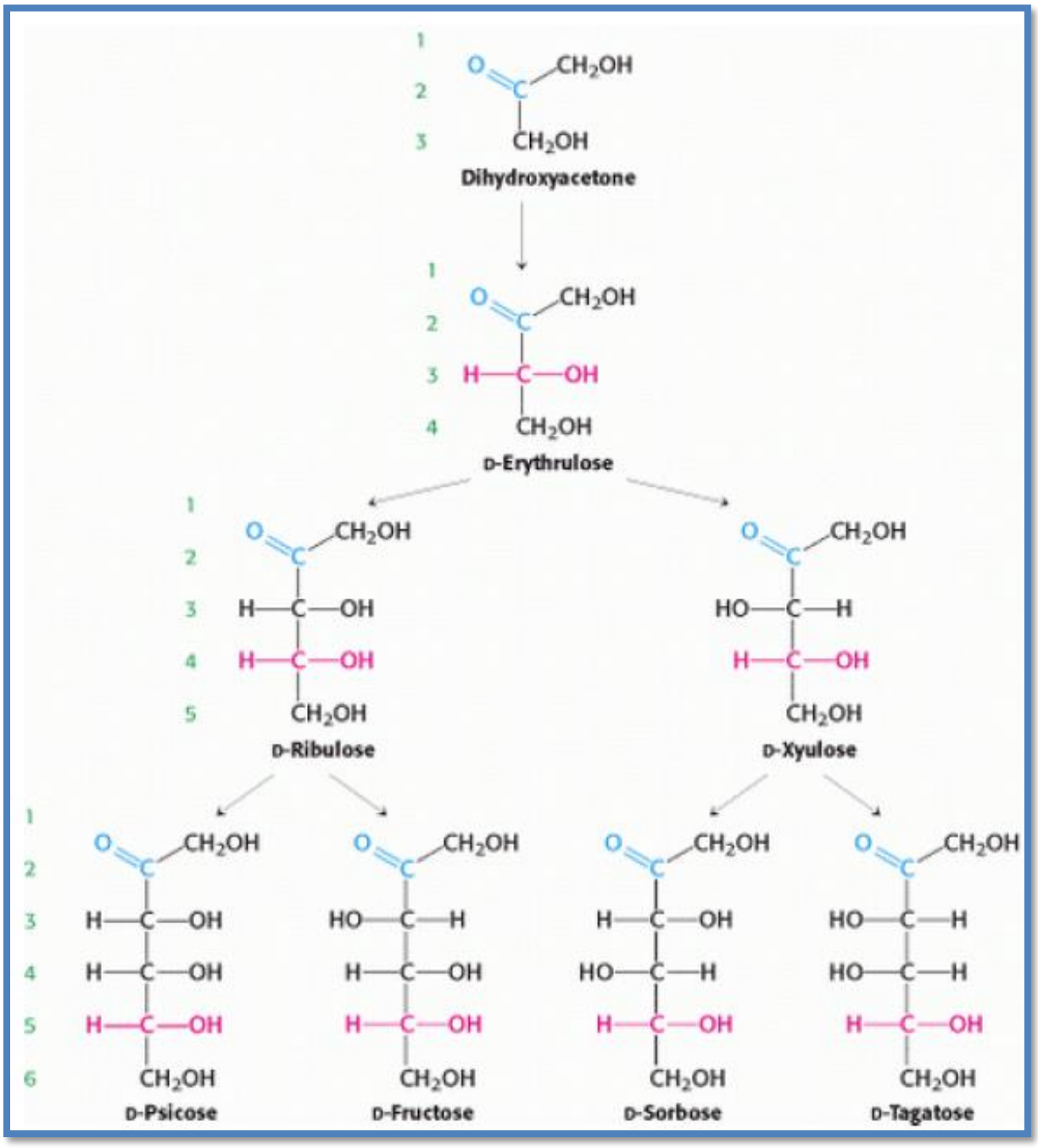
والتي تحتوي علي ٧ ذرات كربون تسمي Heptoses هبتوز وهكذا .

اكثر السكريات انتشارا في الطبيعه هي السكريات السداسيه Hexoses

ان اصغر جزيئتين للكاربوهيدرات هما الكليسر الديهايد والاسيتون ثنائي الهيدروكسيل وتحتوي كل منها على ثلاث ذرات كاربون . كذلك يمكن ان تصنف السكريات الاحادية اعتمادا على نوع المجموعة الوظيفية في الجزيئة الى (الديهايدات وكيتونات) مثل الكلوكوز والفركتوز ، وان الحروف Ose للدلالة على ان المركب هو عائد الى عائلة الكاربوهيدرات ، لذلك اذا احتوى السكر الأحادي على مجموعة الديهايد سيطلق عليه الدوز (Aldose) ، اما السكر الأحادي الذي يحتوي على مجموعة كيتون فيطلق عليه كيتوز (Ketose)



شكل (١-١) السكريات المشتقة من جزيئة D – كليسر الديهايد D-Glyceradehyde

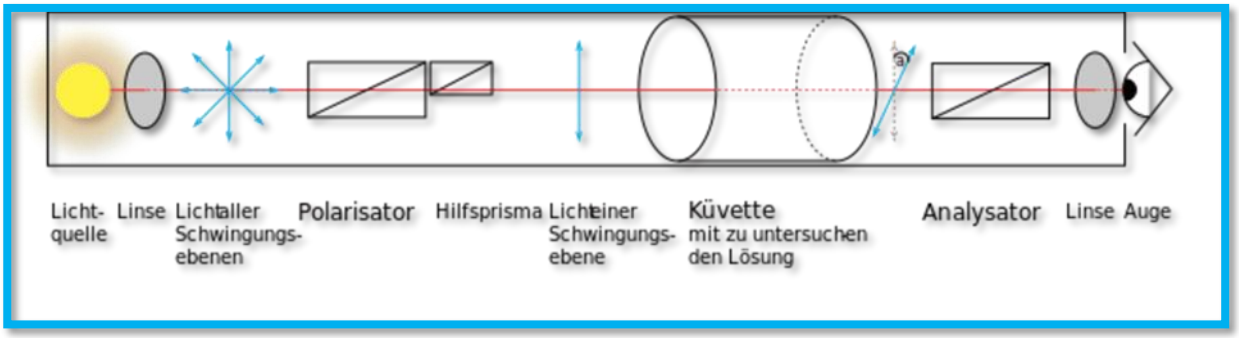


شكل (١-٢) السكريات من نوع كيتوز Ketoses المحتملة اشتقاقها من ثنائي هيدروكسي اسيتون Dihydroxaccetone

3-4 التدوير الضوئي و الفعالية البصرية للسكريات الأحادية

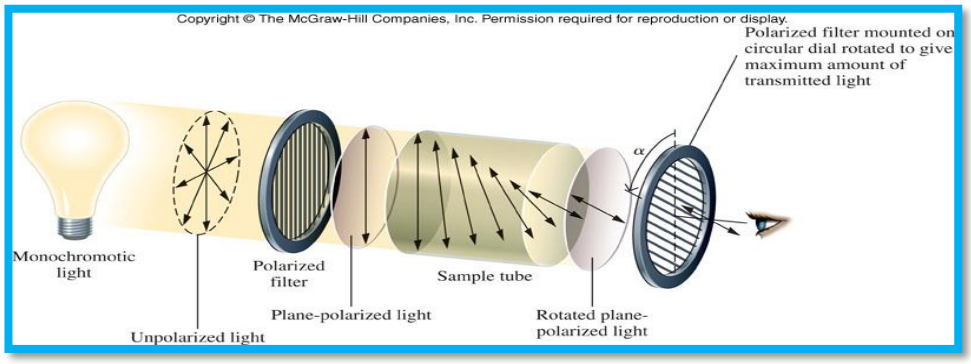
تشمل المتشابهات (المتشكلات) الضوئية المركبات غير المتماثلة والتي لها القدرة على تغيير مسار "تدوير" مستوى الضوء المستقطب . وان الضوء المستقطب هو الضوء الذي تسير موجاته في مستوى واحد على عكس الضوء العادي الذي تسير موجاته في مستويات مختلفة .

البولاريمتر ***polarimeter*** : هو جهاز ضوئي يمكن بواسطته قياس مدى قدرة جزيئات المركب العضوي على تدوير مستوى الضوء المستقطب والتعرف على مثل هذه المواد الفعالة ضوئيا.



شكل (١- ٣) عمل جهاز البولاريمتر

توصف المادة الفعالة ضوئيا عندما تكون لها القدرة على تغيير مسار (تدوير) الضوء المستقطب . فإذا احتوى المركب على ذرة كربون أو أكثر غير متناظرة – غير متماثلة asymmetric (تحتوي على أربع مجاميع مختلفة) فالمركب يكون فعلا بصريا كما هو الحال الأحماض الأمينية. فعندما تمر حزمة لضوء مستقطب (الضوء المستقطب = الضوء الذي يسير باتجاه واحد) من جهاز مقياس الاستقطاب على المحلول فإن شعاع الضوء المستقطب إما يدور يمينا فيكون المركب أيمن الدوران ويرمز له (+ أو D) أو يدور يسار فيكون المركب أيسر الدوران و يرمز له (– أو L) . (المركز الكيرالي Chiral Carbons: اذا احتوى الكاربون في السكر على اربع ذرات مختلفة) . لذلك توصف المادة الفعالة ضوئيا عندما تكون لها المقدرة على تغيير مسار (تدوير) الضوء المستقطب

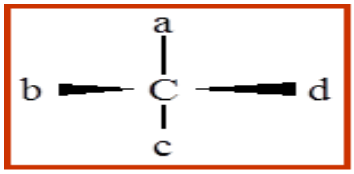


شكل (١-٤) جهاز البولاريمتر

يعتبر المركب فعال ضوئيا اذا كان عديم التماثل أي يجب ان تتوفر فيه الشروط الآتية:

1 . يجب أن لا ينطبق على صورته في المرآة.

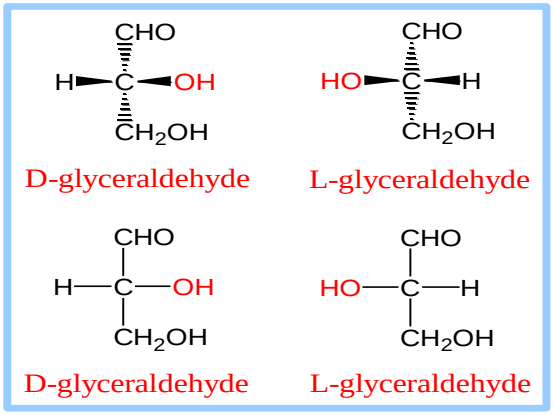
2 . يجب ان لا يحتوي على مركز تماثل أي يجب ان يحتوي على ذرة كاربون غير متماثلة. ذرة الكاربون غير المتماثلة هي التي تتصل بها ٤ ذرات أو ٤ مجموعات مختلفة. وتسمى ايضا بذرة الكاربون الكيرالية أو مركز عدم التماثل ويعرف الجزيء بانه كيرالي



٣. يجب ان لا يحتوي الجزيء على مستوى التماثل . وان مستوى التماثل / هو المستوى الذي يقسم الجزيء الى نصفين بحيث يكون أحد النصفين صورة النصف الآخر في المرآة .

عدد الايزومرات المجسامية = 2^n

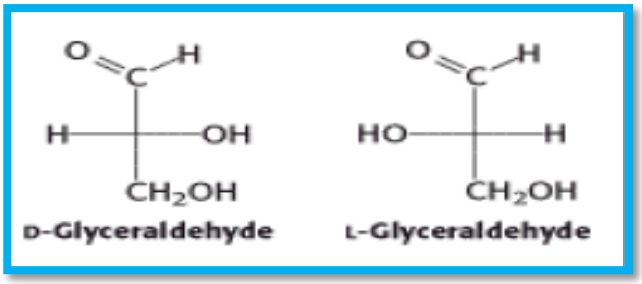
مثلا :-السكر الثلاثي الألديهايدي كليسرالدهايد توجد به ذرة الكاربون ٢ والتي باستطاعتها تدوير الضوء المستقطب لذلك يوجد هذا المركب بشكلين أيزوميرين Stereo Isomers هما D و L ، بذلك تقسم السكريات الأحادية حسب التوزيع الفراغي إلى D–Sugar ، L–Sugar ،



- السكريات السداسية تحتوي ٤ ذرات كاربون كيرالية. ويرمز لعدد الذرات الكيرالية في المركب ب n ، ويمكن حساب عدد الايزومرات من العلاقة التالية 2^n (قاعدة فانت هوف)
- عدد ايزومرات السكريات السداسية = 2^4 =١٦ (٨ ايزومرات فراغية نوع D و٨ ايزومرات فراغية نوع L).

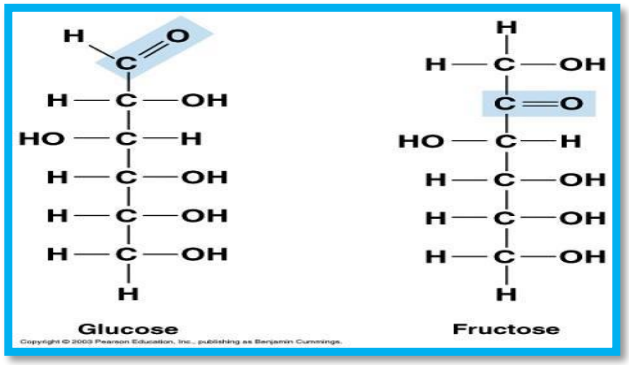
3–5 التناظر المجسامي للسكريات الأحادية Stereoisomerism of monosaccharides

ان ابسط السكريات الأحادية الالدوزية كما ذكر سابقا هو الكليسر الديهايد الحاوي على ذرة كاربون واحدة غير متناظرة . وعليه فأن المركب هذا يوجد بشكلين ايزومرين مجسامين هما D– كليسر الديهايد و L– كليسر الديهايد



شكل (١–٥) الصيغة الفراغية للكليسر الديهايد Glyceraldehyde (D,L)

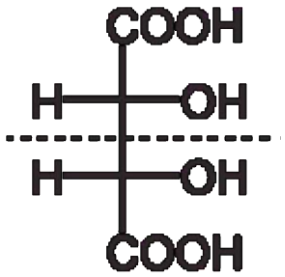
ان كلا المركبين أعلاه هو صورة مرآة للاخر ، وان الحرف D يدل على ان مجموعة الهيدروكسيل OH المتصلة بذرة الكاربون غير المتناظرة تقع على يمين المركب ، بينما يدل الحرف L على ان مجموعة الهيدروكسيل OH المتصلة بذرة الكاربون غير المتناظرة تقع على يسار المركب ، وعلى العموم فأن صورة السكر فيما اذا كانت D او L يقرره موقع OH– على ابعد ذرة كاربون غير متناظرة من ذرة الكاربون لمجموعة الكاربونيل وعلى هذا الأساس يكون ذلك الكاربون رقم 5 في الهكسوز والكاربون رقم 4 في البنتوز والكاربون رقم 3 في التتروز . ان اشكال السكريات D هي السائدة والأكثر تواجدا في الطبيعة لذلك فأن **الايزومرات Isomers** : هي جزيئات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف فراغيا (تختلف بالشكل الفراغي) . وهناك نوع اخر من الايزومرات تسمى **الأيزومرات التركيبية Isomers Structural** : وهي الايزومرات التي لها نفس الصيغة الجزيئية لكن تختلف في التركيب structures والمجموعة الفعالة groups functionاي ان الألديهايد هو ايزومر تركيبي للكيتون مثل (الكلوكوز والفركتوز).



هناك نوع اخر من الأيزومرات تسمى بمتماثلات الصور (الأنداد) enantiomers وذلك حسب وضع مجموعة الهيدروكسيل حول ذرة الكاربون الواقعة ما قبل ذرة الكاربون الأخيرة وهي ذرة الكاربون الخامسة في السكريات السداسية Hexoses و ذرة الكاربون الرابعة في السكريات الخماسية , Pentoses فاذا كانت مجموعة الهيدروكسيل حول ذرة الكاربون الواقعة ما قبل ذرة الكاربون الأخيرة على اليمين يدعى السكر Sugar–D و إذا كانت على اليسار يدعى السكر , Sugar–L كل منهما صورة للآخر . ملاحظة: ان D و L لا يشير الى الفعالية الضوئية فقد يكون السكر يميني التدوير (+) ولكنه ايزومر من نوع L او يساري التدوير (–) ويكون ايزومر D .

اذا يمكن تعريف (**الأنداد**) **أو الأنانتيومرات : Enantiomers** هي عبارة عن جزيئتان مختلفتان لنفس المركب لا يتطابقان ويحتوي كل منهما على مركز كيرالي والعالقة بينهما مثل عالقة جسم وصورته في المرآة ويكون لكل منهما نفس قيمة النشاط الضوئي ولكن بعكس الإشارة .

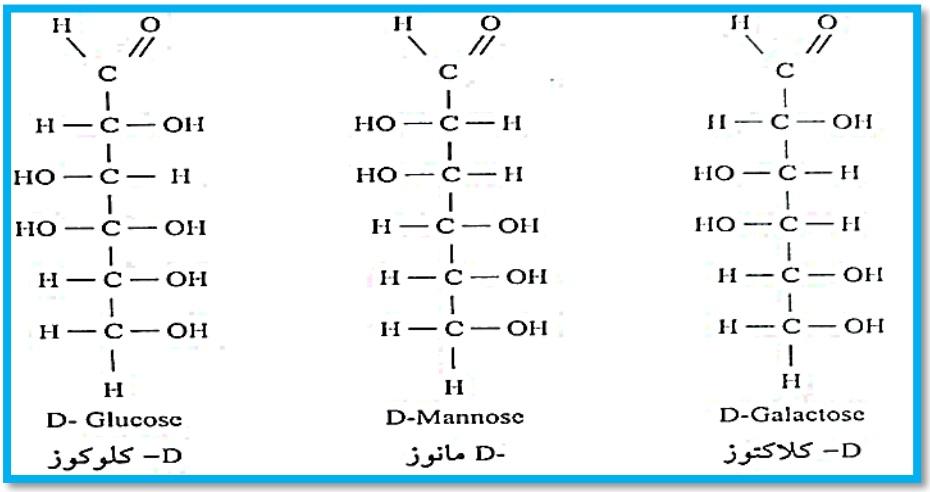
مركبات الميزو :- هي المركبات التي تكون فيها ذرتا الكاربون الغير متماثلة متشابهتين كما في حامض التارتريك ، يعني مثال اذا كان نصف المركب هو مراه للنصف الأخر فهذا يعني ان الفعالية البصرية تكون صفر، (الفعالية البصرية للنصف الأول تكون موجبة وللنصف الثاني تكون سالبة فلذلك تكون مساوية للصفر)



- **المزيج الراسيمي** : فهو المزيج الذي يحتوي على كميات متساوية من متماثلات الصور D و L ويكون غير فعال ضوئيا.

3-6 متماثلات ابيمرز Epimers

هناك نوع اخر من المتماثلات التركيبية مغايرة لمتماثلات الصور ، فهي مركبات كيميائية تختلف كل منها عن الأخرى في الخواص الكيميائية والفيزيائية ، ويملك كل منها على الأقل ذرتي كاربون غير متماثلة (غير متناظرة) ، ويدعى هذا النوع من المتماثلات دياستيروازومير **DiasStereoisomers** ان متماثلات دایاستیروایزومر التي تختلف فقط عند ذرة كاربون غير متماثلة واحدة يطلق عليها بالمتماثلات **الأبميرات epimers** :هي الجزيئات التي تختلف فقط بمجموعة هيدروكسيـــــل واحدة مثل الكلوكوز والكالكتـوز والمانوز (أي ان المركبان يختلفان في الهيئة التركيبية حول ذرة كاربون واحدة فقط)

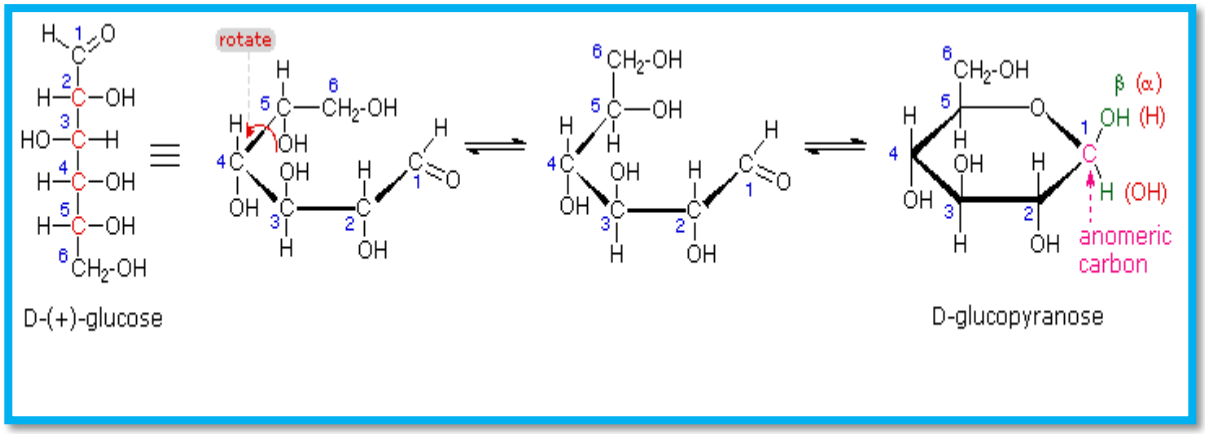


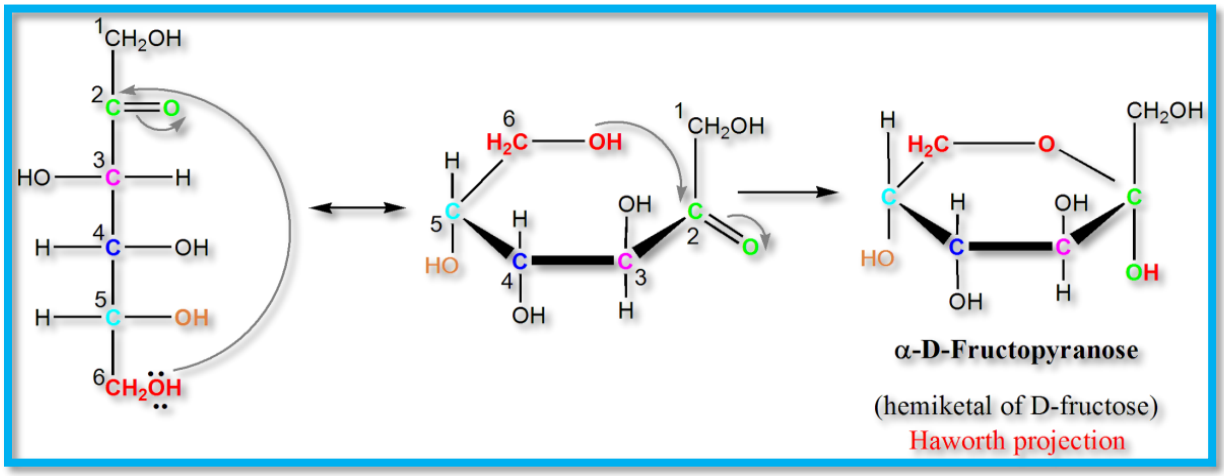
3-7 التركيب الحلقي للسكريات

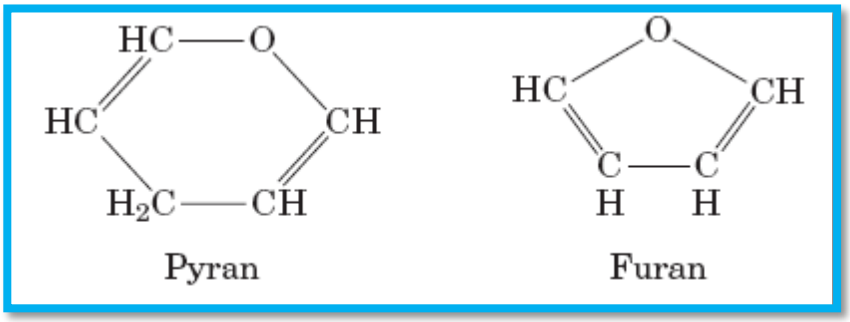
ان الشكل المفتوح للسكريات يكون مناسب للسكريات الترايوز وتيتروز ويطلق على السكريات في الشكل المفتوح (صيغة فيشر Fischer) ، اما السكريات التي على خمس ذرات كاربون او اكثر فانها توجد بشكل حلقي (وذلك بسبب مرونة الهيكل الكاربوني وميل مجموعة الالديهايد في الكاربون رقم ١ الى التفاعل مع مجموعة الكحول الاقرب في نهاية السلسلة وتكوين الهيمي اسيتال او الهيمي كيتال والذي يكون اكثر استقرارا من الشكل المفتوح) وبالتالي تكون مجموعة الكاربونيل فيها كامنة لذلك نجد انها خاملة مع الكواشف التي تتفاعل مع الالديهايدات الاخرى وثابتة مع الهواء والاوكسجين بينما تميل الالديهايدات الاعتيادية للاكسدة بسرعة تحت نفس الظروف.

- عملية غلق السكر ينتج جزئية غير متماثلة جديدة حول ذرة الكاربون ١ وان الجزيئتين الناتجة تسمى الانوميرات anomer (حسب اسقاطية هاورث Haworth projections) تختلف فقط في ترتيب configuration المجاميع حول الكاربون ١ للالديهايدات و٢ للكيتونات . وهذه الانوميرات هي الشكل الفا التي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل الى الاسفل ، والشكل بيتا الذي تكون فيه مجموعة الهيدروكسيل الى الاعلى . في الكيتونات مثل الفركتوز فان الشكل الحلقي ينتج عنه متناظرة بناء على ذرة الكاربون رقم ٢ في الفركتوز الحلقي ، فإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل إلى أسفل يطلق على المتناظر ألفا (الشكل على هيئة ترانس) والعكس إذا اتجهت إلى أعلى يطلق علية بيتا (سس). ولهذا فان ذرة الكاربون رقم ٢ تسمى بذرة الكاربون الانوميرية . اذا ان الانوميرات هي ايزومرات (الفا وبيتا) جديدة للكلوكوز والفركتوز.

- **الانوميرات Anomers : وهي الايزومرات المجسامية Stereoisomers** وهي المركبات السكرية التي تختلف عن بعضها بذرة الكاربون في مجموعة الكاربونيل بعد تكوينها الشكل الحلقي وبهذا فان الكلوكوز و الفركتوز يستطيع تكوين التركيبين الحلقيين المختلفين الفا وبيتا ويطلق على كل واحد منها **Anomer**
- اذا كانت الحلقه سداسيه فانه يلحق باسم السكر كلمه **Pyranose** فتسمى الصيغة المقفلة للكلوكوز **كلوكوبايرانوز Glucopyranose وللكلاكتوز كالاكتوبايرانوز Galactopyranose** واذا كانت خماسية فيلحق باسم السكر كلمه **فيورانوز Furanose** فيسمى الفركتوز ذو الصيغة المقفلة **فركتوفيورانوز** ومع تكوين رابطه الهيمي اسيتال الداخلية تصبح ذرة الكاربون الأولى الالديهايديه وذرة الكاربون الثانية في السكريات الكيتونيه غير متناسقة وبالتالي نشوء مشابهين تبعا لاتجاه مجموعه الهيدروكسيل على تلك الذرة ،فإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل إلى أسفل يطلق على المتناظر ألفا والعكس إذا اتجهت إلى أعلى يطلق علية بيتا ولهذا فان ذرة الكاربون رقم ١ تسمى بذرة الكاربون الانوميريه و يسمى الشكلان ألفا و بيتا بالانوميرز .







3-8 الدوران البصري (الضوئي) الذاتي في المحلول Mutarotation

هو التغير في الدوران للضوء المستقطب نحو التعادل . ان فعالية الدوران البصري (تدوير الضوء المستقطب) للسكريات α و β تختلف بشكل ملحوظ عن بعضها ولكن في المحاليل تبدأ بالتغير إلى ان تصبح متعادلة ، اي انه عند اذابة سكر ذو صيغة β مثلا في الماء فانه في البداية تكون له قيمة معينة من الدوران البصري ومن ثم تبدأ هذه القيمة تتغير إلى إن تصل إلى قيمة ثابتة وهذا التغير يكون ناتج من تحول السكر الى صيغة المناظرة اي صيغة α الى ان يتكون محلول ذو نسب متساوية من α و β حيث تصبح فعالية الدوران البصري ثابتة . وبعض المصادر تعرف ال **Mutarotation** بأنه حالة توازن بين الشكل المفتوح والشكل الحلقي للسكر في المحلول . ان الشكل الاكثر تواجد هو بيتا (الاكثر استقرارا).

α-D-glucose ⟷ D-glucose (open) ⟶ β-D-glucose

(36%) (trace) (64%)

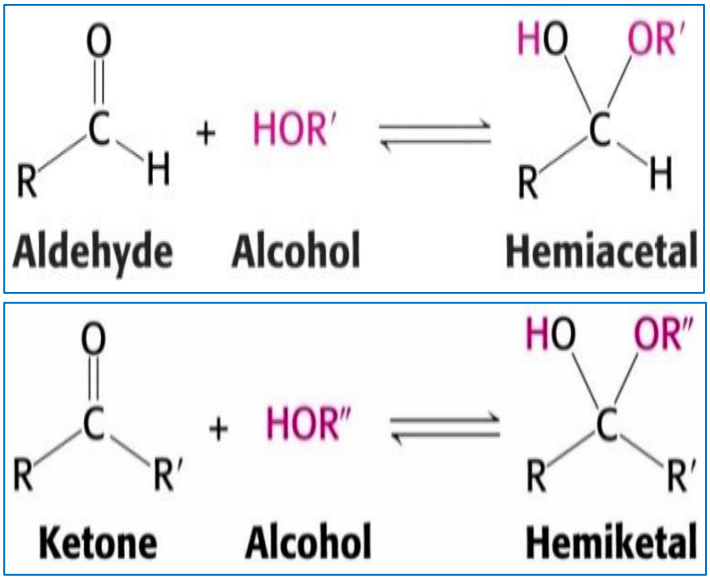
مثلا في حالة تحضير محلول بيتا كلوكوز فانه له تدوير ضوئي يساوي $+112^{o}$ ، وبعدما يترك ليستقر تكون تدويره الضوئي مساوي ل $+52.7^{o}$

36% *a* –D– glucose $[a]_D = +18.7^{0}$

64% *b* –D– glucose $[a]_D = +112^{0}$ **The sum is $+52.7^{o}$**

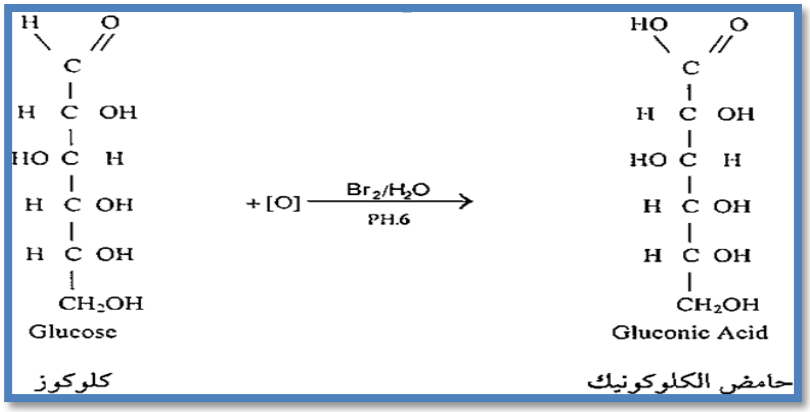
3-9 تفاعلات السكريات :

١- **تكوين الاسيتال و الكيتال (الهيمي اسيتال والهيمي كيتال):-** عند تفاعل مجموعة الالديهايد او الكيتون مع مجموعة الهيدروكسيل في المركب السكري فان الناتج يكون مركب حلقي . ان أساس التفاعل هو تفاعل الالديهايدات والكحولات لينتج المركبات هيمي الديهايدات وهيمي كيتونات كما في المعادلات أدناه :-

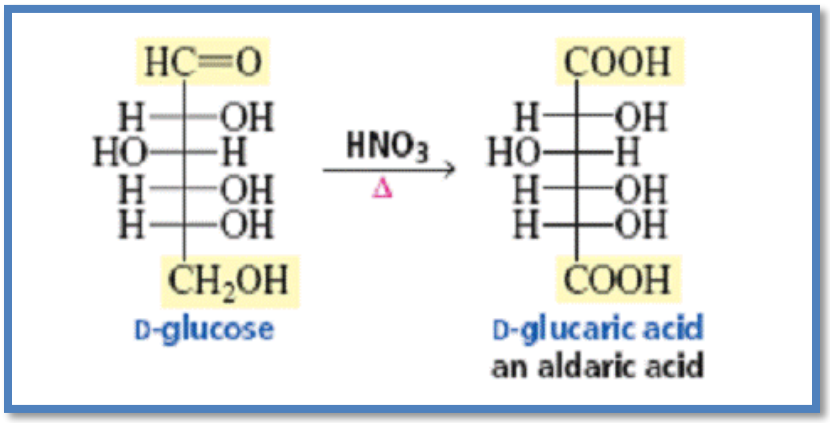


٢- الأكسدة : وتشمل

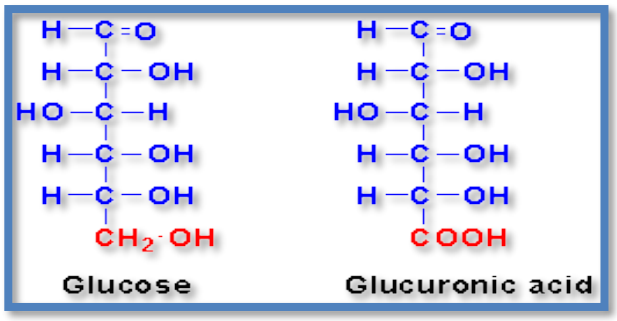
أ-**بواسطة ماء البروم :** يمكن اكسدة السكريات الألديهايدية باستعمال ماء البروم (Bromine water) عند ضبط درجة الحموضة (PH) بمحلول منظم مناسب عند الدالة (6.0) الى الاحماض الألدونية أحادية الكربوكسيل. ان تأثير ماء البروم يقتصر على السكريات الألديهايدية اذ ليس له تأثير على المركبات السكرية الكيتونية مثل سكر الفركتوز، لذلك يمكن استخدام هذا التفاعل للتميز بين السكريات الألديهيدية والكيتونية.



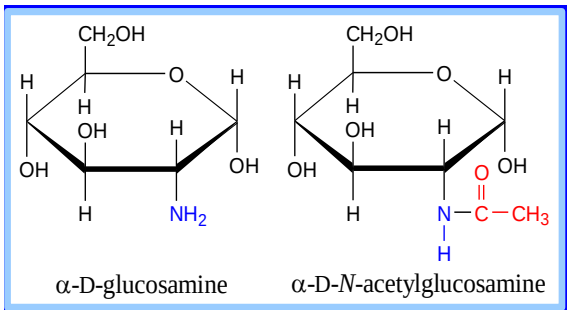
ب – الأكسدة بواسطة حامض النتريك المركز : تتم باستعمال حامض النتريك المركز تحت ظروف مناسبة لتتحول مجموعة الألديهايد السكرية ومجموعة الهيدروكسيل الأولية (على ذرة الكربون ٦) إلى مجاميع كربوكيسلية لإنتاج الأحماض السكرية ثنائية الكابوكسيل المعروفة تحت الاسم حامض سكاريك اعتماداً على السكر المستخدم بالأكسدة:–



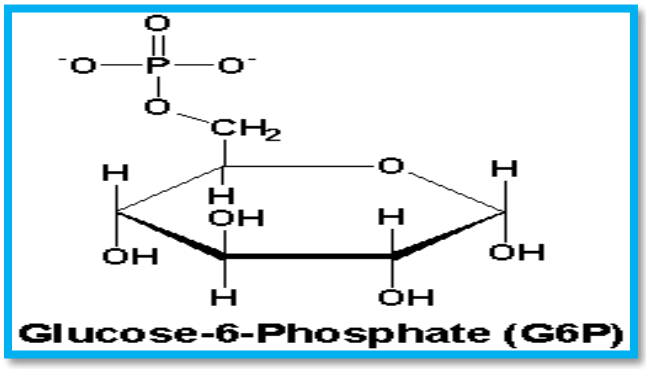
جـ – الأكسدة بواسطة فوق أوكسيد الهيدروجين : تتأكسد سكريات الألدوز البسيطة مثل سكر الكلوكوز عند معاملتها بفوق اوكسيد الهيدروجين (Hydrogen Peroxide) الى حامض الكلوكوز الكلوكورونيك (Glucouronic acid)، حيث تتأكسد مجموعة الكحول الأولية (على ذرة الكربون الأخيرة) الى مجموعة كربوكيسلية وتبقى مجموعة الألديهيد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



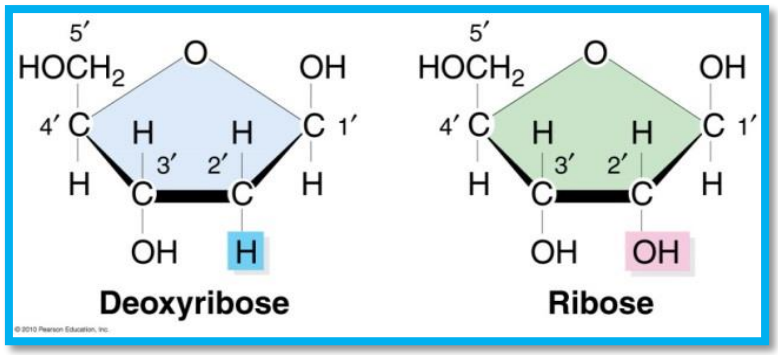
٣- **السكريات ألأمينيه:-** تتكون السكريات الامينية بأستبدال مجموعة الهيدروكسيل الواقعة على ذرة الكاربون الثانية بمجموعة أمينية NH_2– ، مثال د–كلوكوز أمين حيث تكون مجموعة الأمين في المجموعة الثانية .



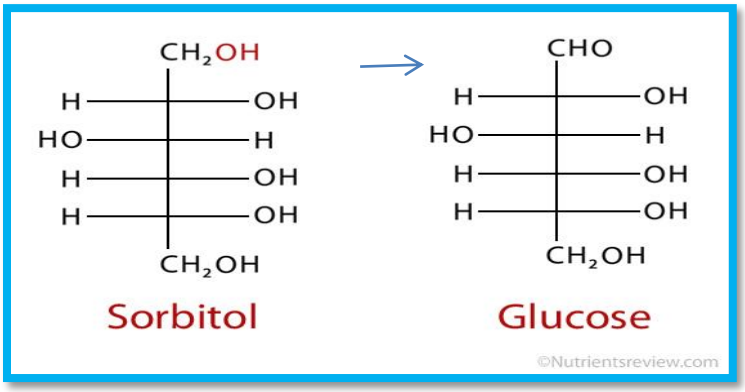
٤- **السكريات الفوسفاتية :** هناك عدد من استرات حامض الفسفوريك للسكريات الاحادية وهي نواتج وسطية مهمة أثناء التفاعلات الايضية للكاربوهيدرات ، مثال ألفا–د–كلوكوز–٦–حامض الفوسفوريك



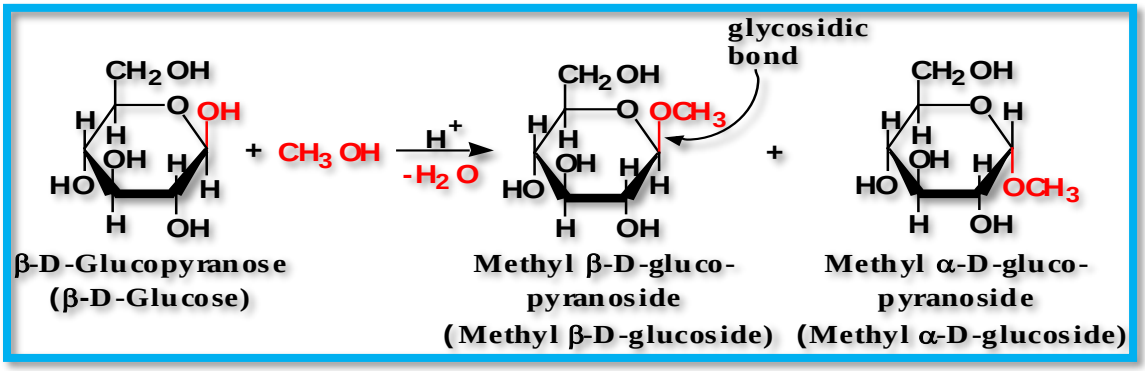
٥- **السكريات اللا اوكسجينيه (ديوكسي):** من اكثر السكريات الديوكسي وجودا في الطبيعة هو دي اوكسي D– – رايبوز الذي ازيلت منه ذرة أوكسجين من ذرة الكاربون الثانية ، ويعد هذا السكر من احد مكونات الحامض النووي الرايبوزي المزال منه الاوكسجين مثل ٢– ديوكسي رايبوز (حيث يدخل في تكوين الحامض النووي) .



٦- **الاختزال الى سكريات كحوليه :** تنتج من اختزال مجموعة الكاربونيل في السكريات الأحاديه تحت ظروف معينه الى مركبات متعددة الهيدروكسيل (الالديتولات) التي لها أهمية طبية خلال الاختزال بملغم (Na/Hg) (مثال السوربيتول)



٧- **تكوين الكلايكوسيدات :-** الكلايكوسيدات هي مركبات ناتجة عن اتحاد السكريات الاحادية مع مجموعة الهيدروكسيل لمركب اخر بوجود حامض معدني مخفف عاملا مساعدا وتتحول الى (NR_2 ، OR) مكونة كلايكوسيدات السكر. تدخل الكلايكوسيدات في تركيب عدد كبير من من العقاقير الطبية مثل مركب دايجوكسين الذي يعمل على تحفيز عضلة القلب لعملية التقلص والذي يعطى عن طريق الفم .



10-3- السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

وهي عبارة عن سلاسل صغيرة من الكاربوهيدرات و تحتوي على (2-10) من جزيئات السكريات الأحادية التي ترتبط مع بعضها بواسطة الاصرة الكلايكوسيدية او مايسمى باصرة الكيتال او الاسيتال وهذه السكريات تتحلل الى وحدات صغيرة من السكريات الأحادية التي تتكون منها .

ومن هذه السكريات الشائعة الموجودة في الطبيعة مايلي :

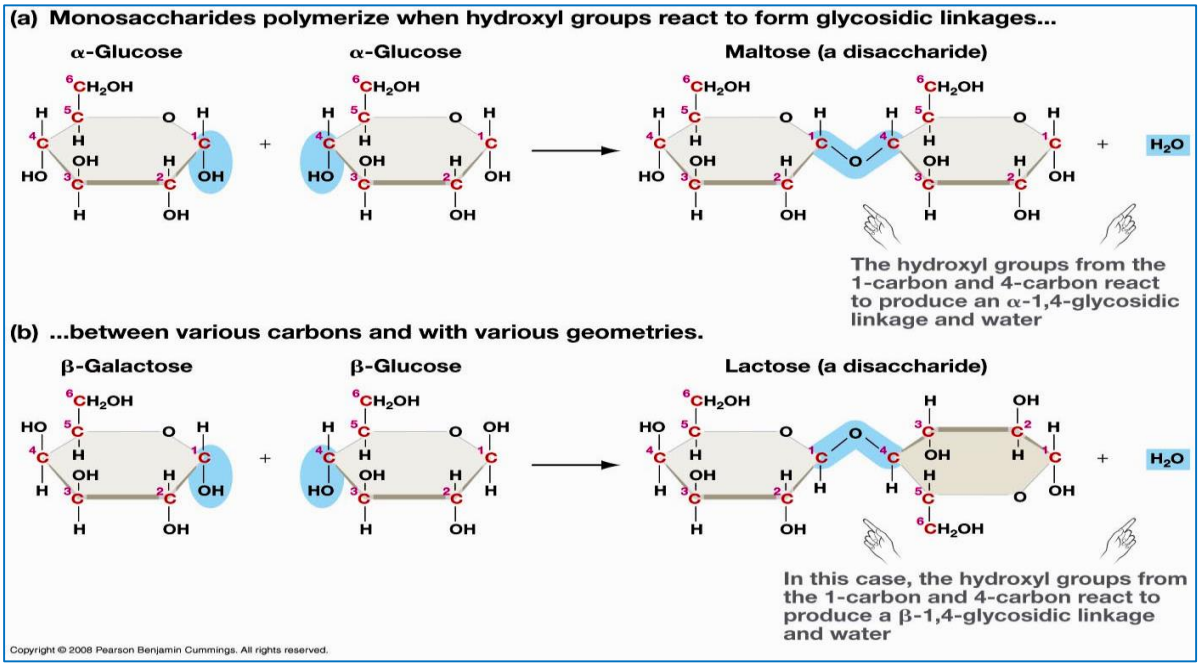
السكريات الثنائية Di saccharides : (مكونة من وحدتين من السكريات الأحادية)

تتكون من ارتباط جزيء سكر أحادي مع مجموعة الهيدروكسيل من جزيء سكر اخر. تتكون الرابطة بفقد جزيء ماء (تفاعل تكثيفي) عندما تتفاعل المجموعة المختزلة في ذرة الكاربون الكيرالية (مجموعة الكاربونيل) في السكر الأحادي مع:

- أ- مجموعة كحول لسكر آخر. $R-OH + HO-R' \rightarrow R-O-R' + H_2O$

ب- المجموعة المختزلة لسكر آخر وهذا أقل انتشارًا. مثل السكروز.

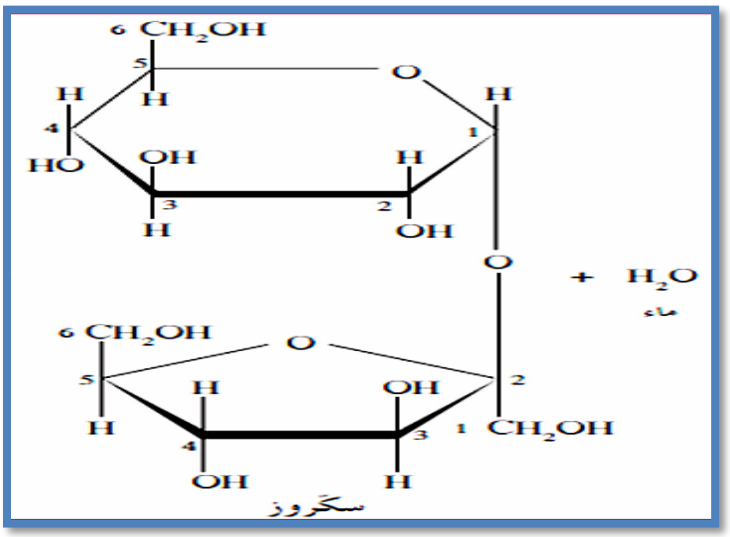
- ترتبط السكريات الثنائية ، الثلاثية والمتعددة بواسطة الرابطة الكلايكوسيدية وهي (أصرة تساهمية) . بسبب الشكل الثلاثي الأبعاد للسكريات الأحادية فإن ربط الكلايكوسيد ممكن أن يعمل عند أي من الزاويتين يسمى ألفا أو بيتا.



شكل (١-٦) تكوين السكريات الثنائية

ومن الأمثلة على السكريات الثنائية :

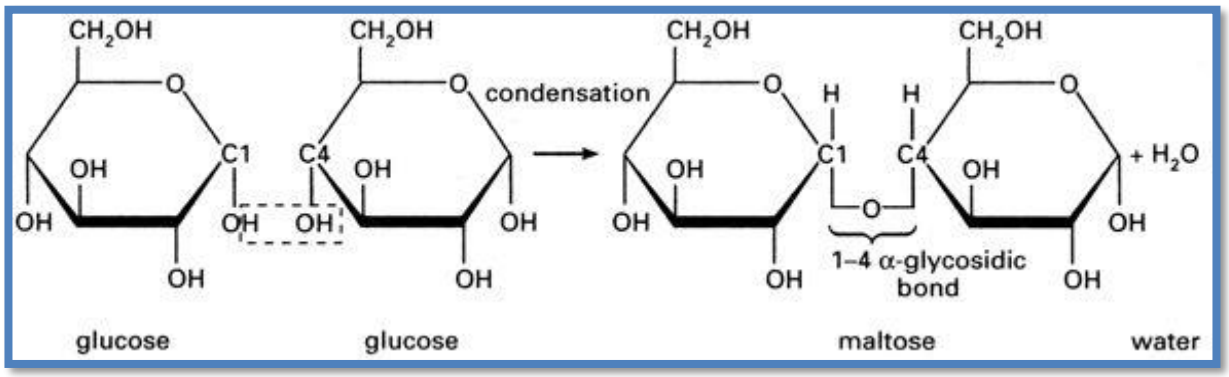
أ- **السكروز (سكر القصب) Sucrose :-** يعد من اهم السكريات الثنائية الموجودة والشائعة في الطبيعة ، ويعرف بسكر المائدة او السكر الاعتيادي وهو سكر يتكون من جزئين الكلوكوز والفركتوز . يوجد هذا السكر بشكل طبيعي في ثمار النباتات والمصدر الطبيعي له هو البنجر السكري وكذلك قصب السكر ، وهو سكر غير مختزل نظراً لارتباط المجاميع الفعالة المسؤولة عن ذلك وهي مجموعة الالديهايد في الكلوكوز مع مجموعة الكيتون في الفركتوز ويسمى ايضا بسكر العنب وهو موجود بشكل طبيعي في العسل ويتحلل هذا السكر في الامعاء بواسطة انزيم السكريز الى مكوناته من الكلوكوز والفركتوز . يوضح الشكل تركيب السكروز الذي يتكون من ارتباط سكر α-D- الكلوكوز مع β-D- الفركتوز باصرة (2-1)



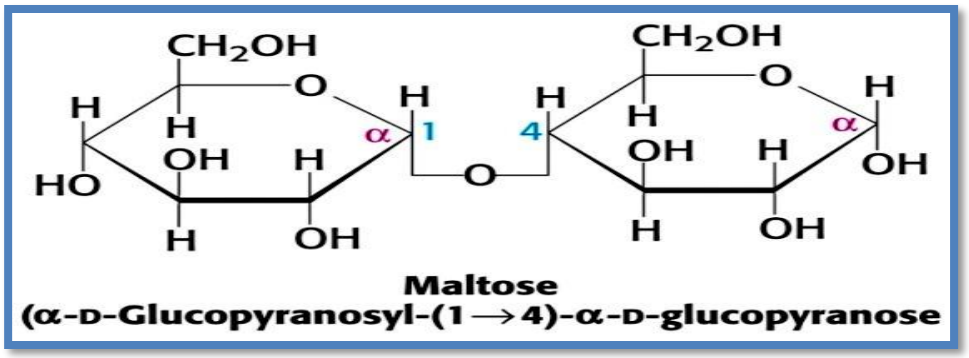
الشكل (١ - ٧) السكروز

ب – المالتوز Maltose :- او سكر الشعير وهو من السكريات الثنائية يتكون من ارتباط وحدتين او جزئيتين من سكر D-gtucoase وهو من السكريات المختزلة . وينتج عند تحلل النشا بواسطة انزيم الفا – أميليز الموجودة في الشعير المنبت او في اللعاب وعصارة البنكرياس . ان سكر المالتوز هو جزء من النشا في السلاسل المستقيمة له (الاميلوز) ويرمز للاصرة الكلايكوسيدية بين جزيئتي الكلوكوز في هذه السلاسل ب (α 1-4) أي بين ذرة الكاربون الأولى من جزيئة الكلوكوز وذرة الكاربون الرابعة من جزيئة الكلوكوز الثانية . اما السكر الموجود الموجود عند التفرعات خاصة في جزء الاميلوبكتين Amylopectin من النشأ فيسمى سكر الايزومالتوز

Isomaltose حيث تكون السلاسل فيه بشكل متفرع كما في الاميلوبكتين على العكس في سكر المالتوز الذي تكون سلاسله مستقيمة . يمثل الشكل (١ – ٨) كيفية ارتباط وحدتي الكلوكوز وتكوين سكر المالتوز

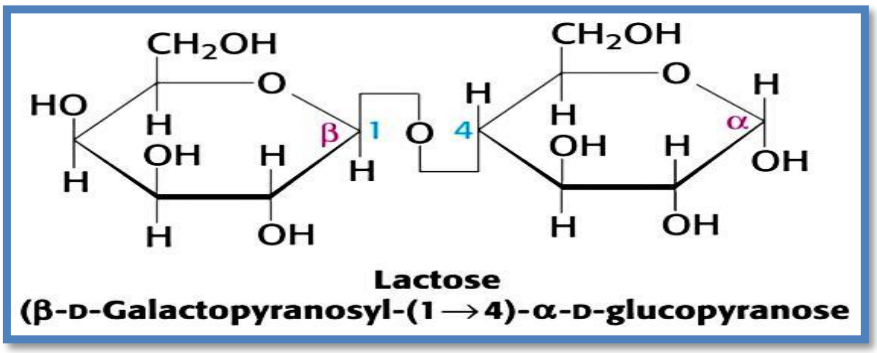


شكل (١– ٩) تكوين سكر المالتوز



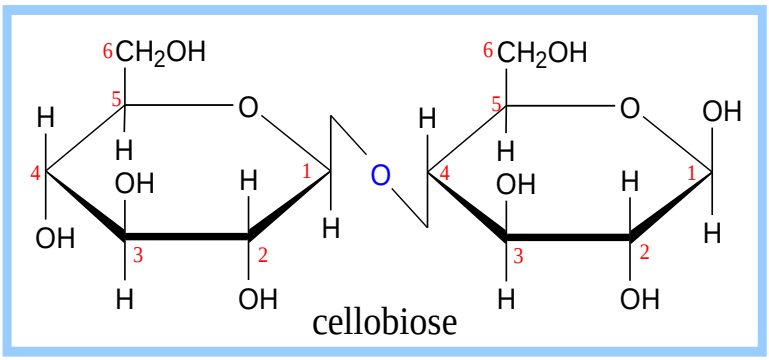
شكل (١– ١٠) سكر المالتوز

ج– اللاكتوز Lactose :– وهو من السكريات الثنائية الشائعة في الطبيعة ويعرف بسكر الحليب لوجوده في الحليب فقط ويتكون اللاكتوز من جزيئتين وهي الكلوكوز D–Glucose والكالكتوز D–Galactose مرتبطين عن طريق الاصرة الكلايكوسيدية من نوع **β (1–4)** وهو أيضا من السكريات المختزلة . يمكن تخمره بواسطة الاحياء المجهرية مثل بكتريا حامض اللاكتيك الى حامض اللاكتيك وذلك عند تحميض الحليب وتحويله الى اللبن وان قلة امتصاصه في الأمعاء يمكن ان يسبب حدوث الاسهال . يمثل الشكل (١– ١١) تركيب اللاكتوز



شكل (١- ١٢) لاكتوز

د- السلوبايوز Cellobiose:- يتكون من ارتباط وحدتين كلوكوز بآصرة من (1-4) β يوجد في بعض أنواع النباتات. وينتج من تحلل السليلوز ، وهو الوحدة المتكررة في السليلوز والذي لايتحلل بعصارات الجهاز الهضمي للانسان لافتقارها لانزيم السليوليز



شكل (١- ١٣) السلوبايوز

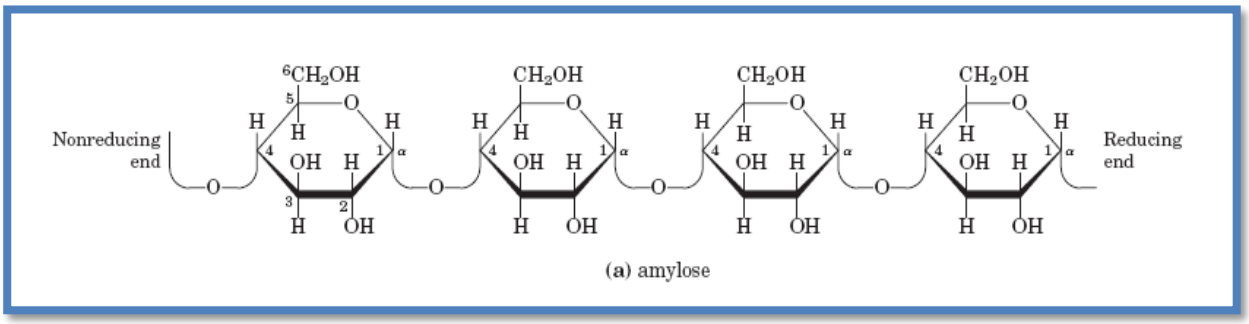
3- 10-3 السكريات المتعددة PolySaccharides :

تعرف الكاربوهيدرات التي تحتوي على اكثر من عشرة وحدات من السكريات الأحادية بالسكريات المتعددة وعادة توجد في الطبيعة على شكل مركبات ذات اوزان جزيئية عالية تختلف في طبيعتها البوليمرية Polymeric ، اذ منها تكون بشكل سلاسل مستقيمة ومنها بشكل متفرعات معقدة وهناك نوعان من السكريات المتعددة وهي :

أ- **السكريات المتعددة المتجانسة HomopolySaccharides** :- وهي التي تنتج نوعا واحدا من السكريات الأحادية عند تحللها ، ان عدد منها يستخدم كوحدات خزن للوقود الخلوي (مثل النشا) او كوحدة بناء ضمن الخلية (مثل السليلوز) وهناك عدة انواع منها هي :

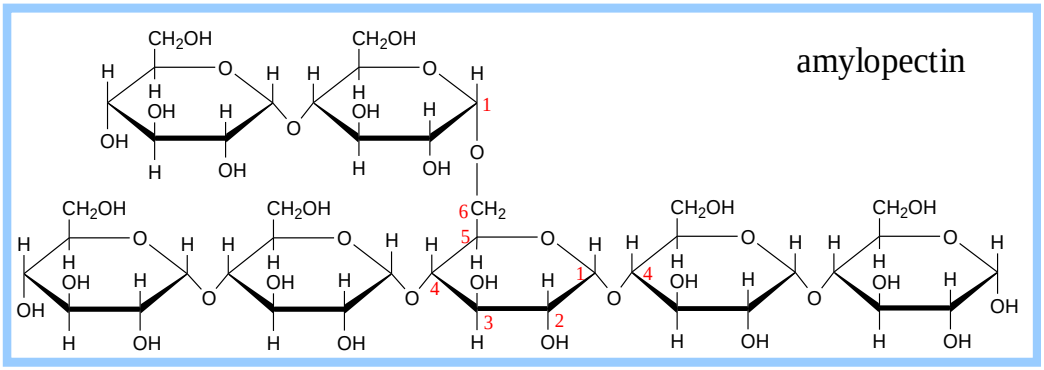
1- النشا Starch :- يعد من اهم مركبات الكاربوهيدرات الموجودة في الطبيعة وهو مخزون في النبات اذ يكون تقريبا اكثر من 50% من مجموع الكاربوهيدرات التي يتناولها الانسان ، يتكون النشا من مكونين اساسيين هما الاميلوز الذي يكون بشكل سلاسل مستقيمة غير متفرعة اما النوع الثاني فيدعى الاملیلوبكتين تتكون من سلاسل متفرعة ، ويكون كلا المكونين من وحدات بنائية من الكلوكوز لكن يختلفان في التركيب .

أ – **الاميلوز Amylose** : يتكون الاميلوز (الشكل ١- ١٣) من سلاسل مستقيمة من وحدات الكلوكوز المرتبطة بعضها مع بعض بأواصر كلايكوسيدية من نوع (4-1 α) ، وتتراوح عدد وحدات الكلوكوز بين 100-200 وحدة بنائية



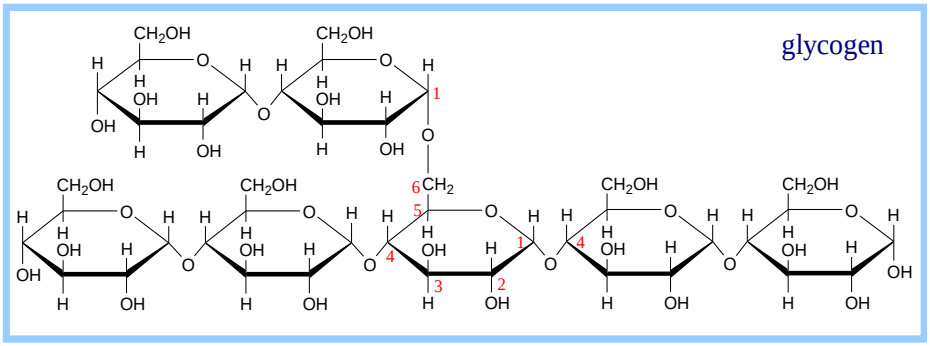
شكل (١- ١٣) الاميلوز

ب – الاميلوبكتين Amylopectin : يتكون من سلاسل متفرعة من وحدات الكلوكوز مرتبطة بعضها مع بعض بأواصر من نوع (α 1–4) لتكون السلاسل المستقيمة منه ثم ارتباط هذه السلاسل بأصرة أخرى من نوع (α 1– 6) بحيث يتكون التفرع مابين 24–30 وحدة كلوكوز . ان الوزن الجزيئي للاميلوز قد لايتجاوز 400000 دالتون على حين يكون الوزن الجزيئي للاميلوبكتين على اقل تقدير المليون دالتون . يتحلل النشا بفعل الانزيمات المحللة فأنزيم الفا أميليز الموجود في اللعاب والبنكرياس يحلل النشا عشوائيا الى سكر المالتوز ووحدات من الكلوكوز . اما انزيم البيتا أميليز فهو يحلل النشا من النهاية غير المختزلة من سلاسل النشا ويحلل بشكل منظم بحيث يكون الناتج سكر المالتوز فقط ، يمثل الشكل (١– ١٥) تركيب الاميلوبكتين



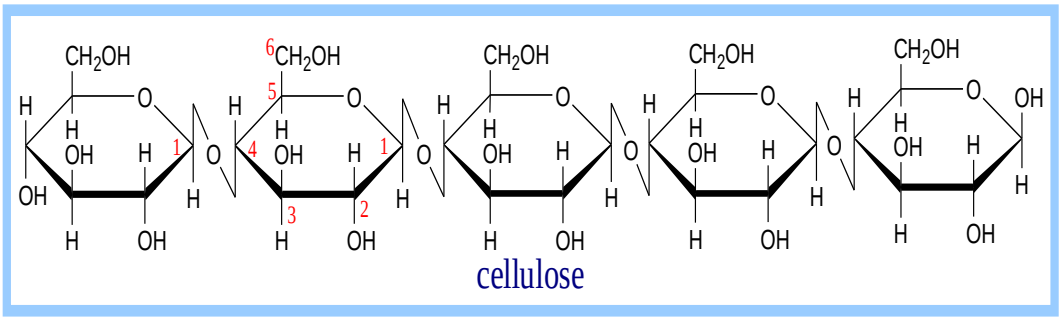
شكل (١– ١٥) الاميلوبكتين

2– الكلايكـوجين Glycogen :– ويسمى الكلايكوجين بالنشا الحيواني وهو الخزين الكاربوهيدراتي في الكبد والعضلات للانسان والحيوان ، ويتكون من وحدات من الكلوكوز وهو شبيه بالاميلوبكتين في النشا الاعتيادي أي انه يتكون من سلاسل متفرعة لكنه يختلف عن الاميلوبكتين بأنه اكثر تعقيدا او تفرعا منه اذ يوجد تفرع في السلاسل لكل 8–10 وحدات كلوكوز ، (شكل ١– ١٦) ويختلف بأختلاف الحيوان والنسيج وكذلك الحالة الفسيولوجية للحيوان .



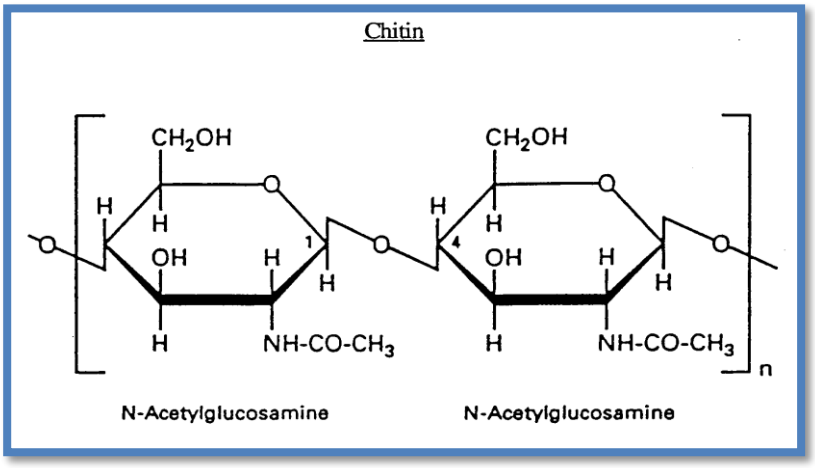
شكل (١- ١٦) كلايكوجين

3- السليلوز Cellulose :- يعد هذا السكر من الكاربوهيدرات التركيبية المكونة للهيكل البنائي اذ يكون جدار الخلايا فضلا عن اماكن اخرى من النباتات ويوجد بصورة نقية في الياف القطن . يتكون السليلوز من سلاسل مستقيمة من وحدات الكلوكوز شبيه بالنشا لكن الاختلاف في الاصرة حيث ترتبط وحدات الكلوكوز في السليلوز باصرة من نوع (β 1-4) . ان السليلوز لايتحلل بفعل الانزيمات التي يفرزها الجهاز الهضمي في الانسان . لكن يمكن تحليله بواسطة الانزيمات التي تفرزها البكتريا التي تعيش في الجهاز الهضمي للمجترات وهو احد مكونات الالياف في غذاء الانسان . يمثل الشكل (١- ١٧) تركيب السليلوز



شكل (١- ١٧) السيليلوز

4- الكايتين Chitin : ويعد ايضا سكرا معقدا موجود في الغلاف الخارجي للحشرات والقشريات وهو شبيه بالسليلوز في النباتات يتكون من سلسلة متكررة لسكر الكلوكوز هو N – أسيتيل – D – كلوكوز امين ويكون مرتبطاً مع عنصر الكالسيوم والبروتينات ، يمثل الشكل (١- ١٨) تركيب الكايتين



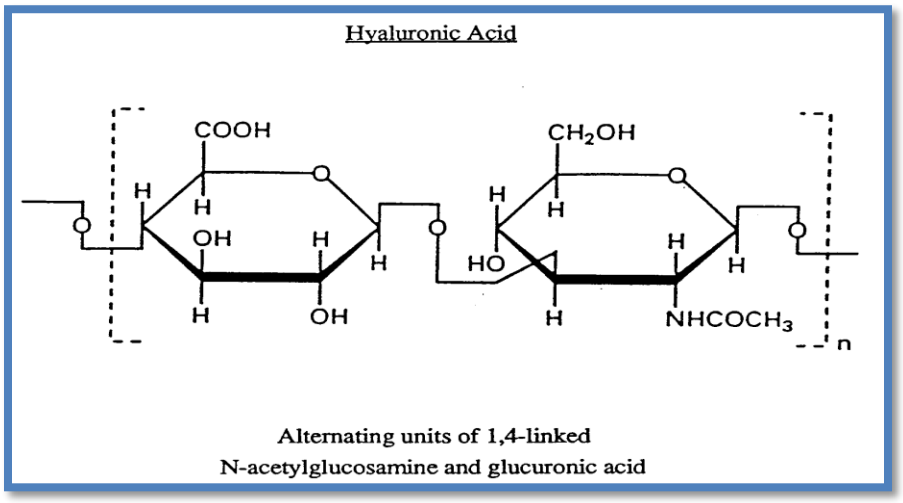
شكل (١- ١٨) الكايتين

ب- السكريات المتعددة غير المتجانسة Heteropoly Saccharides :- وهي السكريات التي تنتج عند تحللها اكثر من نوع من السكريات الأحادية ومن هذه السكريات غير المتجانسة السكريات المخاطية (مثل حامض الهيالورونيك والهيبارين والبكتين والمواد البكتينية) .

اغلب السكريات المتعددة تفقد الصفة الاختزالية او تقل الاختزالية بشكل كبير بسبب حجم الجزئية الكبير جداً حيث يتكون من عدة ألاف من الوحدات السكرية الى ملايين. فتكون قوة الهيدروكسيل الحرة في ذرة الكاربون الانومرية قليلة جدا مقارنة مع الحجم الكبير وبالتالي لا تستطيع اختزال العناصر . ومن الامثلة عنها :

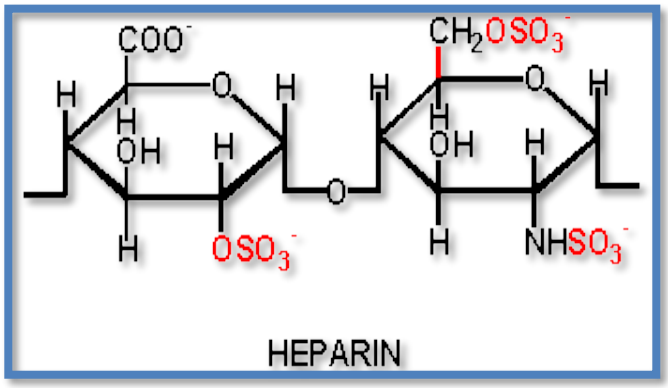
1 – حامض الهيالورونيك Hyaluronic acid : يتكون من وحدات كلوكوز أمين وهو مركب يوجد في المفاصل بوصفه مادة مزيتة والحبل السري وكذلك في الجلد ويتواجد أيضا في سم الافعى وسم النحل .

شكل (١ – ١٩) تركيب حامض الهيالورونيك



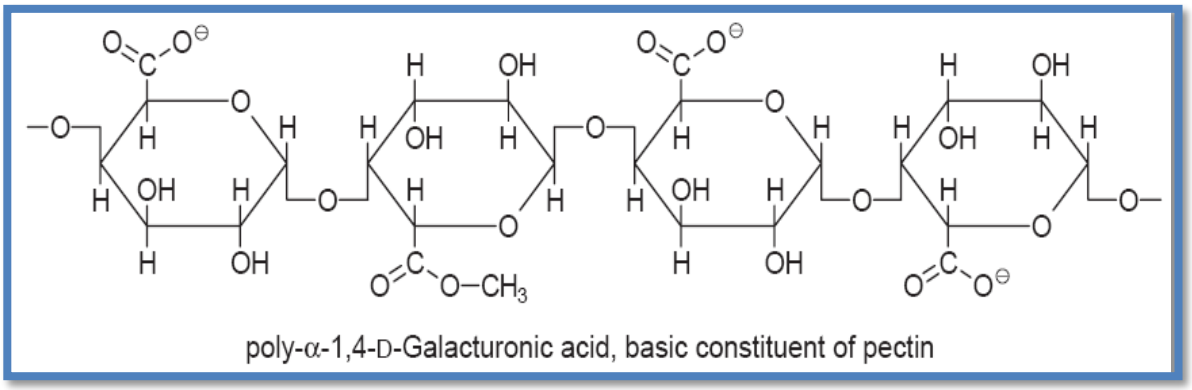
شكل (١ – ١٩) حامض الهيالورونيك

2 – الهيبارين Heparin : وهو من الكاربوهيدرات المتعددة المخاطية ذات وزن جزيئي 17 كيلو دالتون ، وتعد من المواد المانعة لتخثر الدم من خلال منع تنشيط عوامل التخثر وبأرتباطه بهم يعمل على تثبيط فعالية الثرومبين ويوجد في الكبد والرئتين والطحال والدم . يعمل الهيبارين على زيادة تحرر انزيمات اللاييز Lipase ولذلك يعد احد العوامل المساعدة في فعالية هذه الانزيمات . يمثل شكل (١ – ٢٠) الهيبارين



شكل (١ – ٢٠) الهيبارين

3- البكتين ومشتقاته : تكون هذه المجموعة جزءا من الالياف الغذائية والتي تشمل البكتين وحامض البكتيك وهي عبارة عن مشتقات لكاربوهيدرات متعددة غير متجانسة لها صفات غروية تكون الهلام وتوجد في النباتات ولاسيما قشور الفواكه مثل التفاح والحمضيات اذ تكون غنية بالبكتين وعادة تستخدم في صناعة المربيات والجلي بسبب قابليتها على زيادة لزوجة الناتج وتثخينه . شكل (١- ٢١) يمثل الوحدة الأساسية للبكتين



شكل (١- ٢١) الوحدة الأساسية للبكتين