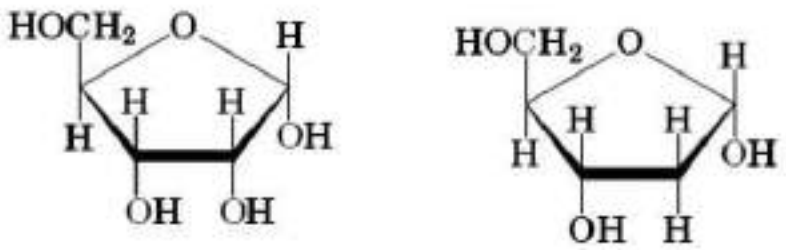


α-D-Ribose 2-Deoxy-α-D-ribose

الشكل (10-4): سكر 2-الديوكسي رايبوز 2-Deoxy ribose وسكر الرايبوز Ribose.

4- D – لكسزوز D-Lyxose: وهو من السكريات الخماسية الذي يتواجد في العضلات القلبية.

السكريات السداسية الكاربون Hexoses

إن الصيغة الوضعية لهذه المجموعة هي $C_6H_{12}O_6$ وهي الأكثر أهمية من بين السكريات البسيطة الأخرى والمتعددة. وإن معظم السكريات القليلة الوحدات Oligosaccharides وكذلك المتعددة موجودة في الخلايا والأنسجة النباتية والحيوانية وهي شائعة في الطبيعة على شكل حر، **ومن هذه السكريات:**

أ- **الكلوكوز:** يطلق على هذا السكر سكر العنب وأحياناً سكر الدم، ويعد من أهم السكريات الأحادية فهو موجود بشكل حر وينتج من تحلل السكريات الثنائية وكذلك من تحلل الكلايكوجين المخزون في الكبد ويعد حلقة الوصل في ايض المواد الكاربوهيدراتية إذ تستخدمه الخلايا في تحديد الطاقة والعناصر الغذائية الاخرى. كما يتواجد في الثمار الحلوة المذاق ولاسيما في الفواكه مثل العنب والتمر والكرز والحمضيات وغيرها من الفواكه. ويوجد الكلوكوز مرتبطاً في سكر البنجر والقصب مع سكر الفركتوز بوصفه جزءاً من تركيب سكر السكروز وكذلك مرتبطاً مع الكالكتوز في سكر الحليب اللاكتوز وهو جزءٌ من السكريات الثلاثية والرباعية مثل الرافينوز Raffinose والستاكيوز Stachyose وايضاً جزءٌ من السكريات المتعددة مثل النشا والسليلوز والكلايكوجين. ويمكن إنتاجه تجارياً إما بوساطة الحامض او الإنزيمات من مصادر النشا مثل البطاطا والذرة. ويعد الكلوكوز من اهم السكريات القابلة للتخمر Fermentable sugars.

ب- **الفركتوز:** يسمى سكر الفركتوز بسكر الفواكه او الليفيولوز Levulose وهو سكر عالي الذوبان ومن الصعوبة تبلوره وهو اكثر السكريات حلاوة ويوجد بشكل حر في الفواكه وكذلك في العسل والسكر المحول. واذا وجد في الطبيعة فانه عادة يصاحب سكر الكلوكوز ولاسيما سكر السكروز وهو مكون لعدد من السكريات الثلاثية والرباعية مثل الرافينوز والستاكيوز ومكون للسكريات المتعددة الفروكتان Fructan ومثال عليها هو الانيولين Inulin.

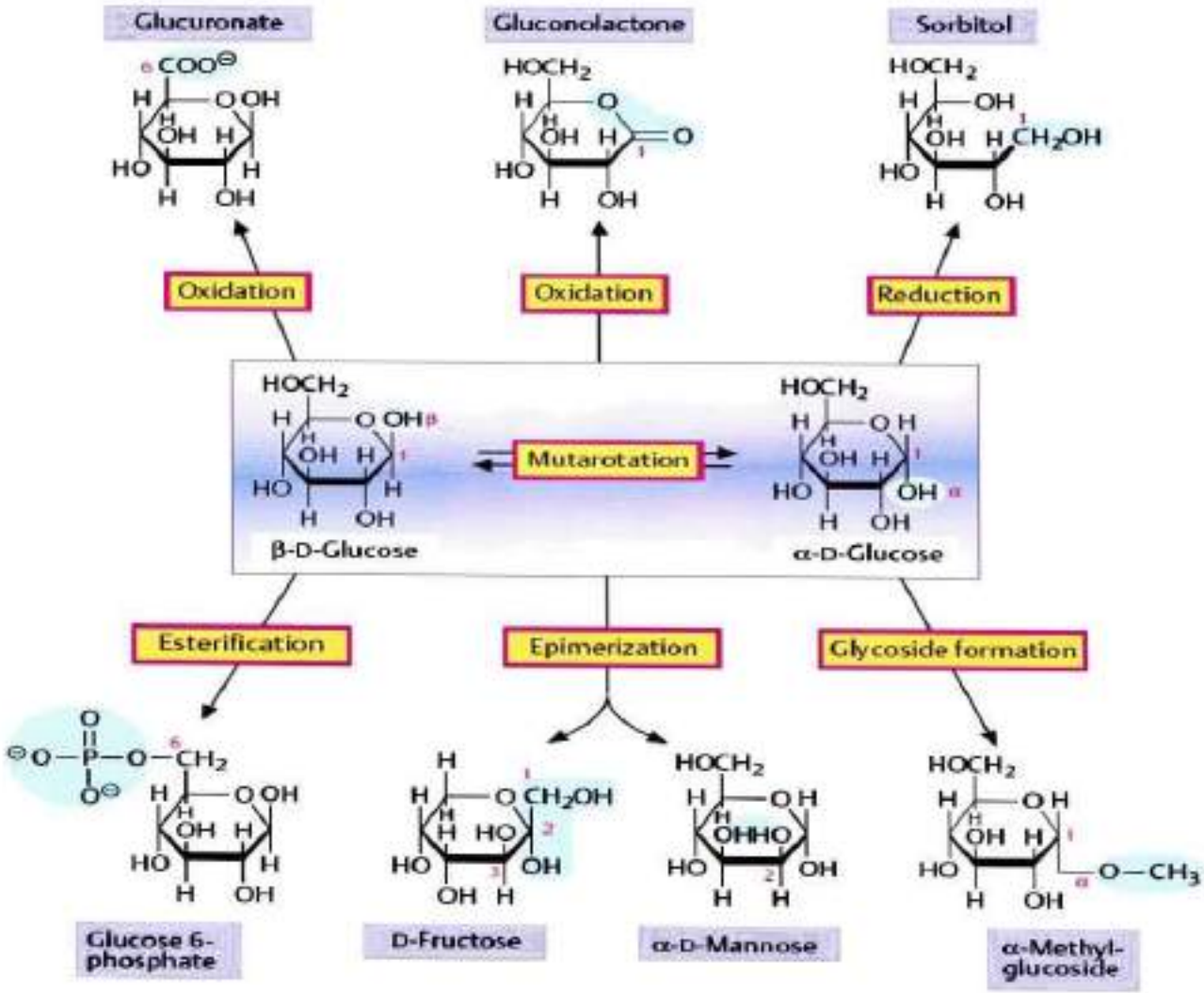
جـ- **الكالاكتوز:** وهو سكر سداسي ألديهايد Aldose من السكريات الموجودة مرتبطاً بالكلوكوز في اللاكتوز ويندر وجوده حراً مثل الكلوكوز والفركتوز. ويوجد كذلك في سكر الرافينوز والستاكيوز

وكذلك السكريات المتعددة في الصمغ العربي Gum Arabic ويمكن تحويل الكالاكتوز الى الكلوكوز في الكبد.

هناك سكريات أقل أهمية من الناحية الحيوية مثل سكر المانوز D-mannose (لاحظ الشكل السابق (4-6)) مكوناً للسكريات المتعددة Mannan في تركيب النباتات وهو مكون للنوى في كثير من الفواكه وموجود كذلك في تركيب الميوكويدات Mucoids وهي مواد بروتينية كاربوهيدراتية Glycoproteins شبيه بالمواد المخاطية.

السكريات الأحادية المشتقة Derived monosaccharides

هذه السكريات تشابه السكريات الأحادية مع وجود اختلاف بسيط اعتماداً على نوع التفاعلات التي أجريت على السكريات الأحادية التي قد تكون أكسدة او اختزال او إضافة او حذف(**الشكل 15-4**):



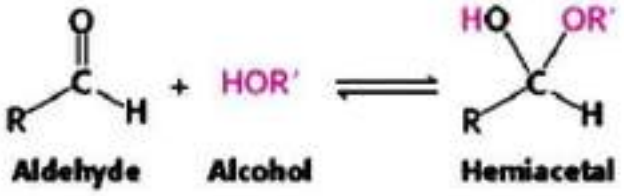
الشكل (11-4): تفاعلات السكريات الأحادية لتكوين مشتقات السكريات.

فمثلاً تؤدي أكسدة السكريات البسيطة الى تكوين ثلاثة أنواع من الأحماض الكاربوكسيلية او اختزال الألدوزات Aldoses والكيتوزات Ketoses يؤدي إلى أنتاج كحولات متعددة Polyhydric alcohols مثل

السوربيتول Sorbitol التي تسمى أيضاً بالكحولات السكرية Sugar alcohols فضلاً عن العديد من التفاعلات والتي يدرج بعض منها:

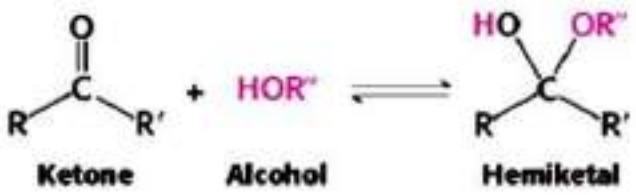
1- تكوين أواصر الهيمي أسيتال والأسيتال Hemiacetal and acetal bonds

ذكر سابقاً بأنه يطلق على الأيزومرات Isomers التي تختلف في ترتيبها حول ذرة الكاربون الأولى فقط (وهي ذرة الكاربون التي تحمل مجموعة الكاربونيل) كما هو الحال في الألفا والبيتا – كلوكوز بالأتوميرات anomers فينتج الأسيتال عند تفاعل الألديهايد مع مكافئين من الكحول، أما إذا كانت كمية الكحول محدودة فينتج التفاعل هيمي أسيتال **كما في المعادلة أدناه:**



وعند التدقيق في تركيب الهيمي أسيتال المتكون يتبين بأنه يشابه تركيب ذرة الكاربون الأنوميرية (الأولى) في الكلوكوبايرانوز. إذ أن ذرة الكاربون هذه تحمل ذرة هيدروجين أيضاً ومجموعة هيدروكسيل أما المجموعة R في الهيمي أسيتال فيقابلها الجسر الأوكسجيني بين ذرة الكاربون الأولى وذرة الكاربون الخامسة.

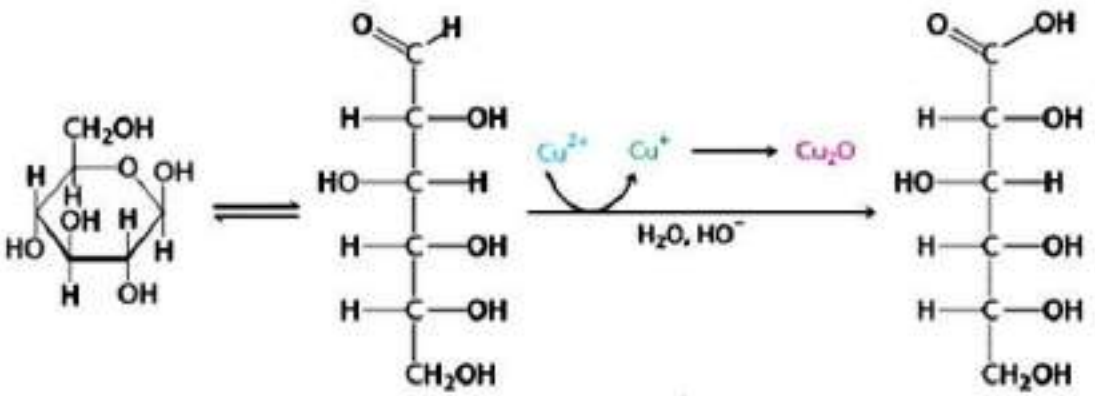
وتكون ذرة الكاربون الأنوميرية في الفركتوفيورانوز هي ذرة الكاربون الثانية. وهذا يشابه تركيب الهيمي كيتال Hemiketal الذي ينتج عن تفاعل الكيتون مع الكحول **كما في المعادلة أدناه :**



2- الحوامض السكرية

ان أهم الحوامض السكرية الناتجة من الأكسدة الأولية للألدوز ذات أهمية بايولوجية هي:

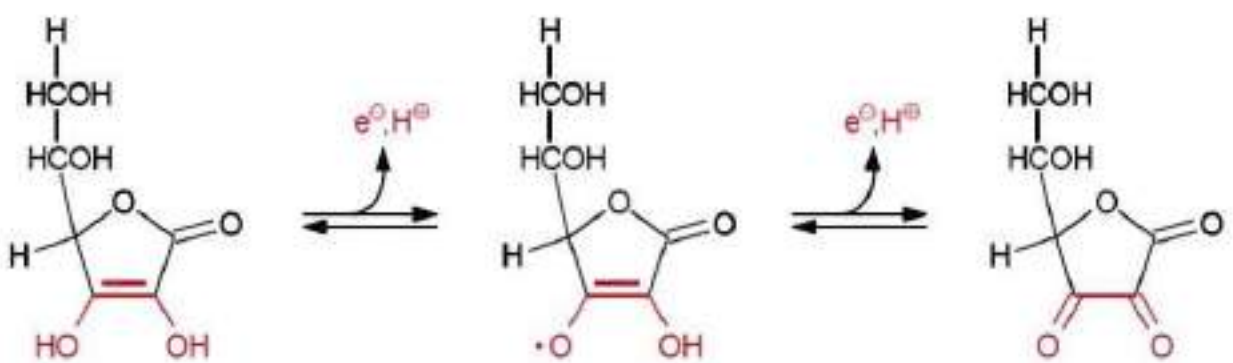
أ- **حامض الكلوكونك D-gluconic acid** : وهو الحامض الناتج عن أكسدة ذرة الكاربون الألديهايدية الى مجموعة كاربوكسيل، وهو ناتج وسطي أثناء التفاعلات الحيوية لسكر الكلوكوز في بعض الكائنات **(الشكل 12-4)**.



الشكل (12-4): أكسدة الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك.

ب- **حامض الكلوكورونيك D-glucuronic acid** : وينتج هذا الحامض عن أكسدة مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة كاربون رقم 6 في سكر D- كلوكوز. ويوجد في بول الانسان مرتبطاً بأواصر كلايكوسيدية بالفينولات والستيرويدات.

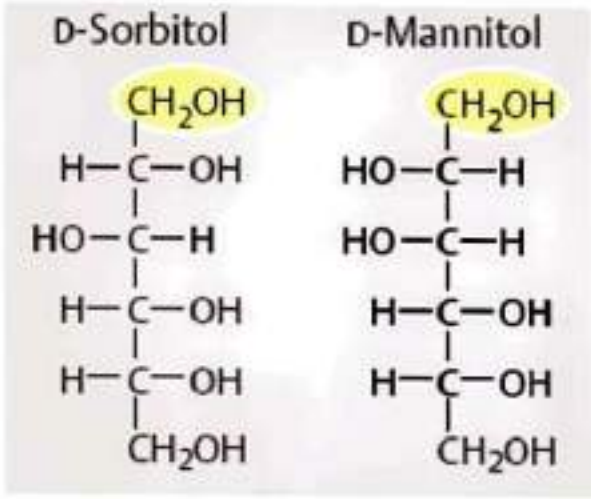
جـ- **حامض الاسكوربك Ascorbic acid** : ويدعى فيتامين C وهو مركب غير ثابت ويعاني أكسدة ليتحول الى حامض ديهيدرواسكوربك كما في المعادلة أدناه، ويوجد فيتامين C بكميات كبيرة في الحمضيات.



الشكل (13-4): تحول حامض الاسكوربيت Ascorbat الى حامض ديهيدرواسكوربيت Dehydroascorbate مروراً بالحالة الوسطية جذر أحادي ديهيدرواسكوبيت Monodehydroascorbate radical.

3- الكحولات السكرية (بوليولات) Sugar alcohols or polyols

تختزل مجموعة الكاربونيل العائدة للسكريات الأحادية بوساطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد معدني في الماء لتكوين الكحولات السكرية. فمثلاً يؤدي اختزال D- كلوكوز الى انتاج الكحول السكري المسمى سوربيتول Sorbitol كما يؤدي اختزال D- مانوز الى إنتاج المانيتول Mannitol ومن الجدير بالذكر ان هذا الاختزال يتم أيضاً بفعل الإنزيمات(**الشكل 14-4**).

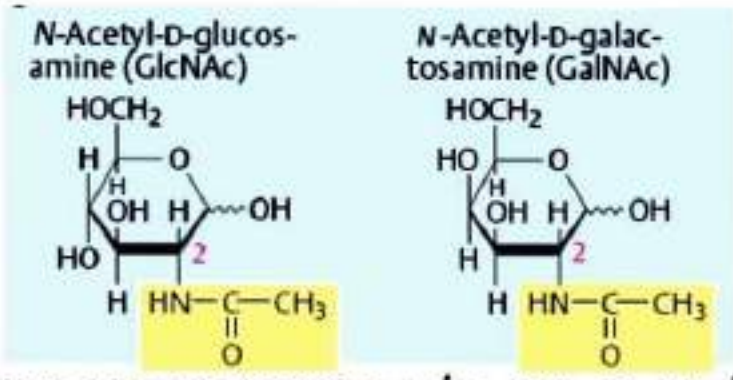


الشكل (14-4): D- مانيتول Mannitol وD- سوربيتول Sorbitol.

ومن الكحولات السكرية الاخرى الكلسيرول Glycerol الذي يعد احد المكونات الرئيسة للدهون ويتكون الكلسيرول من ثلاث ذرات كاربون وله طعم شديد الحلاوة. والكحول السكري الأخر هو الاينوسيتول Inositol وله عدة أيزومرات أهمها المايو- اينوسيتول Myo-inositol الذي يعد أحد مكونات حامض الفايتيك Phytic acid والفوسفاتيديل اينوسيتول Phosphatidyl inositol.

4- السكريات الأمينية Amino sugars

تتكون السكريات الأمينية باستبدال مجموعة الهيدروكسيل الواقعة على ذرة الكاربون الثانية في الالدوهكيسوزات Aldohexoses بمجموعة أمينية NH_2-، ومن السكريات الأمينية المهمة هو الكلوكوز أمين Glucosamine والكالاكتوز أمين Galactosamine. ويوجد هذان السكران الأمينيان في الطبيعة مرتبطين بمجموعة أسيتايل Acetyl دائماً (**الشكل 15-4**).

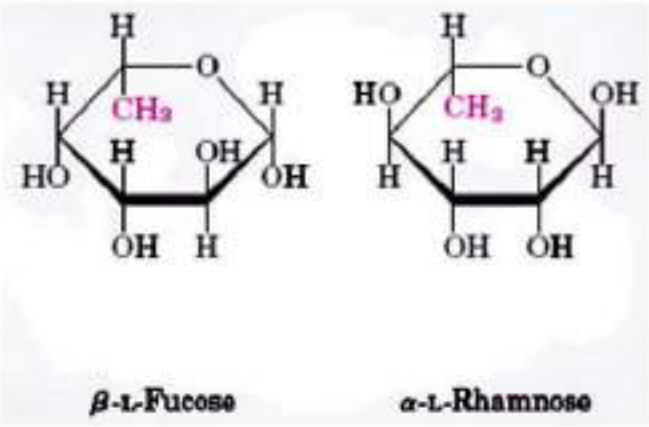


الشكل (15-4): N - أسيتايل-D- كلاكتوزأمين N-Acetyl-D-galactosamine وN - أسيتايل-D- كلوكوزأمين N-Acetyl-D-glucosamine.

ينتج الكلوكوز أمين عند تحلل الكايتين Chitin وهو من السكريات المتعددة الرئيسية التي توجد في القشرة الصلبة المغطية لأجسام الحشرات ويوجد الكالاكتوزأمين في السكريات المتعددة Chondroitin sulfate ومن الجدير بالذكر، أن عدداً من المضادات الحيوية Antibiotics مثل الإريثرومايسين Erythromycin وكاربومايسين Carbomycin يدخل في تركيبها السكريات الأمينية اذ يعتقد ان فعالية هذه المضادات الحيوية تعزى الى وجود السكر الأميني فيها.

5- سكريات الديوكسي (منقوصة الأوكسجين) Deoxysugars

من أكثر السكريات الديوكسي وجوداً في الطبيعة هو دي أوكسي -D- رايبوز الذي أزيلت منه ذرة أوكسجين من ذرة الكاربون الثانية، ويعد هذا السكر من أحد مكونات الحامض النووي الرايبوزي المزال منه الأوكسجين Deoxyribonucleic acid، وكذلك يعد كل من رامنوز (6-deoxy-L-Mannose) (L-Rhamnose) وفيوكوز L-Fucose (6-deoxy-L-Galactose) من السكريات الديوكسي الذي يتواجد في المكونات الرئيسة للجدران الخلوية لبعض أنواع البكتريا **(الشكل 16-4)**.

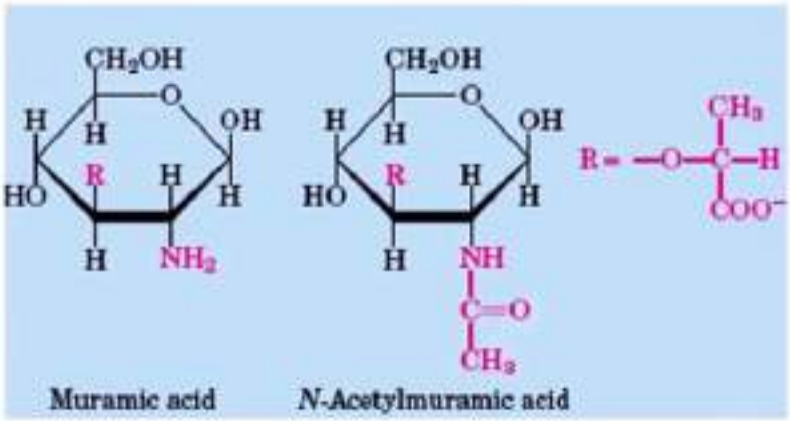


الشكل (16-4): سكر الرامنوز Rhamnose والفيوكوز Fucose.

6- حامض الميورواميك والنيورأمينيك ومشتقاتهما Muramic and Neuraminic acid

هذه الأحماض عبارة عن مركبات مشتقة للسكريات وتعد من الوحدات البنائية المهمة في السكريات المتعددة ذات الوظائف البنائية Structural polysaccharides التي توجد في الجدران الخلوية للبكتريا. يتكون كل حامض من تسع ذرات كاربون، وبالإمكان تصور هذه الاحماض بصورة مجزئة على أنها تحتوي على سكر أميني يتكون من ست ذرات كاربون ويرتبط به سكر حامضي يتكون من ثلاث ذرات كاربون. تكون المجموعة الأمينية في السكر الأميني حاوية على مجموعة الأستيل لينتج عن ذلك حامض N-أسيتايل نيورامنيك N-Acetylneuraminic acid و N -أسيتايل ميورامك N-Acetylmurmic acid ، ويعد N-أسيتايل ميورامك N-Acetylmuramic **(الشكل 17-4)** الوحدة البنائية الرئيسة للسكريات المتعددة

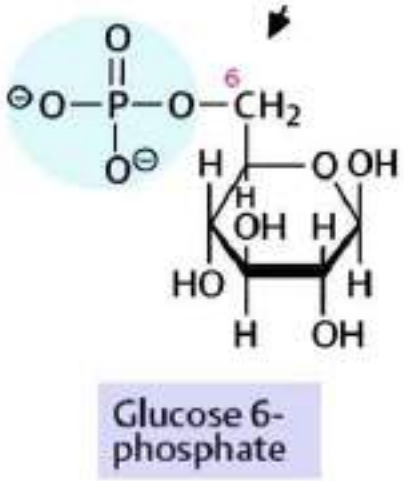
الموجودة في الجدار الخلوي للبكتريا ويتكون من السكر الأميني المسمى D- كلوكوز أمين مرتبطاً مع حامض اللاكتيك بوساطة أصرة إيثر Ether linkage . أما المركب حامض N-أسيتايل نيورامنيك N-Acetylneuraminic acid فأنه يشتق من السكر الأميني المسمى D- مانوزأمين وحامض البايروفيك، ويعتبر من الوحدات البنائية المهمة لسلاسل السكريات المتعددة الموجودة في السكريات البروتينية Glycoproteins والسكريات الدهنية Glycolipid في الأنسجة الحيوانية ويطلق عادة على مشتقات N-أسيل (N-acyl) لحامض النيورامنيك اسم حامض السياليك Sialic acid .



الشكل (17-4): N- أسيتل الميوراميك N-Acetylmuramic acid وحامض الميوراميك Muramic acid .

7- إسترات حامض الفوسفوريك Phosphoric acid esters

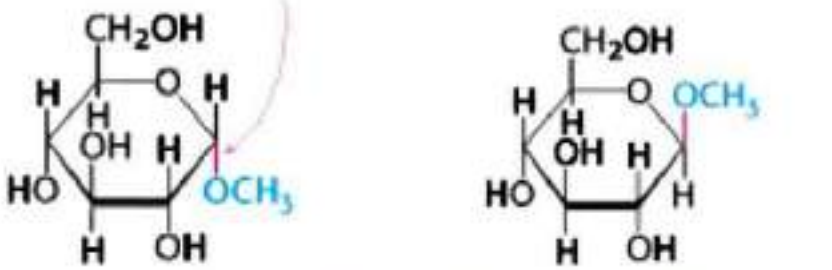
هناك عدد من إسترات حامض الفوسفوريك للسكريات الاحادية وهي نواتج وسطية مهمة اثناء التفاعلات الايضية للكاربوهيدرات (والشكل أدناه يوضح كلوكوز يحتوي مجموعة فوسفات في موقع رقم 6).



الشكل (18-4): كلوكوز 6- فوسفات Glucose 6-phosphate.

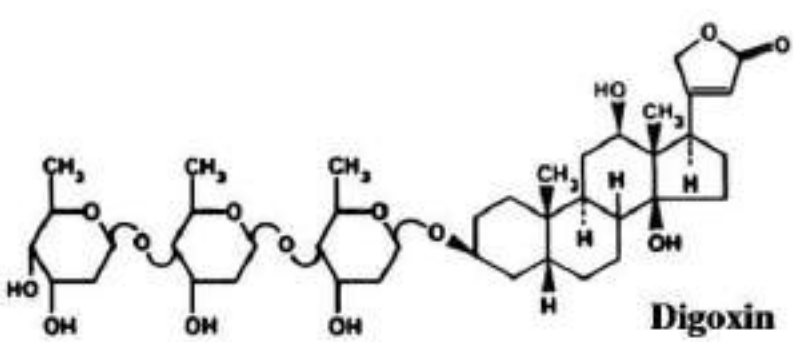
8- تكوين الكلايكوسيدات Glycosides formation

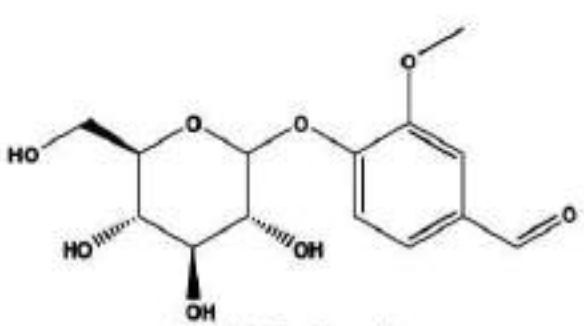
الكلايكوسيدات هي مركبات ناتجة عن اتحاد السكريات الأحادية مع مجموعة الهيدروكسيل لمركب آخر بوجود حامض معدني عاملاً مساعداً. فعلى سبيل المثال، يتفاعل محلول ألفا -D- كلوكوز مع الكحول المثيلي في درجة الغليان وبوجود 0.5٪ كلوريد الهيدروجين عاملاً مساعداً ليكون مزيجاً من ألفا – مثيل -D- كلوكوسيد وبيتا – مثيل -D- كلوكوسيد، كما هو موضح في (الشكل 19-4).



الشكل (19-4): تكوين الأواصر الكلايكوسيدية.

ويتم التفاعل أعلاه بين مجموعة OH المرتبطة بذرة الكاربون رقم 1 (الأنوميرية) في سكر ألفا -D- كلوكوز مع مجموعة OH في الكحول المثيلي. تدخل الكلايكوسيدات في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية على سبيل المثال ڤانيلين – D – كلوكوسيد Vanillin - D - Glucoside ، وهو عقار لعلاج مرض القلب والمركب دايجوكسين Digoxin الذي يعمل على تحفيز عضلة القلب لعملية التقلص والذي يعطى عن طريق الفم(الشكل 20-4).





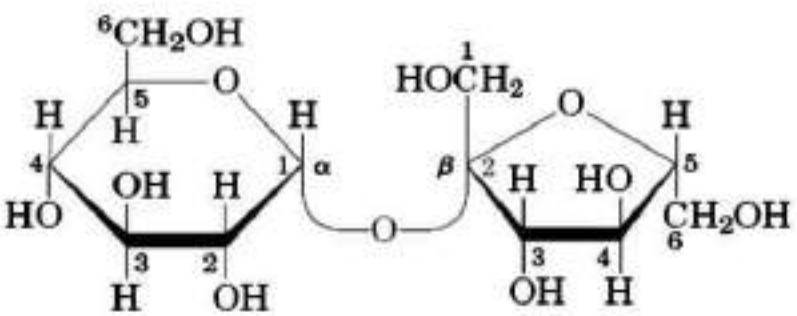
الشكل (20-4): ديجوكسين Digoxin وڤانيلين – D – كلوكوسيد Vanilin -D- Glucoside .

السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

وتشمل المركبات الكاربوهيدراتية او السكريات التي تتكون من وحدتين الى عشرة وحدات من السكريات الأحادية التي ترتبط مع بعضها بوساطة الآصرة الكلايكوسيدية Glycosidic linkage او ما يسمى بآصرة الكيتال أو الأسيتال Ketal or acetal linkage ، وهذه السكريات تتحلل الى وحدات صغيرة من السكريات الأحادية التي تتكون منها ومن هذه السكريات الشائعة الموجودة في الطبيعة ما يأتي:

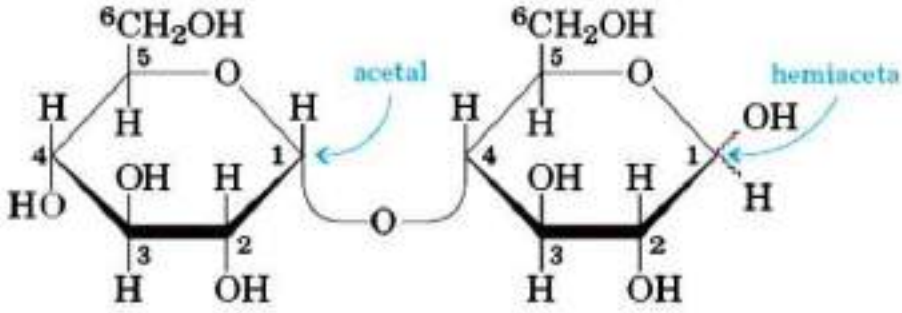
1- السكريات الثنائية Disaccharides (مكونة من وحدتين من السكريات الأحادية) ومن الأمثلة عليها:

أ- **السكروز Sucrose:** يعد من أهم السكريات الثنائية الموجودة والشائعة في الطبيعة، ويعرف بسكر المائدة او السكر الاعتيادي وهو سكر يتكون من جزئين الكلوكوز والفركتوز (**الشكل 21-4**). يوجد هذا السكر بشكل طبيعي في ثمار النباتات والمصدر الطبيعي له هو البنجر السكري وكذلك قصب السكر، وهو سكر غير مختزل لارتباط المجاميع المسؤولة عن ذلك وهي مجموعة الألديهايد في الكلوكوز مع مجموعة الكيتون في الفركتوز ويسمى ايضاً بسكر العنب Invert sugar وهو موجود بشكل طبيعي في العسل ويتحلل هذا السكر في الأمعاء بوساطة إنزيم السكريزSucrase (او يسمى إنزيم الأنفرتيز Invertase) الى مكوناته من الكلوكوز والفركتوز.



الشكل (21 - 4): السكروز.

ب- **المالتوز Maltose :** او سكر الشعير وهو من السكريات الثنائية مكون من وحدتين او جزئين من سكر الكلوكوز(**الشكل 22-4**) وهو من السكريات المختزلة. وينتج عند تحلل النشا بوساطة إنزيم ألفا- أميليز الموجود مثلاً في الشعير المنبت Malt أوفي اللعاب Saliva وعصارة البنكرياس. أن سكر المالتوز هو جزء من النشا في السلاسل المستقيمة له (الأميلوز Amylose) ويرمز للآصرة الكلايكوسيدية بين جزيئتي الكلوكوز في هذه السلاسل بـ 1-4 α أي بين ذرة الكاربون الاولى من جزيئة وذرة الكاربون الرابعة من جزيئة السكر الثاني. اما السكر الموجود عند التفرعات خاصة في جزء الأميلوبكتين Amylopectin من النشا فيسمى سكر الأيزومالتوز Isomaltose وتكون الآصرة الموجودة بين جزيئتي الكلوكوز هي 1-6 α أي بين ذرة الكاربون الأولى من جزيئة الكلوكوز مع ذرة الكاربون المرقم 6 من جزيئة الكلوكوز الثانية.

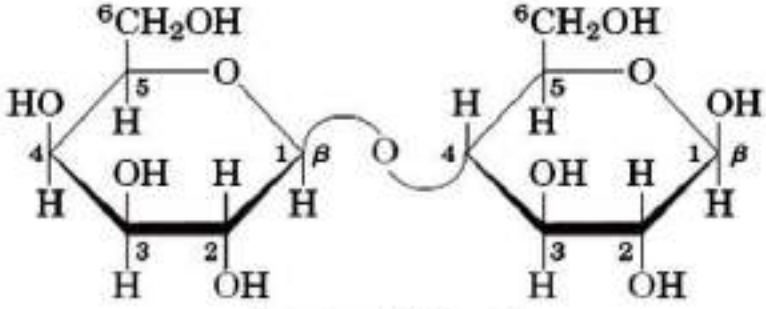


Maltose

الشكل (22-4) : المالتوز.

اما عندما تكون الأصرة بين جزيئتي الكلوكوز من نوع 4-1 β فيتكون سكر ثنائي آخر هو سكر السلّوبايوز Cellobiose وهو جزء من تركيب السليلوز Cellulose والذي لا يتحلل بعصارات الجهاز الهضمي للإنسان لافتقارها لإنزيم السليوليز Cellulase.

جـ-اللاكتوز Lactose : من السكريات الثنائية الشائعة في الطبيعة ويعرف بسكر الحليب لوجوده في الحليب فقط. ويتكون اللاكتوز من جزيئتين وهي الكلوكوز والكالاكتوز(**الشكل 23-4**) وهو أيضاً من السكريات المختزلة، ودرجة حلاوته قليلة موازنة بباقي السكريات. يمكن تخمره بوساطة الأحياء المجهرية مثل بكتيريا حامض اللاكتيك الى حامض اللاكتيك وذلك عند تحميض الحليب وتحويله الى اللبن. ومن الممكن تواجد اللاكتوز في البول للمرأة خلال الحمل، وان قلة امتصاصه في الأمعاء يمكن ان يسبب حدوث الإسهال.

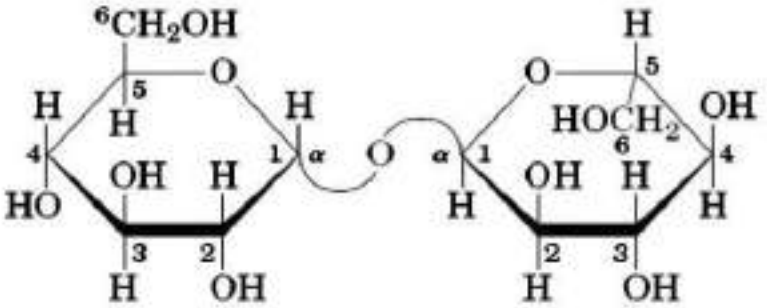


Lactose (*β* form)

الشكل (23-4): اللاكتوز.

د- التريهالوز Trehalose: من السكريات الثنائية الذي يتألف من وحدتين من جزيئه الكلوكوز متصلتين مع بعضهما بوساطة آصرة كلايكوسيدية بين ذرة كاربون رقم 1 من جزيئة الكلوكوز الأولى مع ذرة كاربون رقم 1 من الجزيئة الثانية (**الشكل 24-4**) وعليه يكون من السكريات غير المختزلة

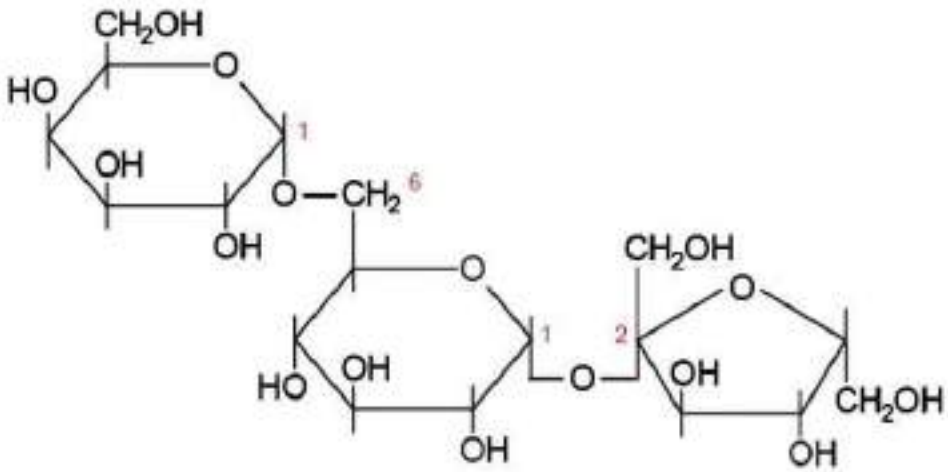
Non-reducing (كما في جزيئه السكروز) والذي يتواجد في الفطريات Fungi والخمائر Yeasts ويعد السكر الرئيس لحشرة هيموليف Insect hemolyph.



الشكل (24-4): التريهالوز Trehalose (α- كلوكوز-1 ← 1-α- كلوكوسايد).

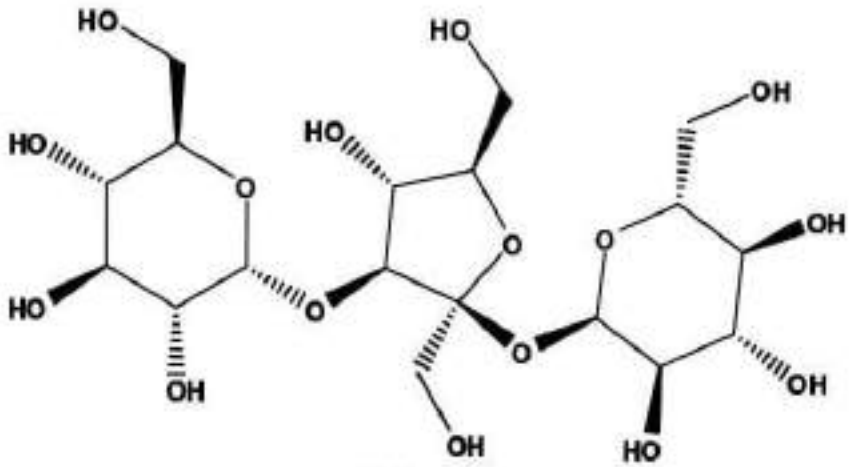
2- السكريات الثلاثية Trisaccharides (وهي السكريات التي تحتوي على ثلاث وحدات او جزيئات من السكريات الأحادية) ومن الأمثلة لهذه المجموعة هي:

أ- الرافينوز Raffinose : يوجد في النباتات كالبنجر السكري وكذلك بذور القطن وفول الصويا. ويتكون من سكر الكلوكوز والفركتوز والكالاكتوز (**الشكل 25-4**).



الشكل (25-4): تركيب الرافينوز.

ب- الميليزيتوز Melezitose: وهو أحد السكريات الثلاثية المتكون من وحدتي كلوكوز ووحدة فركتوز (**الشكل 26-4**) ويوجد في المملكة النباتية، ومنها الاشجار الصنوبرية وشجرة الليمون.



Melezitose

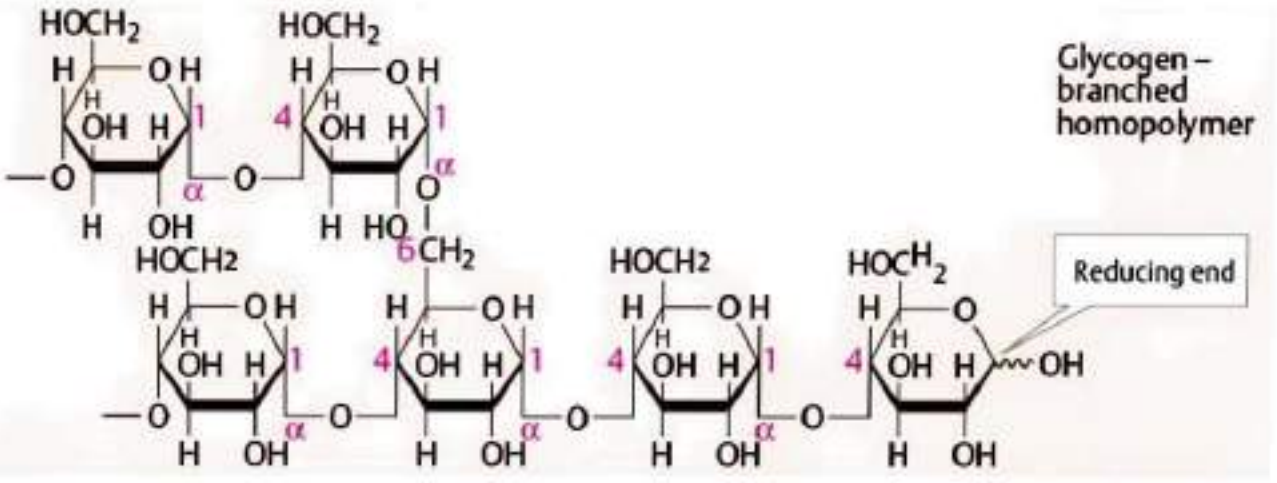
الشكل (26-4): الميليزيتوز Melezitose.

جـ- جنتيانوز Gentianose: يتكون من وحدتي كلوكوز ووحدة فركتوز فهو شبيه بالمليزيتوز بمكوناتـه لكن تختلف فيه الروابط بين السكريات الاحادية يوجد أيضاً في المملكة النباتية ولاسيما في جـذور نبـات الجينتيان Gentian .

السكريات المتعددة Polysaccharides

تعرف الكاربوهيدرات التي تحتوي على اكثر من عشرة وحدات من الـسكريات الأحاديـة بالـسكريات المتعددة وعادة توجد في الطبيعة على شكل مركبات ذات اوزان جزيئية عالية تختلف في طبيعتها البوليميرية Polymeric ، اذ منها بشكل سلاسل مستقيمة ومنها بشكل متفرعات معقدة وهناك نوعان مـن الـسكريات المتعددة وهي:

I-السكريات المتعددة المتجانسة Homopolysaccharides التي تنتج نوعاً واحداً من السكريات الاحاديـة عند تحللها **(الشكل27-4)** وكأمثلة عليها : النشا Starch والكلايكوجين Glycogen والسليلوز Cellulose والكايتين Chitin . وفيما يأتي وصف للأمثلة أعلاه:



الشكل (27-4): السكريات المتعددة المتجانسة مبيناً فيها النهاية المختزلة Reducing end .