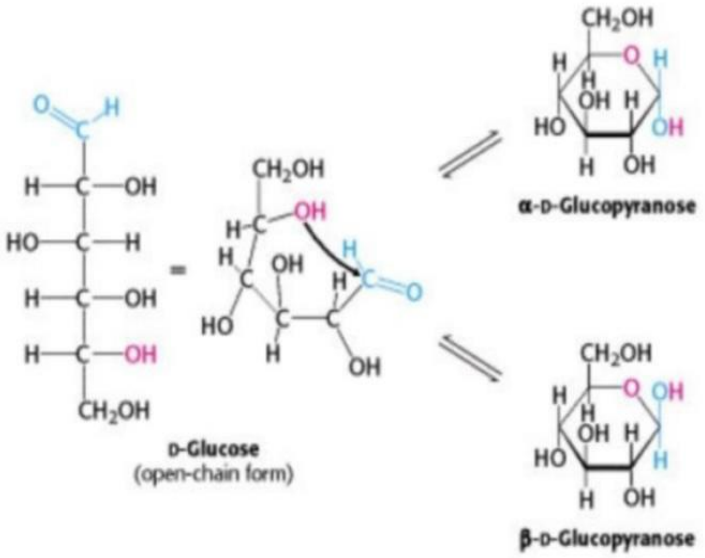
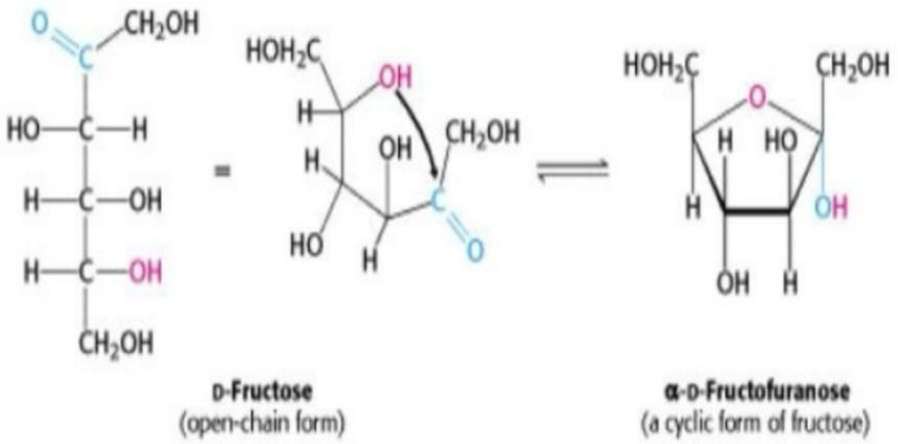
التراكيب الحلقية للسكريات

أن تركيب الألدوز والكيتوز بشكل سلسلة مفتوحة والتي يطلق عليها صيغة فيشر Fischer تكون ملائمة بالنسبة لمركبات الترايوز والتيتروز، أما السكريات التي تحتوي خمس ذرات كاربون او ست ذرات فإنها موجودة بشكل تراكيب حلقية تكون فيها مجموعة الكاربونيل مقنعة (كامنة) ولا تظهر صفاتها الكيميائية الاعتيادية ومما يدل على هذا كون الكلوكوز مثلاً، ثابتاً نسبياً مع الكواشف التي تتفاعل عادة بسرعة مع مجموعات الألديهايد، وانه خامل تماماً عند تعرضه للهواء او الأوكسجين، بينما تميل الألديهايدات للتأكسد بسرعة تحت الظروف نفسها.



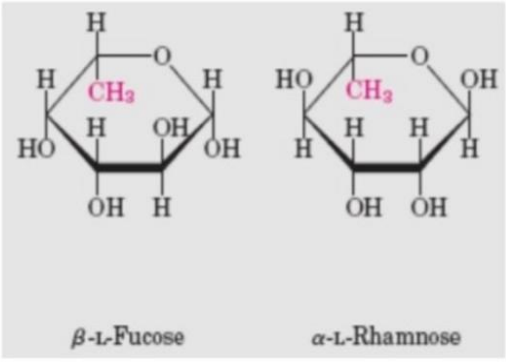
الشكل (6-4): صيغة فيشر (السلسلة المفتوحة Open- chain form) وكيفية تكوين α و β – D – كلوكوز (صيغة هوارث وتكوين الأنومير الفا وبيتا).



الشكل (8-4): تكون المركب الحلقي لسكر الفركتوز من السلسلة المفتوحة.

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 (L-Rhamnose) (6-deoxy-L-Mannose) 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.

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.

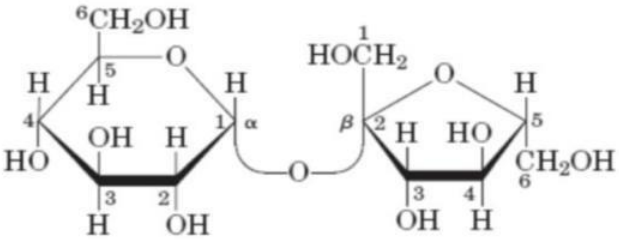
جـ- **الكالاكتوز:** وهو سكر سداسي ألديهايد Aldose من السكريات الموجودة مرتبطاً بالكلوكوز في اللاكتوز ويندر وجوده حراً مثل الكلوكوز والفركتوز. ويوجد كذلك في سكر الرافينوز والستاكيوز

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:

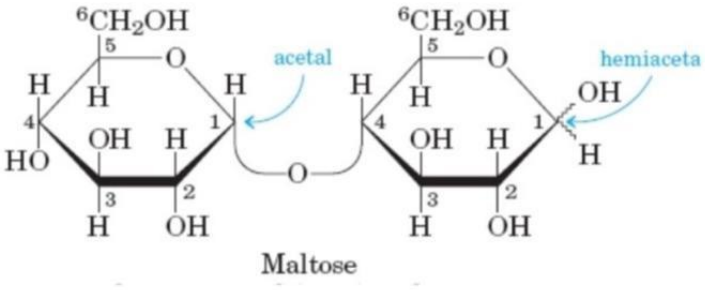
1- السكريات الثنائية Disaccharides (مكونة من وحدتين من السكريات الأحادية) ومن الأمثلة عليها:

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 السكريز Sucrase (او يسمى إنزيم الأنفرتيز Invertase) الى مكوناته من الكلوكوز والفركتوز.



الشكل (21 - 4): السكروز.

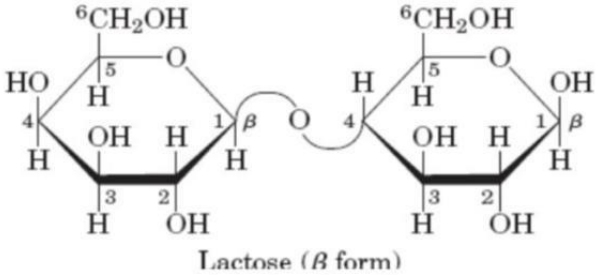
ب- **المالتوز Maltose :** او سكر الشعير وهو من السكريات الثنائية مكون من وحدتين او جزئين من سكر الكلوكوز(**الشكل 22-4**) وهو من السكريات المختزلة. وينتج عند تحلل النشا بوساطة إنزيم ألفا- أميليز الموجود مثلاً في الشعير المنبت Malt أوفي اللعاب Saliva وعصارة البنكرياس. أن سكر المالتوز هو جزء من النشا في 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.



الشكل (22-4) : المالتوز.

اما عندما تكون الآصرة 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.

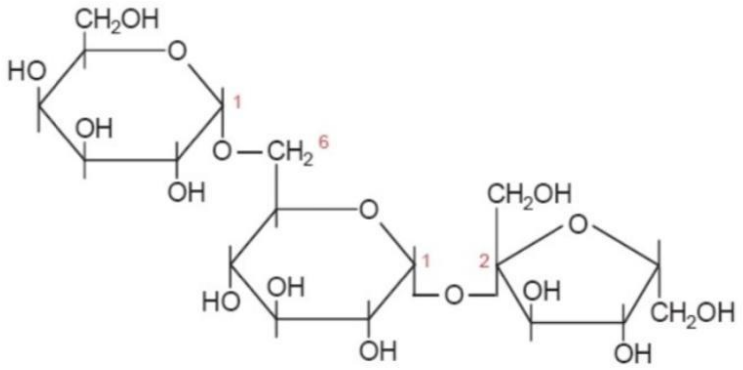
جـ-اللاكتوز Lactose : من السكريات الثنائية الشائعة في الطبيعة ويعرف بسكر الحليب لوجوده في الحليب فقط. ويتكون اللاكتوز من جزيئتين وهي الكلوكوز والكالاكتوز(**الشكل 23-4**) وهو أيضاً من السكريات المختزلة، ودرجة حلاوته قليلة موازنة بباقي السكريات. يمكن تخمره بوساطة الأحياء المجهرية مثل بكتيريا حامض اللاكتيك 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.



الشكل (23-4): اللاكتوز.

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)**.

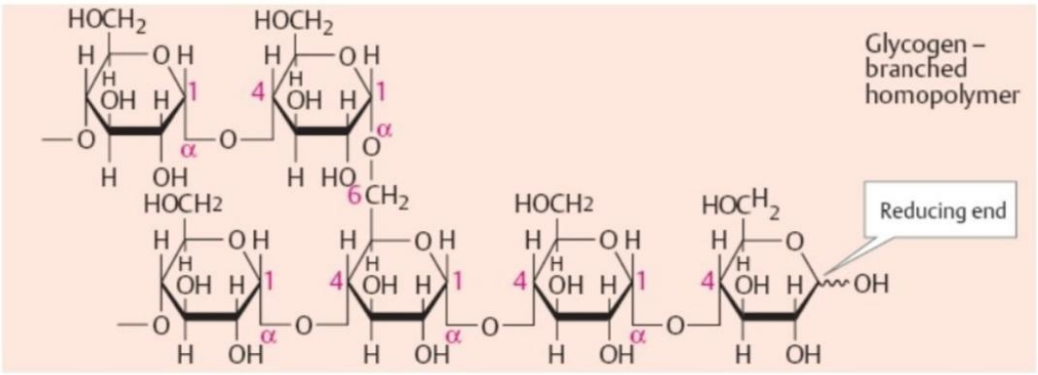


الشكل (25-4): تركيب الرافينوز.

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 البوليميرية Polymeric ، اذ منها بشكل سلاسل مستقيمة ومنها بشكل متفرعات معقدة وهناك نوعان من السكريات المتعددة وهي:

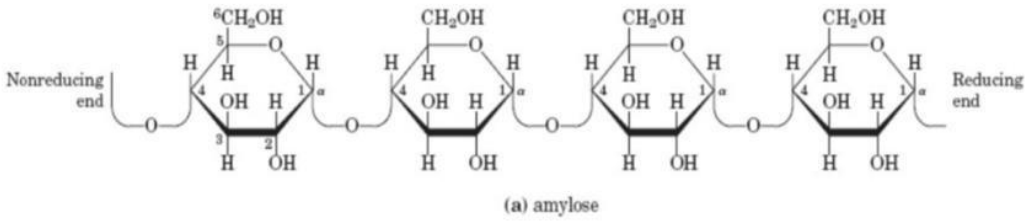
I-السكريات المتعددة المتجانسة Homopolysaccharides التي تنتج نوعاً واحداً من السكريات الاحادية عند تحللها **(الشكل27-4)** وكأمثلة عليها : النشا Starch والكلايكوجين Glycogen والسليلوز Cellulose والكايتين Chitin . وفيما يأتي وصف للأمثلة أعلاه:



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

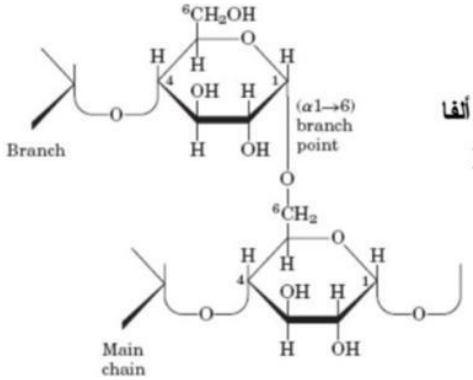
1- **النشا Starch** : يعد من أهم مركبات الكاربوهيدرات الموجودة في الطبيعة وهو مخزون في النباتات إذ يكوّن تقريباً أكثر من 50٪ من مجموع الكاربوهيدرات التي يتناولها الإنسان ويوجد بشكل حبيبات نشوية تختلف بشكلها وحجمها حسب نوع ومصدر النشا. يتكون النشا من مكونين أساسين هما الأميلوز Amylose وبنسبة 10-30٪ والأميلوبكتين Amylopectin وبنسبة 70-90٪ ، ويكون كلا المكونين من وحدات بنائية من الكلوكوز لكن يختلفان في التركيب.

أ - **الأميلوز:** يتكون الأميلوز **(الشكل 28-4)** من سلاسل مستقيمة من وحدات الكلوكوز المرتبط بعضها مع بعض بأواصر كلايكوسيدية من نوع ألفا 1-4 ، وتتراوح عدد وحدات الكلوكوز بين 100-200 وحدة بنائية.



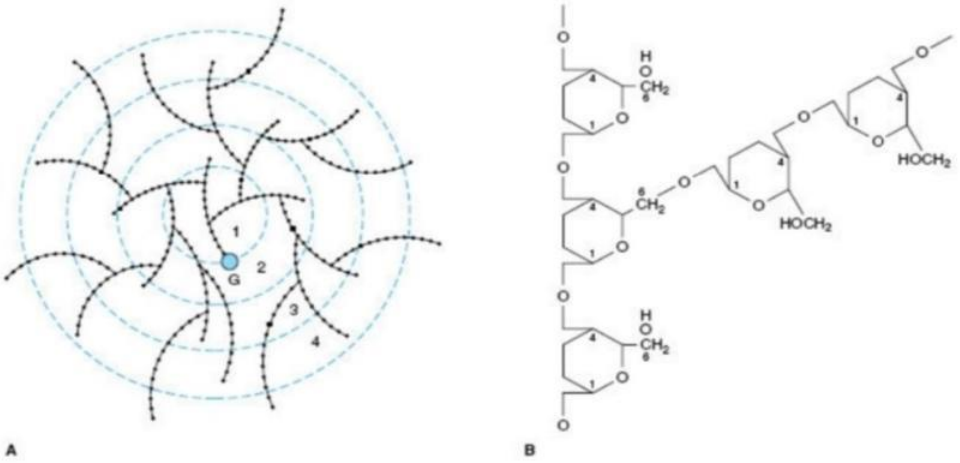
الشكل (28-4): الأميلوز والنهاية المختزلة وغير المختزلة Reducing and Nonreducing end.

ب- الأميلوبكتين : 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 بآصرة أخرى من نوع ألفا 1-6 **(الشكل 29-4)** بحيث يتكون التفرع مابين 24-30 وحدة كلوكوز ويتكون التفرع ايضاً لكل 24 وحدة كلوكوز تقريباً على السلسلة الرئيسة للاميلوبكتين. إن الوزن الجزيئي للأميلوز قد لا يتجاوز 400000 دالتون على حين يكون الوزن الجزيئي للاميلوبكتين على أقل تقدير المليون دالتون. يتحلل النشا بفعل الإنزيمات المحللة Hydrolytic enzymes فإنزيم ألفا أميليز α – amylase الموجود في اللعاب والبنكرياس يحلل النشا عشوائياً الى سكر المالتوز ووحدات من الكلوكوز. أما إنزيم البيتا أميليز β-amylase فهو يحلل النشا من النهاية غير المختزلة من سلاسل النشا ويحلل بشكل منظم بحيث يكون الناتج سكر المالتوز فقط.



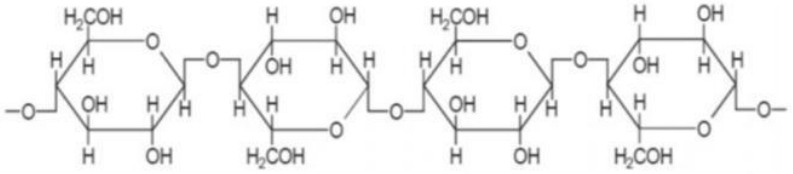
الشكل (29-4): ارتباط السلسلة بآصرة من نوع ألفا 1-6 بين السلسلة الرئيسة Main chain والمتفرعةBranch في الأميلوبكتين Amylopectin.

2- **كلايكوجين Glycogen** : يسمى الكلايكوجين بالنشا الحيواني وهو الخزين الكاربوهيدراتي في الكبد والعضلات للإنسان والحيوان. ويتكون من وحدات من الكلوكوز وهو شبيه بالأميلوبكتين في النشا الاعتيادي أي انه يتكون من سلاسل متفرعة لكنه يختلف عن الأميلوبكتين بأنه أكثر تعقيداً او تفرعاً منه إذ يوجد تفرع في السلاسل لكل 8-10 وحدات كلوكوز(**الشكل 30-4**). ويختلف باختلاف الحيوان والنسيج وكذلك الحالة الفسيولوجية للحيوان. ويكون الوزن الجزيئي للكلايكوجين المستخلص من كبد الجرذان تقريباً 5×10^8 دالتون على حين يبلغ الوزن الجزيئي للكلايكوجين المستخلص من عضلات الجرذان تقريباً 5×10^6 دالتون .



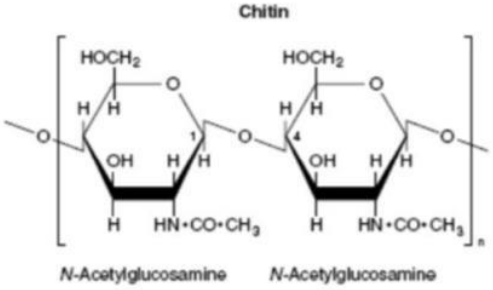
الشكل(31-4): جزيئة الكلايكوجين، اذ (A) التركيب بشكل عام، و(B) الارتباط بين وحدات الكلايكوجين.

3- **السليلوز Cellulose** : يعد هذا السكر من الكاربوهيدرات التركيبية المكونة للهيكل البنائي إذ يكوّن جدار الخلايا فضلاً عن اماكن اخرى من النباتات ويكون عادة مصاحباً للهيميسليلوز والبكتين واللكنين لكنه يوجد بصورة نقية تقريباً في ألياف القطن. يتكون السليلوز من سلاسل مستقيمة من وحدات الكلوكوز شبيه بالنشا لكن الاختلاف في الآصرة حيث ترتبط وحدات الكلوكوز في السليلوز بآصرة من نوع بيتا **1→ 4 (الشكل 32-4)**. إن السليلوز لا يتحلل بفعل الإنزيمات التي يفرزها الجهاز الهضمي في الانسان. لكن يمكن تحليله بوساطة الإنزيمات التي تفرزها البكتريا التي تعيش في الجهاز الهضمي للمجترات وهو احد مكونات الألياف Fiber في غذاء الإنسان.



الشكل(32-4): السليلوز.

4- **الكايتين Chitin** : الكايتين يعد أيضاً سكراً معقداً موجوداً في الغلاف الخارجي للحشرات والقشريات وهو شبيه بالسليلوز في النباتات. يتكون من سلسلة متكررة لسكر مشتق من الكلوكوز هو N- أسيتيل- D - كلوكوز أمين N-acetyl-D-glucosamine (**الشكل 33-4**).



الشكل (33-4): الكايتين.

II- السكريات المتعددة غير المتجانسة Heteropolysaccharides : وهي السكريات التي تنتج عند تحللها أكثر من نوع واحد من السكريات الأحادية ومن هذه السكريات غير المتجانسة السكريات المخاطية Mucopolysaccharides (مثل حامض الهيالورونيك Hyaluronic acid والكوندرويتين Chonodroitin والهيبارين Heparin) فضلاً عن البكتين والمواد البكتينية **وفيما يأتي أيجاز عن كل واحداً منها:**

أ- **حامض الهيالورونيك Hyaluronic acid** : يتكون من وحدات كلوكوز أمين D-Glucosamine عادةً وحامض الكلوكيورونيك D-Glucuronic acid (**الشكل 34-4**) **وهو** مركب يوجد في المفاصل بوصفه مادة مزيتة Lubricant والحبل السري Umbilical cord وكذلك في الجلد ويتواجد أيضاً في سم الأفعى وسم النحل.