كيمياء السكريات

- الاهمية الكيميائية الحيوية للسكريات.
- دراسة السكريات بأنواعها المختلفة.
- تحلق السكريات.
- الخصائص الاساسية للسكريات.
- اهم السكريات في العضوية.
- عديدات السكاريد المرتبطة.

تعريف السكريات ومنشؤها

تعريف السكريات(الكربوهيدرات)

هي مركبات عضوية واسعة الانتشار في النسج الحيوانية والنباتية، تتألف من الكربون C و الهيدرات H_2O، وبالتالي صيغتها العامة: $(CH_2O)_n$ حيث $n \geq 3$.

ومنه نستنتج أن أبسط أنواع السكريات هو ذو الصيغة (C3H6O3)، وهو اما الغليسر الدهيد او ده هيدروكسي أسيتون..

منشؤها

تتشكل السكريات في النباتات الخضراء من خلال عملية التركيب الضوئي، حيث يتم تصنيع الغلوكوز وفق المعادلة التالية:

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{Energy (from sunlight)} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

الأهمية الكيميائية الحيوية للسكريات

١) تعد السكريات المصدر الأساسي **للطاقة** في جسم الإنسان .

٢) تعد السكريات عنصر **تركيبي** أساسي يدخل في بنية الخلية، حيث تدخل في تركيب الجدار الخلوي و في تركيب الـDNA و الـRNA.

٣) تدخل في بنية **المطرق**matrix خارج الخلوي .

٤) **التعرف الخلوي** على الخلايا بواسطة معرفة نسبة كمية السكريات في غشائها الخلوي (الخلايا العصبية هي اكثر الخلايا تحوي سكر).

٥) السكريات مركبات منحلة بالماء لذا فهي تقوم بدور هام في **نقل** مركبات أخرى غير منحلة .

٦) لها خاصية إشارية فلها دور في **نقل إشارات** عند حاجة الخلية لأي عنصر او سلوك مسلك معين.

٧) تدخل في **تركيب الهرمونات** (اغلب الهرمونات هي بروتينات سكرية).

٨) بعض السكريات لها أهميتها **بإزالة السمية** من البدن.

تصنيف السكريات

تصنف السكريات في أربع صفوف رئيسية هي:

أحاديات السكاريد Monosaccharaides (simple sugars)

تتألف من حزيئة سكر واحدة، أي لا يمكن أن تتحلمه إلى سكريات أبسط وتتضمن:

الغلوكوزGlucose ،و**الفركتوز** Fructose،و**الغالاكتوز** Galactose.

قليلات السكاريد Oligosaccharides

تتألف من وحدات أحادية السكاريد عددها من ٢--->١٠

ترتبط هذه الجزيئات مع بعضها **بروابط غليكوزيدية تساهمية** و أهمها:

السكروز Sucrose: وهو عبارة عن غلوكوز+ فروكتوز

اللاكتوز Lactose: هو عبارة عن غلوكوز + غالاكتوز

المالتوز Maltose: هو عبارة عن غلوكوز+ غلوكوز

عديدات السكاريد Polysaccharides

عدد الجزيئات فيها أكثر من ١٠ وأهمها:

الغليكوجين: يتوضع بصورة رئيسة في الكبد والعضلات وهو ذو سلاسل متفرعة.

السيللوز: أكثر تواجداً في الطبيعة ويشكل الجزء الرئيسي في تركيب جدر الخلايا النباتية، وهو ذو سلاسل مستقيمة.

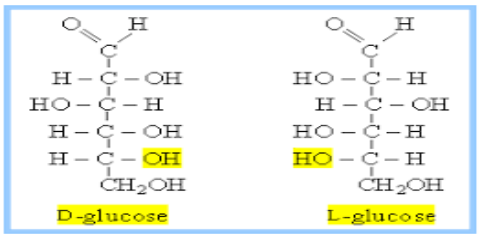
النشاء: يتواجد في الطبيعة أيضاً بشكل كبير حيث يدخل في تركيب جذور الكثير من النباتات وثمارها وبذورها و هو سكر متجانس.

وعديدات السكاريد إما **متجانسة** (جميع الجزيئات المكونة لها من نوع واحد)**أوغير متجانسة**(الجزيئات المكونة لها تتكون من أكثر من نوع من السكريات) .

السكريات المعقدة complex saccharides (glycoconjucates)

عبارة عن سكريات توحد بشكل مرتبط مع غيرها من المركبات العضوية و تكون:

- ✓ سكريات بروتينية proteoglycans (نسبة السكريات تفوق نسبة البروتينات فيها)
- ✓ بروتينات سكرية glycoproteins (نسبة السكريات تفوق نسبة البروتينات فيها)



✓ ليبيدات سكرية glycolipids.

▪ اهمية السكريات المعقدة(المرتبطة):

- تدخل في تركيب الكثير من العناصر الهامة في الجسم مثل الهرمونات.
- تحافظ على ثبات الغشاء الخلوي و تلعب دوراً مهماً في عملية التعرف الخلوي.

تصنيف أحاديات السكريات Monosaccharides

حسب الزمرة الوظيفية: (الزمر الكربونيلية)

✓ سكريات ألدهيدية (ألدوزات) مثل D-غلوكوز.
✓ سكريات كيتونية (كيتوزات) مثل D–فروكتوز.

حسب عدد ذرات الكربون:

✓ سكريات ثلاثية(تريوزات) Triose
✓ سكريات رباعية (تيتروزات) Tetrose
✓ سكريات خماسية (بنتوزات) Pentose
✓ سداسية (هكسوزات) Hexose
✓ سباعية (هبتوزات) Heptose

- هذه هي الانماط الاكثر تواجداً في جسم الانسان من حيث السكريات (أقلها توافراً بين الثلاثية للسباعية هي السباعية Heptose) مع التنويه بوجود سكريات ثمانية و تساعية و لكن بكميات قليلة.

لهذه السكريات سمات مشتركة :

A. جميعها تحوي زمرة هيدروكسيل (**OH-**) و كلما كان عدد زمر الهيروكسيل اكبر كان السكر اكثر تعقيداً.
B. أي نوع من أنواع هذه السكريات يشتق من سكر أصغر منه مثال: يمكن الحصول على سكر خماسي من سكر رباعي وذلك عن طريق **إضافة هيكل كربوني** CHOH بين الزمرة الوظيفية وذرة الكربون التي تليها، وبالتالي عندما يفتقر الإنسان إلى الريبوز مثلاً يمكنه اصطناعه من سكر رباعي (ألدهيدي أو كيتوني).
C. السكر الأحادي الموجود بعدد ذرات معينة يمكن أن يتواجد بأكثر من شكل: إما L الميسر أو D الميمن (L = Left)
D. جميع السكريات الأحادية تملك **ذرة الكربون اللامتناظرة (الكيرالية)**، عدا ثنائي هيروكسي أسيتون

أما اوجه اختلاف فهي:

A. تختلف بالزمر الوظيفية (الدهيد/كيتون)
B. تختلف بتوضع هذه الزمر: الالدهيدية توضعها طرفي. الكيتونية توضعها غير طرفي.

ملحوظة: الاوزيدات = السكريات.

* جميع السكريات الأحادية الموجودة في جسم الانسان هي من النمط D.

ذرة الكربون 1 الانوميرية: مسؤولة عن الخاصية الانوميرية α-β

ذرات الكربون الايبيميرية (الكيرالية): مسؤولة عن الخاصية الايبيميرية.(ذرات الكربون 2-3-4-5)

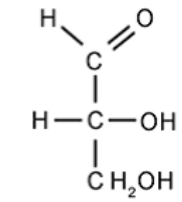
مسؤولة عن تصنيف السكريات على شكل L/D form حسب توضع زمرة الهيدروكسيل

D زمرة الهيدروكسيل علي يمين ذرة الكربون الكيرالية و L الزمرة على

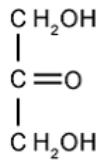
ترتبط ذرة الكربون 6 الكحولية مع ذرة كربون اخرى (تحدد اذا كان Puranose / Furanose)

التريوزات Trioses:

- يمكن أن يكون كيتوز أو ألدوز.
- أبسط سكر ألدوزي هو الغليسرألدهيد **glyceraldehyde**
- أبسط سكر كيتوزي هو ثنائي هيدروكسي الأستون **dihydroxyacetone**.



D-Glyceraldehyde



Dihydroxyacetone

تتسمان بانهما:

١. لهما أهميتهما الكبيرة في الاستقلاب.
٢. يتواجدان في الجسم بشكل مفسفرعلى شكل (غليسيرألدهيد 3 فوسفات) و (ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفات)،ولا يتواجدان بشكل حر إلا بكميات قليلة.
٣. لهما دور كبير في عملية تحلل السكر وبالتالي لهما دور كبير في إنتاج الطاقة.

التيتروزات Tetrosrs:

- يتم الحصول عليها من السكريات الثلاثية بإضافة جذر كربوني على شكل (CHOH) فيتشكل السكاريد الرباعي.
- أكثر أنواعها تواجداً في العضوية: D-Erythrose ، D-Tetrose ، D-Ereythrulose

ملاحظة:

السكر الألدهيدي تضاف له اللاحقة ose.

السكر الكيتوني تضاف له اللاحقة ulose.

البنتوزات Pentose:

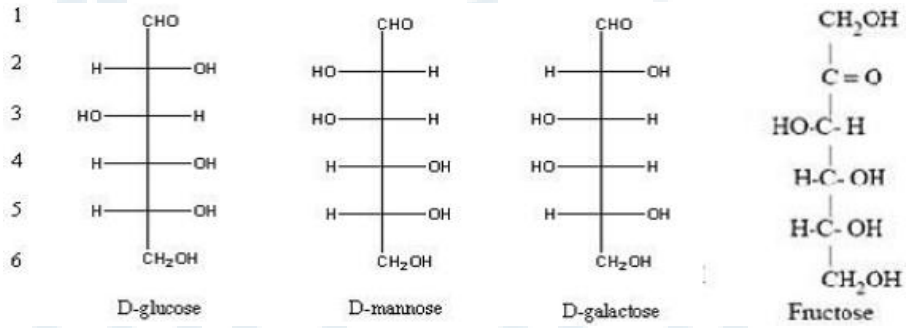
- مهمة جداً لأنها تدخل في تركيب الأحماض النووية، وأشهرها: الريبوز والريبوز منقوص الأكسجين وكلاهما شكل ألدوزي.
- الشكل الألدوزي للسكاكر الخماسية هو الأكثر شيوعاً في جسم الإنسان وتكمن أهميتها في أنها تدخل في تركيب الأحماض النووية

الهكسوزات Hexose:

- تنشأ من إضافة CHOH إلى السكاكر الخماسية.
- أكثرها تواجداً في الطبيعة هو الغلوكوز(ألدوزي)،

أهمها من الناحية الحيوية:

i. (D غلوكوز) السكر الجائل في الدوران.
ii. (D-فركتوز) سكر يعتمد عليه في تغذية النطاف.
iii. (D–غالاكتوز).



C3	غليسرالدهيدGLYCERALDEHYDE	ثنائي هيدروكسي اسيتون DIHYDROXYACETONE
C4	ارثريوزERYTHROSE	ايرثرولوزERYTHRULOSE

C5	RIBOSE, XYLOSEريبوز/كسليوز	XYLULLOSE/كسيليلوزRIBULOSEريبولوز
C6	GLUCOSE, غلوكوز/غالاكتوز/مانوز GALACTOSE, MANNOSE	FRUCTOSEفركتوز

تصنيف السكريات في الطبيعة من الناحية الفراغية:

١. المركبات الكيرالية:

- ذرة الكربون اللامتناظرة Asymmetric(الكيرالية) ترتبط بأربع زمر وظيفية مختلفة.
- وجود هذه الذرة (ذرة الكربون الكيرالية) يجعل المركبات السكرية متخايلة أي لها زمرة كربون في الخيال فيكوّن مركب شبيه (مماكب) لكنه يختلف بالتوضع الفراغي.
- وهذا الشكل الفراغي **إما يكون من النمط L أو من النمط D**.

٢. المماكب البصري:

- أي سكر لديه قدرة على حرف الضوء المستقطب الذي يمر من خلاله بحيث يكون هذا الانحراف إما نحو اليمين وعندها يكون المحلول السكري من النمط D+/L-، أو نحو اليسار وعندها يكون المحلول السكري من النمط L+/D-. مثال:

- الغلوكوز يحرف الضوء نحو اليمين Dextro-rotatory.
- الفركتوز يحرف الضوء نحو اليسار Levo-rotatory .
- بينما المزيج الراسيمي Racemic لا يحرف الضوء.

- المزيج الراسيمي: يتكون عند وجود كميات متساوية من المصاوغين D/L حيث تقوم فعالية كل مصاوغ بالغاء فعالية المصاوغ الاخر.

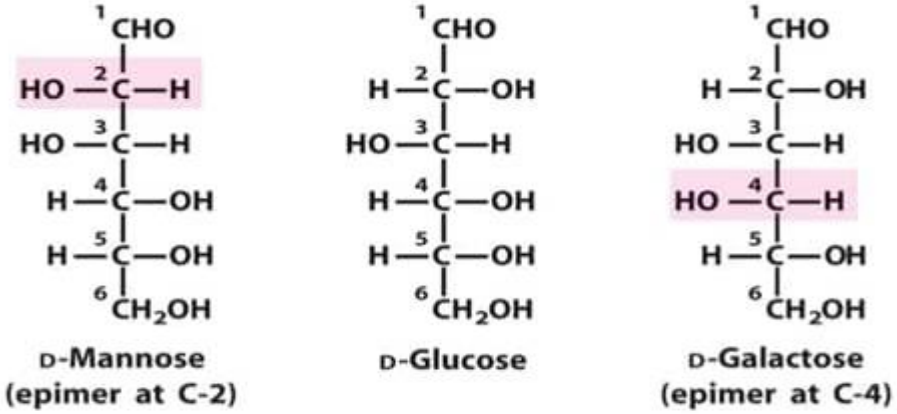
وجود ذرة الكربون الكيرالية يعني وجود عدد من الايزوميرات $=2^n$ حيث ان n يساوي عدد الذرات الكيرالية.

٣. الايزومير:

- أي مركبات تحوي نفس الصيغة الكيميائية ولكنها تختلف بعضها عن بعض في التوضع الفراغي للمجموعات الوظيفية حول ذرة الكربون الكيرالية.
- وبالتالي يمكننا القول أن عدد الذرات الأنوميرية (الكيرالية)هو الذي يحدد عدد مماكبات كل سكر.

وتكون هذه المماكبات موزعة بالتساوي بين الشكلين L و D.

ملاحظة: الشكل المهيمن والأكثر تواجدا في العضوية هو الشكل D نظرا لأن العضوية لا تحوي أنظيمات تستطيع العمل على الشكل L



مثال١: عدد ذرات الكربون الكيرالية في الغليسر ألدهيد هو ١.

وبالتالي وحسب المعادلة يكون للغليسير ألدهيد مماكبان، هما : L - غليسير ألدهيد ، D- غليسر ألدهيد.

مثال٢: في حال مركب سكري يحوي ذرتي كربون لا متناظرتين، يكون عدد المماكبات: $2^2=4$ مماكبين من النمط L ومماكبين من النمط D.

■ أكثر المماكبات الألدوزية من النمط D:

D-Allose , D-Altrose , D-Glucose , D-Mannose, D-Gulose, D-Idose , D-Galactose, D-talose

■ أكثر المماكبات الكيتوزية من النمط D :

D-Psicose, D-Fructose, D-Sorbose, D-Tagatose.

٤. Epimer:

◉ مركبان سكريان يختلفان عن بعضهما البعض بالتوضع حول ذرة كربون واحدة فقط

مثال: الـ D-غلوكوز والـ D-غالاكتوزإبيميريان حيث الاختلاف بينهما في التوضع على ذرة الكربون رقم ٤.

الـ D-غلوكوز والـ D-مانوز إبيميريان حيث الاختلاف بينهما في التوضع على ذرة الكربون رقم ٢.

وكذلك الـ D-ريبيلوز والـ D-كزيلوز ويكون الاختلاف بينهما على ذرة الكربون رقم ٣.

أشكال تواجد السكر:

- يمكن أن تتواجد السكريات بأحد شكلين:
  ١. **الشكل الخطي** Linear: يسمى صيغة فيشر Fischer's Projection.
  ٢. **الشكل الحلقي** Cyclized: يسمى صيغة هاورث Haworth Projection.
- تتحول السكريات من الشكل الخطي(لا يستخدم) إلى الشكل الحلقي لأنه أكثر استقراراً ، .
- وكلما كانت الحلقة أكثر اتساعاً زاد الاستقرار في المركب (فالشكل الحلقي أكثر استقراراً من الشكل الخطي ... والشكل سداسي الحلقة أكثر استقراراً من الشكل خماسي الحلقة).
- في جسم الإنسان أقل من ١% من السكاكر توجد بالشكل الخطي، بينما ٩٩% حلقية الشكل.

تحلق السكريات

تحلق السكاكر الأحادية

أهم السكاكر الأحادية هي ثلاثة: الغلوكوز، الغالاكتوز، الفركتوز.

الأهم فيها هو الغلوكوز حيث يشكل ٩٠% من سكر الدم والـ١٠% الباقية هي غالاكتوز وفركتوز، بالإضافة إلى أنه الأكثر تواجداً في الطبيعة.

❤ يحدث التحلق بارتباط زمرة الكربونيل C=O(الألدهيدية أو الكيتونية) مع الزمرة الهيدروكسيلية OH ما قبل الأخيرة (على ذرة الكربون ٥ في حالة السكر السداسي).

ينتج عن هذا التفاعل:

١. مركب نصف استيتالي Hemiacetal في حالة الألدوز، تتكاثف الزمرة الألدهيدية (على الكربون ١) مع هيدروكسيل الكربون ٥ أي يحدث تكاثف (١-٥) ينتج عنه سكر سداسي الحلقة Pyranose.

٢. أو مركب نصف كيتالي Hemiketal في حالة الكيتوز، عادة تتكاثف الزمرة الكيتونية (على الكربون ٢) مع هيدروكسيل الكربون ٥ ويحدث تكاثف (٢-٥) ينتج عنه سكر خماسي الحلقة Furanose

تحلق الغلوكوز /سكر سداسي ألدهيدي/:

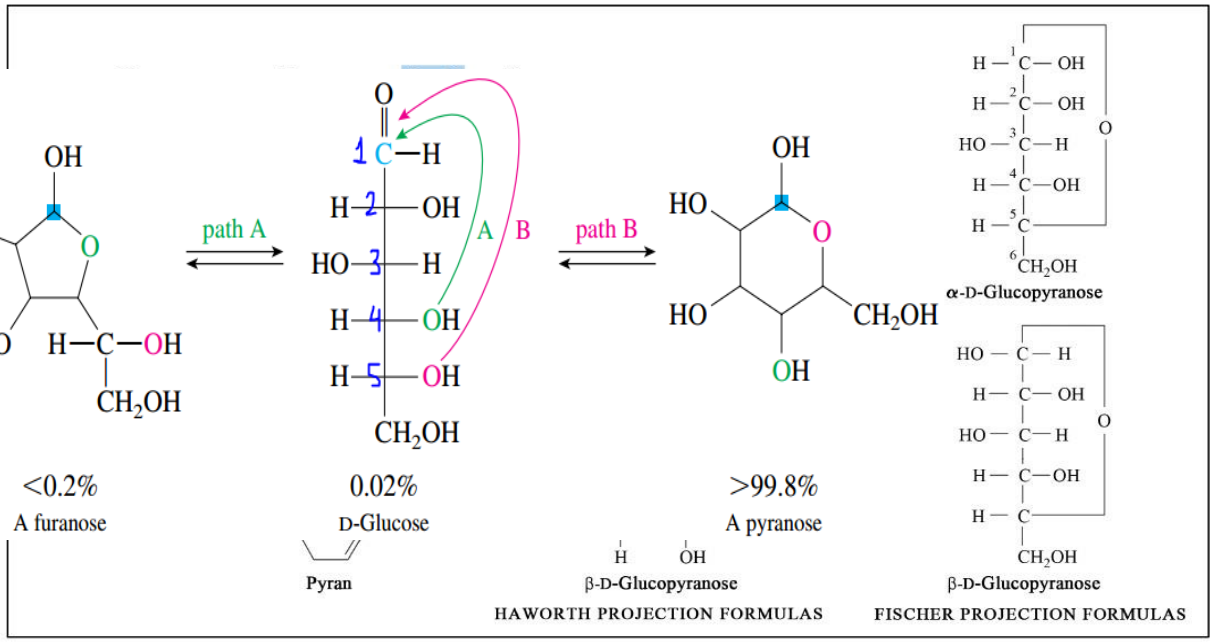
١- يحدث التكاثف بين الكربونين (١-٥) وتنتج حلقة بيرانوزية، وتتشكل بنيتان حلقيتان للغلوكوز كل منهما أنومير للآخر

٢- يطلق على كل منهما D-Glucopyranose إما α وإما β.

٣- β-D-Glucopyranose تتوضع فيه زمرة OH الموجودة على الكربون الأنوميري في نفس الجهة من CH2OH **(أو باتجاه الأعلى)**. (CIS)

٤- α-D-Glucopyranose تتوضع فيه OH الكربون الأنوميري في الاتجاه المعاكس لـ CH_2OH**(أو باتجاه الاسفل)**

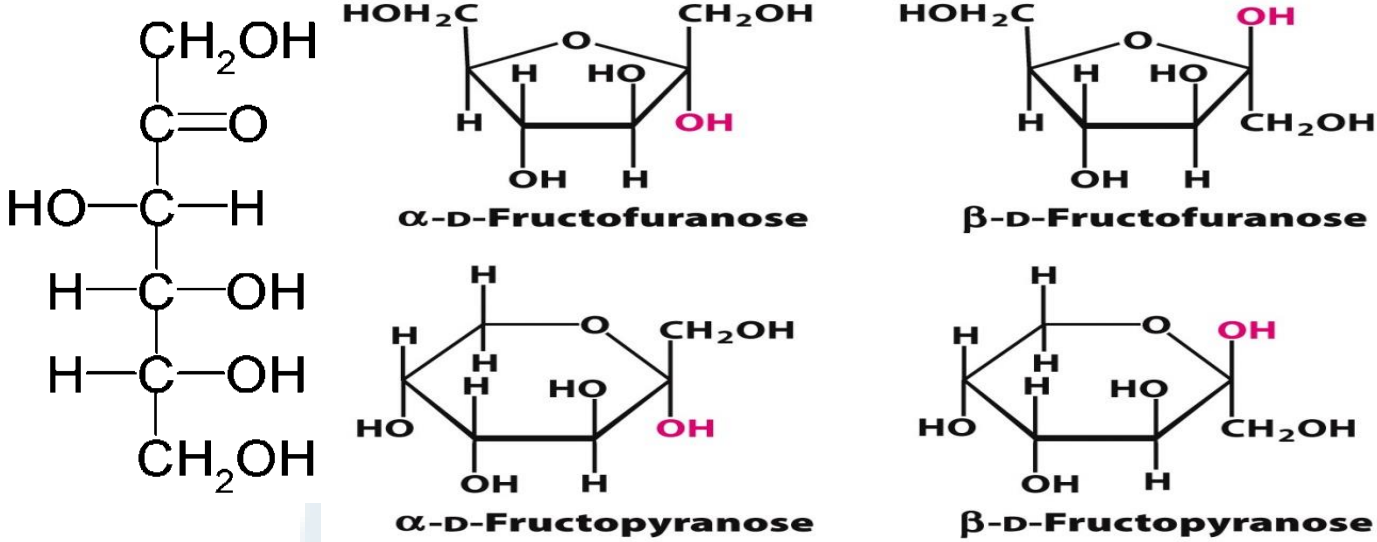
الشكل المسيطر للغلوكوز في محلول مائي هو **الشكل البيرانوزي**: D-Glucopyranose بنسبة ٩٨.٥%، وتقسم إلى ٣٦% من الشكل α، و٦٢% من الشكل β



ملاحظة: الشكل الأكثر تواجدا في جسم الإنسان هو أيضا الشكل البيرانوزي.

يمكن للغلوكوز أن يتحلق بشكل آخر وهو الشكل الخماسي (الفيورانوزي) لكنه نادر وأقل استقراراً حيث يحدث التكاثف بين الكربونين(1و4).

تحلق الفركتوز /سكر سداسي كيتوني/:



يشكل الفركتوز النسبة الأقل من السكاكر في دم الإنسان، ومع ذلك تعتمد عليه بعض الأعضاء بشكل أساسي للحصول على الطاقة وأهمها النطاف، لذلك يكثر تواجد الفركتوز في السائل المنوي، بينما في الدوران لا تتجاوز نسبته ١٠%، وتواجده قليل في الأحياز الخلوية، ويعد العسل أهم الأغذية الغنية بسكر الفركتوز.

يتحلق الفركتوز بالتكاثف بين الكربونين (٢-٥) لتنتج حلقة فيورانوزية Furanoseفإما أن يتكون α-D-Fructofuranose أو

β-D-Fructofuranose حسب موضع الهيدروكسيل بالنسبة لـ CH_2OH.

ملاحظات:

١- يطلب معايرة نسبة الفركتوز في السائل المنوي حيث يجب ان تكون القيمة الافتراضية بين (٢٥٠-٤٠٠) ملغ/مل ونقصها يؤدي الى نقص في الطاقة اللازمة لحركة الحيوانات المنوية مما يؤدي للعقم.

٢- يوجد الفركتوز بشكل أساسي على شكل فيورانوزي خماسي، أي الصيغة الرئيسية له هي صيغة هاورث.

٣- يمكن أيضا للفركتوز أن يتحلق بشكل سداسي ويشكل حلقة بيرانوزية من خلال التكاثف بين الكربونين (٢-٦)، ولكنه أقل تواجدا من الشكل الفيورانوزي.

٤- في المحلول المائي للفركتوز يسيطر الشكل البيرانوزي.

الخصائص الاساسية للسكريات

خاصية الاكسدة:

❤ تتاكسد السكريات الاحادية و اكسدتها تتم اما على زمرة ال – OHالاولى او الاخيرة او كلاهما.

١. الاكسدة على زمرة الهيدروكسيل الاولى: نحصل على احماض الالدونيك **Aldonic acids**

مثال: غلوكوز عبر الاكسدة ← غلوكودونيك

غالاكتوز عبر الاكسدة ← غالاكتودونيك

٢. الاكسدة على زمرة الهيدروكسيل الاخيرة: نحصل على احماض الاورونيك **Uronic Acids**

مثال: غلوكوز بالاكسدة ← غلوكورونيك Glucuronic acid

٣. الاكسدة على زمرتي الهيدروكسيل الاولى و الاخيرة معا: نحصل على احماض السكاريك **Saccharic Acid** .

مثال: غلوكوز بالاكسدة غلوكورونيك

غالاكتوز بالاكسدة غالاكتورونيك

الأكسدة والإرجاع عمليتان متلازمتان حيث عنصر يتأكسد وآخر يرجع، CHO تتأكسد إلى COOH **مثال :** الغلوكوز يصبح حمض الغليكورونيك.

حمض الغلوكورونيك من الأحماض السكرية التي تقوم بإزالة سمية بعض المركبات في البدن ولاسيما البيلوروبين الناتج عن تحطم الهيم عند انحلال الكريات الدم الحمراء حيث يذهب إلى الكبد ويرتبط بحمض الغليكورونيك ويتم التخلص من البيلوروبين عن طريق القناة المرارية، اما في حال نقص ارتباط الحمض الغليكوروني مع البيلوروبين لسبب ما سيؤدي ذلك الى تراكمه بالجسم و حدوث اليرقان.

مداخلة:

السكاكر الامينية تنتج عن استبدال احدى الزمر الهيدروكسيلية بزمرة امينية **Amino Group** و أكثر السكاكر الامينية وجودا: Glucoseamine/Galactoseamine و اللذان يتوافران بكثرة في النسيج العصبي.

خاصية الإرجاع:

◉ تقوم السكاكر بإرجاع بعض المعادن ولاسيما ذرات الحديد بشكلها الثلاثي و النحاس بشكلها الثنائي المتواجدة في بعض الكواشف التي يمكنها أن تقوم بأكسدة السكر وأكسدة الوظيفة الألدهيدية إلى زمرة كربوكسيلية.

جميع السكاكر الأحادية تعتبر سكاكر مرجعة بسبب احتوائها على ذرة كربون حرة أنوميرية.

◉ أما قليلات و عديدات السكاريد فليست جميعها مرجعة لأن الإرجاع يعتمد على وجود ذرة كربون أنوميرية حرة فتدعى نهاية السلسة التي تحوي هذه الذرة بالنهاية المرجعة.

◉ أستفيد من خاصية الإرجاع في المجال الطبي في اختبار كشف السكر في بول الأشخاص الذين يتجاوز لديهم مستوى سكر الدم العتبة الكلوية للغلوكوز 180 ملغ/مل (مرضى السكري).

◉ أكثر الكواشف المستخدمة شيوعا في هذه العملية هي كاشف فهلنغ وكاشف بنديكت.

١- تركيب كاشف فهلنغ: عبارة عن كبريتات النحاسي $CuSO_4$ وهدروكسيد الصوديوم NaOH وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم.

٢- تركيب كاشف بينديكت: كبريتات النحاسي$CuSO_4$ ،كربونات الصوديوم Na_2CO_3 وستيرات الصوديوم.

استخدما هذان الكاشفان في الكشف عن السكري و ذلك بوضع كمية من البول $0.5\ cm^3$ في أنبوب ثم إضافة الكاشف،في حال وجود سكر غلوكوز في البول يتلون الكاشف باللون الأحمر بسبب وجود أكاسيد النحاس التي تعطي اللون الأحمر، حيث تتأكسد الزمرة الكربونيلية إلى كربوكسيلية.

ملاحظات:

١) كلما زادت شدة اللون الأحمر كلما زادت كمية السكر بالبول وفي حال أعطى الكاشف اللون القرميدي غامق بالتالي يكون سكر البول عالي جداً.

٢) تبدأ الأذيات الكلوية عندما يتجاوز سكر الدم العتبة الكلوية للغلوكوز التي تبلغ 180 ملغ 100 /مل أما الأذيات لباقي الأعضاء التي تشمل شبكية العين و أذية الأعصاب تبدأ عند أرقام تتراوح بين 180 - 140 ملغ / 100مل.

٣) الفركتوز يحتوي على زمرة كيتونية ولا يحتوي على زمرة الدهيدية فيعتمد بشكل أساسي على تحول الوظيفة الكيتونية إلى وظيفة ألدهيدية لأن الشكل الكيتوني لا يتأكسد مباشرة بالتالي السكر الكيتوني يتحول إلى شكل ألدهيدي وبعدها تتم أكسدته.

٤) السكاكر الاحادية نظرا لوجود زمر وظيفية و هيدروكسيلية قادرة على الاكسدة و الارجاع او نقل الامين تشكل مجموعة من المركبات هي اما احماض او كحولات تتوضع في الجسم و يستفاد منها في تكوين الكثير من المركبات العضوية.

٥) عندما يتم ارجاع الغلوكوز يتشكل لدينا السوربيتول.

٦) حديثاً تم استخدام شرائط فيها مكونات محلول فهلنغ أو بينديكت ؛ توضع عليها نقطة من السائل المراد الكشف عنه (كالبول) فيتغير لون الشريطة .

خاصية ضم الفوسفات:

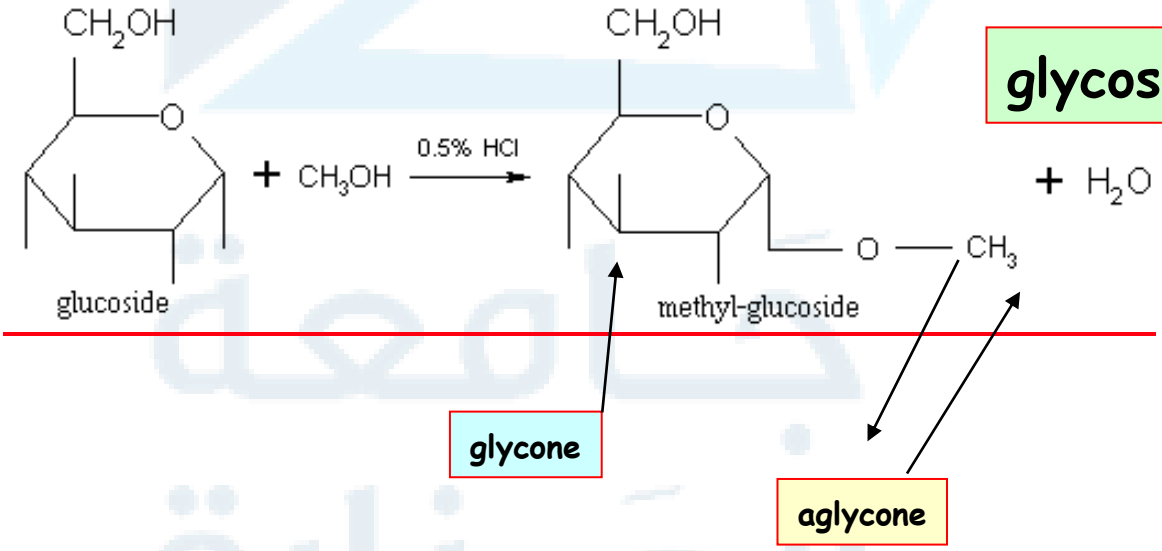
١) تتشكل مركبات تسمى Sugar phosphate من استرة الزمر الفوسفاتية بوساطة احاديات سكاريد متنوعة و هذا الامر له اهمية في الاستقلاب.

٢) لا يمكن استقلاب السكر ما لم تتم فسفرته و تتم هه العملية من خلال حامل طاقة في الجسم الا و هو ATP عن طريق انزيم ناقل لزمرة الفوسفات هو انزيم الكيناز.

٣) السكر بعد فسفرته لا يمكن ان يخرج من الخلية.

خاصية تكوين الر ابطة الغليكوزيدية و الغليكوزيدات

الغليكوزيدات هي جزيئات مكونة من السكر المرتبط بجزيء آخر سكري أو غير سكري وغالباً ما يكون جزيء عضوي عن طريق الرابطة الغليكوزيدية كأن يرتبط الغلوكوز مع هدروكسيل الميتيل فتشكل مركب الغليكون (المركب السكري) والأغليكون (المركب غير السكري).



أنواع الروابط الغليكوزيدية

- الارتباط مع الأوكسجين(جذر هدروكسيلي)تتشكل رابطة O_غليكوزيدية.
- الارتباط مع النتروجين(جذ راميني)تتشكل رابطةN_غليكوزيدية كما بين الأدنين والريبوز في النوويدات كما في الATP.
- الارتباط مع الكبريت تتشكل رابطةS_غليكوزيدية.

- الارتباط مع الكربون تتشكل رابطة C_غليكوزيدية.

يستفاد من هذه الخاصة في تركيب الكثير من الادوية والتي أهمها الغليكوزيدات القلبية حيث تحتوي جميعها على الستيروئيدات(كمركب أغليكوني). وهذه الغليكوزيدات القلبية تسهم في علاج قصور القلب مثل مركب الديجيتال بتأثيرها على مضخة الصوديوم والبوتاسيوم.

تم اصطناع أيضا صادات حيوية كالستربتومايسين.

أهم السكريات في العضوية

أحاديات السكاريد Monosaccharaides:

- أهمها :الغلوكوز،الغالاكتوز،الفركتوز،المانوز.
- أحاديات السكاريد لا تتحل إلى سكريات ابسط منها

١. الغلوكوز:

- سكر مرجع.
- سكر الدم الجائل في الدوران.
- يدخل في تركيب الكبد والعضلات (على شكل الغليكوجين)والسوائل الحيوية (الدم).
- يتأكسد بسهولة ليعطي حمض الغليكوني (أكسدة الوظيفة الألدهيدية) ثم حمض السكر بعد أكسدة ثانية على الوظيفة الكحولية رقم ٦.
- كما يتشكل نتيجة أكسدة حمض الغليكوني الحاوي على وظيفة كربوكسيلة في الموقع 6 والذي يلعب دورا هاما في إزالة سمية العديد من المركبات في الكبد.
- يرجع الغلوكوز إلى السوربيتول، و يتشكل من اماهة النشاء و السللوز و يدخل في تركيب السكاكر الثنائية.
- الغلوكوز في العضوية الحية يوجد بشكله البيرأنوزي α-D-glucopyranose.

٢. الفركتوز (سكر الفواكه):

- أهم السكاكر السداسية الكيتونية و يوجد بشكل اساسي بالفواكه و العسل وهو أشد السكاكر حلاوة..
- يعتبر مصدر الغذاء الرئيس للنطاف حيث يوجد في السائل المنوي.
- يتأكسد الفركتوز بسهولة كما يرجع لإعطاء مركب السوربيتول و المانيتول، ويوجد في العضوية بشكلها الفيورانوزيα-D-fructofuranose.
- يتحول الفركتوز الفائض عن حاجة النطاف إلى غلوكوز بعملية تدعىGlecogenesis

٣. الغالاكتوز (سكرالحليب):

- يعتمد عليه الأطفال الرضع بشكل رئيسي (يشكل النسبة العظمى من حليب الام).
- يختلف عن الغلوكوز بالتوزع الفراغي لجذور الهيدروكسيل حول ذرة الكربون رقم ٤،لذلك فهو ايبيمير للغلوكوز على ذرة الكربون 4 .
- يتأكسد بسهولة ليعطي حمض الغالاكتونيك. أيضا يتحول الفائض منه إلى غلوكوز بعملية Glycogenesis.
- يوجد بالعضوية بالشكل البيرانوزي (α-D- غالاكتوبيرانوز).
- يتحول الغالاكتوز الفائض إلى غلوكوز بعملية تدعىGlycogenesis

أما تحول السكريات الى مواد غير سكرية كالدهون Glycogenesisأي تحول السكريات إلى سكريات يسمى Glycogenosisيدعى

- إن عدم تحمل الغالاكتوز يؤدي إلى تراكمه في الجسم مما يسبب العديد من المشاكل:
  ١. في الكبد: تشمع كبد.
  ٢. في الدماغ: تخلف عقلي.
  ٣. في العين: الساد

قليلات السكاريد Oligosaccharides

١. صنفت إلى مرجعة وغير مرجعة.
٢. السكريات المرجعة هي التي فيها ذرة كربون حرة أنوميرية تستطيع أن ترتبط مع أي مركب آخر.

أهم هذه السكاريدات الثنائية:

■ السكروز

- ✓ يعرف بسكر الطعام.
- ✓ يتألف من جزيئتين من α-D-Glucose و β-D-Fructose يرتبطان برابطة غليكوزيدية $\alpha_1 . \beta_2$ اي ذرة الكربون الفعالة في الموقع 1 في الغلوكوز ترتبط مع ذرة الكربون الفعالة في الموقع 2 في الفركتوز وهنا سترتبط الذرتان الوظيفيتان مع بعضهما ومما يؤدي الى عدم وجود ذرة أنوميرية حرة وبالتالي فالسكروز سكر ثنائي غير مرجع لعدم وجود هيدروكسيل للأستيل النصفي في كل من الغلوكوز والفركتوز.
- ✓ يعطي بالإماهة كل من الغلوكوز والفركتوز

■ المالتوز

- ✓ يتألف من جزيئتين من α-D (غلوكوز) ترتبطان معاً برابطة غليكوزيدية α-1,4 أي ترتبط ذرة الكربون الأنوميرية الحرة في الموقع 1 في الجزيء الأول مع ذرة الكربون رقم 4 في الجزيء الثاني وتبقى ذرة الكربون في الموقع ١ للجزيء الثاني حرة، وبالتالي المالتوز سكر ثنائي مرجع بسبب وجود هدروكسيل غليكوزيدي حر لأحد جذري الغلوكوز،
- ✓ ويستفاد من الخاصة الإرجاعية للمالتوز أنه يمكن من خلاله صنع مركبات جديدة:
  - إذا زاد عدد جزيئات الغلوكوز في المالتوز عن 10 والسلسلة مستقيمة يسمى أميلوز.
  - إذا زاد عدد جزيئات الغلوكوز في المالتوز عن 10 والسلسلة متفرعة يسمى أميلوبكتين.
  - إذا زاد عدد جزيئات الغلوكوز في المالتوز عن 18 يسمى الغليكوجين.
- ✓ ويوجد هذا السكر في الحبوب ويتشكل من حلمهة النشاء بتأثير المالتاز.

▪ اللاكتوز

- ✓ يتألف من جزيئتين هما α/β-D-glucose مع β-D-galactose ترتبطان برابطة غليكوزيدية β-1,4.
- ✓ سكر ثنائي مرجع بسبب وجود هيدروكسيل غلوكوزيدي حر تابع لجذر الغلوكوز.
- ✓ يعرف باسم سكر الحليب وهو السكر الأساسي المستخدم في المراحل الأولى لدى الأطفال.
- ✓ حتى يتحلمه اللاكتوز إلى غلوكوز وغالاكتوز (الذين ينتقلان إلى الدوران) يجب أن يوجد أنظيم اللاكتاز β _ D (غالاكتوزيداز)، ولكن في حالة عوز هذه الخميرة وتسمى هذه الحالة يعدم تحمل اللاكتوز الوراثي التي تتجلى بعدم المقدرة على استقلاب اللاكتوز، يتظاهر بألم بطني وتطبيل البطن والبكاء لدى الأطفال الرضع بعد تناول الحليب وتتم معالجة ذلك باستبعاد الحليب من الغذاء.

وبالتالي تصنف السكاكر الثنائية إلى:

السكريدات الثنائية المرجعة(اللاكتوز والمالتوز) وغير المرجعة(السكروز).

وذلك استنادا لوجود الزمرة الإرجاعية الحرة التي تتجلى بجزيئة الأوكسجين الحرة الموجودة في الزمرة الكربونيلية(كيتونية أو ألدوزية) التي تتمتع بالخاصة الإرجاعية.

عديدات السكاكر Polysaccharides

تدعى بالغليكانات وتقسم حسب التصنيف البنيوي إلى:

١. الغليكانات المتجانسة homoglycans: عديدات سكاريد متجانسة أي تحتوي نوع واحد فقط من أحاديات السكاريد.
٢. الغليكانات المتغايرة heteroglycans: عديدات سكاريد متغايرة أي تحتوي على أكثر من نوع من أحاديات السكايد.

أي مركب يحتوي على زمرة أمينية أو ميتيلية أو كبريتية هو عديد سكاريد غير متجانس.

يتغير طول وتركيب عديد السكاريد حسب عدد الجزيئات المكونة له، السكريات المتجانسة وغير المتجانسة تكون أما متفرعة أو غير متفرعة(سلسلة خطية).

أما حسب التصنيف الوظيفي فتقسم إلى:

١. عديدات سكاريد بنائية: مثل السيللوز، حيث الفائض من الغلوكوز على شكل بيتا الذي نحصل عليه من الألياف يتخزن على شكل سيللوز يساهم في تشكيل الكتلة البرازية ومنع حدوث الإمساك.

٢. عديدات سكاريد تخزينية: مثل الغليكوجين حيث يتخزن الفائض من الغلوكوز في البدن على شكل غليكوجين.

- عديدات السكاريد التخزينية المتجانسة :الأميلوز والأميلوبكتين(عند النبات)والغليكوجين(عند الإنسان.)
- عديدات السكاريد التركيبية(البنائية)المتجانسة :السيللوز والكيتين.
- السكريات غير المتجانسة :الغليكانات الغلوكوزأمينية(السكاكر الأمينية والسكاكرالحمضية)و حمض الهيالورنيك.

السكاكر المتجانسة homoglycans:

النشاء:

- هو عديد سكاريد مكون من عدد كبير من وحدات α-D (الغوكوز فقط) المرتبطة ببعضها برابطة غليكوزيدية.
- كل النباتات الخضراء تنتج النشاء وتستخدمه كمخزن للطاقة، والنشاء مصدر رئيسي من مصادر الغذاء عند الإنسان.
- هوعبارة عن مزيج من:

١. الأميلوز:

يشكل % 10-20 من مجمل كمية النشاء وهو عبارة عن سلاسل خطية غير متفرعة من الغلوكوز ترتبط بروابط من النوع)α-1,4 وهو مركب ينحل في الماء ويعطي لونا أزرق مع اليود.

٢. الأميلوبكتين:

يشكل% 80-90 من مجمل كمية النشاء وهو عبارة عن سلاسل متفرعة من الغلوكوز ترتبط جزيئاتها بنوعين من الروابط وهم روابط α-1 وروابط α-1,6 وهو مركب لا ينحل في الماء ويعطي لونا بنفسجياً في اليود.

الغليكوجين:

- له دور غذائي و استقلابي و دور في ضبط سوية سكر الدم.
- يتألف من سلاسل طويلة من وحدات D-غلوكوز مرتبطة بروابط α-1,4 غليكوزيدية وسلاسل قصيرة فرعية متصلة مع الأولى بروابط α-1,6 غليكوزيدية تماما كما هو الحال في جزيئة الأميلوبكتين، ولكن يختلف الغليكوجين عن الأميلوبكتين بأنه أكثر تفرعا، وهو يخزن في الكبد للمحافظة على سوية سكر

طبيعية فعندما ينقص مستوى الغلوكوز في الدم يتفكك الغليكوجين في الكبد ويتحرر الغلوكوز إلى الدوران، وقسم من الغليكوجين أيضاً يخزن في العضلات ولا يمكن استخدامه لنفس الوظيفة بسبب افتقار العضلات لأنظيم غلوكوز 6 -فوسفاتاز، إذن **الغليكوجين هو المصدر الأول للطاقة بعد أول ٨ ساعات من الانقطاع عن الطعام.**

- لا يمكن استخدام غليكوجين العضلات لنفس الوظيفة السابقة بسبب افتقار العضلات لانزيم غلوكوز ٦-فوسفاتاز الذي يستخدم لتحويل الغليكوجين اي غلوكوز في الكبد.

ملاحظة :عندما تفوق كمية الغلوكوز قدرة الكبد والعضلات على خزنها تتحول إلى ليبيد.

الغليكوجين والأميلوبكتين:

✔ التشابه :كلاهما مركبان تخزينيان للغلوكوز يحويان روابط α-1,4 و α-1,6

✖ الاختلاف :

- الغليكوجين أكثر التفافاً و رزماً من الأميلوبكتين.
- الغليكوجين هو المكون التخزيني الأساسي عند الثدييات أما الأميلوز والأميلوبكتين فهما المكون التخزيني الأساس عند النباتات.

السيللوز:

- المركب البنيوي الاساسي في تكوين جدر النباتات الخضراء (٣٣% من النباتات هي سيللوز)، و **هو أكثر المركبات تواجداً على الكرة الأرضية.**
- يتألف من وحدات D-β-Glucose مرتبطة بروابط β-1,4.
- سلاسله خطية تتجمع في حزم تتألف الواحدة منها من حوالي 60 جزيئة سيللوز يربط بينها روابط هيدروجينية.
- مركب أنوميري لأنه يحتوي على شكلين ألفا وبيتا، أي بإمكان الجذور الهدروكسيلية الحرة فيه القيام بتفاعلات كيميائية خاصة.
- لا يهضم السيللوز لدى الإنسان بسبب عدم وجود أنظيم خاص يدعى الهيدرولاز الذي يفكك الروابط بيتا
- تجميع هذه الألياف وطرحها كما هي مما يزيد من امتصاص الغلوكوز و الكوليسترول من الأمعاء مما يؤدي الى زيادة حجم الكتلة البرازية و منع حدوث الامساك ومن ثم الكولون العصبي.

الكيتين:

◉ عديد سكاريد متجانس يشكل الجزء الأساسي من الهيكل الخارجي لمفصليات الارجل، ويتألف من عدد كبير من جذور NAG (N_ استيل غلوكوزامين) حيث الغلوكوز من النمط D-β-Glucose مرتبطة مع بعضها بروابط غليكوزيدية β-1,4.

◉ المصدر الأساسي للكيتوزان الذي يدخل في صناعة الخيوط الجراحية، واستفيد منه في الصناعات الدوائية، واستخدم لتصنيع الكثير من المراهم.

◉ و هو سكر بنيوي.

السكاكر المتغايرة(Heteroglycans غير المتجانسة)، منها:

الغلوكوأمينوغليكان GAGs:

- تعرف بالغليكانات السكرية البروتينية وتتكون من السكاكر الأمينية والأحماض السكرية.
- نوع الروابط :غليكوزيدية، أمينية، أميدية ....ومجموعة مختلفة من الروابط.

حمض الهيالورونيك:

يتكون من الغلوكوز أوراميك أسيد GleUA، والغلوكوز N أسيتيل غلوكوزامينGleNA - أنواع الروابط β-1,3 و β-1,4.

هذه السكاريدات تدخل في تركيب كثير من البنى الخلوية والأنسجة (تشكل دعامات لها).

حمض الهيالورونيك موجود في الأغشية المفصلية حيث يسهل حركة المفصل، وله أنواع مختلفة تدخل في تركيب الأنسجة الداعمة كما أن له استخدامات علاجية طبية.

السكاريدات المعقدة(عديدات السكاريد المرتبطة) Glycoconjugate:

هي السكاريدات المرتبطة بروابط تساهمية مع مركبات كيميائية أخرى(دسم، بروتين)..، هذه المركبات (السكاكر المرتبطة) لها أهمية في التأثرات بين الخلايا في النسيج، وبين الخلايا والمطرق، ولها استخدامات جمالية لأنها تزيد دعم الأنسجة، فتصبح البشرة أكثر نضارة، وأهمها الكولاجينH(بروتين مطرقي يرتبط إلى مركبات سكرية).

ملاحظات:

ينتج البروتين السكري **Glycoprotein** والسكر البروتيني **Proteoglycan** كلاهما من ارتباط السكر مع البروتين، ويكمن الإختلاف بينهما في كمية السكر أو البروتين الداخلة في تركيبها:

فعندما تكون نسبة البروتين أكبر يدعى المركب بروتين سكري(غليكوبروتين).

وعندما تكون نسبة السكر أكبر يدعى المركب سكر بروتيني(بروتيوغلكان).

هناك نوعان من الروابط ترتبط بها السكاكر مع البروتين : إما glycosidic-N أو glycosidic-O.

البروتينات السكرية (الغليكوبروتينات):

- بروتينات تحوي على سلاسل من قليلات السكاريد ترتبط مع سلاسل جانبية لعديدات الببتيد بواسطة روابط من النمط N-غليكوزيدية و O-غليكوزيدية.
- أحاديات السكاريد الأكثر شيوعاً الداخلة في تركيب الغليكوبروتين هي الغلوكوز والغالاكتوز وحمض السياليك.

- لها دور في المناعة(جميع الأضداد تركيبها بروتين سكري)، أي :الجزيئات المفتاحية للجهاز المناعي هي البروتينات السكرية(الغليكوبروتينات)، كما وتدخل في تركيب الغشاء الخلوي.

السكريات البروتينية (البروتيوغليكانات):

نوع خاص من الغليكوبروتينات لكن بنسبة وزنية كبيرة لصالح السكر حيث تصل نسبته إلى ٩٥%. تكون موجودة إما على سطح الخلية أو في المطرق خارج الخلوي،تسمى أيضا بعديدات السكاريد المخاطية.

من أهم هذه المركبات من الناحية البيوكيميائية هي:

حمض الهيالورونيك:

تتألف من سلسلة وحيدة غير متفرعة لعدد كبير من جذور (β − D − الغلوكورونيك) وجذور (N-استيلβ—Dغلوكوز أمين).

القيمة البيولوجية لهذا الحمض هي أنه يدخل في تركيب النسج التساندية وتركيب المطرق خارج الخلوي.

الحيوانات المنوية تحوي على أنزيم الهيالورونيداز الذي يقوم في تفكيك حمض الهيالوروني مؤديا للإخصاب.

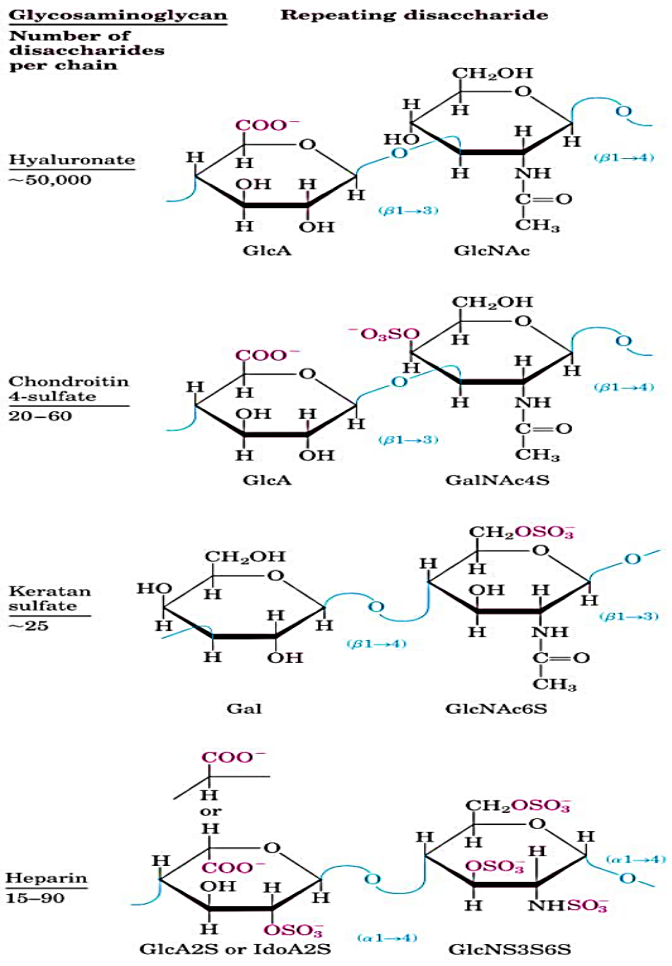
كبريتات الكوندرو ايتين (الغضروفين الكبريتي):

يتألف من N-استيل غالاكتوز أمين وحمض الغالاكتوزيك وحمض الكبريت ويكون جذر هذا الأخير مرتبطا مع الغالاكتوز.

يدخل في تركيب الغضاريف والنسج الضامة.

الهيبارين:

يتألف من الغلوكوز أمين وحمض الغلوكورونيك وحمض الكبريت.



من المكونات الأساسية الداخلة في الجملة الداخلية المضادة لتخثر الدم.

اللسيبات السكرية(الغلكوليبيدات):

١- سكر مرتبط مع ليبيد (مع نسبة أكبر من السكر).
٢- أكثر مكان يتواجد فيه السكر مرتبطاً مع الليبيد هو الغشاء الخلوي، لأن البنية الأساسية للغشاء الخلوي هي لبيدات.
٣- الليبيدات السكرية لها دور في تزويد الخلية بالطاقة، كما تخدم كمشعرات لتمييز الخلايا Cellular Recognition مما يساعد في الطب الشرعي.

Polysaccharide	Components	Linkage
Storage homoglycans		
Amylose	Glc	$\alpha-(1\rightarrow 4)$
Amylopectin	Glc	$\alpha-(1\rightarrow 4),$ $\alpha-(1\rightarrow 6)$
Glycogen	Glc	$\alpha-(1\rightarrow 4),$ $\alpha-(1\rightarrow 6)$
Structural homoglycans		
Cellose	Glc	$\beta(1\rightarrow 4)$
Chitin	GlcNAc	$\beta(1\rightarrow 4)$
Heteroglycans		
Glycosaminoglycans	Disaccharides (amino sugars, sugar acids)	Various
Hyaluronic acid	GlcUA & GlcNAc	$\beta(1\rightarrow 3)$ $,\beta(1\rightarrow 4)$

خلاصة

١- السكريات مواد عضوية صيغتها : $(CH_2O)_n$ حيث $n\geq 3$.
٢- هي المصدر الأساسي للطاقة في الجسم يليها الدسم ثم البروتينات.
٣- تصنف إلى :
١) أحاديات السكاريد : غلوكوز ، فركتوز ، غالاكتوز
٢) قليلات السكاريد: سكروز، لاكتوز، مالتوز.
٣) عديدات سكاريد: غليكوجين، سيللوز ،نشاء
٤) سكريات معقدة: سكريات بروتينية، بروتينات سكرية، ليبيدات سكرية.

٤- تقسم أحاديات السكاريد إلى: ١) ألدهيدية CHO/ ألدوزية كالغلوكوز
٢) كيتونية CO/ كيتوزية كالفركتوز

كما تقسم إلى :

ثلاثية	رباعية	خماسية	سداسية	سباعية	.....
غليسر ألدهيد	ايرثرلوز	ريبوز	غلوكوز		

٥- كل ما نهايته ulose هو سكر كيتوني
٦- لكن كل ما نهايته ose قد يكون كيتوني أو ألدهيدي.
٧- من الممكن أن تكون السكريات الأحادية
١) D أو L
٢) بيرانوزية أو فيرانوزية
٣) ألفا أو بيتا
٤) إبيمرات
٥) ألدوزية أو كيتونية
٦) لها خاصية ضوئية أو لا
٨- الشكل الحلقي للسكريات هوالأكثر استقراراً فلهذا تتحول إليه السكريات بدءاً منشكلها الخطي.
٩- الشكل الأكثر توجداً في جسم الإنسان بالنسبة للغلوكوز هو البيرانوزي و بالنسبة للفركتوز هو الفيرانوزي.
١٠- السكروز غير مرجع على عكس المالتوز و اللاكتوز.