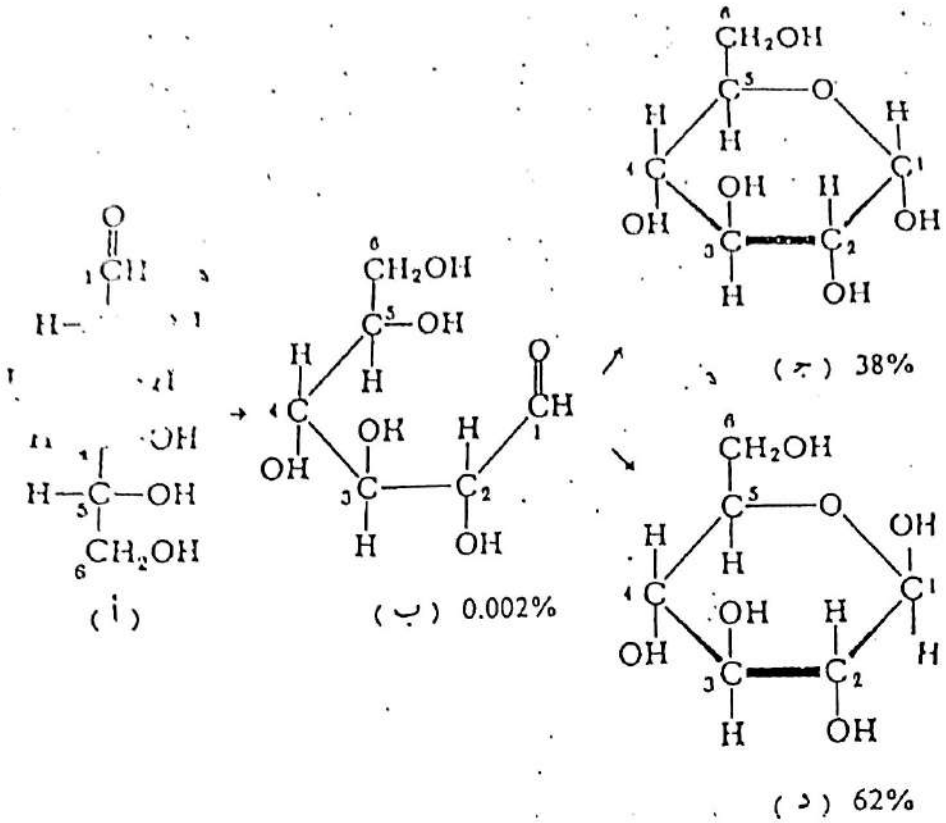
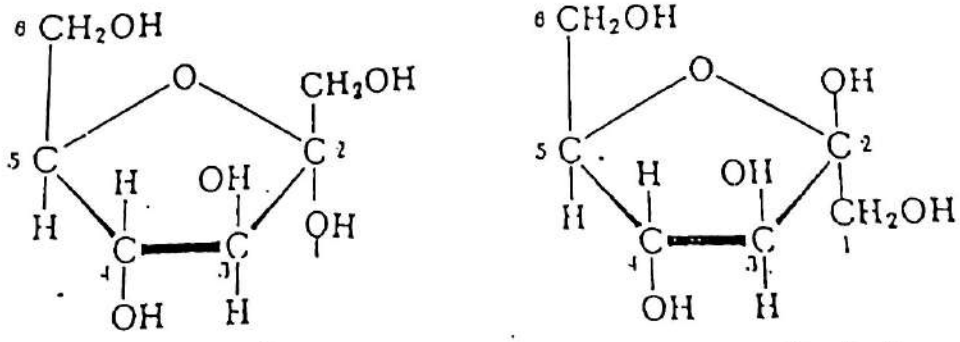
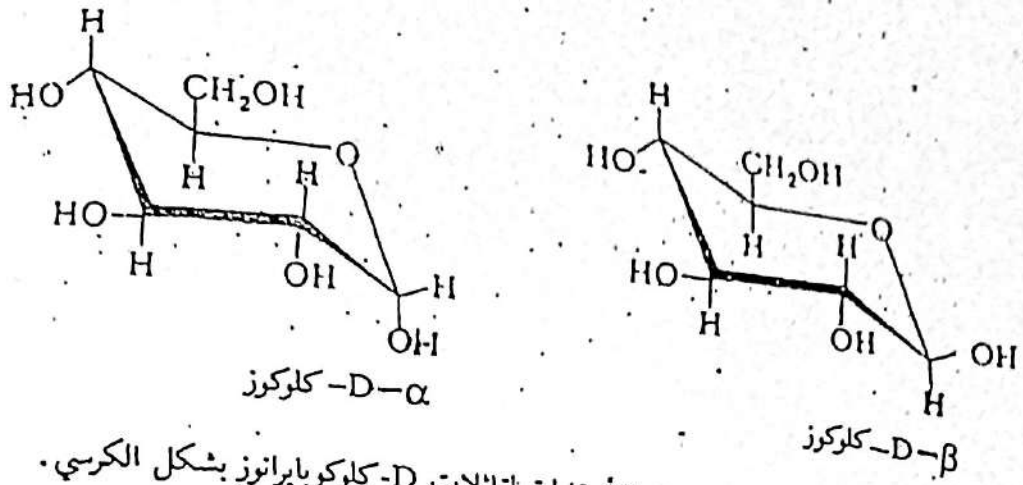


شكل (3-7) تمثيل لتراكيب سكر D-كلوكوز. (أ) شكل السلسلة المفتوحة (ب) شكل وسيطي للتكوين الحلقي
(جـ) α -D- كلوكوبايرانوز (د) β -D- كلوكوبايرانوز



شكل (3-8) تراكيب ايزوميرية حلقية لـ D- فركتوز.

تستعمل صيغ هاورث الاسقاطية Haworth projection formula لتمثيل اشكال المتناظرات (المتماثلات) المختلفة للسكريات. ان حافة الحلقة القريبة من القارىء تمثل عادة بخطوط صلدة (شكل 3-7 و 3-8). وفي الحقيقة، ان الحلقة السداسية تكون غير مستوية وتوجد غالباً بشكل شبيه بالكرسي (شكل 3-9).



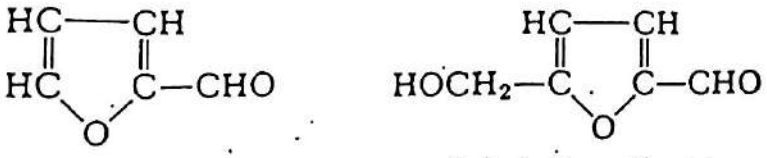
شكل (3-9) صيغ هاورث الأسقاطية لتماثلات D-كلوكوبايرانوز بشكل الكرسي.

التفاعلات المهمة للكاربوهيدرات

Dehydration

1- تفاعلات اللاتمية (فقدان الماء)

ان سكريات ألدوهيكسوز وألدوبينتوز عند تسخينها مع الأحماض المعدنية المركزة تفقد جزيئات الماء لتكون مشتقات فورفورال. وينتج في هذه الحالة المركب هيدروكسي مثيل فورفورال من المركبات ألدوهيكسوز بينما ينتج فورفورال من مركبات ألبينتوز (شكل 3-10). وتتفاعل مركبات فورفورال مع المركب α - نافثول لتعطي لونا بنفسجيا.



شكل (3-10) تركيب فورفورال وهيدروكسي مثيل فورفورال.

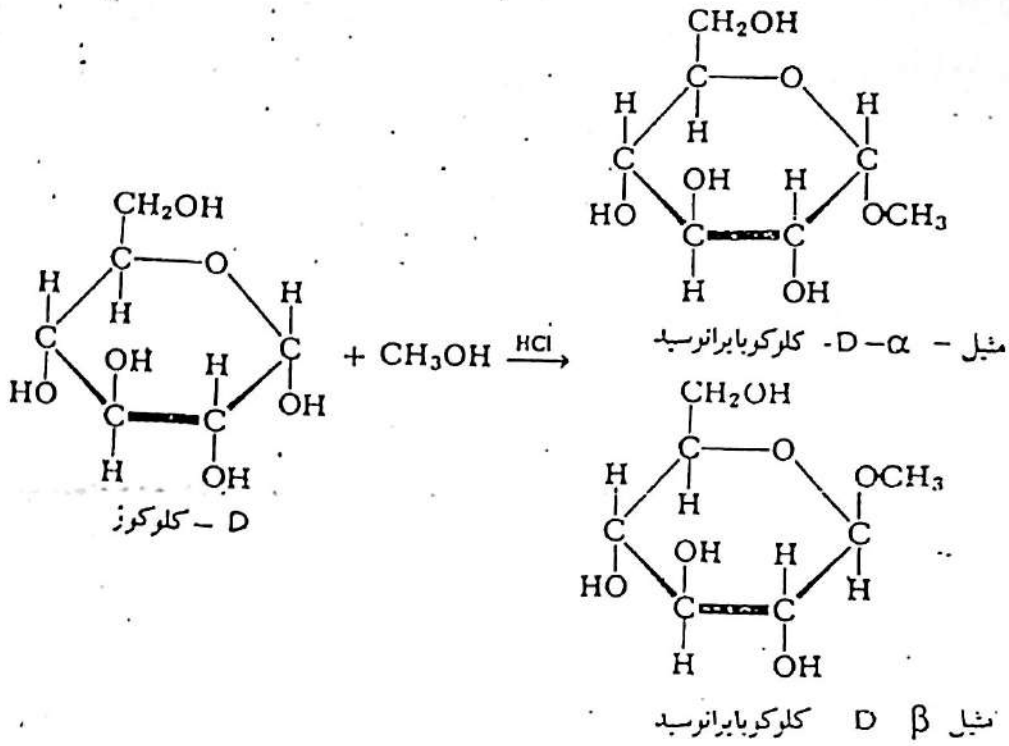
ويعد هذا اساساً للكشف المسمى مولش Molisch test الذي يعد كشفاً عاماً لوجود الكاربوهيدرات. كما يتفاعل الفورفورال أيضاً مع المركب اورسينول ليعطي لوناً أخضر وهذا يشكل الكشف المسمى بيل Bials test المستعمل للكشف عن وجود مركبات البينتوز.

2- تكوين الكلايكوسيد أو الاسيتال

Glycoside or acetal formation

عند معاملة السكريات الأحادية مع كحول في محلول حامضي، تنتج مركبات كلايكوسيد glycosides. وهذا يعود الى وجود السكر بشكل هيمي اسيتال او هيمي كيتال (شكل 3-7) الذي يتفاعل مع جزيء كحول ليعطي مركبات كلايكوسيد او

مايسمى بالأسيتال . ويطلق على كلايكوسيد الكلوكوز والفركتوز بكلوكوسيد glucoside وفركتوسيد fructoside على التالي. كما يطلق على الجزء غير الكاربوهيدراتي في الكلايكوسيد بـ أكلايكون aglycone . وهكذا فأنه عند تفاعل D كلوكوز والميثانول فأنه ينتج مثيل α -D- كلوكوسيد ومثيل -β -D كلوكوسيد. وأن الميثانول هنا هو أكلايكون للمثيل كلوكوسيد (شكل 3-11).



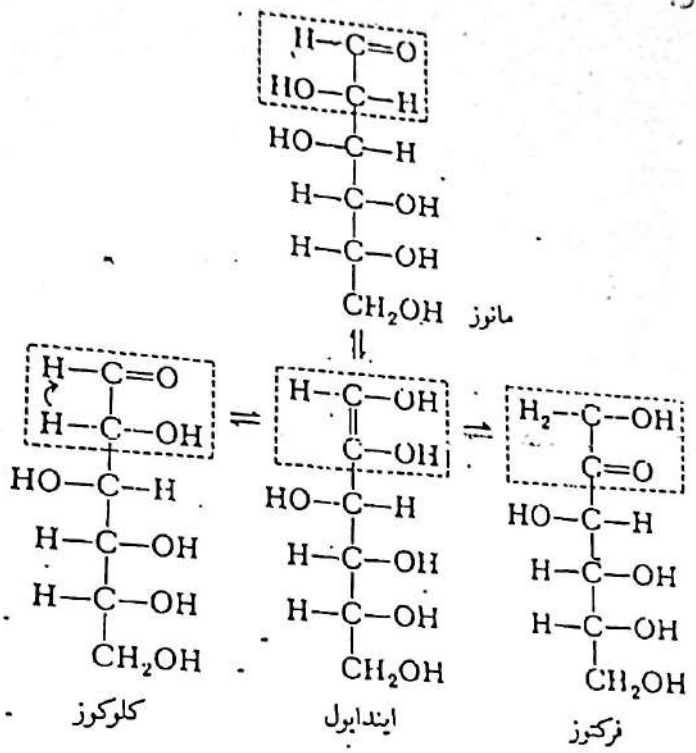
شكل (3-11) تكوين α و β كلايكوسيد.

إن اغلب السكريات الثنائية والمتعددة هي مركبات كلايكوكوسيد حيث أن مجموعة الهيدروكسيل الكحولية لسكر احادي ترتبط مع هيمي اسيتال للسكر الاحادي الاخر (انظر شكل 3-17 و 3-24). وتوجد مركبات الكلايكوسيد في بذور وأوراق بعض النباتات كما توجد بشكل مركبات سيريبروسيد cerebrosides (انظر الفصل 4).

3- تأثير المحاليل القاعدية على السكريات الأحادية

إن تأثير إضافة المحاليل القاعدية الى السكريات الاحادية ، عند درجة حرارة الغرفة ، تسبب تغير في التوزيع الفضائي للمجاميع حول ذرة الكاربون الأنوميرية وللذرة المجاورة لها فقط . وهذا يؤدي الى تكوين مزيج من المتماثلات .

عند اضافة الكلوكوز، الفركتوز او المانوز إلى محلول $Ba(OH)_2$ المشبع فإن كلاً من هذه السكريات تكون المركب الوسطي نفسه إيندايول – enediol والذي يؤدي الى تكوين النوعين الاخرين من السكر (شكل 3-12) وعند معاملة السكريات مع المحلول القاعدي عند درجات حرارية عالية فإن هذا يؤدي إلى تبلمر السكر او تجزئته.

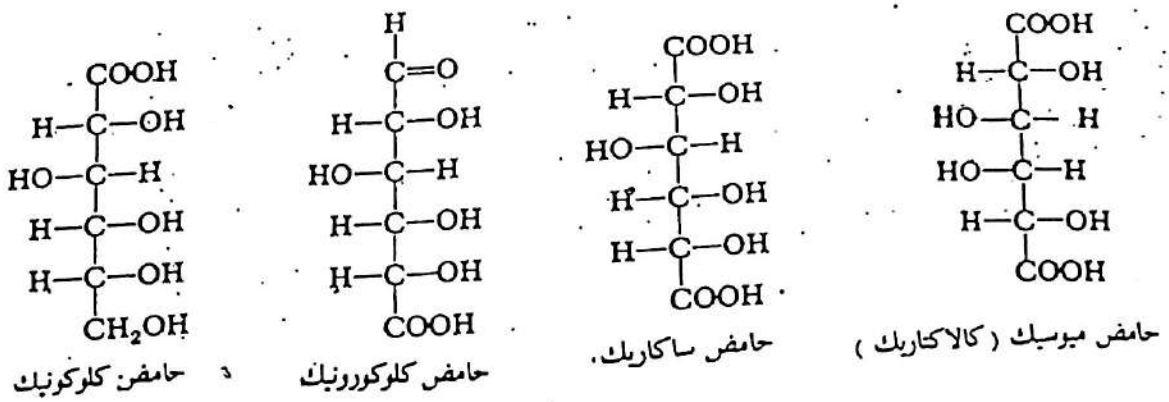


شكل (3-12) التحولات بين المتماثلات الدوز وكيتوز في المحاليل القاعدية

4- تفاعلات الاكسدة Oxidation reactions

ان السكريات التي تحوي مجموعة الديهايد أوكيتون، حرة اوكامنة، تتأكسد في المحاليل القاعدية بوساطة Cu^{+2} و Ag^{+}. وهذا التفاعل هو الاساس لكشوفات بينيديكت Benedict، فيهلنك Fehling وبارفويد Barfoed والمرآة الفضية Silver mirror. وهذه الكشوفات تستعمل للكشف عن وجود السكريات التي لها قابلية اختزال (سكريات مختزلة) وغالباً ما تستعمل هذه الكشوفات في التقدير الكمي للكلوكوزفي الدم والبول.

وعند تأكسد مجموعة الالديهايد في الكلوكوز الى مجموعة كاربوكسيل فانه ينتج حامض كلوكونيك Gluconic acid. بينما ينتج حامض كلوكورونيك Glucuronic acid عند تأكسد مجموعة الكحول الاولية. ويتأكسد كلا المركبين اكثر ليعطيا حامض ساكاريك Saccharic acid (شكل 3-13).



شكل (3-13) التركيب الكيمياوي لأحماض سكرية.

يقترن حامض كلوكورونيك مع العقاقير والمركبات السامة حيث يطرح بعدها عن طريق البول. ان اكسدة الكالاكتوز بواسطة حامض النتريك المركز تنتج حامض ميوسيك mucic acid أو حامض كالاكتاريك galactaric acid ، سريع التبلور (شكل 3-13. ويستعمل هذا التفاعل للكشف عن وجود الكالاكتوز.

ومن الأحماض السكرية الاخرى ذات الاهمية الحياتية هو حامض اسكوربيك ascorbic acid (فيتامين C) (انظر الفصل السابع).

5- تفاعلات التخمر Fermentation

يوجد في خميرة الخبز مزيج من الانزيمات تدعى زايميس zymase وهذه تحول بعض سكريات الهيكسوز الى كحول وثاني اوكسيد الكربون (شكل 3-14).

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{zymase}} 2\ C_2H_5OH + 2CO_2$$

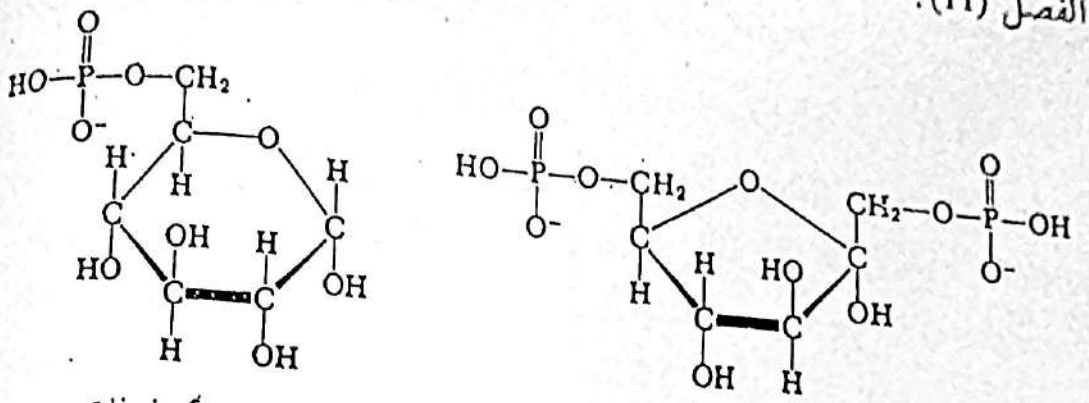
كلوكوز — زايميس — كحول اثيل

شكل (3-14) تخمر الكلوكوز

وهناك أنواع اخرى من التخمر اضافة الى التخمر الكحولي. حيث يتخمر سكر اللاكتوز (شكل 3-18)في الحليب الى حامض اللاكتيك. وقد ينتج حامض الخليك، حامض الستريك، حامض البيوتيريك أو حامض الاوكزاليك من عمليات تخمر خاصة.

6 – تفاعل السكريات الاحادية مع حامض الفوسفوريك (تكوين الاستر)
Ester formation

تتفاعل السكريات الاحادية مع حامض الفوسفوريك لتعطي سكريات مفسفرة، وهذه تلعب دوراً مهماً في العمليات الأيضية للكاربوهيدرات، شكل (3-15). انظر الفصل (11).



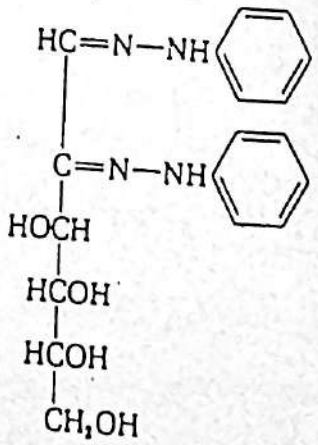
α – D – فركتوز 1،6 – ثنائي فوسفات α – D – كلوكوز 6- فوسفات

شكل (3-15) أمثلة لسكريات مفسفرة تعمل كمركبات وسطية في عمليات ايض الكربوهيدرات

Osazone formation

7 – تكوين الاوسازون

تتفاعل السكريات مع زيادة من مشتقات هايدرازن (عادة فينايل هايدرازن) $ph.NH.NH_2$ لتعطي مركبات فينايل أوسازون الصفراء (شكل 3-16). وهذه المركبات سهلة التبلور، لها درجات انصهار عالية، واشكال بلورية متميزة وتتكون كل منها بسرعة محددة. ان مثل هذه الصفات جعلت بالامكان استعمال الأوسازون كمشتقات لغرض تشخيص الكاربوهيدرات. غير انه في الوقت الحاضر تستخدم الطرق الفيزياوية الحديثة

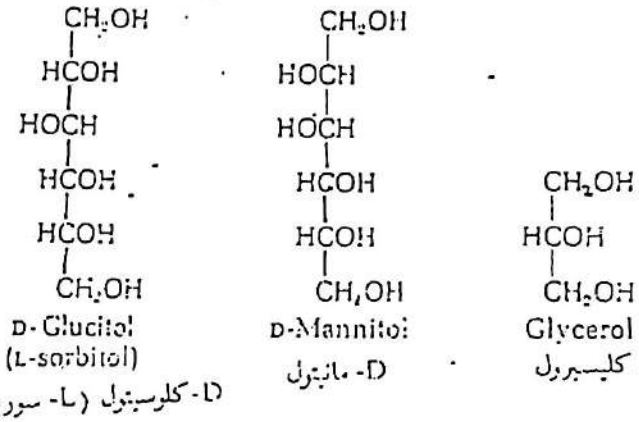


شكل (3-16) التركيب الكيمياوي للمشتق D- كلوكوز فينايل اوسازون

لأغراض التشخيص هذه ، ومنها استخدام تقنية الرنين النووي المغناطيسي NMR وكروماتوغرافيا الغاز- السائل لمشتقات سيليل Silyl للمركبات الكاربوهيدراتية المعينة .

الكحولات السكرية (بوليول) Suger alcohols or Polyols

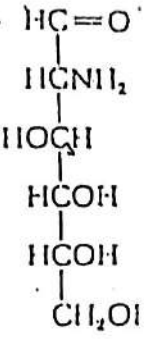
تختزل مجموعة الكاربونيل العائدة للسكريات الاحادية بواسطة الأنزيمات أو بواسطة غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد معدني في الماء لتكون الكحولات السكرية . فمثلاً يؤدي اختزال الكلوكوز الى إنتاج الكحول السكري كلوسيتول glucitol (أو سوربيتول sorbitol) . كما يؤدي اختزال مانوز الى إنتاج مانيتول mannitol . ومن الكحولات السكرية الاخرى والتي توجد بكثرة في الطبيعة ولها أهمية حياتية ، هو الكليسيرول glycerol الذي يعتبر أحد المكونات الرئيسة للدهون . وللكليسيرول طعم شديد الحلاوة . والكحول السكري الآخر هو إنوسيتول inositol وله عدة متماثلات أهمها مايو- إنوسيتول myo-inositol الموجود في تركيب بعض الدهون الفوسفاتية وفي تركيب الفايتين phytin الموجود في أنسجة النباتات الراقية :



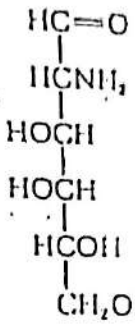
السكريات الأمينية Amino Sugars

تتكون السكريات الأمينية باستبدال مجموعة الهيدروكسيل الواقعة على ذرة الكاربون الثانية في الألدوهيكسوز بمجموعة أمين . ومن السكريات الأمينية المهمة ، D- كلوكوز أمين D- glucosamine ، الذي يدخل في تركيب متعدد السكركايتين chitin الموجود في القشرة الصلبة المغطية لأجسام الحشرات . والسكر الأميني D- كالاكتوز أمين D- galactosamine الذي هو من مكونات متعدد السكر كوندرويتين سلفات Chon- droitin sulfate الموجود في الغضاريف .

يوجد هذين السكرين الأمينين في الطبيعة بشكل N- أسيتايل – كلوكوز أمين و N- أسيتايل كالاكتوز أمين:



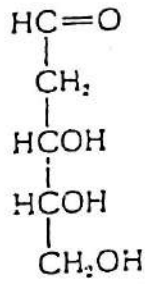
D- كلوكوز أمين



D- كالاكتوز أمين

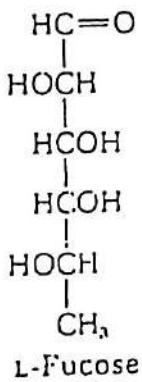
سكريات دي اوكسي Deoxy Sugars

إن أكثر سكريات دي اوكسي إنتشاراً في الطبيعة ، هو سكر 2- دي اوكسي D- ريبوز 2- deoxy- D- ribose ، وهو السكر الذي يدخل في تركيب الحامض النووي ، حامض أوكسي ريبو نيوكليك DNA (الفصل الثامن). كما يعتبر كلاً من سكر L- رامنوز L- rhamnose (6- deoxy-L- mannose) و L- فيوكوز (6- deoxy- L- galactose) L- fucose من المكونات الرئيسية للجدران الخلوية في بعض أنواع البكتريا:



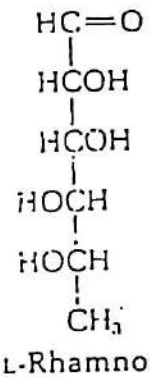
2-Deoxy-D-ribose

2- دي اوكسي – D- ريبوز



L-Fucose

L- فيوكوز

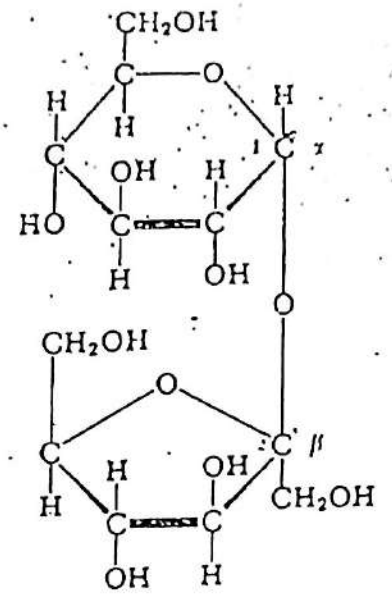


L-Rhamnose

L- رامنوز

II السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

وهي السكريات التي تنتج من اتحاد عدد من وحدات السكر الأحادي (2-10 وحدة) مع بعضها البعض بواسطة الأواصر الكلايكوسيدية (انظر شكل 3-17). وبهذا فإن السكريات قليلة الوحدات يمكن تقسيمها حسب ماتحتويه من وحدات بنائية الى سكريات ثنائية وثلاثية ورباعية وهكذا...



آصرة كلايكوسيدية

شكل (17-3) تركيب السكروز

α -D- كلوكوبايرانوسايل (1 ⟵ 2) -β-D- فركتوفورانوسيد (سكروز)

السكريات الثنائية
Disaccharides

تتألف السكريات الثنائية من وحدتي سكر أحادي مرتبطة بواسطة آصرة كلايكوسيدية (شكل 17-3). ويوجد صنفان من الأواصر الكلايكوسيدية α و β. وتحمل الآصرة الكلايكوسيدية رقمي ذرتي الكاربون التي تربط بينها. وتختزل السكريات الثنائية محلول بينيديكت اذا كانت تملك مجموعة الديهايد أو كيتون حرة أي غير مقيدة بالآصرة الكلايكوسيدية التي تربط بين وحدتي السكر. ومن السكريات الثنائية الشائعة :

سكروز
Sucrose

يدعى السكروز عادة بسكر القصب وهو موجود في جميع النباتات ويكثر وجوده في البنجر وقصب السكر. ويتألف من وحدتي الكلوكوز والفركتوز. حيث تربط الآصرة الكلايكوسيدية بين ذرة الكاربون - α الأنوميرية للكلوكوز وبين ذرة الكاربون β الأنوميرية 2 للفركتور (شكل 17-3). وحيث أن ذرتي الكاربون الأنوميريتين ليس لها مجموعة هيدروكسيل حرة (أي بمعنى أن مجموعتي C=O الإختزاليتين قد تقيدنا بسبب تكوين الآصرة الكلايكوسيدية) لذا فإن السكروز لايملك قابلية اختزال وليس له أيضاً ظاهرة تحول الدوران. ويتخمر السكروز الى كحول وثاني اوكسيد الكاربون بفعل أنزيمي السكريس Sucrase والزايميس Zymase الموجودين في الخميرة. حيث يعمل الأول على