

٢- كيمياء الكربوهيدرات

دكتور/ محمد مدحت موسى

مقدمة وتعريف:

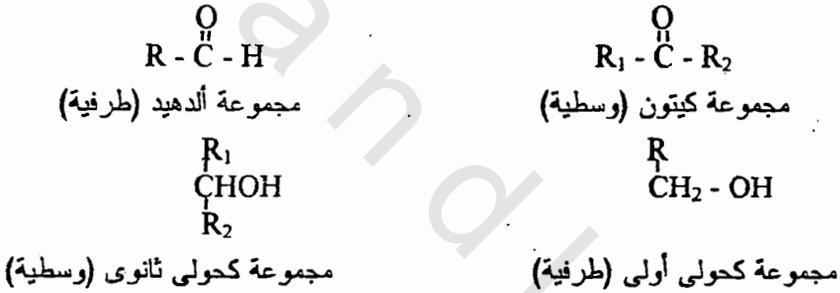
تعتبر الكربوهيدرات أحد مجاميع المركبات العضوية الحيوية الرئيسية التي توجد بكثرة وينسب كبيرة في الأجزاء المختلفة من النبات حيث تكون حوالى ٧٥٪ من الوزن الجاف لمعظم النباتات، وتقل نسبتها في الحيوان والإنسان الى ١٥٪ وقد ترتفع الى ٤٪ رغم تناولها لكمية كبيرة من الأغذية التي تحتوى على نسبة كبيرة من الكربوهيدرات فى غذائها، مما يدل على مقدرة الحيوان والإنسان على تمثيل الكربوهيدرات وتحويلها إلي مركبات أخرى واستخدامها كمصدر للطاقة اللازمة للقيام بمختلف التفاعلات الحيوية الضرورية لاستمرار الحياة بمظاهرها المختلفة.

وتلعب الكربوهيدرات دورا أساسيا فى حياة النبات والحيوان على السواء، فكما أنها مصدر للطاقة فهى أيضا تعد بمثابة صورة من صور تخزين هذه الطاقة داخل الكائن الحى على هيئة نشا فى النباتات وجليكوجين فى الحيوان أما السليلوز والكييتين chitin ودى أوكسى ريبوز deoxyribose فى البناء التركيبى للأحماض النووية وبالتالي البروتينات النووية التي تعتبر من المكونات الهامة داخل الخلايا.

كما تدخل السكريات فى تركيب السوائل الخلوية مثل سكرى الجلوكوز فى الدم واللاكتوز فى اللبن. وعامة تمثل الكربوهيدرات أحد المصادر الرئيسية لسلاسل الكربون الأساسية التي تستخدمها الكائن الحى فى بناء كثير من مركباته الحيوية كالأحماض الأمينية والأحماض الدهنية وغيرها من المركبات التي تحتاجها الخلية والكائن الحى. وترتبط الكربوهيدرات مع الليبيدات مكونة الجليكوليبيدات glycolipids التي تشترك فى تركيب ووظائف الأغشية البيولوجية وفى تركيب جدر خلايا البكتيريا، كما تساهم عند ارتباطها بالبروتينات فى صورة الجليكوبروتينات glycoproteins فى تركيب أنسجة الخلايا.

وتقدم بعض أفراد الكربوهيدرات الكثير من احتياجات الإنسان الصناعية. فتعتمد كل الصناعات القطنية والورق ونتاج الحرير الصناعى وصناعات السكر والجلوكوز التجارى والجلوكوز مرتفع الفركتوز وغير ذلك من أوجه النشاط الصناعى والتجارى على توفر مصادر ضخمة من الكربوهيدرات، ومن نعم الله أنه فى النباتات النامية توجد مصادر متجددة لتلك المواد، واستعمال الإنسان لهذه المواد مفيد فقط بحدود معرفته لخواصها وتركيبها الجزيئى.

وتتكون الكربوهيدرات من عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين حيث يوجد الأخيران فيها بنفس نسبة وجودهما في الماء فعرفت بأنها هيدرات الكربون Hydrated carbon وحوار الاسم الى كربوهيدرات Carbohydrates ورمزها العام $C_n (H_2O)_n$ ، لكن هذا التعريف لم يعد دقيقاً نظراً لاكتشاف كثير من المركبات التي ينطبق عليها الرمز العام ولا تتبع الكربوهيدرات، مثل: فورمالدهيد CH_2O وحمض خليك $C_2H_4O_2$ وحمض لاكتيك $C_3H_6O_3$ وغيرها. وعلى العكس من ذلك فإن بعض الكربوهيدرات لا ينطبق عليها الرمز العام السابق مثل سكر رامنوز $C_6H_{12}O_5$ rhamnose وسكر دى أوكسى ريبوز $C_5H_{10}O_4$ deoxyribose وبعض المواد الكربوهيدراتية التي تحوى عناصر اضافية مثل الفوسفور والنيتروجين والكبريت. وتعرف الكربوهيدرات على أساس المجاميع الكيماوية الفعالة فى الجزئ بأنها عبارة عن ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل أو المواد التي تنتج هذه المركبات عند تحليلها مائياً. ومن التعريف نجد أن الجزئ يتضمن وجود المجاميع الكيماوية التالية



تسمية وتقسيم الكربوهيدرات:

ينتهى دائما اسم الكربوهيدرات البسيطة بالمقطع -أوز ose، وتدل وجودها فى مركب على أنه من السكريات وكذلك فإن نوع المجموعة الفعالة يوضع فى أول الاسم فإن كانت السكريات ألدهيدية فتسمى (ألدوزات aldoses) وان كانت كيتونية فتسمى (كيتوزات ketoses) وعادة فإن السكريات الكيتونية تنتهى بالمقطع 'يلوز ulose' وتستخدم الأعداد اليونانية لبيان عدد ذرات الكربون فى جزئ السكر حيث توضع قبل المقطع الأخير (أوز ose-) فالسكريات الخماسية (بنتوزات pentoses) وتشمل الدوبنتوزات aldopentoses والكيتونية الخماسية (كيتوبنتوزات ketopentoses) أو بنتيلوزات (pentuloses).... وهكذا.

وتقسم الكربوهيدرات على أساس قابليتها للتحلل المائى وعدد الوحدات السكرية التي يحتويها الجزئ الى الأقسام الآتية:

١- السكريات الأحادية Monosaccharides

تسمى أيضا بالمونوزات monoses وتتكون من وحدة سكرية واحدة ولا تتحلل مائيا الى وحدات أبسط ولذلك تعرف بالسكريات البسيطة simple sugars ، ويتراوح عدد ذرات الكربون في جزيئات أفراد هذا القسم بين ثلاث الى عشرة ذرات. وينطبق على السكريات الأحادية الصيغة العامة $C_nH_{2n}O_n$.

٢- سكريات الأوليجو Oligosaccharides

يشق اسمها من الاسم اليوناني (أوليجوس Oligos) ومعناه قليل، حيث تتكون من ارتباط عدد قليل من وحدات السكريات الأحادية يتراوح بين اثنين الى تسع من الوحدات السكرية، وتقسّم داخليا الى سكريات ثنائية disaccharides (٢ وحدة)، وثلاثية التسكر trisaccharides (٣ وحدات) وهكذا، وبالتالي يمكن تحليلها مائيا الى مكوناتها من وحدات السكريات الأحادية بمساعدة الأحماض المخففة أو الأنزيمات.

٣- السكريات العديدة Polysaccharides

تتكون من ارتباط أكثر من تسع وحدات من السكريات الأحادية والتي تنتج عند تحليلها مائيا سواء بمساعدة الأحماض أو الأنزيمات. ، أكثرها انتشارا في الطبيعة النشا والسليلوز ولها الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$ وأقلها انتشارا البنتوزانات pentosans ولها الصيغة العامة $(C_5H_8O_4)_n$.

وحديثا أقرح اسم رابع باسم السكريات الأحادية المشتقة derived monosaccharides وهي مشتقات للسكريات الأحادية وتحتوى على مجموعته وظيفية فعالة functional group بالإضافة للمجموعات الكربونيلية والهيدروكسيلية الأصلية في الجزيء. وتمثل السكريات الأحادية -ى توجد في سكريات الأوليجو والسكريات العديدة.

أولا: السكريات الأحادية Monosaccharides

تذوب السكريات الأحادية في الماء في حين أنها قليلة الذوبان في الكحول وعديمة الذوبان في الاثير. ونتيجة انخفاض الوزن الجزيئي للسكريات الأحادية فان لها القدرة على النفاذ خلال الأغشية الخلوية شبه المنفذة، وجميعها لها المقدرة على اختزال محاصيل فهانج وبالتالي فهي سكريات مختزلة reducing sugars كما أن تفاعلها متعادل وهي غير متفرغة ويختلف أفرادها في المذاق الحلوا بالمقارنة بالسكروز حيث يمكن ترتيبها حسب درجة الحلوة النسبية تنازليا كالآتي:

فركتوز ٣ر١٧٣، سكروز ١٠٠، جلوكوز ٣ر٧٤، زيلوز ٤٠، رامنوز ٥ر٣٢، جالكتوز ١ر٣٢.
والسكريات الأحادية لها لها الصيغة العامة $C_nH_{2n}O_n$ وتقسم سواء كانت ألدهيدية وتسمى
الدوزات aldoses أو كيتونية وتسمى كيتوزات ketoses حسب عدد ذرات الكربون فى جزئ
السكر الى الأقسام الرئيسية التالية:

- ١-سكريات ثلاثية: تريوزات Trioses وصيغتها العامة $C_3H_6O_3$.
- ٢-سكريات رباعية: تتروزات Tetroses وصيغتها العامة $C_4H_8O_4$.
- ٣-سكريات خماسية: بنتوزات Pentoses وصيغتها العامة $C_5H_{10}O_5$.
- ٤-سكريات سداسية: هكسوزات Hexoses وصيغتها العامة $C_6H_{12}O_6$.
- ٥-سكريات سباعية: هبتوزات Heptoses وصيغتها العامة $C_7H_{14}O_7$.

وتوجد سكريات ثمانية أكتوزات Octoses وكذلك مشتقات مختلفة للسكريات الأحادية.
وتجدر الإشارة الى أن أبسط أنواع السكريات الأحادية هو السكر ثنائى ذرات الكربون والمسمى
ديوز diose وهو جليكول ألدهيد (glycol aldehyde) (CH_2OHCHO) ولكن يتم
استبعاده من طائفة السكريات لكونه غير فعال بصريا لعدم احتوائه ذرة كربون غير متماثلة
ومن المفيد عند دراسة كيمياء الكربوهيدرات الإشارة الى ظاهرة التشابه حيث أنها تؤثر على
الصفات البنائية لهذه المركبات.

التشابه Isomerism

تتميز السكريات مثل غيرها من مركبات الكربون بأنها تظهر صفة التشابه وهذا من حكمة
الخالق حيث تتكون المركبات العضوية من عدد محدود من ذرات الكربون والأيدروجين
والأكسجين وقليل من العناصر الأخرى (كالفوسفور والكبريت... الخ) وبالتالي فان خاصية
التشابه تعطىها حرية كبرى فى تكوين العديد من المركبات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة ولكنها
تختلف فى صفاتها الطبيعية وأيضاً سلوكها الكيماوى نظرا لأنها مركبات جديدة.
وينقسم التشابه بصفة عامة الى قسمين رئيسيين:

١- التشابه التركيبى Structural isomerism

ويضم ثلاثة أنواع من التشابه فى السلسلة الكربونية وفى نوع المجموعة الوظيفية وفى
الموضع، ولتفهمها يمكن للقارئ أن يرجع الى مراجع الكيمياء العضوية المتخصصة.

٢- التشابه الفراغى Stereo isomerism

ويظهر هذا النوع فى المركبات أو المشابهات التى لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس التركيب

البنائي ولكنها تختلف فى الترتيب الفراغى configuration للذرات بالنسبة لبعضها فى الفراغ، وينقسم هذا النوع من التشابه الى قسمين:

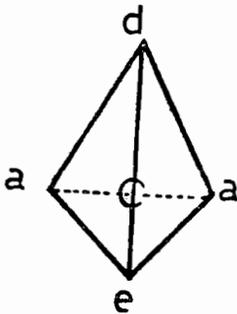
(أ) التشابه الهندسى Geometrical isomerism

أو مايسمى بتشابه السيس-ترانس cis-trans وسنوضحه عند دراسة الأحماض الدهنية وكذلك تشابه الكرسي chair والقارب Boat .

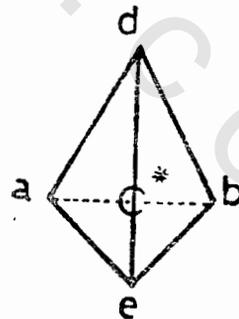
(ب) التشابه البصرى أو الضوئى Optical isomerism

وهذا النوع من التشابه يوجد بكثرة فى الكربوهيدرات والأحماض الأمينية (وغيرها من المركبات)، وهو عبارة عن تشابه فراغى يظهر فى المركبات التى لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف فى الترتيب الفراغى ولها فى نفس الوقت عدم تماثل جزيئى molecular asymmetry نتيجة احتواء الجزيء على ذرة كربون أو أكثر غير متماثلة وسنوضح هذا النوع من التشابه بشئ من التفصيل.

تمثل ذرة الكربون فراغيا على هيئة هرم منتظم رباعى الأوجه regular tetrahedron توجد فى مركزه نواة الذرة وتتجه الى أركانها تكافؤاتها الأربعة. وعند ارتباط ذرة الكربون بأربع ذرات أو مجاميع كيميائية مختلفة فان ذرة الكربون تصبح غير متماثلة asymmetric carbon atom (تميز أحيانا بوضع نجمة * عليها) ويصبح كل الجزيئ غير متماثل. أما لو تشابهت ذرتان أو مجموعتان فان ذرة الكربون المرتبطة بهما تفقد عدم التماثل وتصبح متماثلة Symmetric كما فى الشكل رقم ٢ - ١.



جزيئ متماثل



جزيئ غير متماثل

شكل ٢ - ١ : ذرة كربون متماثلة وأخرى غير متماثلة.

ونظرا لأن الذرات والمجموعات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون غير المتماثلة يمكنها أن تتوزع في الفراغ بطريقتين مختلفتين فإنه ينتج عن ذلك مركبان مختلفان لا ينطبقان على بعضهما ويعتبر احدهما صورة مرآة mirror image للآخر كما في الشكل رقم ٢-٢.



شكل ٢-٢: صورة المرآة لذرة الكربون غير المتماثلة.

ويسمى هذان المركبان بالزوج الأنتيومورفي enantiomorph pair وتتشابه فيهما جميع الصفات الطبيعية والسلوك الكيماوي ويختلفان فقط في صفة واحدة هي التأثير على اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب (ضوء موجاته الكهرومغناطيسية تكون في مستوى واحد) Polarized light حيث يؤدي احدهما الى ادارة مستوى الضوء المستقطب في اتجاه عقارب الساعة بمقدار معين ويسمى يميني الدوران dextrorotatory ويميز بالرمز (+)، بينما يؤدي نمثابه الآخر الى ادارة مستوى الضوء المستقطب بنفس المقدار ولكن في اتجاه عكس عقارب الساعة أى أنه يساري الدوران levorotatory ويميز بالرمز (-).

أى أن المشابهين الضوئيين يؤديان الى ادارة مستوى الضوء المستقطب بنفس المقدار ولكن كل منهما في اتجاه عكس الآخر، ويكون صافي الدوران الضوئي محصلة لتأثير عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في الجزيء على مستوى الضوء المستقطب.

ويتم قياس النشاط الضوئي لمحاليل المركبات النشطة ضوئياً بجهاز يعرف باسم البولاريميتر Polarimeter عند درجة حرارة ٢٠ °م وباستعمال ضوء صوديوم أحادي الموجة D (585 nm) وذلك من العلاقة الكمية التالية :

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l c}$$

حيث :

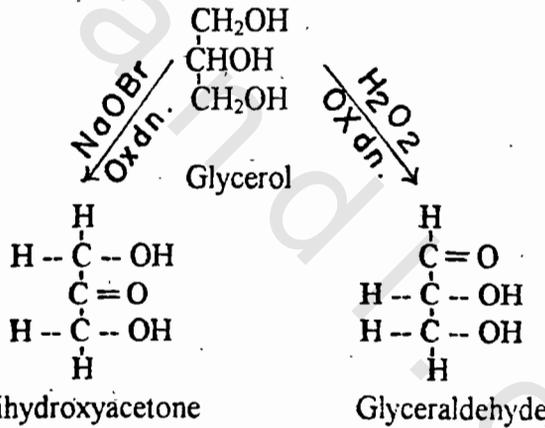
Specific rotation = $[\alpha]_D^T$ = الدوران النوعي

α = الدوران الملاحظ بالدرجات

l = طول أنبوبة المحلول في الجهاز بالديسيمتر

c = التركيز بالجرام لكل مل

والمخلوط المكون من كميات متساوية من مشابهن ضوئين أحدهما يميني والآخر يساري لا يؤثر على مستوى الضوء المستقطب ويسمى بالمخلوط الراسيمي racemic mixture وبالنظر الى الجلسرول glycerol وهو كحول ثلاثي الأيدروكسيل نجد أنه يشتق منه بالأكسدة أول نوعين من السكريات الثلاثية الأدهيدية: الدوتريوز aldotriose والكتيونية: كيتوتريوز ketotriose تحتوى المجموع الفعالة الأدهيدية أو الكيتونات وأيضا عديدة الهيدروكسيل وهما الأصل البنائي لبقية أقسام السكريات الأحادية.



وجميع السكريات الأحادية فيما عدا الداى هيدروكسيد أسيتون تحتوى على ذرة كربون واحدة أو أكثر غير متماثلة وبالتالي فهي نشطة ضوئيا ويوجد لها مشابهان كل منهما صورة مرآة للأخر وقد اتفق على اختيار مركبى الجليسرالدهيد والداى هيدروكسى أسيتون كمدتين قياسيتين تبني منهما جميع السكريات الأدهيدية والكتيونية الأطول فى سلسلة الكربون.

وبفحص الجليسرالدهيد نجد أن الذرة الوسطية رقم ٢ عبارة عن ذرة كربون غير متماثلة وبالتالي يوجد لهذا السكر الثلاثى الأدهيدى الألدوتريوز aldotriose مشابهان ضوئيان كل منهما صورة مرآة للأخر حيث يختلفان فى اتجاه توزيع مجموعة الهيدروكسيل OH - على ذرة الكربون غير المتماثلة فتكتب فى احدهما الى اليمين وتميز فى هذه الحالة بوضع الحرف D قبل اسم السكر أو تكتب مجموعة الهيدروكسيل على يسار ذرة الكربون غير المتماثلة فى المشابه

الأخر وتميز في هذه الحالة بوضع الحرف L قبل اسم السكر، والشكل رقم ٢-٣ يوضح ذلك مع استخدام التمثيل المختصر للألدوزات:



شكل ٢-٣: المتشابهان الضوئيان L&D للجلسرالدهيد.

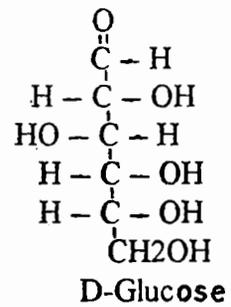
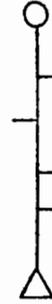
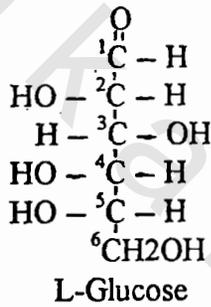
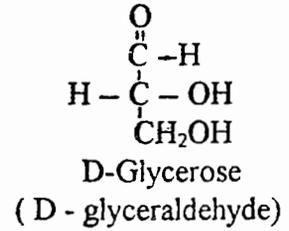
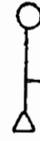
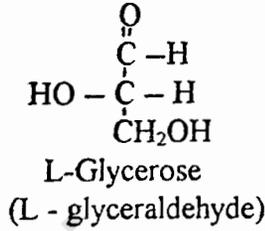
ملحوظة: في التمثيل المختصر للألدوزات تمثل مجموعة الأدهيد بدائرة والهيكل الكربوني بخط رأسى مستقيم وتمثل مجاميع الهيدروكسيل بخط أفقى قصير ومجموعة الكحول الأولية (الطرفية) بمثلث.

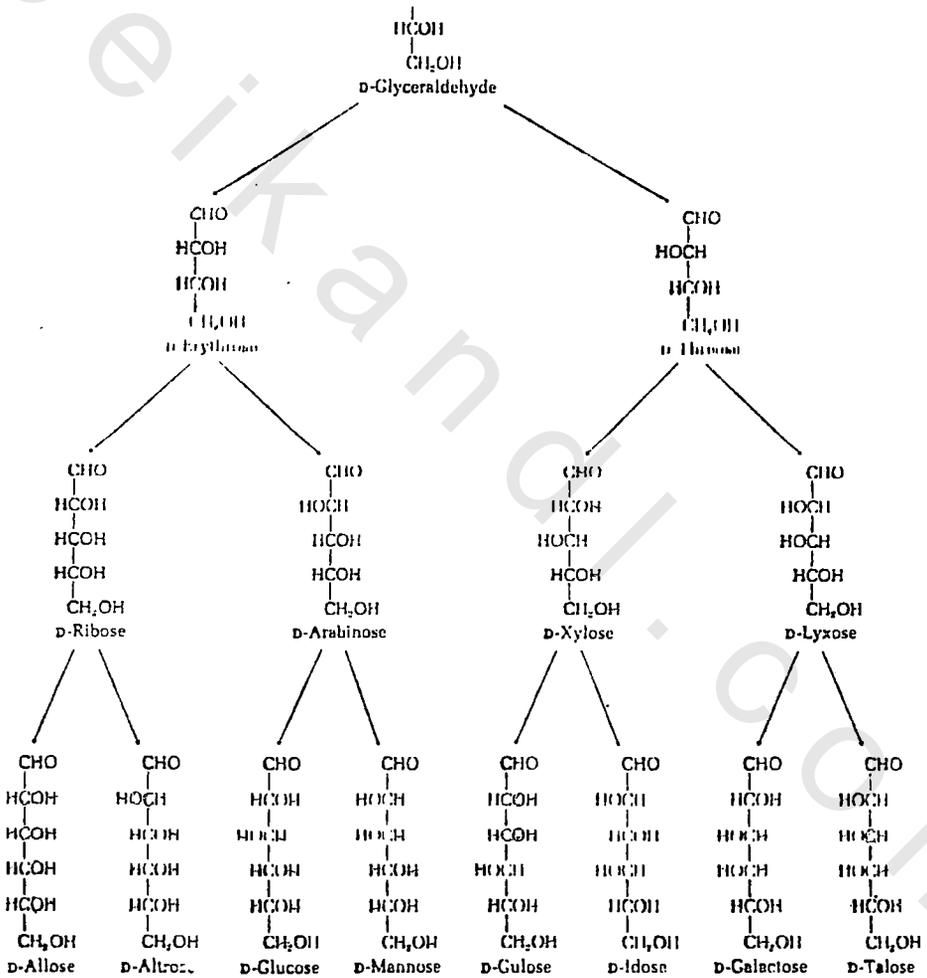
وباطالة جزئ الألدوتريوز بمقدار ذرة كربون واحدة (تخليق كينياني Kiliani) فإن عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في الألدوتتروز الناتج يزداد بمقدار ذرة واحدة وبالتالي يزداد عدد المشابهات الفراغية. ويمكن حساب عدد المشابهات الفراغية من قاعدة فانت هوف Van't Hoff وهى تساوى 2^n حيث n عدد ذرات الكربون غير المتماثلة في جزئ السكر الأحادى، ففي الألدوتريوزات $n = 3$ وعدد المشابهات ٨ وفى الألدوهكسوزات $n = 4$ وعدد المشابهات ١٦. وفى كل الأحوال فإن نصف عدد المشابهات الفراغية من النوع D- أما النصف الآخر فيكون من النوع-L. كما ينخفض عدد المشابهات الفراغية في الكيتوزات بمقدار النصف عن الألدوزات المقابلة نظرا لأن السكريات الكيتونية (شكل ٢-٦) تنقل عن السكريات الأدهيدية المقابلة بمقدار ذرة كربون غير متماثلة واحدة. وتسمى المشابهات الفراغية التي تخلق من D-Glyceraldehyde بسكريات D-Sugars (شكل ٢-٤)، حيث توجد مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الكربون غير المتماثلة قبل الأخيرة والأبعد عن المجموعة الفعالة ناحية اليمين، وهى السكريات الأكثر انتشارا وشيوعا فى الطبيعة بعكس سكريات L-Sugars التي عزلت من نباتات وحيوانات خاصة والتي تنسب الى L-glyceraldehyde (شكل ٢-٥) وأهمها L-fucose, L-sorbose, L-rhamnose.

وهنا يجب التأكيد على أن حرفي L & D قبل اسم المادة ذات النشاط الضوئى مجرد تعبير عن نوع التركيب الفراغى الكيمائى لتوزيع مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الكربون غير المتماثلة قبل ذرة الكربون الأخيرة المتماثلة وليس لها علاقة باتجاه دوران الضوء المستقطب الذى يرمز اليه باشارتى (+) و(-) قبل الاسم فى حالة المركبات اليمينية أو اليسارية الدوران، ويتضح ذلك فى سكرى الجلوكوز والفركتوز فالأول يمينى الدوران ويكتب

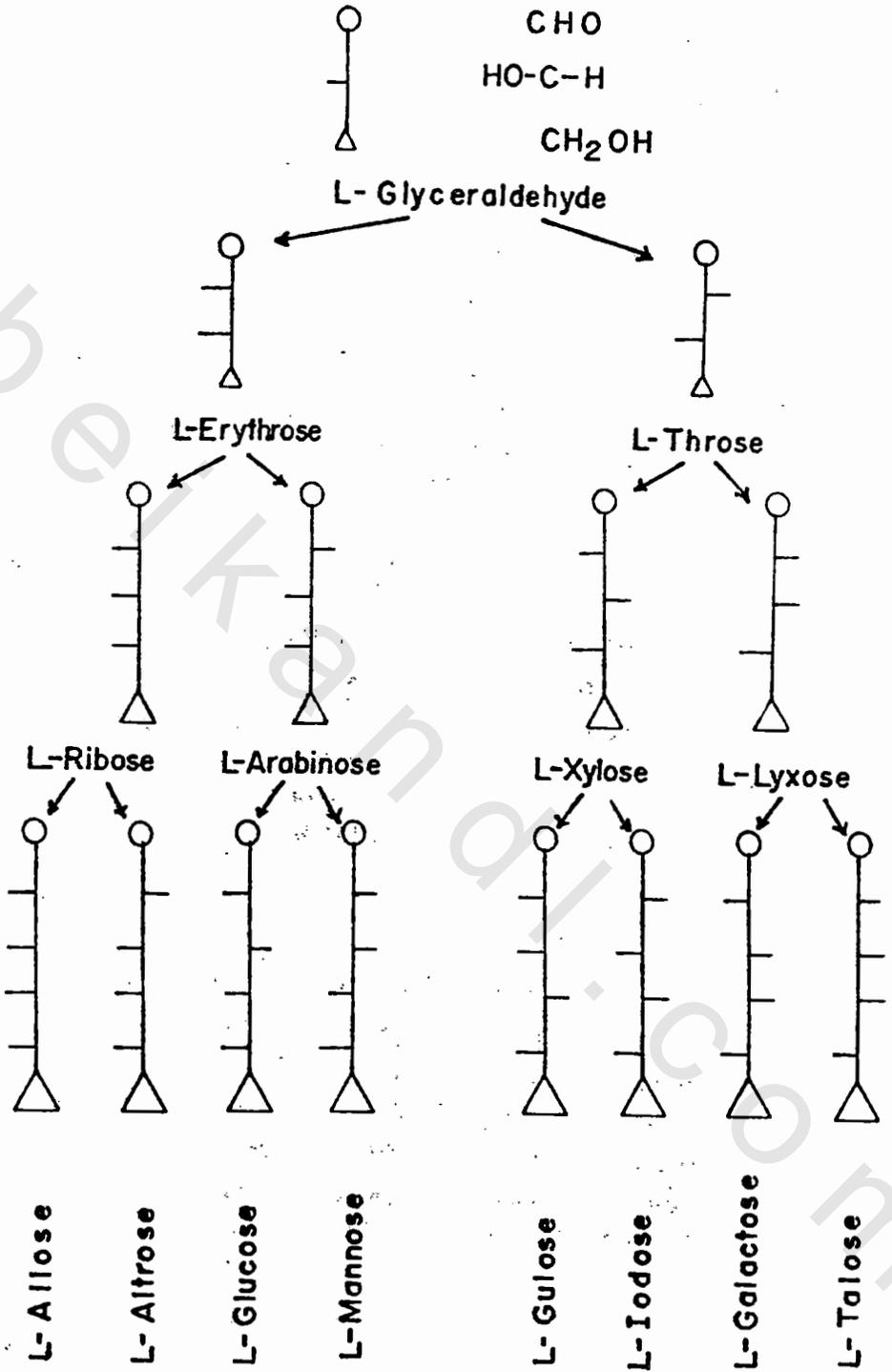
D (+) glucose ($[\alpha]_D^{20} = +52.7$) أما الثاني فيسارى الدوران رغم أنه من النوع D ويكتب D (-) fructose ($[\alpha]_D^{20} = -92.4$) وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح الفرق بين

الصورتين L,D :

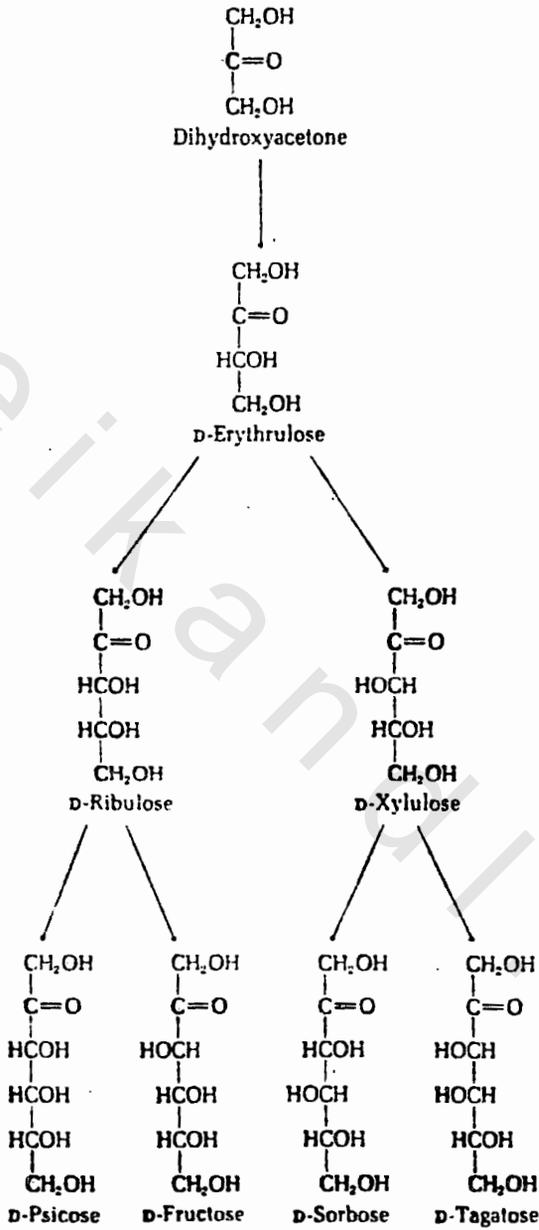




شكل ٢-٤: عائلة الألدوزات D-Aldoses في صورة التركيب السلسلي المفتوح.



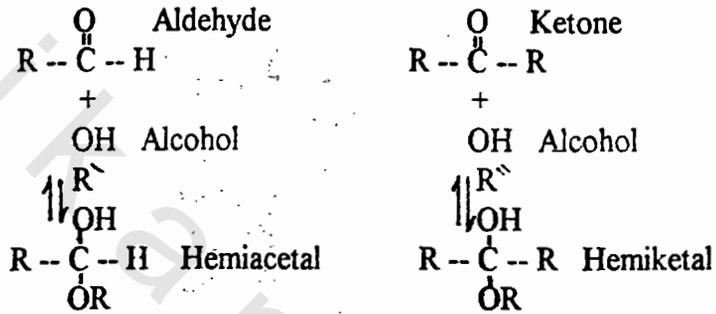
شكل ٢-٥: عائلة L-Aldoses الشكل المختصر للتركيب مفتوح السلسلة.



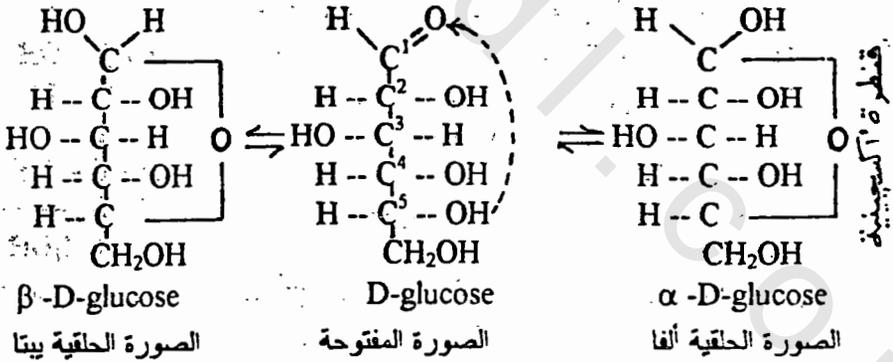
شكل ٦-٧: عائلة السكريات الكيتوبية D-Ketoses (الصورة مفتوحة السلسلة)

التركيب الحلقي Ring structure

فى مناقشاتنا السابقة درسنا السكريات على أنها ألدهيدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل مفتوحة السلسلة. لكن هناك الكثير من الأدلة التى تشير الى أن السكريات توجد فى الصورة الحلقية حيث تتفاعل مجموعة الألدهيد فى الألدوزات أو مجموعة الكيتون فى الكيتوزات مع جزء من الكحول أو مع مجموعة الكحول على ذرة الكربون غير المتماثلة قبل الأخيرة مكونة مركبات من نوع هيمى أسيتال hemiacetal وهيمى كيتال hemiketal والتى يوضحها التفاعل التالى :



وفى الجلوكوز فإن التفاعل يكون كالتالى :



(هيمى أسيتال)

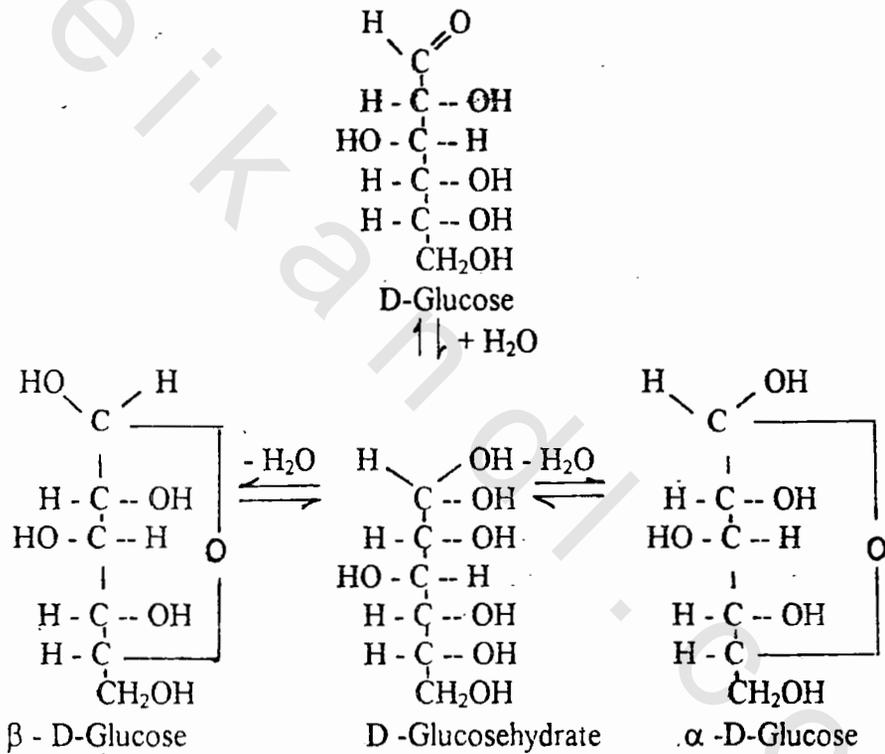
$$[\alpha]_D^{20} = +112.2^\circ$$

(هيمى أسيتال)

$$[\alpha]_D^{20} = +12.7^\circ$$

وفى الشكل السابق يلاحظ أن ذرة الكربون الألدهيديه للجلوكوز قد تحولت الى ذرة كربون غير متماثلة وتسمى باسم ذرة الكربون الأنوميرية anomeric carbon atom وينتج عنها متشابهان ضوئيان جديان يختلفان فى اتجاه توزيع مجموعة الأيدروكسيل حول هذه الذرة، فإن كان من ناحية اليمين وفى اتجاه مجموعة OH على ذرة الكربون قبل الأخيرة (التي تحدد D, L) فإن الصورة الحلقية تسمى صورة ألفا α - form أى α -D-glucose وإذا كانت فى الاتجاه

المضاد فتسمى بصورة بيتا β -form أى β -D-glucose والمشابهان (α , β) اللذان يختلفان فقط فى التركيب الفراغى لذرة الكربون الأولى تسمى أنوميرات anomers . ويحفظ الجلوكوز بالتركيب الحلقى عند إذابته فى المحلول ولكن يحدث التوازن بين الصور الحلقية المختلفة والصورة المفتوحة من خلال ذرة الكربون الأومترية رقم ١ ، لتعطى مخلوطا من ألفا و بيتا جلوكوز ويحتمل أن يتم ذلك التغير من خلال هيدراتات الجلوكوز glucose hydrates المسمى بالألديهيدرول aldehydrol كما يتضح فى الشكل رقم ٢-٧ .

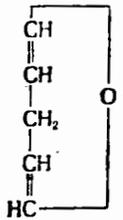


شكل ٢-٧ : التوازن بين صور الجلوكوز المختلفة.

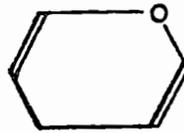
وقد تأكد ذلك الاستنتاج من ملاحظة ظاهرة تعدل الدوران mutarotation حيث لوحظ أنه عند إذابة الصورة α -D-glucose والتي دورانها النوعى = + ١١٢ و ٢ ° أو الصورة β -D-glucose والتي دورانها النوعى = + ١٨ و ٧ ° فى الماء كل على انفراد فان الدوران الضوئى النوعى يتغير مع الوقت حتى يصل الى قيمة ثابتة مقدارها = + ٥٢ و ٥ ° .

ويرجع هذا التغير الى تكوين مخلوط الاتزان السابق توضيحه ويكون ثلثه من الصورة α -D-glucopyranose وثلثيه من الصورة بيتا مع نسبة ضئيلة للغاية من الصورة المفتوحة

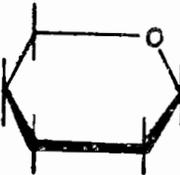
السلسلة تبلغ ٠.٠٢٤٪. وظاهرة تعدد الدوران ليست مقصورة على سكر الجلوكوز فقط ولكنها تحدث مع كثير من السكريات السداسية والخماسية والثنائية المختزلة. ويؤدى التركيب الحلقى الى زيادة عدد ذرات الكربون غير المتماثلة بمقدار ذرة واحدة فقط وهي ذرة الكربون الأثوميرية وبالتالي يتضاعف عدد المشابهات الفراغية- فعدد المشابهات الفراغية فى التركيب المفتوح لسكر الجلوكوز يكون $2^6 = ٦٤$ مشابه فرعى، يرتفع الى $2^7 = ١٢٨$ فى التركيب الحلقى للجلوكوز (والألدوهكسوزات)، وباطبع ينخفض هذا العدد الى النصف فى الكيتوهكسوزات المقابلة لأنها تقل عنها بمقدار ذرة كربون غير متجانسة واحدة. ونظرا للزاويا بين روابط الكربون وأطوال هذه الروابط فانه من المستبعد وجود الصورة الحلقية المستقيمة (صيغة فيشر Fisher) فى الطبيعة بل تتواجد فى صورة تركيب حلقى غير متجانس سداسى الذرات Six, heterocyclic structure يشبه حلقة بيران Pyran ويسمى السكر فى هذه الحالة بوضع المقطع بيران pyran بين الاسم الدال على نوع السكر وبين مقطع _أوز ose-. فى حالة D- جلوكوز الحلقى يوجد المشابهان الأثوميريان ألفا -D- جلوكوبيرانوز α -D- glucopyranose وبيتا -D- جلوكوبيرانوز β -D- glucopyranose ونفس التسمية فى الألدوهكسوزات. ولكتابة الألدوهكسوزات على هذه الصورة الحلقية بطريقة هاورث (Haworth) فيتم رسم حلقة البيران المشبعة- بدون الروابط المزدوجة- وتمثل حوافها ناحية القارئ بخطوط سوداء ثقيلة لتوضيح أن الحلقة مسطحة وترسم عليها الروابط كأعمدة على ذرات الكربون وتكتب مجموعة الكحول الأولى خارج الحلقة، وتكتب مجاميع الأيدروكسيل على الأعمدة الرأسية لأسفل عندما تكون ناحية اليمين فى صيغة فيشر أو تكتب لأعلى عندما توجد ناحية اليسار فى صيغة فيشر، ويستكمل تكافؤالكربون بذرات الأيدروجين كما يظهر فى الشكل التالى الذى يوضح تركيب حلقة البيران وبعض الألدوهكسوزات الهامة (بطريقة هاورث Haworth).



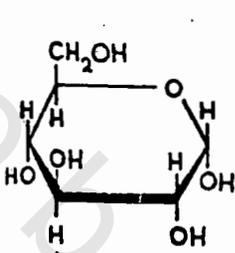
Pyran
صيغة فيشر



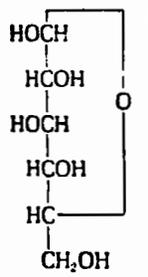
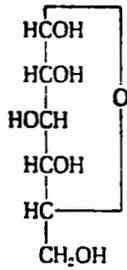
Pyran



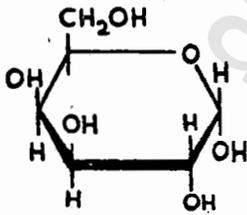
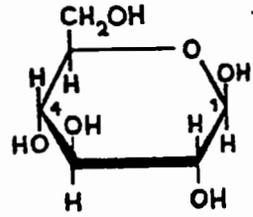
Pyran
صيغة هاورث



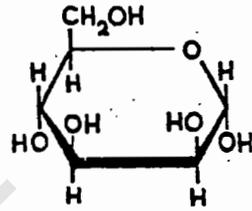
α -D- glucopyranose



β -D-glucopyranose

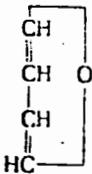


α -D- galactopyranose



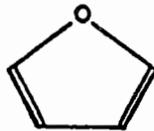
α -D-Mannopyranose

أما الهكسوكيتوزات hexoketoses والألدوبنتوزات aldopentoses فانها توجد في صورة تركيب حلقي غير متجانس خماسي الذرات five heterocyclic structure يشبه حلقة فيوران furan ويسمى السكر ويكتب بنفس القواعد السابقة كما يتضح من الشكل التالي:

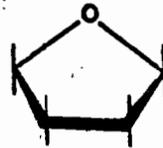


Furan

صيغة فيشر



furan

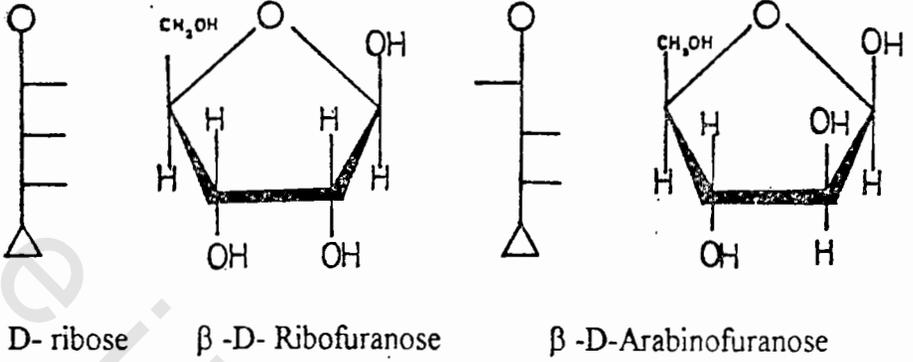


furan

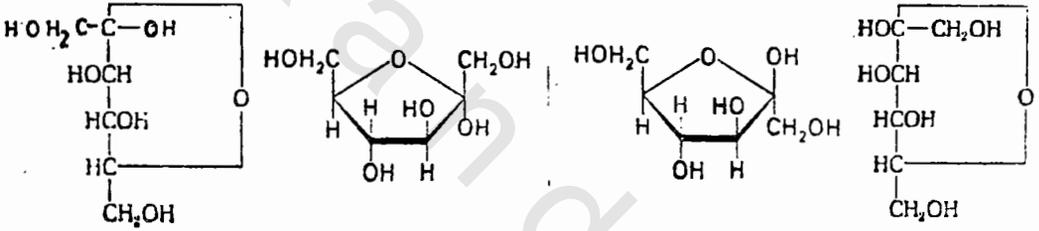
صيغة هاروث

تركيب حلقة فيوران Furaan.

وكمثال للألدوفورانونوزات aldofuranoses مايلي:



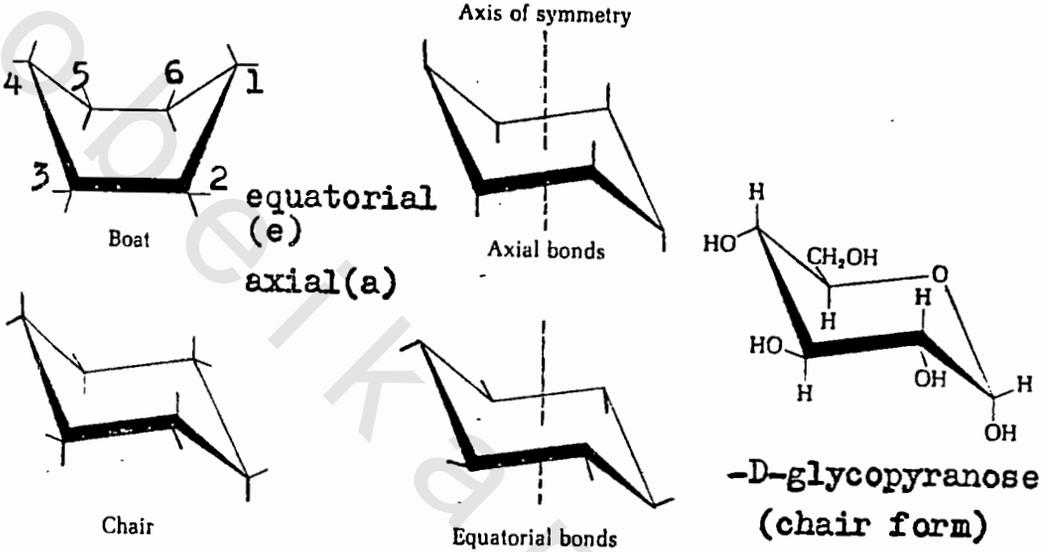
وكمثال للكيتوهكسوفورانونوزات ketokexofuranoses مايلي:



وفي ضوء التركيب الحلقي ولأن معظم السكريات الأحادية الموجودة في الطبيعة لا توجد بها مجموعة كربونيلية حرة فإنه من الأنسب إعادة تعريف الكربوهيدرات بأنها عبارة عن أستيالات أو كيتالات عديدة الهيدروكسيل (polyhydroxy acetals or ketals).

وتجدر الإشارة إلى أن تمثيل السكريات بالصورة الحلقية لهاورث تؤدي إلى كثير من سوء الفهم باعتبار أن حقات البيرانوز والفيورانوز مسطحة planer وهذا يخالف التشكيل البنائي conformation للسكريات الذي يعني تنظيم الذرات في الفراغ داخل الجزئ الممكن حدوثه بالدوران حول روابط فردية. وأظهر التحليل التركيبي أن حلقة البيرانوز تتواجد على صورتين من التشكيل البنائي، الأولى هي صورة الكرسي chair والثانية على صورة القارب boat. وظهر أيضا أن صورة الكرسي أكثر تماسكا وثباتا عن صورة القارب وتسود في المحاليل المائية للهكسوزات. وأكثر من ذلك فإن المجاميع المستبدل في صورة الكرسي ليست متماثلة هندسيا. أو كيمائيا، حيث يوجد قسمان أولهما محوري axial والثاني اكواتوري equatorial. وتكون مجاميع الهيدروكسيل الاكواتورية للبيرانوزات أسهل في الأسترة والتفاعل عن المجاميع

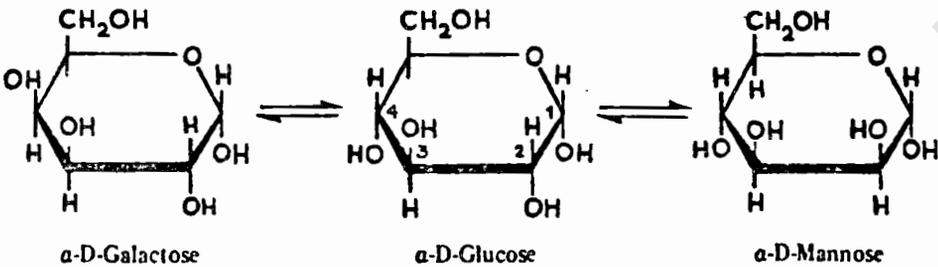
المحورية. ويوضح الشكل رقم ٢-٨ التشكيل البنائي لسكر D- جلوكوز مقارنة بالسيكلوهكسان. ويلاحظ أن الروابط المحورية (a) سيكلوهكسان موازية لمحور التماثل بينما الروابط الاكواتورية (e) متعامدة.



شكل (٢-٨): تركيب سيكلوهكسان وألفا D- جلوكوبيرانوز.

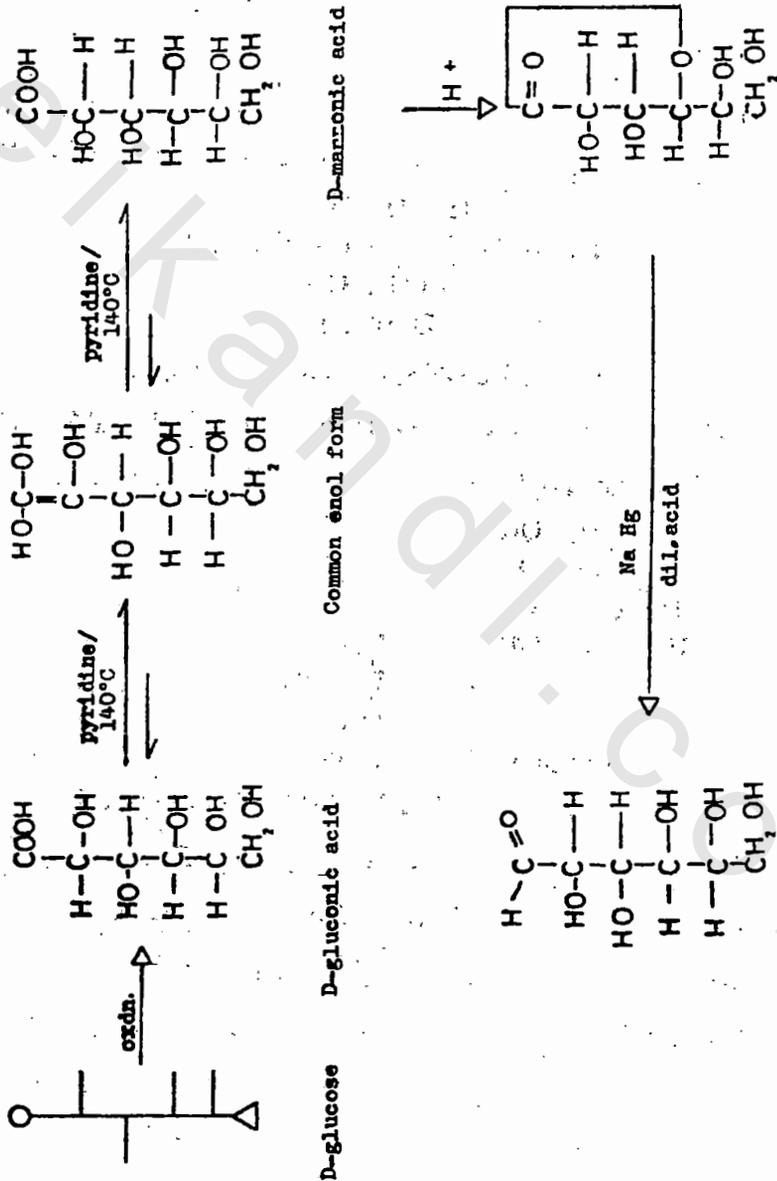
الأبيمرات Epimers

وهي تمثل نوع التشابهات الفراغية بين سكريات لها نفس الصيغة الجزيئية ومثابهة في التوزيع الفراغي لمجاميع الأيدروكسيل وذرات الأيدروجين حول جميع ذرات الكربون غير المتماثلة في الجزيء ماعدا اختلاف هذا التوزيع حول ذرة كربون غير متماثلة واحدة فقط مثل ذرة كربون رقم ٢ في أبيمرات جلوكوز - مانوزواللوز - التروز - وجيلوزيودوز. وقد يكون اختلاف التوزيع الفراغي حول ذرة كربون ٤ كما في أبيمري جلوكوز جالاكتوز. ويوضح ذلك الشكل رقم ٢-٩.



الشكل رقم ٢-٩: أبيمرات الجالاكتوز والجلوكوز والمانوز.

وقد وجد أنه يمكن تحويل الجلوكوز الى أيمرة المانوز عن طريق أكسدة D-جلوكوز الى الحمض السكري D-جلوكونيك ثم تسخين هذا الحمض مع قاعدة البيريدين فينتج حمض D-مانونيك. وبإضافة حامض معدني لملح حمض D-مانونيك يتحول الى مركب جاما-مانولاكتون الذي يتم اختزاله الى سكر D-مانوز. وبهذه العمليات المتوالية يمكن تحويل الدوران الى أيمرة الألدوزي، ويوضح ذلك الشكل ٢-١٠.



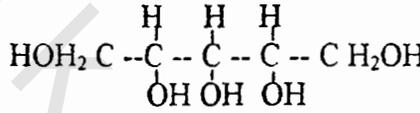
شكل ٢-١٠: تحويل أيمير الجلوكوز الى المانوز.

السكريات الأحادية الشائعة :

أكثر السكريات الأحادية انتشارا في الطبيعة والهامة بيولوجيا هي بعض أفراد السكريات الخماسية والسداسية.

١ - السكريات الخماسية Pentoses

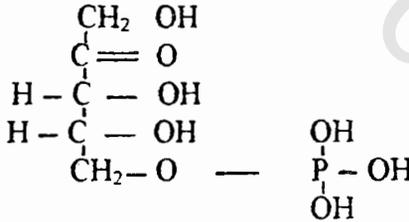
يشارك سكر الريبوز في صورة β - ribofuranose كأحد مكونات النوكليوتيدات في الأحماض النووية nucleic acids وعديد من المرافقات الأنزيمية coenzymes مثل ATP و NAD و NADP والفلافوبروتينات flavoproteins ويبلغ دورانه النوعي $[\alpha]_D^{20} = + 23.7$ ونتاج اختزاله هو الكحول الخماسي الريبيتول D- ribitol الذي يدخل في بناء كثير من المركبات الحيوية الهامة. ويوضح شكل رقم ٢-١١ الصيغة البنائية له.



D- ribitol

شكل ٢-١١: الصيغة البنائية لكحول الريبيتول (D).

وينتج المشابه الكيتوني للريبوز D- ribulose المفسر خلال العمليات الحيوية كمركب وسطي في تحويلات الهكسوزات أحادية الفوسفات hexose monophosphate shunt .



D-ribulose -5- Phosphate

شكل ٢-١٢: الصيغة البنائية للريبولوز-٥ - فوسفات (D) .

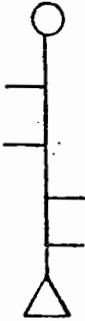
وينتشر الزيلوز D- xylose في صموغ الأخشاب والأشجار والأرابينوز D-arabinose في كثير من الصموغ كالصمغ العربي. ولا يعرف لهذين السكرين وظيفة فسيولوجية في الانسان ولكنهما يستخدمان في دراسة الميتابوليزم البكتيري لتصنيف البكتريا باختبارات التخمر. ولقد تم عزل سكر الليكسوز D- lyxose كأحد مكونات الليكسوفلاتين من عضلات قلب الانسان.

٢ - السكريات السداسية Hexoses

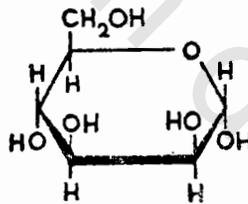
وأهم السكريات الأحادية من الناحية البيولوجية سكر الجلوكوز D- glucose الذي يعرف أحيانا باسم دكستروز dextrose لتأثيره على الضوء المستقطب حيث أنه يمينى الدوران (+ در ٥٢)، وأيضا باسم سكر العنب وهو من أكثر السكريات الطبيعية انتشارا وينتج بالتحليل

المائى للنشا والسليولوز وسكر القصب والمالتو واللاكتوز. كما يوجد فى حالة حرة فى عسل النحل وعصير الفاكهة ودم الانسان. كما أنه السكر الرئيسى المستخدم فى الأنسجة النباتية والحيوانية. ويوجد الجلوكوز فى صورتين هما β -D-glucopyranose و α -D-glucopyranose دوراتها النوعى + ١١٢، + ١٨٧ على التوالي. ويمكن فصل وعزل كلتا الصورتين عن بعضهما، ويتحولان الى بعضهما فى المحاليل المائية خلال ظاهرة تعدل الدوران mutarotation ويمكن الدوران النوعى النهائى + ٥٢°.

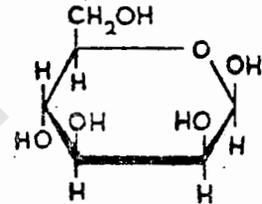
وينتج سكر المانوز D-mannose من التحليل المائى للسكريات العديدة المركبة المانوزات mannosans والصبوغ النباتية. ويمثل الجزء الكربوهيدراتى فى الجليكوبروتينات والبروتينات المخاطية mucoproteins والأبيومينات والجلوبيولينات وفى جدر الخلايا النباتية. ويوجد أيضا فى صورتين α & β -mannopyranose ويكون دفرانها النوعى + ٣٠، - ١٧ على التوالي وبعد تعدل الدوران تبلغ قيمة الدوران النوعى لمخلوط الاتزان + ١٤°.



D-mannose

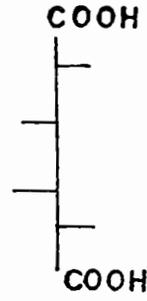
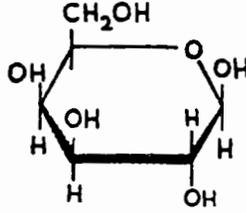
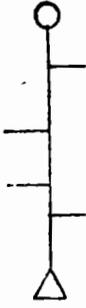
 α -D-mannopyranose

$$[\alpha]_D^{20} = +30$$

 β -D-mannopyranose

$$= -17$$

ويدخل سكر جالاكتوز D-galactose فى تركيب عديد من السكريات الأوليجوالعديدة. ويمكن أن يتحول فى الكبد الى الجلوكوز ويشترك فى الميتابوليزم. ويخلق سكر β -D-galactopyranose فى الغدد الثديية ليشارك فى بناء لاکتوز lactose اللبن. كما يدخل فى تركيب السكر الثلاثى التسكر رافينوز raffinose وفى تركيب الجليكوليبيدات والجليكوبروتينات. ويتميز سكر الجالاكتوز بأنه لايتخمر بالخميرة وبأن ناتج أكسدته بحمض النتريك هو حمض الميوسيك mucic acid غير الذائب.



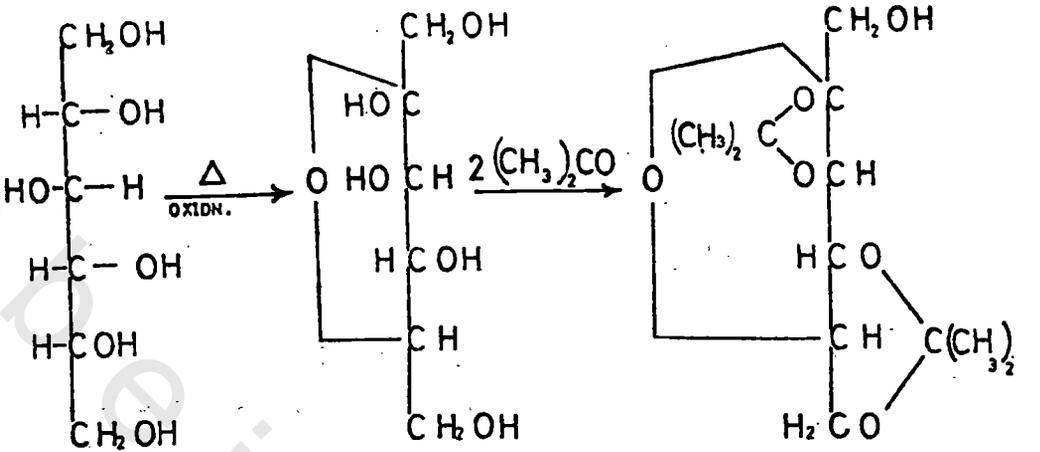
D-galactose

 β -D-galactopyranose

D-mucic acid

وأهم الكيتوهكسوزات انتشارا هو سكر الفركتوز D-fructose الذي يعرف أيضا باسم ليفيولوز laevulose لادارته للضوء المستقطب الى جهة اليسار (- ٩٢°)، وأيضاً باسم سكر الفواكه ويوجد على حالة حرة في عسل النحل أو مرتبطاً مع الجلوكوز في السكروز sucrose أو في السكريات العديدة الطبيعية المرتفعة الوزن الجزيء كالأنيولين inulin أو تفركتوزانات fructosans. وتزيد حلوة الفركتوز عن السكروز بمقدار ١.٧ مرة وعن الجلوكوز بمقدار ٢ مره. ونواتج التحليل المائي للسكروز (سكر القصب) يتكون من كميات متساوية جزئياً من الفركتوز والجلوكوز ويعرف هذا الناتج باسم السكر المحلول invert sugar.

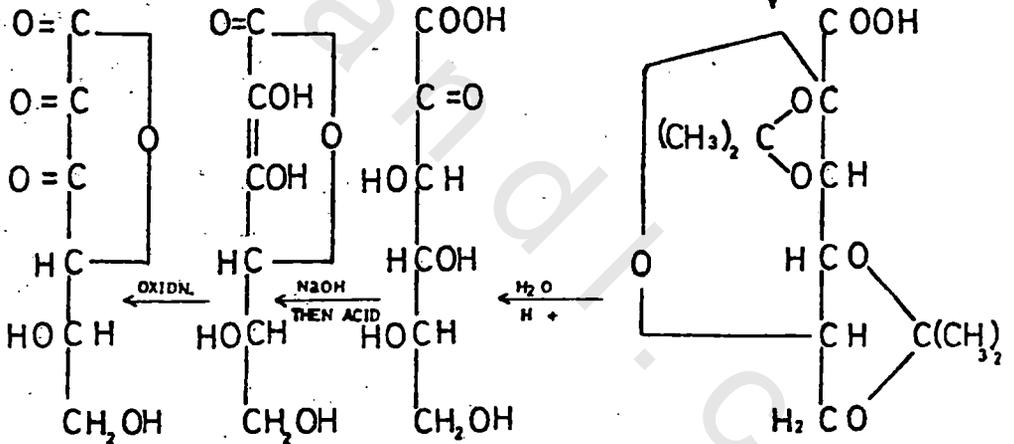
والسكر الكيتوهكسوزي الهام أيضاً هو السوربوز sorbose - (-) L والأقل انتشاراً في الطبيعة والذي ينتج من أكسدة الكحول السكرى السداسى سوربيتول D-sorbitol ويستعمل الـ (-) L-sorbofuranose في التخليق الصناعى لحمض أسكوربيك L-ascorbic acid (فيتامين ج) عن طريق تحويل السكر الى مشتقه ثنائى الأستون لحماية مجاميع الهيدروكسيل من الأكسدة ثم تؤكسد مجموعة الكحول الأولى الى مجموعة الكربوكسيل وتزال مجموعتا الأستون بالتحليل المائى ثم بتأثير القلوى ثم باعادة التحميض يتكون لاكتون الحامض وهو فيتامين ج الذى يسهل أكسدته الى حمض ديهيدروأسكوربيك L-dehydroascorbic، وتتم عملية التحويل هذه وفقاً للمعادلات التالية:



D-sorbitol

L-(-)-sorbofuranose

diacetone deriv of sugar
Oxidn. $KMnO_4$



L-dehydroascorbic acid

L-ascorbic acid
(Lactone form)

L-sorbonic acid

diacetone derived
of sugar acid

التفاعلات الكيماوية للسكريات الأحادية

تشارك السكريات الأحادية التي تنتمي إلى الألدوزات (وكذلك الكيتوزينات) في كثير من الخواص الكيماوية، حيث تظهر خواص مجموعة الكربونيل قدرتها على الاختزال وعلى تكوين مركبات بالاضافة مع حمض الهيدروسيانيك HCN وتفاعلها مع هيدروكسيل أمين لتكوين أوكسيم oxime ويمكن تجفيف المجاميع الهيدروسيانيك في هذه السكريات باستعمال الأحماض

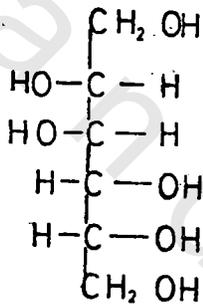
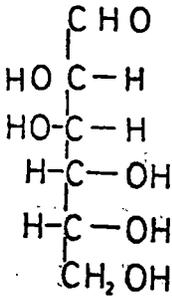
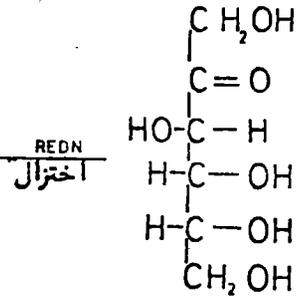
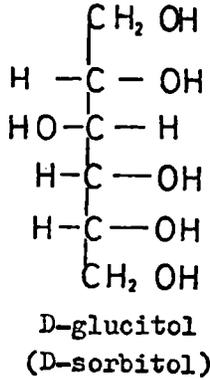
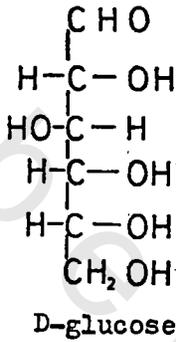
المركزة وكذلك يمكنها تكوين كل من الأسترات والايثيرات والجليكوسيدات وسنختار بعض التفاعلات الكيماوية البسيطة لتوضيح ذلك .

١ - الاختزال

تتميز مجموعة الأدهيد أو الكيتون فى السكريات الأحادية بقابليتها للاختزال بغاز الأيدروجين وفى وجود عامل مساعد معدنى أو بمملغم الصوديوم فى الماء وينتج كحول سكرى عديد الأيدروكسيل واحد فى الألدوزات أو اثنان فى حالة الكيتوزات، ويرجع اختلاف عدد الكحولات الناتجة فى الكيتوزات عن الألدوزات الى تحول ذرة الكربون الكيتونية الى ذرة غير ممتائلة بعد اختزالها فيكون لها مشابهان ضوئيان بينما تبقى ذرة الكربون فى مجموعة الأدهيد كما هى ولايعطى مشابهات بعد الاختزال. وتميز تسمية الكحول عديد الأيدروكسيل الناتج بوضع المقطع itol - يتول بدلا من مقطع أوز Ose - . وفى الصفحة التالية توضيح تفاعل الاختزال على أبيمرات السكريات (الجلوكوز والمانوز والفركتوز) وهذه السكريات الثلاثة تتشابه فى توزيعها الفراغى على ذرات كربون ٣ و٤ و٥ .

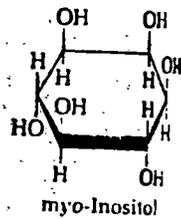
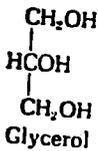
ويوجد فى الطبيعة الكحول السكرى جليسرول كأحد المكونات الهامة لبعض الليبيدات. ويتواجد كذلك الكحول الحلقي ميو-اينوسيتول myo-inositol (وهو عبارة عن مشتق سيكلوهكسان له عدة مشابهات فضائية) فى مركب فوسفاتيديل اينوسيتول phosphatidyl inositol. ويتواجد أيضا فى صورته الأسترية سداسية الفوسفات فى حمض الفيتيك phytic acid الذى يوجد كملح كالسيوم وماغنسيوم ويسمى فيتين phytin كمادة دعامية خارج الخلايا فى أنسجة النباتات الراقية.

ويوضح الشكل رقم (٢-١٢) الصيغة البنائية لهذه الكحولات السكرية.



D-mannose

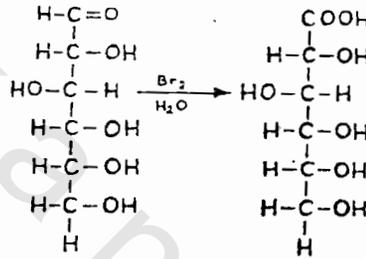
D-mannitol



شكل ٢-١٣ : الصيغ البنائية لكحولين من الكحولات السكرية .

٢- الأوكسدة

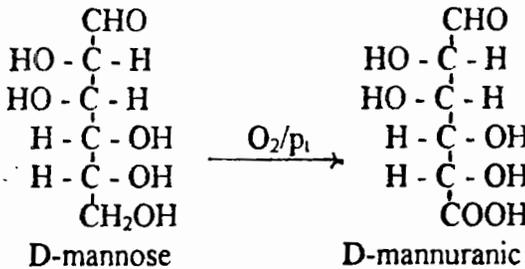
ينتج عن أكسدة السكريات الأحادية الأدهيدية أحماض سكرية كربوكسيلية يتوقف نوعها على نوع وشدة العامل المؤكسد وعموما فهناك ثلاثة أنواع من الأحماض السكرية الناتجة أونها الأحماض الألدونية aldonic acid حيث تتأكسد مجموعة الأدهيد الى الكربوكسيل المقابل باستخدام عامل أكسدة معتدل مثل ماء البروم ويسمى الحاضر الناتج بعد استبدال المقطع ose في السكر بالمقطع أونيك onic acid فمثلا: يتأكسد D-glucose الى D-gluconic acid و D-D- في mannose hgn الى D-mannonic acid و D-galactose الى D-galactonic acid، وهذا النوع من الأحماض لا تظهر به المشابهات الأتوميرية α و β كما في التفاعل التالي:



Glucose

Gluconic acid

وتتكون الأحماض اليورونية uronic acid بأوكسدة مجموعة الكحول الأولى في الألدوزات باستخدام الأوكسجين وعامل مساعد كالبلاتين (pt) الى مجموعة كربوكسيل مع حماية مجموعة الأدهيد وبالتالي فان الحاضر الناتج يمكنه أن يحتفظ بتركيبه الحلقى وتظهر به مشابهات α و β وتسمى الأحماض الناتجة بعد استبدال المقطع ose- في اسم السكر بـ المقطع يورونيك uronic acid فمثلا يتأكسد D-glucose الى D-gluconic acid و D-D- كما mannose الى D-mannuronic acid و D-galactose الى D-galacturonic acid كما يلي :

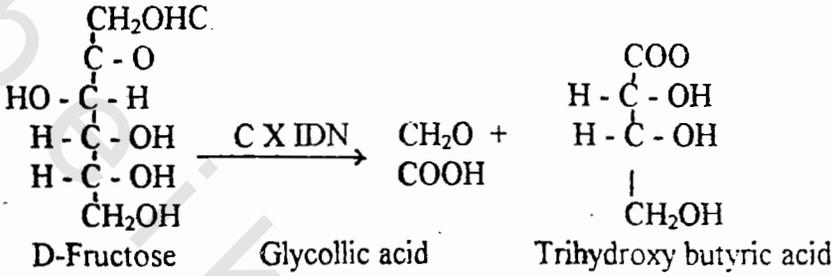


D-mannose

D-mannuronic acid

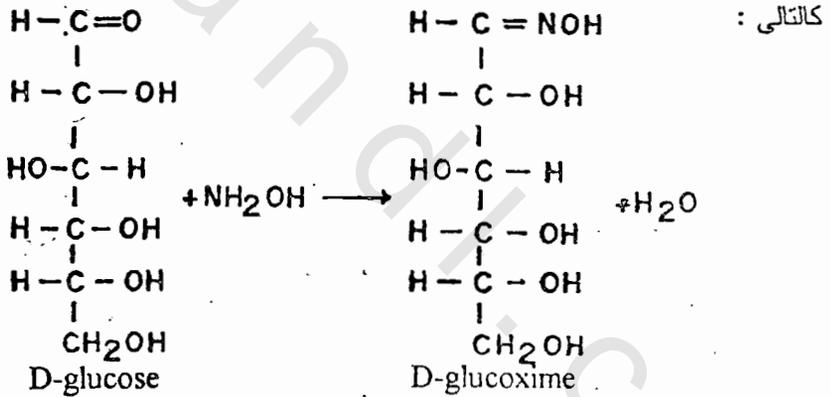
وتنتج الأحماض الأرية (السكرية) aldonic (Saccharic) acid عندما يستخدم عامل مؤكسد قوى هو حمض النيتريك (و. ن. ١٥ ار) فتتأكسد كل من مجموعتي الأدهيد والكحول الأولى

في جزئ السكر الأحادي الى مجموعتي كربوكسيل وينتج حمض ثنائي الكربوكسيل عديد الهيدروكسيل لاطهر به مشابهات α و β ويسمى باستبدال مقطع Ose في اسم السكر بالمقطع أريك aric acid فمثلا يتأكسد D-glucose الى D-glucaric acid و D-mannose الى D-mannaric acid و D-galactose الى D-galactaric acid . وعند أكسدة سكر الفركتوز تنكسر السلسلة الكربونية في موضع الكيتون وينتج أحماض هيدروكسيلية كالاتي:



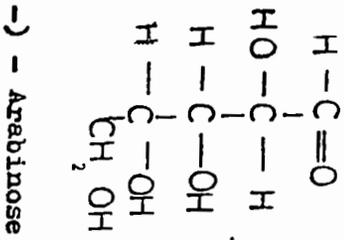
٣ - تكوين الأوكسيمات Oxime formation

تتفاعل مجموعة الأدهيد في سكر الجلوكوز مع هيدروكسيل أمين NH_2OH وينتج الأوكسيم



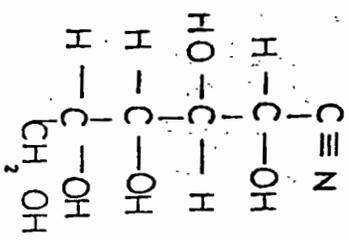
٤ - التفاعل مع حمض الهيدروسيانيك HCN

يستخدم هذا التفاعل لإطالة سلسلة الألدوزات بمقدار ذرة كربون واحدة ويعرف هذا التفاعل بتخليق كيليانى Kiliani . فيضاف حمض الهيدروسيانيك الى مجموعة أدهيد السكر الخماسى وينتج مشابهان فراغيان من السيانوهيدرين cyanohydrin لتحول ذرة الكربون الأدهيدية الى ذرة غير متماثلة. وبالتحليل المائى ينتج الحامض الألدونى المقابل للسيانوهيدرين ثم يتكون اللاكتون ويختزل الى سكرين جديدين. وبهذه الطريقة يمكن تحويل الجليسرالدهيد D-glyceraldehyde الى الدوتروزين يعطى كل منهما الدوبنتوزين بتكرار تخليق كيليانى وهكذا. ويمكن توضيح هذه العملية بمثال هو : تفاعل إضافة حمض الهيدروسيانيك وانتاج سكرى الجلوكوز والمانوز (موضع بالصفحة التالية).

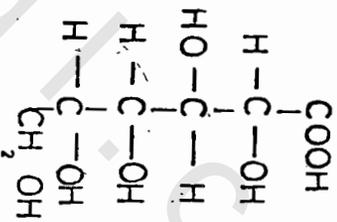


HCN

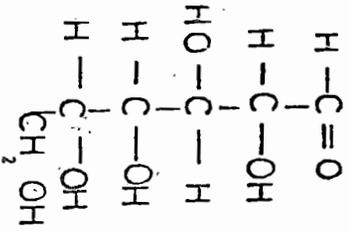
D-Glucoeyanohydrin



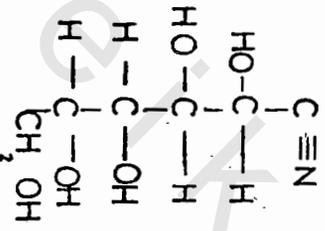
2HOH



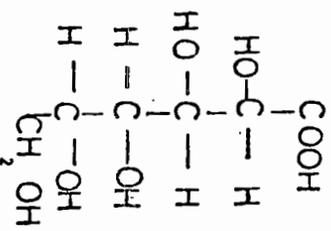
Redn



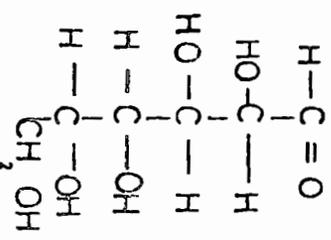
D (+) - Glucose



2HOH



Redn



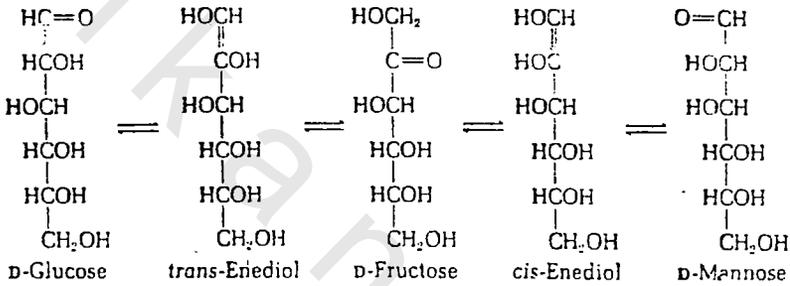
D-mannocyanohydrin

D-mannonic acid

D (+) - mannose

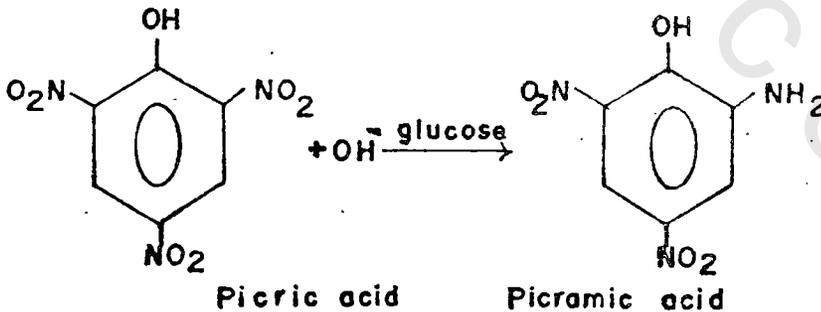
٥ - التحول الداخلى بالقلوى المخفف Interconversion

كما لاحظنا فان أبيمرى الجلوكوز والمانوز وكذلك الفركتوز تتشابه فى التوزيع الفراغى على ذرات كربون ٣ و٤ و٥، ووجد أنه اذا عمل محلول أى من السكريات الثلاثة السابقه بمحلول قلوى مخفف ثم ترك لفترة فانه تحدث حالة توازن بينها ويتكون نفس مخلوط الاتزان اذا بدئ بالجلوكوز أو المانوز أو الفركتوز ويعتمد تفسير هذه الظاهرة على تكون مركب اينولى شائع بينها. يخفى فى عدم التماثل على ذرة كربون ٢ ويسمى مثل هذا التحول بإسم تحول لوبرى-دى بريان Lobry-de Bryan conversion ويمكن عن طريقة تحويل أى الدوزايميرى الى الأبيمر المقابل له أو الكيتوز المقابل، كما يوضح ذلك الشكل رقم ٢-١٤ .



شكل ٢-١٤ : تحولات سكريات الجلوكوز والمانوز والفركتوز فى الوسط القلوى المخفف.

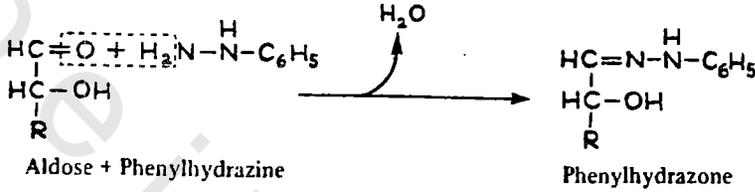
كذلك فانه عند تسخين الجلوكوز (أو السكريات الأحادية المختزلة) مع محلول قلوى لحمض البيكريك فانه يختزل الى حمض بيكراميك لونه أحمر (اختبار وصفى وكمى) كالتالى:



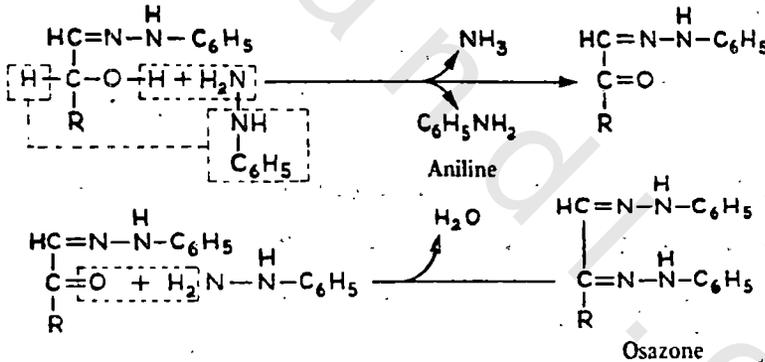
٦ - تكوين الأوزازونات Osazones

يعتبر تكوين الأوزازون أحد الوسائل الهامة لتحضير مشتقات متبلورة للسكريات تتميز بتركيب بلورى مميز تحت الميكروسكوب وتختلف فى درجات الانصهار والزمن اللازم لترسيبها ولذلك تستخدم لتمييز السكريات ويتم التفاعل بتسخين محلول السكر مع مخلوط فينايل هيدرازين

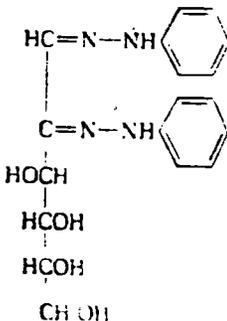
هيدروكلوريد phenylhydrazine hydrochloride وخرلات الصوديوم فى حمام مائى يغلى ويستهلك فى التفاعل ثلاثة جزيئات من فينايل هيدرازين حيث يتم التفاعل مع ذرة الكربون الكربونيلية (مجموعة الأدهيد أو الكيتون) وذرة الكربون المصصقة لها. ويستهلك فى التفاعل ثلاثة جزيئات من جوهر الفينايل هيدرازين. ويعمل الجزء الأول على تكوين الألدو (أو الكيتو) فينايل هيدرازون phenylhydrazone الذائب فى الماء كالتالى:



ثم يتفاعل الجزء الثانى مع ذرة الكربون المصصقة ويحولها الى ذرة كربونيلية ويتحول الجوهر الى أنيلين وأمونيا، ثم يرتبط الجزء الثالث مع الذرة الكربونيلية المتكونة وينتج الأوسازون غير الذائب فى الماء كالتالى:



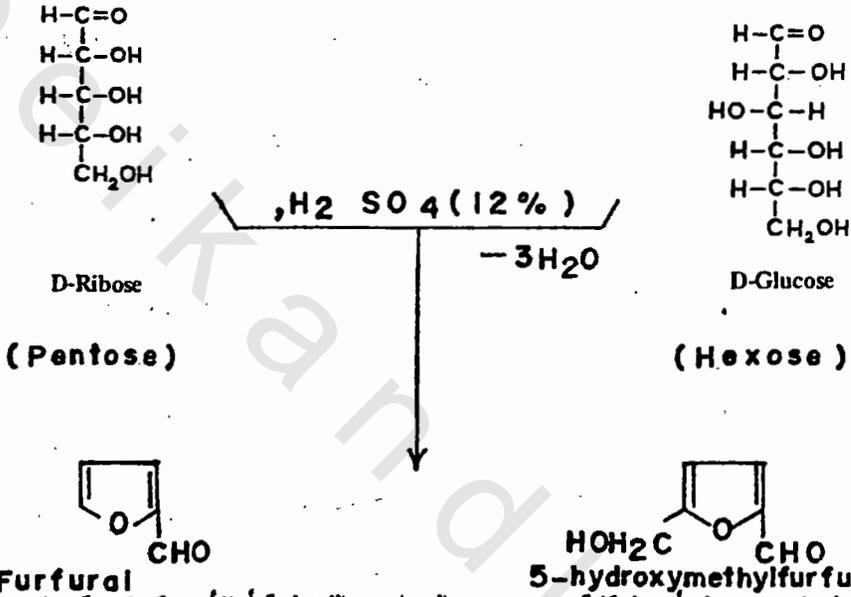
ونظرا لأن الاختلاف بين سكريات الجبوكور والفرتكوز والمانوز تتحصر فى اختلاف التركيب والتوزيع الفراغى لذرتي كربون ٢ و١ بينما تتشابه بقية الذرات فى التوزيع الفراغى فان هذه السكريات الثلاثة تعطى نفس الأوزازون ولا يمكن استخدام هذا التفاعل للفرقة بينهما.



d-Glucose phenylosazone

٧ - تأثير الأحماض المركزة

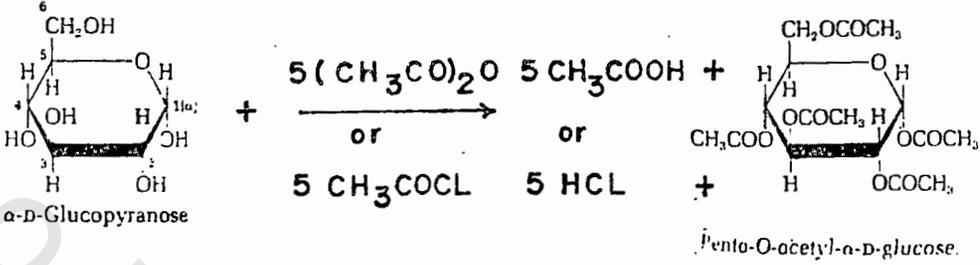
تعتبر السكريات الأحادية ثابتة نسبيا في محاليل الأحماض المخففة ولكن عند معاملتها بالأحماض المركزة (تركيز ١٢٪) ومع التسخين فانها تفقد ثلاثة جزيئات ماء من جزئ السكر وتتكون مركبات ألدهيدية كالفورفيورال *furfural* من السكريات الخماسية و ٥-هيدروكسي ميثايل فورفيورال *5-hydroxymethylfurfural* من السكريات السداسية كما يلي:



ويتفاعل القورفيورال أو مشتقاته مع عدد من الجواهر الفيوليوية أو الأمينية مكونة نواتج ملونة تستخدم في التعرف على وجود السكر ونوعه خماسى أو سداسى وتقديره كميًا حيث يتناسب تركيز السكر مع شدة اللون المتكون.

٨ - الأستلة Acetylation

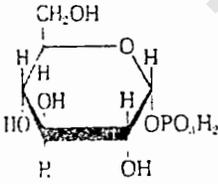
يمكن لمجاميع الهيدروكسيل الحرة في جزيئات السكريات الأحادية والسكريات العديدة أن تكون مشتقات أسيل *O-acyl derivatives* عند تفاعلها مع أندريد الخليك $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$ أو مع كلوريد أسيتيل $\text{acetylchloride}(\text{CH}_3-\text{COCl})$. ويعتبر هذا التفاعل من احدى الطرق الهامة لتقدير تركيب السكريات بتقدير عدد المجاميع الكحولية في الجزئ، فعلى سبيل المثال عند معاملة الجلوكوز $\alpha\text{-D-glucose}$ بكمية زائدة من أندريد الخليك أو كلوريد الأستيل فانه ينتج خماسى أسيتيل الجلوكوز $\text{penta-O-acetyl-}\alpha\text{-D-glucose}$ لاحتواء الجلوكوز على خمس مجاميع هيدروكسيل حرة يمكن أستلتها رغم اختلاف فاعليتها *reactivity* كالتالى:



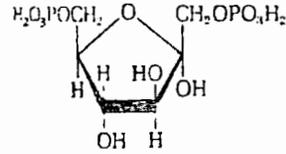
$\alpha\text{-D-Glucopyranose}$

penta-O-acetyl- $\alpha\text{-D-glucose}$

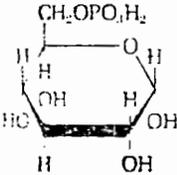
وبنفس الطريقة تنتج السكريات الفوسفاتية sugar phosphates ، التي تتواجد في جميع الخلايا الحية حيث تعمل كمركيبات وسيطة هامة في ميٲابوليزم الكربوهيدرات، وأهم الهكسوزات الفوسفاتية موضحة في الشكل رقم ٢-١٥ .



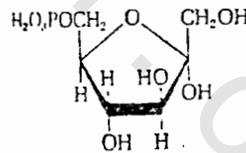
$\alpha\text{-D-Glucose 1-phosphoric acid}$



$\alpha\text{-D-Fructose 1.6-diphosphoric acid}$



$\alpha\text{-D-Glucose 6-phosphoric acid}$



$\alpha\text{-D-Fructose 6-phosphoric acid}$

شكل ٢-١٥ : الصيغ البنائية لأهم الهكسوزات الفوسفاتية.

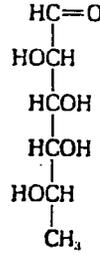
٩- سكريات دي أوكسي Deoxy sugars

وهي عبارة عن السكريات التي يستبدل فيها مجموعة هيدروكسيد متصلة بتركيبها الحلقى بذرة أيدروجين. ويوجد في الطبيعة عديد من السكريات الدي أوكسي، ويعتبر سكر ٢-دي أوكسي ريبوز 2-deoxy-D-ribose أكثرها شيوعا حيث يدخل في تركيب الأحماض النووية من نوع deoxyribonucleic acids (DNA) كما يوجد أيضا L رامنوز (٦-دي أوكسي-

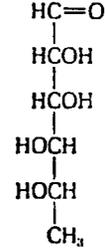
L- مانوز (6- deoxy-L-mannose) L,L-rhamnose فيكوز L-fucose (٦-دى أوكسى-
L- جالاکتوز (6-deoxy-L-galactose) كمكونات هامة فى جدر خلايا بعض البكتيريا. والشكل
رقم ١٦-٢ يوضح تركيب بعض سكريات ألدى أوكسى فى الصورتين مفتوحة السلسلة
والحلقية:



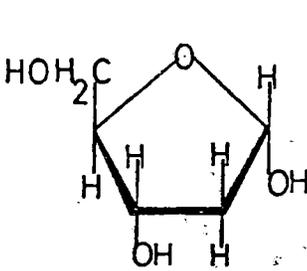
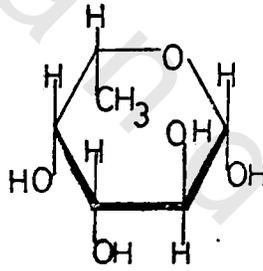
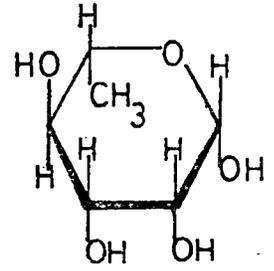
2-Deoxy-D-ribose



L-Fucose



L-Rhamnose

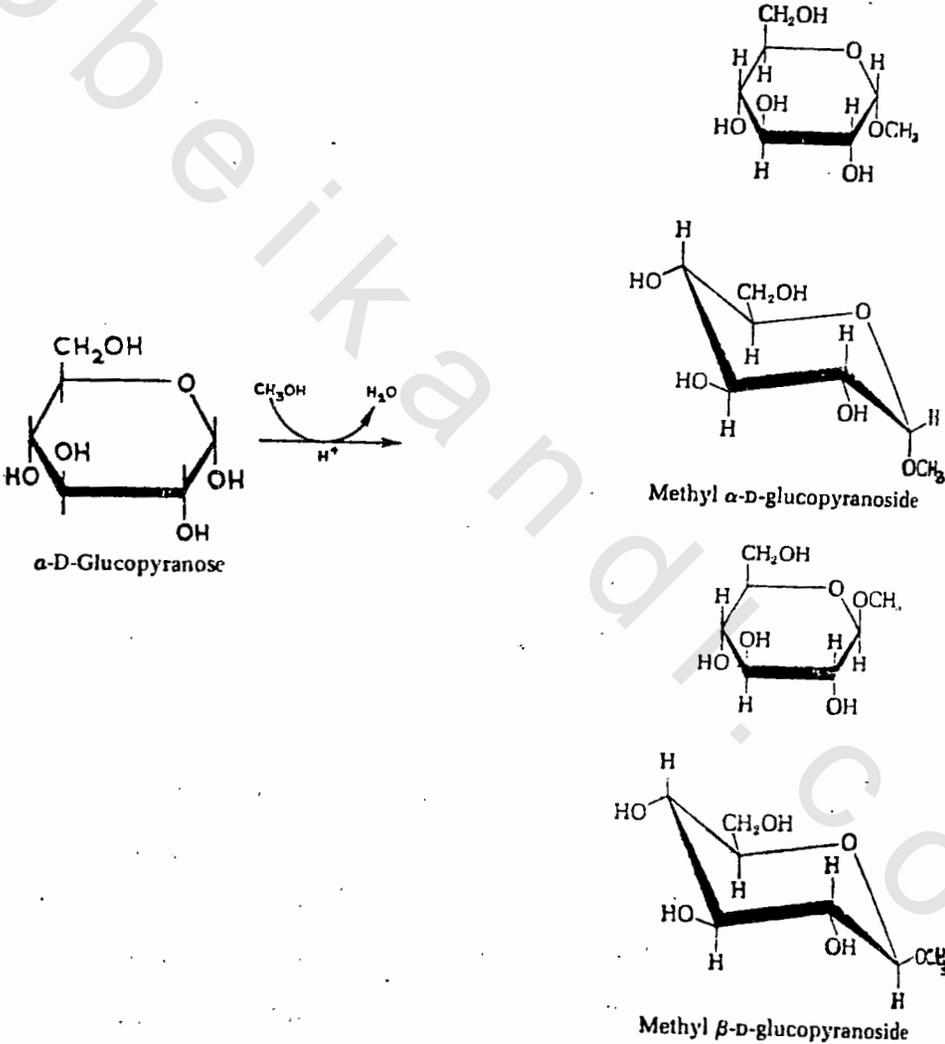
2-deoxy- α -D-ribofuranose α -L-fucopyranose α -L-rhamnopyranose

شكل ١٦-٢: الصيغ البنائية لبعض سكريات ألدى أوكسى فى الصورتين الحلقية والمفتوحة.

١٠- تكوين الجليكوسيدات Glycosides

تتفاعل سكريات الألدوبيرانوزات aldopyranoses بسهولة مع الكحولات فى وجود الأحماض المعدنية مثل HCl وتتكون جلكوسيدات أنوميرية من نوع ألفا وبيتا anomeric α , β -glycosides. وتعتبر الجليكوسيدات أسيالات مختلفة غير متماثلة تنتج بارتباط ذرة الكربون الأنوميرية فى صورة الهيمنى أسيال أو البيرانوز للألدوهكسوزات مع المجموعة الهيدروكسيلية فى الكحول برابطة تسمى باسم الرابطة الجليكوسيدية glycosidic bonds. وتظل ذرة الكربون الأنوميرية فى الجليكوسيد الناتج غير متماثلة. فينتج عن تفاعل D-جلكوز مع الميثانول ميثايل ألفا-D-جليكوبيرانوسيد ($[\alpha]_D^{20} = +158.9^\circ$) methyl α -D-glucopyranoside وميثايل

بيتا-D-جليكوبيرانوسيد ($[\alpha]_D^{20} = -34.2^\circ$) methyl β -D-glucopyranoside ويسمى الجزء السكري الأثوميري باسم جليكون glycone والجزء الميثيلي فى الجليكوسيد باسم أجليكون aglycone بمعنى أنه لاسكرى، كما يتضح من التفاعل التالى :



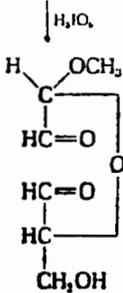
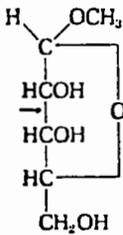
وتتكون أيضا الرابطة الجليكوسيدية بتفاعل ذرة الكربون الأثوميرية مع مجموعة هيدروكسيل فى سكر أحادى آخر وينتج سكر ثنائى disaccharide وبذلك تتكون سكريات الأوليجو والسكريات العديدة. وتعتبر الرابطة الجليكوسيدية ثلثة ضد القواعد ولكنها تتحول مائيا الى السكر الأحادى الحر والكحول الحر عند غليانها مع الحامض وكذلك بانزيمات تسمى

glucosidases ، التي تختلف فى تخصصها تبعاً لنوع الرابطة الجليكوسيدية α أو β ونوع وحدات السكر والكحول المكونة للجليكوسيد.

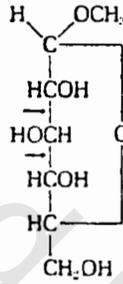
ويمكن تحديد الصورة التي يوجد عليها الجليكوسيد، بيرانوزيه أو فيورانوزيه عن طريق الهدم التأكسدى بحامض بيرايوديك periodic acid الذى يحطم المركبات أو ثنائية الهيدروكسى 1, 2 dihydroxy فعند معاملة ميثايل ألفا-D- جلوكوبيرانوسيد بحامض بيرايوديك فإنه يكسر حلقة البيرانوز منتجاً ثنائى الأدهيد dialdehyde وحامض الفورميك، بينما تؤدي نفس المعاملة لميثايل ألفا-D- أرابينوفورانوسيد الى تكوين نفس المركب ثنائى الأدهيد ولكن لاينتج حمض الفورميك، كما يتضح من التفاعل التالى:

Me.- α pyranoside. Cleavage of

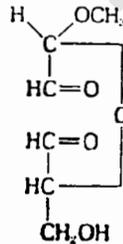
Me.- α -D furanoside. Cleavage of



A dialdehyde



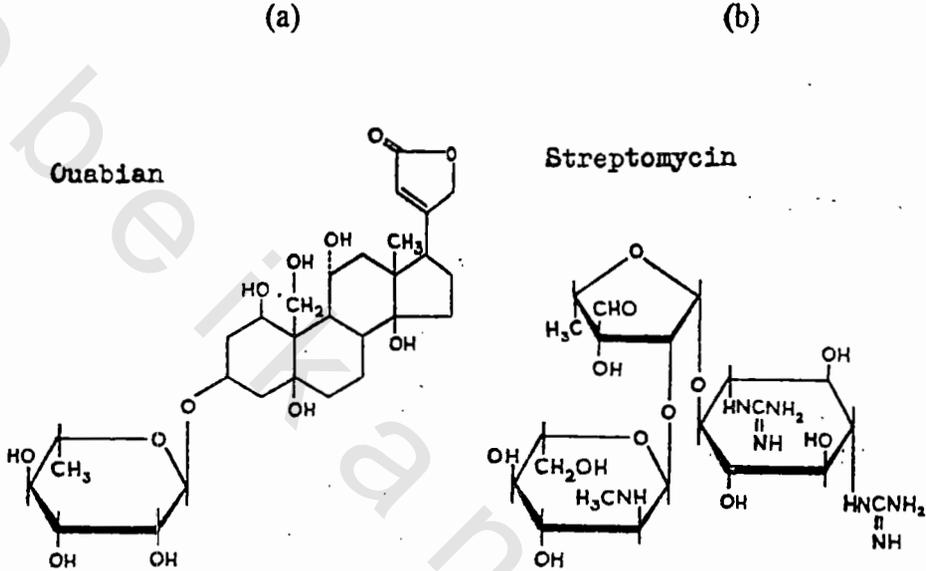
HCOOH Formic acid



A dialdehyde

وتتواجد الجليكوسيدات فى كثير من العقاقير والتوابل ومكونات للأنسجة الحيوانية. وعادة يكون الجزء الأجليكونى من الجليكوسيدات عبارة عن جليسرول وكحول ميثايل وستيرول وفينول أو جزء سكر كما فى السكريات الثنائية. والجليكوسيدات تعتبر هامة فى الطب والعلاج لتأثيرها على القلب (جليكوسيدات القلب cardiac glycosides) وفى جميعها يكون الأجليكون عبارة عن ستيرويدات steroids . وتشمل هذه مشتقات ديجيتاليس digitalis وستروفانس

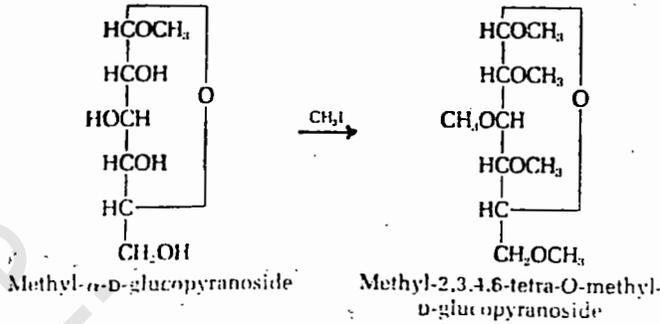
strophanthus مثل أوبيان (a) ouabian الذى يعمل كمثبط لأنزيم $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$ فى الأغشية الخلوية. كما تضم الجليكوسيدات أيضا مضادات حيوية antibiotics مثل ستربتوميسين (b) streptomycin ، والتي يوضح تركيبها الشكل رقم ١٧-٢ .



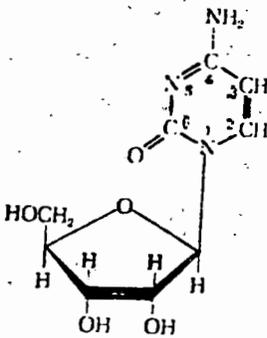
شكل ١٧-٢: الصيغ البنائية لبعض الجليكوسيدات .

مما سبق نتبين سهولة ميثلة هيدروكسيل ذرة الكربون الأثوميرية لتكوين الميثايل جليكوسيدات methyl glycosides والتي هي عبارة عن أسيتالات أما مجاميع الهيدروكسيل المتبقية فى السكر الأحادى فتحتاج لظروف تفاعل أكثر شدة لاجراء عملية الميثلة مثل استخدام جواهر كبريتات ثنائى الميثايل $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ أو يوديد الميثايل CH_3I مع أكسيد الفضة Ag_2O ويتكون فى هذه الحالة اثيرات ميثايل methyl ethers أو مايسمى بمشتقات O-methyl (وليس الميثايل أسيتالات methyl acetals). ويمكن التفرقة بين النوعين فمثلا يمكن اجراء التحليل المائى للميثايل أسيتالات بغليانها مع الأحماض بينما لاتتحلل اثيرات الميثايل. وتسمى عملية ميثلة جميع مجاميع هيدروكسيل الكربوهيدرات باسم الميثلة المستنفدة exhaustive methylation، وعادة تستخدم لتحديد مواضع المجاميع المستبدلة مثل مجاميع الأمين أو الفوسفات أو موضع الروابط الجليكوسيدية حيث تكون مجموعة الهيدروكسيل غير حرة لتكوين الأثير. وتستخدم أيضا لتحديد شكل حلقة السكر الأحادى فيورانونوز أو بيورانونوز. وكمثال

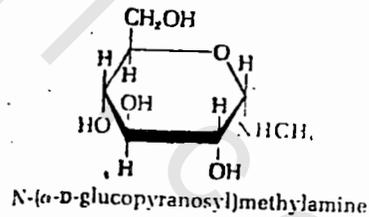
على مسبق فعند اجراء ميثلته لـ methyl α -D-glucopyranoside ينتج مركب الـ methyl 2, 3,4,6-tetra-O-methyl D-glucopyranoside كما يتضح من التفاعل التالي :



وتجدر الإشارة الى أن الأمينات تتفاعل مع الألدوزات والكيٲوزات في مذيبيات خاصة- لتكون جليكوسيدات أمينية تسمى N-glycosylamines or N-glucosides. وتلعب هذه المركبات دورا بيولوجيا هاما في تكوين النوكليوتيدات والأحماض النووية حيث ترتبط ذرات النتروجين في حلقات قواعد البيورين أو البيرييميدين بروابط جليكوسيل أمين مع ذرة كربون رقم ١ في سكرى الريبوز D-ribose أو دي أوكسى ريبوز 2-deoxy D-ribose ويوضح الشكل رقم ٢-١٨ بعض الجليكوسيدات الأمينية.



N^1 -(β -D-ribofuranosyl)cytosine (cytidine)



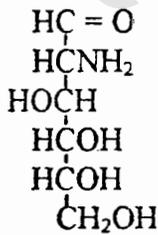
N-(α -D-glucopyranosyl)methylamine

شكل ٢-١٨ : الصيغ البنائية لبعض الجليكوسيدات الأمينية .

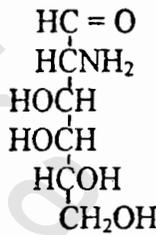
١١- السكريات الأمينية Amino sugars

وهى عبارة عن السكريات التى تحتوى مجموعة أمين ومن أمثلة السكريات الأمينية المنتشرة فى الطبيعة: D-جلوكوز أمين D-glucosamine (٢ -أمينو-٢-دى أوكسى D-جلوكوز 2-amino-2-deoxy-D-glucose) الذى يدخل فى تركيب حمض هيالورونيك hyaluronic acid وفى تركيب كثير من عديدات السكر الموجودة بأنسجة الثدييات وفى السكر العديد الدعامى كيتين chitin الموجودة فى الهيكل الخارجى

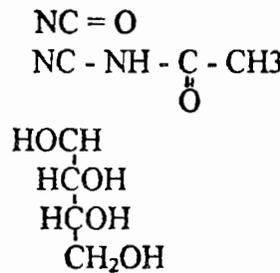
للحشورات والقشريات ويدخل D- جالاکتوزامين D-galactosamine (٢-أمينو - ٢- دی أوكسى-D- جالاکتوز) 2-amino-2-deoxy-D-galactose) فى تركيب كوندروزامين chondrosamine الذى يدخل فى تركيب الكوندرويتين chondroitin ، كما يدخل أيضا فى تركيب الجليكوليبيدات. أما D- مانوز أمين D-mannose amine (٢ - أمينو - ٢ - دی أوكسى - مانوز 2-amino-2-deoxy-D-mannose) فيعتبر من المكونات الهامة للبروتينات المخاطية ويسهل أستلة مجموعة الأمين فى D- جلوكوز أمين ويتكون المشتق الهام N - أستيل- D - جلوكوز أمين N-acetyl D-glucosamine. ويوضح الشكل رقم (٢-١٩) تركيب السكريات الأمينية ومشتقاتها.



D-Glucosamine



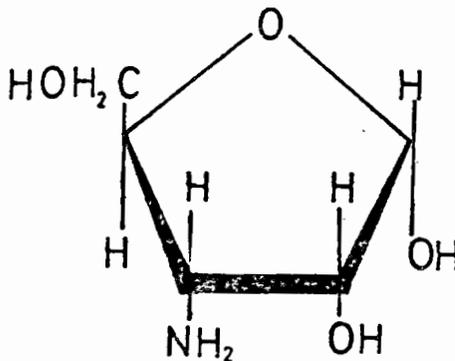
D-Galactosamine



N-Acetyl-D-glucosamine

شكل ٢-١٩: الصيغ البنائية لبعض السكريات الأمينية.

وتوجد السكريات الأمينية فى كثير من المضادات الحيوية مثل: ستربتوميسين الذى يحتوى سكر أمينى ثنائى الميثايل dimethyl amino sugar وكاريوميسين الذى يحتوى ٣-أمينو-D-ريبوز 3-amino-D-ribose (وهو أول سكر معروف يحتوى مجموعة الأمين فى الموضع ٣) (شكل ٢-٢٠) ويعتقد وجود ارتباط بين السكريات الأمينية ونشاط التضاد الحيوى فى هذه العقاقير .

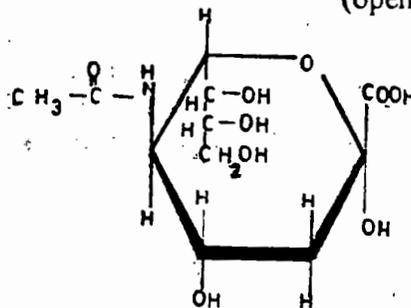
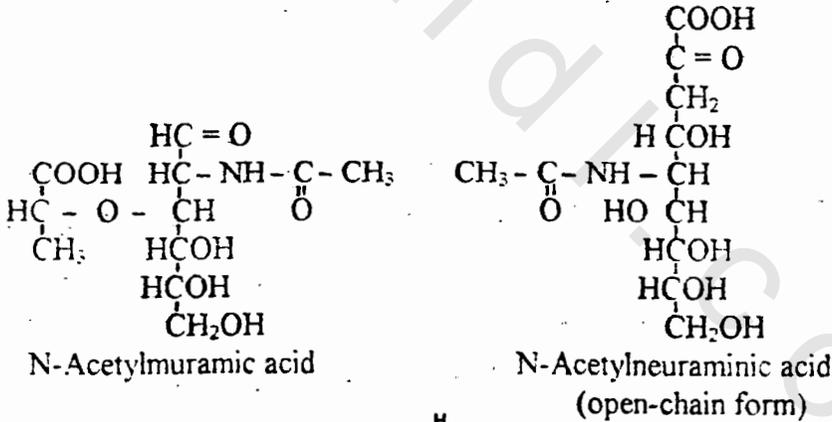


3-Amino-D-ribofuranose

شكل ٢-٢٠: الصيغة البنائية للكاريوميسين.

١٢- حامض الموراميك والنيورامينيك Muramic and neuraminic acids

تمثل هذه المشتقات السكرية الهامة الوحدات البنائية للسكريات العديدة الدعامية الموجودة في جدر خلايا البكتيريا. والأغلفة الخلوية لخلايا الحيوانات الراقية، على التوالي. وكلاهما عبارة عن مشتقات سكريات أمينية تتكون من تسع ذرات كربون نونوزات nonoses تتكون من مشتق أستيل السكر الأميني سداسي ذرات الكربون مرتبطا مع حامض سكري ثلاثي ذرات الكربون. ووجد أن حامض N- أستيل موراميك N-acetylmuramic acid يتكون من N- أستيل جلوكوز أمين مرتبطا برابطة ايثرية عند ذرة كربون رقم ٢ بحمض D- لاكتيك، ويتكون حمض نيورامينيك neuraminic acid من ارتباط N- أستيل D- مانوزامين N-acetyl-D-mannosamine مرتبطا مع حمض بيروفيك. ويوضح الشكل ٢-١٢ تركيبهما. ويطلق على مشتقات N- أستيل لحمض نيورامينيك اسم أحماض السياليك sialic acids. وتبين أن أحماض السياليك التي وجدت في أنسجة الانسان تحتوي على مجموعة N- أستيل بينما في الأنسجة الحيوانية الأخرى فتحتوي هذه الأحماض على مجموعة N- جليكوليل (N-glycolyl (-C-CH₂OH) ، وينتشر كلاهما في البكتيريا.



N-acetyl-D-neuraminic acid (ring form)

شكل ٢ ٢١: الصيغ البنائية لبعض الأحماض المشتقة من السكريات.

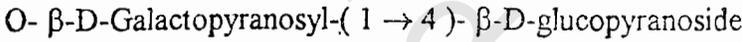
ثانيا: سكريات الأوليجو Oligosaccharides

عبارة عن كربوهيدرات مركبة تتكون من ارتباط عدد قليل (أوليجوس Oligos بمعنى قليل) يتراوح بين ٢ الى تسعة جزيئات من السكريات الأحادية بواسطة الرابطة الجليكوسيدية glycosidic linkage. وفى ضوء ذلك يمكن اعتبار سكريات الأوليجو بأنها جليكوسيدات والأجليكون المكون لها وحدة أخرى من السكر وليس مجموعة الميثايل كما فى الميثايل-D- جلوكوز. وتتميز سكريات الأوليجو بوزن جزيئى غير مرتفع نسبيا يبلغ عدة مئات وبأنها سهلة التبلور وذائبة فى الماء وذات مذاق حلو. وكذلك فانه يسهل تحللها مائيا الى وحداتها من السكريات الأحادية بمساعدة الأنزيمات أو الأحماض المخففة الدافئة. وتقسم سكريات الأوليجو تبعا لعدد وحدات السكريات الأحادية المرتبطة معا الى سكريات ثنائية disaccharides وصيغتها العامة $C_{12}H_{22}O_{11}$ وسكريات ثلاثية trisaccharides وصيغتها العامة $C_{18}H_{32}O_{16}$ والى هاتين المجموعتين تنتمى معظم سكريات الأوليجو الهامة المنتشرة فى الطبيعة. وتقسم أيضا الى سكريات أوليجو متجانسة homooligosaccharides وهى المكونة من نوع واحد من السكر هو الجلوكوز مثل سكريات مالتوز وأيسومالتوز وسيلوببوز وتريهالوز، أما القسم الثانى فهو سكريات الأوليجو غير المتجانسة heterooligosaccharides التى تتكون من نوعين أو أكثر من وحدات السكر الأحادى مثل سكريات سكروز ولاكتوز ورافينوز، وتختلف سكريات الأوليجو عن بعضها فى صفاتها الاختزالية التى تعتمد على موضع الرابطة الجليكوسيدية، فإذا كانت بين ذرة الكربون الأثوميرية لأحد السكريات ومجموعة الهيدروكسيل الكحولية فى السكر الآخر الذى يحتوى على ذرة الكربون الأثوميرية حرة وغير مرتبطة، فان السكر الثنائى الناتج يكون مختزلا وتسمى السكريات المختزلة reducing sugars حيث تقوم باختزال أيونات النحاسيك Cu^{+2} والفضة Ag^+ وحديدى السيانيد $Fe(CN)_6^{-3}$ ومن أمثلتها سكريات مالتوز وأيسومالتوز وجنتيوببوز وميلوببوز ولاكتوز وسلوببوز. فإذا كانت الرابطة الجليكوسيدية بين الذرتين الأثوميريتين للسكريات الأحادية، ولاحتوى السكر الثنائى (سكر الأوليجو) الناتج على ذرات أثوميرية حرة ويصبح غير مختزل لأيونات Cu^{+2} وتسمى بالسكريات غير المختزلة non reducing sugars، ومن أمثلتها سكريات تريهالوز وسكروز والسكر الثلاثى رافينوز.

وتجدر الإشارة الى أن السكريات المختزلة تكون الأوزازون ولها خاصية تعدل الدوران mutarotation أى توجد فى صورتى ألفا وبيتا ناحية طرفها المختزل وتعطى جميع التفاعلات الخاصة بمجموعة الألدريد أو الكيتون - أما السكريات غير المختزلة فلا تعطى أى من

التفاعلات السابقة أو خاصية تعدل الدوران. ويعطى كل من نوعى السكريات المختزلة وغير المختزلة تفاعلات متشابهة وهى الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل مثل تكوين الأسترات والأثيرات وخلافه.

وتوجد طرق عديدة لتسمية سكر الأوليجو، وعامة يجب أن توضح التسمية حجم حلقات السكريات المرتبطة: بيرانوز أو فيورانوز وكذلك ذرة الكربون الأوميرية الداخلة فى الرابطة ألفا أو بيتا ونوع السكر المرتبط وموضع الرابطة الجليكوسيدية. وعامة فإن المقطع أوز Ose لاسم السكر الذى ترتبط ذرته الأوميرية بالرابطة الجليكوسيدية يتحول الى أوزيل "osyl" ويسبقها كتابة α أو β حسب وضع مجموعة الهيدروكسيل عليها وكذلك رمز ذرة الأكسجين O للدلالة على أن الارتباط تم بازالة ذرة الأيدروجين من الهيدروكسيل الأوميرى وعقب ذلك يوضع موضع الرابطة بين قوسين وبينهما سهم يشير الى الارتباط. أما جزئى السكر الأحادى الثانى الذى اشترك فى الرابطة الجليكوسيدية بمجموعة هيدروكسيل كحولية فإن مقطعه الأخير يتحول من "أوز ose- الى أوسيد oside". وكمثال على ذلك سكر لاکتوز يتكون من بيتا D-جالاكتوبيرانوز ترتبط ذرته الأوميرية مع الموضع ٤ فى بيتا D-جليكوبيرانوز وبالتالي فإن التسمية الكيماوية لسكر اللاكتوز بتطبيق القاعدة السابقة هى:



السكر الكحولى موضع الرابطة السكر الأوميرى

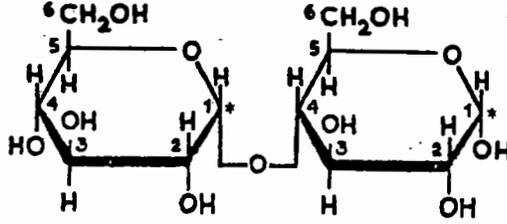
وستنكلم الآن باختصار عن بعض سكريات الأوليجو.

أ- السكريات الثنائية المختزلة :

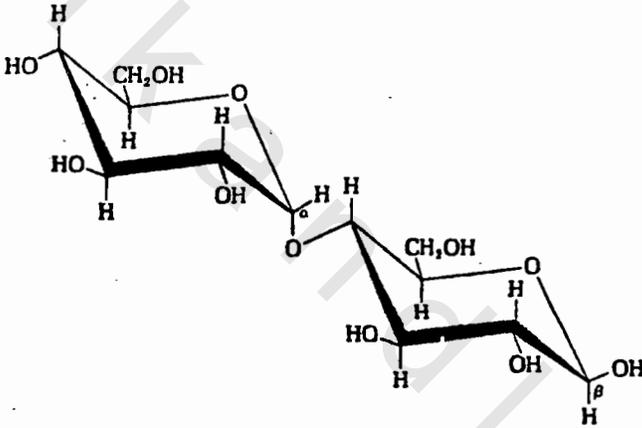
١- مالتوز Maltose

ويسمى باسم سكر الشعير المنبت أو المولت حيث يوجد بها بوفرة نتيجة التحلل المائى الجزئى للنشا بفعل الأنزيمات فى هذه الحبوب. كما أنه ينتج من التحلل المائى الجزئى للجليكوجين فى الحيوانات. ويتكون من وحدتين $D-\alpha$ -جلوكوبيرانوز يرتبطان معا برابطة ألفا جليكوسيدية عند موضعى ١ ، ٤ ، 1, 4-glucosidic link- وبالتالى فإن اسمه الكيماوى :

$O-\alpha-D$ -جلوكوبيرانوسيل (١-٤) $-\alpha-D$ - جلوكوبيرانوسيد. وتظهر المحاليل المائية للمالتوز ظاهرة تعدل الدوران حيث يعطى مشابهى α و β من ناحية ذرة الكربون الأوميرية الحرة فى الجزئى ويبلغ دورانه النوعى عند الاتزان $+136^\circ$. ويتحلل المالتوز مائيا بفعل الأنزيمات أو الأحماض المخففة الدافئة الى جزئيين من الجلوكوز.



O-α-D-Glucopyranosyl-(1→4)-α-D-glucopyranoside

O-α-D-Glucopyranosyl-(1→4)-α-D-glucopyranoside
Maltose

Conformational formula

٢- أيسومالتوز Isomaltose

يوجد بنسبة أقل من المالتوز في النباتات والحيوانات وينتج من التحلل المائي الجزئي لعدد
السكر الجليكوجين والأميلوبكتين. ويتكون من وحدتين من $D-\alpha$ - جليكوبيرانوز يرتبطان معا
برابطة ألفا جليكوسيدية عند موضعي او٦ واسمه الكيماوي:

O - $D-\alpha$ - جلكوبيرانوسيل - (١ ← ٦) - $D-\alpha$ - جلكوبيرانوسيد .

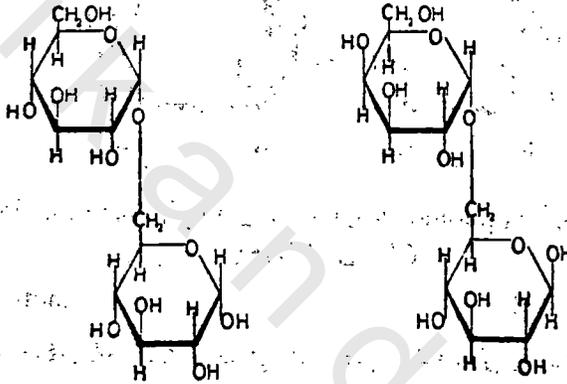
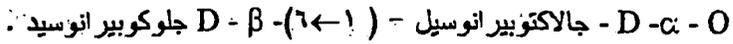
٣- جنتيوبوز Gentiobiose

قليل الانتشار ويدخل في تركيب بعض الجلوكسيدات مثل أميغدالين amygdalin الموجودة
في اللوز المر. ويتكون من وحدتين من $D-\beta$ - جلكوبيرانوز مرتبطان معا برابطة بيتا
جلكوسيدية عند موضعي او٦ واسمه الكيماوي:

O - $D-\beta$ - جلكوبيرانوسيل - (١ ← ٦) - $D-\beta$ - جلكوبيرانوسيد .

٤- ميلبيوز Millibiose

ينتشر بقلّة في بعض أجزاء النباتات كما يدخل في تركيب السكر الثلاثي رافينوز ويتكون من وحدتين سكر، $D-\alpha$ - جالاكتوبيرانوز يرتبط برابطة ألفا جالاكتوسيدية مع $D-\beta$ - جلوكوپيرانوز عند موضعي ٦ و ١ واسمه الكيماوي:



(O- α -D-glucopyranosyl-
(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranoside)
Isomaltose

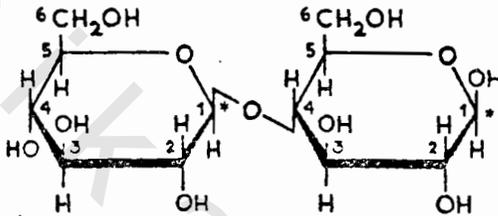
(O- α -D-glucopyranosyl-
(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranoside)
Mellibiose



(O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside)
Gentiobiose

٥ - سلوبيوز Cellobiose

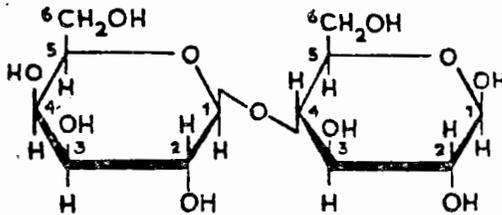
يمثل الوحدة المتكررة البنائية للسكر العديد سيليلوز Cellulose وينتج أثناء التحلل المائي الجزئي له بمساعدة الأنزيمات. ويتكون من وحدتين من $D-\beta$ جلوكوبيرانوز يرتبطان معا برابطة β - ١ و ٤ - جلوكوسيدية، ويسمى: $D-\beta$ - O - جلوكوبيرانوسيل - (١ ← ٤) $D-\beta$ - جلوكوبيرانوسيد، والسلوبيوز جيد الذوبان في الماء وقليل الذوبان في الكحول وتحدث له ظاهرة تعدل الدوران ويكون عند الاتزان = ٤٣٦° .



O- β -D-glucopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranoside
CELLOBIOSE

٦ - لاكتوز Lactose

ويسمى باسم سكر اللبن حيث يوجد في اللبن على حالة حارة بنسبة تتراوح بين ٣ - ٦٪ وزنا واكتشف حديثا في بعض الأجزاء الزهرية في عدد من النباتات . ويمكن الحصول عليه من شرش اللبن . واللاكتوز ردي الذوبان في الماء وبلورته غير ماصة للرطوبة ويكون دورانة النوعي لمخلوط الاتزان المكون من مشابهي α و β للاكتوز مساويا + ٥٢٢° . ويتكون من ارتباط وحدتين من سكري $D-\beta$ - جالاكتوبيرانوز و $D-\alpha$ - جلوكوبيرانوز برابطة β - ١ و ٤ - جالاكتوسيدية، واسمه الكيماوي: $D-\beta$ - O - جالاكتوبيرانوسيل - (١ ← ٤) $D-\beta$ - جلوكوبيرانوسيد.

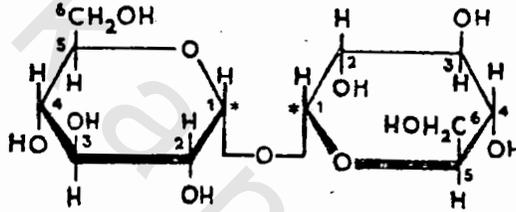


O- β -D-Galactopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranoside
LACTOSE(β FORM)

ب - السكريات الثنائية غير المختزلة :

١ - تريهالوز Trehalose

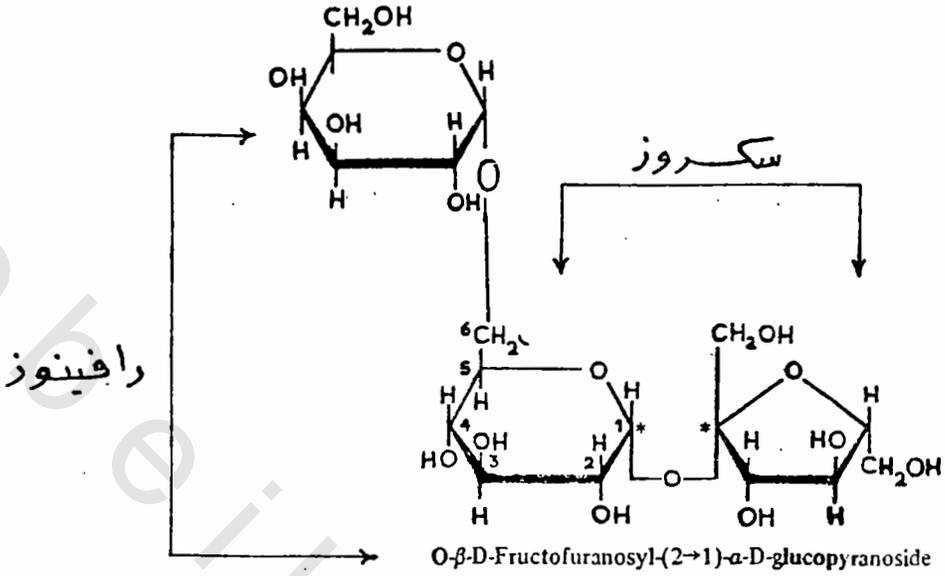
يوجد بكثرة في عديد من الحشرات. يتكون من ارتباط الذرتين الأثوميريتين لوحدين $D-\alpha$ - جلوكوبيرانوز برابطة $D - 1$ و $1 - \alpha$ - جلوكوسيدية، ولعدم وجود ذرة أثوميرية حرة فتتعدم الصفات التي تبني على وجودها مثل الاختزال والأكسدة وتعديل الدوران ومشابهات α و β - واسمه الكيماوي: $D - \alpha - O$ - جلوكوبيرانوسيل - $(1 \leftarrow 1) - D - \alpha$ - كلوكوبيرانوسيد .



O- α - D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranoside
TREHALOSE (α FORM)

٢ - سكروز Sucrose

واسع الانتشار في الطبيعة على حالة حرة وليس كنتاج تحليل مائي ويسمى باسم سكر القصب ويوجد بنسبة أقل في البنجر وبتتركيز أقل في عصير بعض النباتات وفي عسل النحل. ويتكون من ارتباط الذرتين الأثوميريتين لسكر $D - \beta$ - فركتوفورانوز و $D - \alpha$ - جلوكوبيرانوز برابطة $(2 \leftarrow 1)$ جليكوسيدية واسمه الكيماوي: $D - \beta - O$ - فركتوفورانوسيل - $(1 \leftarrow 2) - D - \alpha$ - جليكوسيدية. والسكروز سهل الذوبان في الماء ولا يظهر ظاهرة تعديل الدوران الا أنه يدير مستوى الضوء المستقطب ناحية اليمين $+ 66.6^\circ$. وينتج عن التحلل المائي للسكروز كل من الجلوكوز $(+ 52^\circ)$ والفركتوز $(- 92^\circ)$ ويكون صافي التحويل سالبا. ولذلك تسمى هذه العملية بالتحويل inversion حيث تحول الدوران النوعي من الموجب الى السالب ويسمى ناتج التحلل المائي للسكروز باسم السكر النحول (invert sugar) ، والأنزيم الذي يساعد التحويل باسم انفرتاز invertase .



ج - السكريات الثلاثية Trisaccharides

توجد كثير من السكريات الثلاثية في الطبيعة على حالة حرة. فسكر الـ رافينوز raffinose الذى يوجد فى سكر البنجر ودقيق بذرة القطن. ويوجد فى كثير من النباتات الراقية ويتكون من ارتباط ثلاث وحدات سكرية $D-\alpha$ -جالاكتوبيرانوز و $D-\alpha$ -جلوكوز وبييرانوز و $D-\beta$ -فركتوفورانوز واسمها الكيمائى: $D-\alpha-O$ -جالاكتوبيرانوسيل - (١ ← ٦) و $D-\alpha-O$ -جلوكوبيرانوسيك - (١ ← ٢) - $D-\beta$ -فركتوفورانوسيد. وهو سكر غير مختزل ويمكن اعتباره مكونا من سكر الجالاكتوز والسكروز.

ثالثا: السكريات العديدة (الجليكانات Polysaccharides Glycans)

تمثل السكريات العديدة القسم الأكبر والأكثر انتشارا من الكربوهيدرات فى الطبيعة. والسكريات العديدة عبارة عن بوليميرات تتكون من ارتباط عدد كبير من أنهيدريدات السكريات الأحادية $(C_6H_{10}O_5)_n$ لا يقل عددها عن عشرة وحدات وقد يصل لعدة آلاف وذلك بالرابطة الجليكوسيدية. وينتج عن تحليلها مائيا أعداد كبيرة من السكريات البسيطة أو مشتقاتها من السكريات الثائية عند غليها مع الأحماض أو بالتحليل الأنزيمى. وتتميز السكريات العديدة بوزنها الجزيئى المرتفع وبعدم ذوبانها فى الماء، وتكون فى المناء محاليل غروية- تتصف باللزوجة وتكوين الهلام (الجل gel). وتختلف السكريات العديدة - التى تسمى أيضا بالجليكانات glycans - فيما بينها فى عدد وحدات السكر الأحادى وطريقة ترتيبها فى كل جزئ بعضها عبارة عن سلاسل مستقيمة والبعض الآخر عبارة عن سلاسل متفرعة، كما تختلف

أيضا في نوع الرابطة الجليكوسيدية (α أو β) التي تربط وحدات السكر الأحادي مع بعضها البعض.

وتقسم السكريات العديدة على حسب نوع السكر الأحادي المكون لها الى قسمين. الأول عبارة عن سكريات عديدة متجانسة homopolysaccharides وهي التي تتكون من نوع واحد من السكر الأحادي، فمثلا D- جلوكوز الذي يشترك في تكوين النشا والجليكوجين والسليولوز والدكسترين وتسمى جلوكانات glucans . ويشترك D- مانوز في المانانات mannans وD- فركتوز في الفركتانات fructans الذي يسمى أيضا بالأنيولين inulin، وD- زيلوز في الزيلائنات xylans و L- جالاكتوز في الجالاكتانات galactans و D- أرابينوز في الأرابانات arabans وN- أستيل -D- جلوكوز أمين في الكيتين chitin. أما القسم الثاني وهو السكريات العديدة غير المتجانسة heteropolysaccharides فتتكون من ارتباط نوعين أو أكثر من وحدات السكريات الأحادية أو مشتقاتها مثل حمض D- جالاكتيورونيك وميثوكسى حمض D- جالاكتيورونيك في المواد البكتينية التي تعمل كمواد سمنية بين الخلايا، ويقوم كثير من المركبات التي تدرج تحت هذا القسم بوظائف حيوية هامة مثل الهيبارين heparin الذي يوجد في الرئتين وجدر الأورطى ويمنع تجلط الدم في جسم الانسان والحيوان. ويقوم حمض هيال يورونيك hyaluronic acid بتنظيم توزيع المواد الحيوية على الأنسجة الحيوانية. كما تشترك هذه السكريات العديدة في تكوين المواد المحددة لفصائل الدم وترتبط أيضا بالبروتينات مكونة الجليكوبروتينات التي تؤدي العديد من الوظائف الحيوية الهامة في الجسم.

وتتميز جزيئات السكريات العديدة بعدم احتوائها على ذرات أنوميرية حرة وبالتالي فانها تكون سالبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال ولكنها تقوم بعدد قليل من التفاعلات الخاصة بمجاميع الهيدروكسيل الكحولية الحرة المتبقية مثل تكوين الأسترات والايثيرات - وتحلل السكريات العديدة مائيا عند غليها مع محاليل الأحماض وكذا بفعل الأنزيمات المتخصصة في حين أنها لا تتحلل بالقلاويات. وفيما يلي بعض السكريات العديدة شائعة الانتشار وذات الأهمية الحيوية:

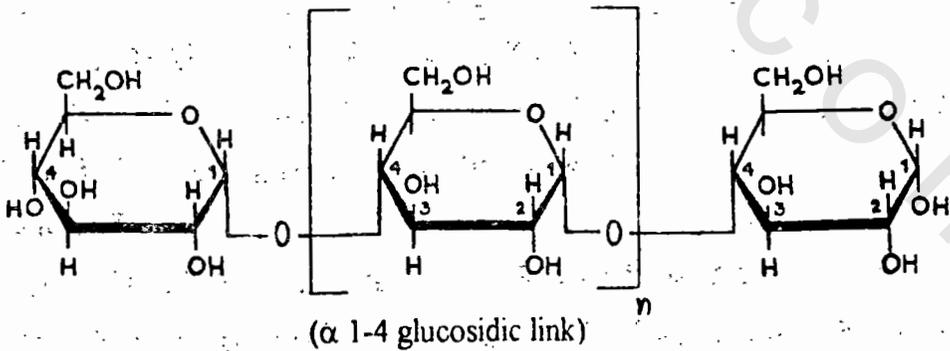
النشا Starch

يعتبر النشا من أكثر السكريات العديدة المخزنة المتجانسة شائعة الانتشار في النباتات - ويتواجد النشا في صورة حبيبات تترسب في سيتوبلازم الخلايا ويعتبر شكلها تحت الميكروسكوب مميزا لمصدرها وبذلك يمكن التفريق بين نشا البطاطس ونشا الأرز وغيرها من المصادر، ويتكون النشا من ارتباط العديد من جزيئات D- جلوكوبيرانوز في نوعين من السلاسل هما الأميلوز amylose (مشتق الاسم من اللفظ اليوناني أميلون amydon بمعنى نشا)

والأميلوبكتين amylopectin (مشتق السم من اللفظ اليوناني بكتوس *pectos* بمعنى يشبه الجلي). ويمثل الأميلوز حوالي ٢٠٪ من النشا والجزئ الباقي عبارة عن الأميلوبكتين. وتختلف خواص كل من الأميلوز والأميلوبكتين حيث يذوب الأميلوز في الماء الدافئ بينما يدوب الأميلوبكتين بصعوبة ويكون الناتج الساخن لزجا يسمى عجينة النشا الذي يتصلب بالتبريد مكونا الجل. ويتراوح الوزن الجزيئي للأميلوز بين ٥٠ و ٢٠٠ ألف وقد يصل الى المليون حيث يتكون من ارتباط عدة مئات من جزيئات *D*-جلوكوز، بينما يتراوح الوزن الجزيئي للأميلوبكتين بين ١٠٠ ألف والمليون حيث يتكون من ارتباط عدة آلاف من جزيئات *D*- α -جلوكوبيرانوز. ويعطى النشا لونا أزرق مع محلول اليود في يوديد البوتاسيوم، وهو اللون المميز لتفاعله مع الأميلوز، بينما تعطى سلاسل الأميلوبكتين لونا أحمر بنفسجيا. ويعتبر الاختبار اللوني باليود أبسط وأهم الاختبارات المميزة للكشف الوصفي عن النشا، ويعتمد هذا الإختبار على ادمصاص اليود في الأجزاء الحلزونية في جزئ النشا.

ونظرا لأن جزيئات النشا تتكون من ارتباط جزيئات *D*- α -جلوكوبيرانوز الفعالة ضوئيا فان محاليله تكون فعالة ضوئيا وتسبب دوران الضوء المستقطب ناحية اليمين ($[\alpha]_D^{20} = +19.5^\circ$) وتستخدم هذه الخاصية في تقدير النشا كيميا بواسطة البولاريميتر.

ويتكون الأميلوز من سلاسل طويلة غير متفرعة من *D*- α -جلوكوبيرانوز مرتبطة مع بعضها البعض بروابط α -١ و ٤-جلوكوسيدية وعادة تتواجد في صورة لفات حلزونية بحيث تحتوي كل لفة من لفات الحلزون على ٦-٧ جزيئات من الجلوكوز. تركيب جزئ الأميلوز موضح في الشكلين رقم ٢-٢٢ ، ٢-٢٣.

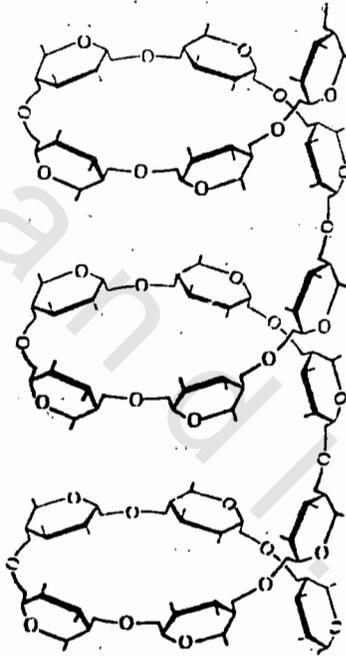


شكل (٢-٢٢): الصيغة البنائية للأميلوز Amylose

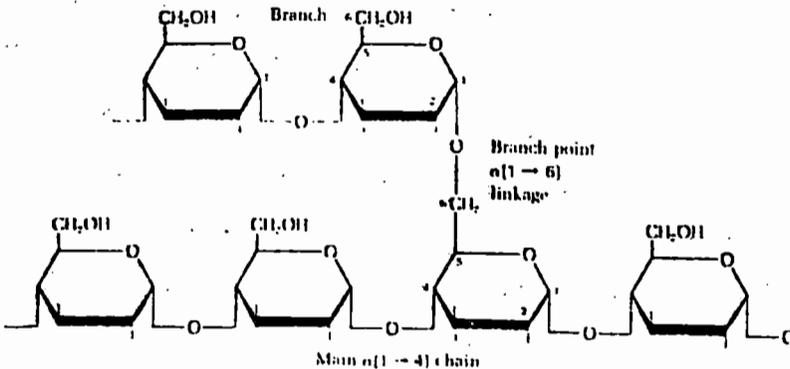
ويتكون جزئ الأميلوبكتين من سلاسل متفرعة من *D*- α -جلوكوبيرانوز مرتبطة مع بعضها البعض بروابط α -١ و ٤-جلوكوسيدية في السلسلة الرئيسية وروابط α -١ و ٦-

جلوكوسيدية عند نقط التفرع. ويتراوح متوسط طول الأفرع بين ٢٤ الى ٣٠ وحدة جلوكوز مرتبطة معا بروابط α - (٤ او ٤ جلوكوسيدية، كما يظهر في الشكل رقم ٢-٢٤ .

ويتحلل النشا مائيا بعدة أنواع من الأنزيمات. فيتحلل الأميلوز مائيا بمساعدة أنزيم ألفا أميلاز α - amylase (4-glucanohydrolase- α -(1-4)) الذي يتواجد في اللعاب وعصير البنكرياس ويقوم بتحليل المائي لروابط α (١-٤) جلوكوسيدية بطريقة عشوائية ليعطي مخلوطا من الجلوكوز والمالتوز. ويمكن أن يتحلل الأميلوز مائيا بمساعدة أنزيم بيتا أميلاز β -amylase (4-glucan maltohydrolase- α (1 -- 4))

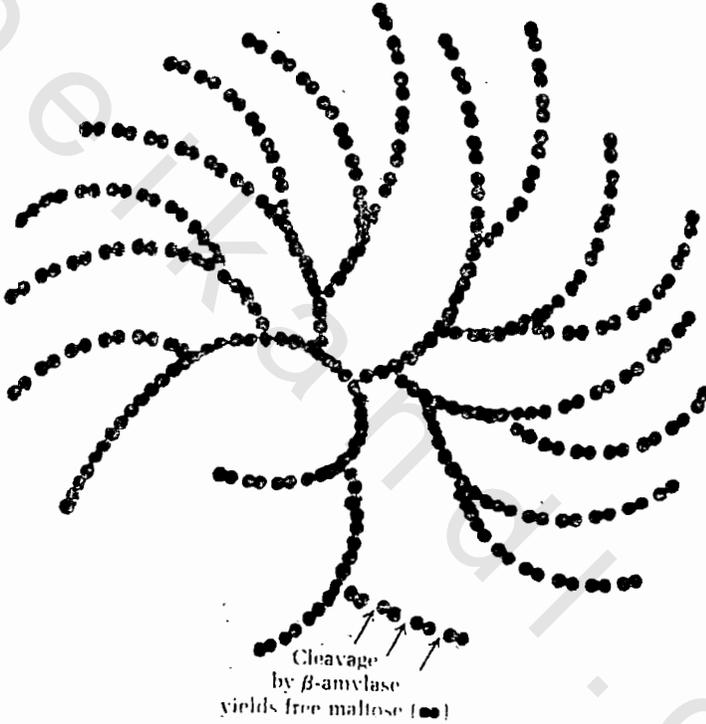


شكل (٢-٢٣): اللفات الحلزونية helical للأميوز.



شكل (٢-٢٤): أميلوبكتين. رابطة α ١ و ٦- جليوكسيديّة عند نقطة التفرع

الذى يوجد فى المولت، ويقوم بالفصل المتتالى لوحدات سكر المالتوز مبتدئا من ناحية الطرف غير المختزن. ويعمل أنزيم ألفا-وبيتا أميلاز أيضا على جزئى الأميلوبكتين، كما يظهر فى الشكل رقم ٢-٢٥.



شكل (٢-٢٥): يوضح فعل أنزيم β -amylase على الأميلوبكتين.

وتسمى السكريات العديدة ذات طول السلاسل المتوسطة والناطقة بفعل أنزيمى الأميلاز بالدكستريينات Dextrins وهى ذات أوزان جزئية منخفضة ومختلفة حسب درجة التحلل. ولا يمكن لأنزيمى ألفا وبيتا أميلاز مهاجمة روابط α - ٦ او - جليوكسيديّة عند نقطة التفرع فى الأميلوبكتين. وعلى ذلك يكون الناتج النهائى لفعل أنزيم بيتا أميلاز على الأميلوبكتين هو السلاسل الداخية core عالية التفرع والتي تسمى باسم دكسترين محدود limit dextrin ويدل هذا الاسم على أن مهاجمة أنزيم بيتا أميلاز لجزئى الأميلوبكتين تكون عملية محدودة ويقوم الأنزيم المزيل للتفرعات والمسمى ألفا-٦ او - جليوكوسيداز (α -(1-6)-glucan) α -1,6-glucosidase بالتحويل المائى لروابط α - ٦ او -

جلوكوسيدية عند نقطة التفرع. وينتج عن التحليل الكامل للأميلوبكتين بأنزيمي بيتا-أميلاز وألفا ٦-١ جلوكوسيداز سكر المالتوز والجلوكوز. ويمكن الحصول على الدكستريانات بتسخين عجينة النشا مع محلول ١٠٪ حمض الكبريتيك. وتعطى الدكستريانات عالية الوزن الجزيئي لونا أحمر مع اليود بينما لاتعطى الدكستريانات منخفضة الوزن الجزيئي أى لون معه. وباستمرار التحليل المائى مع الحامض ينتج سكر الجلوكوز. وتتميز الدكستريانات عن النشا بزيادة قابليتها للذوبان فى الماء.

الجليكوجين Glycogen

يعتبر الجليكوجين من السكريات العديدة المتجانسة التى تخزن فى الكبد (يمثل حوالى ١٠٪ من الوزن الرطب) وفى العضلات (يمثل ١-٢٪) لأجسام الانسان والحيوانات، واكتشف حديثا فى حبوب الدرة وبعض الفطريات مما يجعل تسميته بالنشا الحيوانى غير دقيقة. ويعمل الجليكوجين فى الكبد كمصدر احتياطي لامداد الأوعية الدموية بالجلوكوز وكذلك كاحتياطي للفوسفات بالجسم حيث يوجد حمض الفوسفوريك مؤسترا مع المجموعات الكحولية فى جزئ الجليكوجين. ويوجد الجليكوجين فى خلايا الكبد كحبيبات كبيرة، تتكون كل منها من عناقيد من الحبيبات الصغيرة التى تتكون كل منها من جزئيات مفردة عالية التفرغ ويبلغ وزنها الجزيئى عدة ملايين .

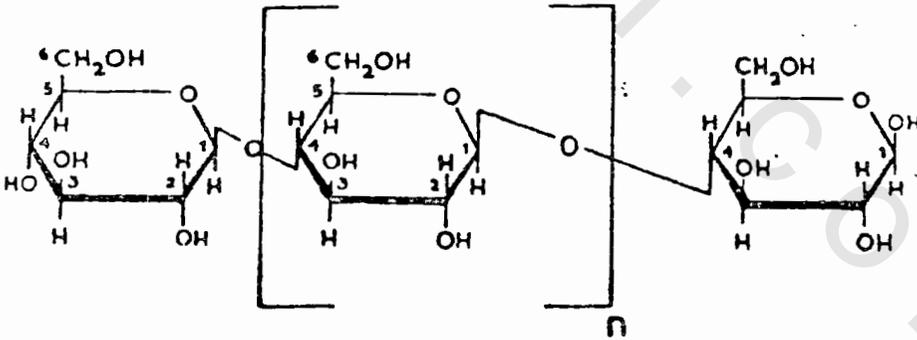
ويشبه الجليكوجين، جزئ الأميلوبكتين كسكر عديد مكون من $D-\alpha$ - جلوكوبيرانوز ترتبط بسلسلته الرئيسية بروابط α - ١ و ٤- جلوكوسيدية ويتفرع بروابط α - ١ و ٦- جلوكوسيدية، ولكنه يختلف عن الأميلوبكتين فى أنه أكثر تفرعا حيث يحدث التفرع كل ٨-١٢ وحدة جلوكوز (انظر الشكل ٢-٢٥). ويزوب الجليكوجين جيدا فى الماء الساخن ويعطى لونا بنفسجيا محمرا مع محلول اليود. وتحلل الجليكوجين مائيا بأنزيمي الفا وبيتا أميلاز اللذين يعطيان سكرى الجلوكوز والملتوز على التوالى وينتج الدكسترين المحدود كنتيجة لفعل أنزيم بيتا أميلاز على الجليكوجين ويمكن عزل الجليكوجين من الأنسجة الحيوانية بهضمها فى محاليل البوتاسا الكاوية الساخنة حيث لا تتحلل الروابط الجليوسيدية α - ١ و ٤- و α - ١ و ٦- باستعمال القلوى.

وتجدر الإشارة الى أن الدكسترانات dextrans وهى إحدى السكريات العديدة المتجانسة المخزنة فى البكتريا والخمائر وتتكون من ارتباط وحدات $D-\alpha$ - جلوكوبيرانوز وتختلف عن النشا والجليكوجين فى أن سلسلها الرئيسية ترتبط بروابط أخرى غير روابط α - ١ و ٤- - جلوكوسيدية. ومن ثم فانها تتفرع فى نقط تقع مختلفة قد تكون ١ -- ١٢ و ٣ و ٤ -- ١ و ٦ على حسب مصدرها وتتميز الدكسترانات بوزنها الجزيئى الضخم وتكون

سوائل مخاطية مرتفعة اللزوجة. وينتج عن معاملة الديكستران بمركب أبيكلوروهيدرين epichlorohydrin تكوين السيفادكس sephadox الذى يتميز ببناء شبكى ومتدرة على الانتفاخ ويستخدم كغربال للجزيئات molecular sieving يستخدم فى طريقة الترشيح الجلى .gel filtration

السليولوز Cellulose

يعتبر السليولوز أكثر المركبات العضوية انتشارا فى الطبيعة حيث يحتوى على أكثر من ٥٠% من الكربون الموجود فى جميع النباتات. ويأتى اسم سليولوز من الكلمة اللاتينية *cellula* بمعنى الخلية نظرا للدور الهام الذى يلعبه فى بناء جدر الخلايا النباتية. وتتكون جزيئات السليولوز من ارتباط عدد كبير من جزيئات D-β جلوكوبيرانوز يبلغ عددها حوالى ٢٥٠٠ وحدة مع بعضها البعض بروابط β -٤- جلوكوسيدية فى صورة سلاسل غير متفرعة الا أنها أطول كثيرا من سلاسل الأميلوز، وتتميز جزيئات السليولوز بقوة اضافية تنشأ من اتصال عدة سلاسل منها بالروابط الهيدروجينية بين مجاميع الهيدروكسيل الكحولية فى سلاسل السليولوز المختلفة المتوازية التى تتجمع فى هيئة حزم، ولهذا السبب فان السليولوز قليل الذوبان فى معظم المذيبات المعروفة ولكنه يذوب الى حد ما عند تسخينه فى محلول هيدروكسيد النحاس النوشادى ومحلول ثيوسينات الكالسيوم. والشكل رقم (٢-٢٦) يوضح الصيغ البنائية لجزئ السليولوز .



شكل (٢-٢٦): الصيغ البنائية للسليولوز Cellulose .

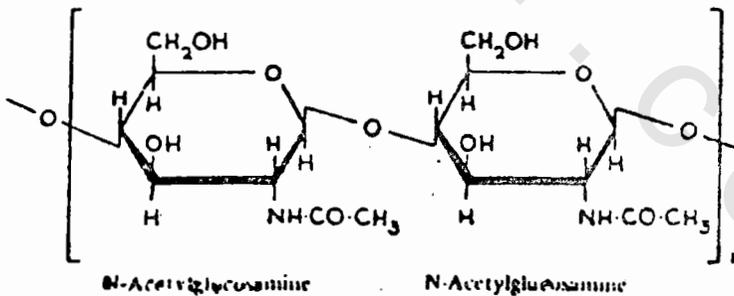
ونظرا لعدم تحلل السليولوز بالأنزيمات الهاضمة فى الانسان بسبب عدم فاعليته الكيماوية ولذلك فليس له قيمة غذائية. وتفرز بعض الكائنات الحية القيحة مثل تلك الموجودة بالمعدة الرابعة للعجول (بكتريا الكرش) وكذا فى بعض أنواع الحشرات أنزيمات cellulases تساعد على

حدث عملية التحليل المائي للسليولوز وينتج السكر الثنائي سلوببوز cellobiose الذى يمكن أن يتحلل مائيا بأنزيمات cellobiases الى $D-\beta$ -جلوكوز .

وتتفاعل المجاميع الهيدروكسيلية الكحولية المتبقية فى جزئ السليولوز لتكوين الأسترات بتفاعلها مع حمض النتريك ونتاج نيتروسليولوز المستخدم فى صناعة المفرقات. وكذلك يتفاعل السليولوز مع أندريد حمض الخليك وينتج الأسيتيل سليولوز ومع كبريتيد الكربون لانتاج زانثينات السليولوز التى تستخدم فى الصناعة للحصول على الحرير الصناعى والسوفان وأفلام التصوير . كما أمكن تحضير كثير من المشتقات الهامة مثل كربوكسى ميثايل سليولوز (CMC) $carboxy\ methyl\ cellulose$ بتفاعل حمض أحادى كلورو الخليك مع السليولوز . وللكربوكسى ميثايل سليولوز وغيره من المشتقات المحضرة على هذا المنوال استخدامات كثيرة فى مجال التحليل الكروماتوجرافى وأيضا فى مجالات التصنيع الغذائى .

الكيتين Chitin

من أهم السكريات العديدة التركيب التى تدخل فى تركيب الأنسجة الغطائية للحشرات والقشريات . ويتركب الكيتين من ارتباط وحدات عديدة من N -أستيل $D-\beta$ -جلوكوزامين مع بعضهما البعض بروابط مع β - أو ϵ -جليكوسيدية فى صورة سلاسل غير متفرعة تشبه سلاسل السليولوز (شكل رقم ٢-٢٧) .

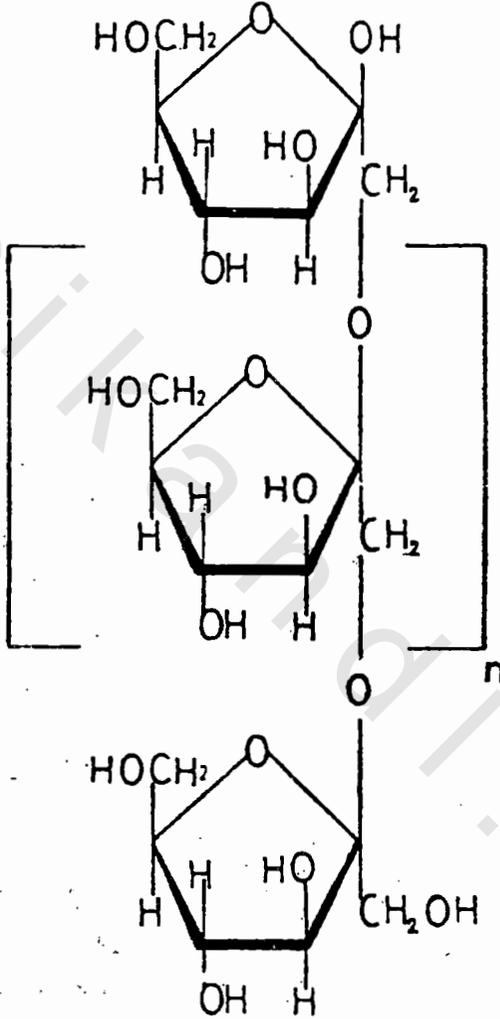


شكل (٢-٢٧): الصيغة البنائية للكيتين Chitin

الأنبولين Inulin

وهو يمثل السكر العديد المخزن فى الدرناات والجذور لنباتات الداليا والخرشوف والذاندليون . ويتكون من ارتباط عدد محدود (حوالى ٢٠ جزئ) من سكر $D-\beta$ -فركتوفورانونوز مع بعضهما البعض بروابط β - أو ϵ -جليكوسيدية (فركتوسيدية) أى أنه عبارة

عن فركتوزان fructosan . ولاتعطى محاليل الأنوليون أى لون مع اليود ولكنه يذوب بسهولة في الماء الدافئ . ويوضح الشكل رقم (٢-٢٨) الصيغة البنائية للأنولين .

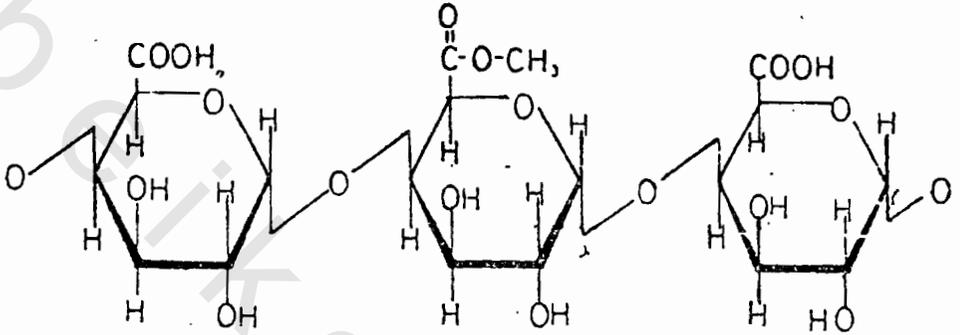


شكل (٢-٢٨): الصيغة البنائية للأنولين Inulin .

البكتين Pectin

هو سكر عديد غير متجانس ويتكون من وحدات من حمض $D-\alpha$ جالاكتيورونيك متبطة مع بعضها بروابط α - أو β - جالاكتوسيدية في صورة سلسلة طويلة غير متفرعة . وتؤسّر عدد من مجاميع الكربوكسيل مع كحول الميثايل ليتكون ميثوكسى حمض $D-\alpha$ جالاكتيورونيك (كما في الشكل ٢-٢٩) . ويوجد البكتين في الطبقة اللاصقة بين جدر الخلايا النباتية . ويوجد متصلا بالسليولوز مكونا البروتوبكتين protopectin وهو لا يذوب في الماء وعند نضج الثمار فإنه

يتحول الى بكتين ذائب فى الماء . وتختلف أنواع البكتين عن بعضها فى الوزن الجزيئى الذى يصل الى ٢٥٠٠٠٠٠ وفى نسبة وجود مجاميع الميثوكسى methoxy groups ويحتوى البكتين الخام على سكريات عديدة أخرى كشوائب مثل جالاکتوزان galactosan وأرابان araban وغيرها .



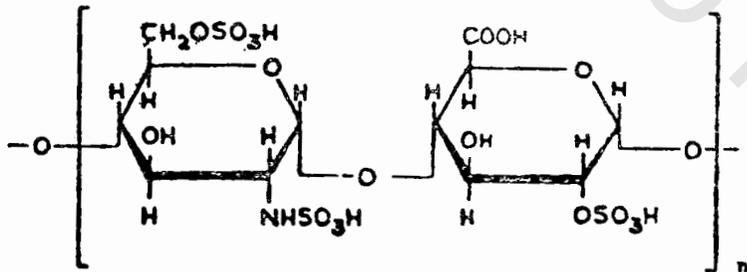
methyl α -D-galacturonic acid

α -D-galacturonic acid

شكل (٢-٢٩): الصيغ البنائية للبكتين pectin .

الهيبارين Heparin

وهو سكر عديد غير متجانس يعمل على منع تجلط الدم فى الانسان والحيوانات. ويتكون جزئ الهيبارين من وحدات كبريتات حمض $D-\alpha$ - جلوكيورونيك وثنائى كبريتات $D-\alpha$ - جلوكورامين ترتبط مع بعضها بروابط α - ٤ - جليكوسيدية. كما هو موضح بالشكل (٢-٣٠).



Sulfated glucosamine

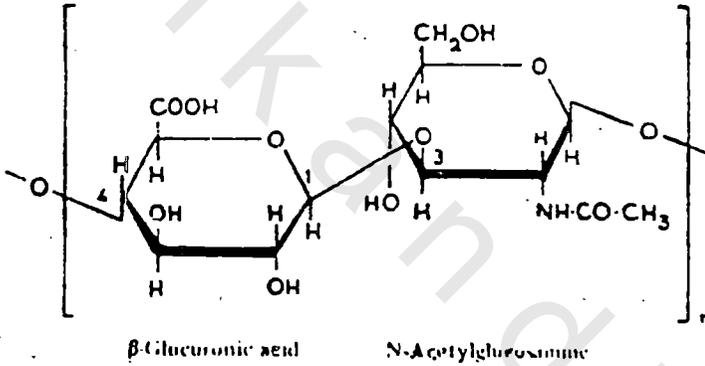
Sulfated glucuronic acid

شكل (٢-٣٠): الصيغة البنائية للهيبارين Heparin .

حمض هيال يورونيك Hyaluronic acid

وهو عبارة عن سكر عديد غير متجانس يوجد بين الخلايا في الأنسجة الحيوانية وفي الجلد وغيرها مرتبطاً مع البروتينات. وهو يتبع مجموعة السكريات العديدة المخاطية mucopolysaccharides والتي يطلق عليها الآن جليكانات جلوكوزامين glucosaminoglycans. ومن الوظائف الهامة لحمض هيال يورونيك تنظيم مرور المواد الضرورية للعمليات الحيوية أو نواتجها بين الخلايا. ويتكون حمض هيال يورونيك من ارتباط وحدتي N -أستيل β - D -جلوكوزامين وحمض β - D -جلوكويورونيك مرتبطاً مع بعضهما البعض بروابط: β - جليكوسيدية في موضعي (٣ و ٤) على التوالي، كما هو موضح

بالشكل رقم ٣١-٢



شكل (٣١-٢): الصيغة البنائية لحمض هيال يورونيك Hyaluronic acid.

المراجع

- ١- كمال، محمد عبدالمنعم (دكتور) (١٩٧١) .
الكيمياء الحيوية العامة. دار النهضة العربية.
- ٢- شحاتة، أحمد محمد التابعى (دكتور)، زينب شحاته محسب (دكتور) - (١٩٧٦). أساسيات
الكيمياء الحيوية العامة - الطبعة الثانية - دار المعارف بمصر .
- ٣- عبدالعال، حسن معوض (دكتور) - مترجم - فيليوفيتش، يو (١٩٨٠). أسس الكيمياء
الحيوية - الجزء الأول - الكيمياء الحيوية الاستاتيكية - دار مير للطباعة والنشر -
موسكو - الاتحاد السوفيتى .
- 4-Florkin,M.and Stotz, E.H.(eds.) (1963). Carbohydrates, Comprehensive
Biochemistry Vol. 5. American Klsenier Pub.Co. New York.
- 5-Lehninger, AL. (1976). Biochemistry. 2nd ed. Worth Publishers, INC
New York N. Y. 10016.
- 6-Mayes, P. A. (1985). Carbohydrates In Martin, D W, Mayes, P A.
Rodwell,V.W.and Granner,D.K, Harper's Reivew of Biochemistry
Lange Medical Publications Los Altos, California USA