الكيمياء الحيوية

بسم الله الرحمن الرحيم

محاضرات الدراسات الاولية

الكيمياء الحيوية

مدرس المادة

أ. م. د.

علي عبد الواحد عبد الحسين

جامعة البصرة. كلية التربية للعلوم الصرفة. قسم الكيمياء

منهج المادة

ان الكيمياء الحيوية لها أهمية كبيرة في حياتنا اليومية حيث تنور عقولنا بنور الصحة من خلال فهم الدور الحيوي للانظمة الغذائية داخل جسم الانسان وكيفية اتباع نظام غذائي صحي يساهم في معالجة الامراض ويطيل من عمر الانسان.

ان منهج مادة الكيمياء الحيوية للفصل الاول والثاني للدراسات الاولية (المرحلة الثالثة/ قسم الكيمياء) يقسم الى سبعة فصول هي:

1. **الكاربوهيدرات.**
2. **الدهون.**
3. **الاحماض الامينية والبروتينات.**
4. **الفيتامينات.**
5. **الانزيمات.**
6. **النيوكليوتيدات والاحماض النووية.**
7. **الهورمونات.**

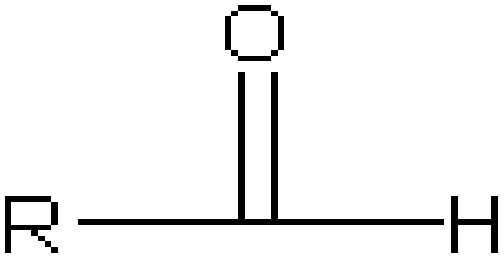
الفصل الاول

الكاربوهيدرات

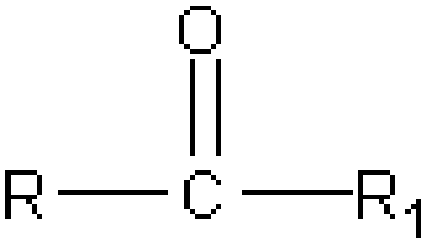
Carbohydrates

المقدمة:

تعتبر الكاربوهيدرات احد اهم مصادر الطاقة للكائنات الحية وتوجد في الطبيعة بكميات تفوق المركبات العضوية وذلك بسبب دخولها في تركيب النباتات كافة اضافة الى وجودها بشكل او باخر في الحيوانات. الكاربوهيدرات مركبات عضوية تتكون أساساً من الكاربون والأوكسجين و الهيدروجين لذلك اطلق اسم الكاربوهيدرات والتي تعني الكاربون المائي وتوجد الكربوهيدرات على هيئة سكريات، نشا، سليلوز. أما في الحيوان فتوجد على صورة السكر، كلايكوجين (النشاء الحيواني)، بالإضافة إلي وجود كميات منها تكون مرتبطة مع البروتينات والدهون. وتتوافر الكربوهيدرات في الطبيعة بكميات كبيرة مما أدى إلى رخص أثمانها. بعض المركبات تحتوي كاربون وهيدروجين واوكسجين لكنها لا تصنف ضمن الكاربوهيدرات لذلك يمكن تعريف الكاربوهيدرات بأنها عبارة عن الدهيدات أو كيتونات متعدد الكربوكسيل أو مواد تنتج عند تحلل هذه المركبات تحللا مائي, كما أن بعض الكاربوهيدرات تحتوي على الكبريت والفسفور والنتروجين.



الدهيد



كيتون

وتمتلك الصيغة الجزيئية $C_n(H_2O)_n$

n= 3- 7 ذرات كاربون

وتكون نسبة الهيدروجين الى الاوكسجين كنسبة وجودهما في الماء 2:1

اهمية الكاربوهيدرات:

1- مصدر للطاقة خلال احتراقها.
2- مصدر للكربون في عملية تكوين مركبات الخلويه الأخرى
3- كمخزن كبير للطاقه الكيمائيه

4- كعناصر تركيبيه للخلايا و الأنسجه

وتقسم الكاربوهيدرات حسب ذائبيتها الى :

1- كاربوهيدرات ذائبة مثل النشاء.

2- كاربوهيدرات غير ذائبة مثل السيليلوز.

تصنيف الكربوهيدرات:

تصنف الكربوهيدرات تبعا لعدد جزيئات السكريات البسيطه التى تنتج عند تحللها نهائيا:

1- السكريات الأحاديه Monosaccharides:

وهي المركبات التي لا يمكن تحليلها الى صورة ابسط حيث تسمى بالسكريات البسيطة مثل الكلوكوز والفركتوز.

2- السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides:

تتالف من جزيئتين متشابهتين او مختلفتين من السكريات الاحادية مثل اللاكتوز والمالتوز (سكريات مختزلة) او السكروز (سكر غير مختزل).

3- السكريات المتعددة Polysaccharides:

وهي المركبات التي تحتوي على اكثر من عشر جزيئات من السكريات الاحادية مثل النشاء والسليلوز.

1- السكريات الاحادية:

هي أبسط أنواع الكربوهيدرات (لاتتحلل مائياً إلي وحدات أصغر تحت ظروف معتدلة) حيث تكون عبارة عن الدهايدات أو كيتونات مع مجموعتين أو أكثر من الهيدروكسيل.

تعتبر السكريات الأحادية جزيئات وقود هامة و وحدات بنائية في الأحماض النووية.

وتصنف السكريات الاحادية على اساس عدد ذرات الكاربون التي تحويها الى:

1- سكر احادي ثلاثي الكاربون- ترايوز

2- سكر احادي رباعي الكاربون- تتروز

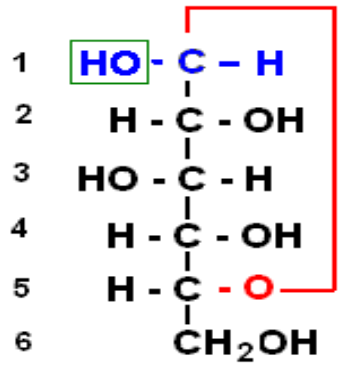
3- سكر احادي خماسي الكاربون- بنتوز

4- سكر احادي سداسي الكاربون- هكسوز

5- سكر احادي سباعي الكاربون- هبتوز

أما التصنيف الاخر فيعتمد على مجموعة الكاربونيل (ألديهايد يسمى ألدوز والكيتون يسمى كيتوز).

وتكتب السكريات الاحادية بطريقة هاورث او فيشر:

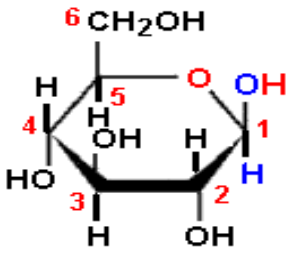


β -D-glucose كليكوز-D-β

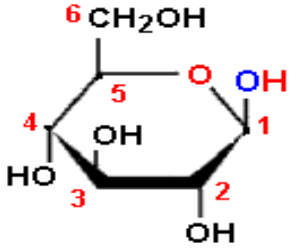
صيغة فيشر حلقية، أنمير بيتا (β)

Représentation de Fisher cyclique, anomère béta (β)

=



=



β -D-glucose كليكوز-D-β

β -D- كليكوبيرانوز في صيغة هاورث

β -D- glucopyranose, représentation de Haworth

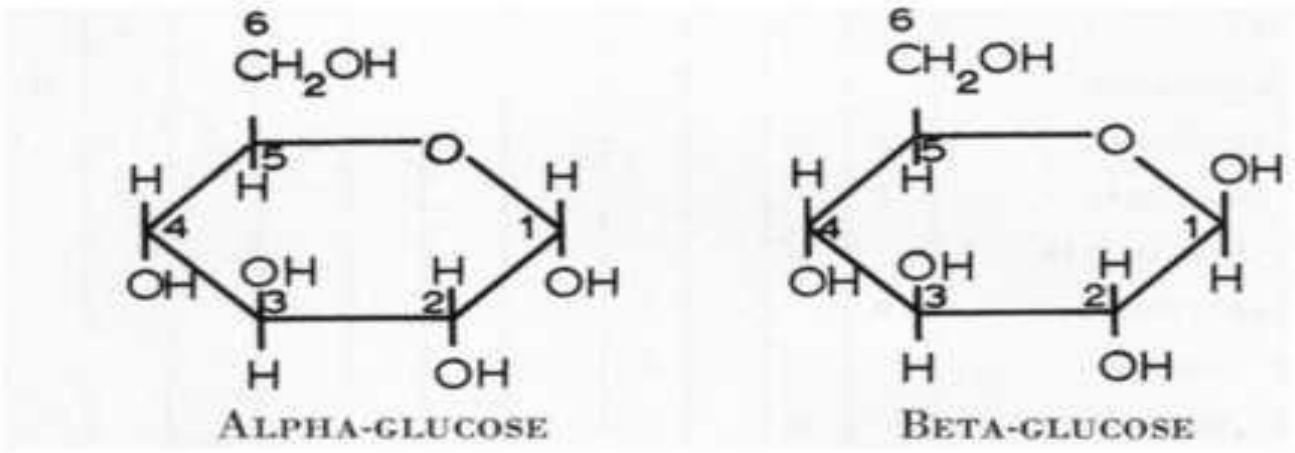
من الامثلة على السكريات الاحادية هو الرايبوز والارابينوز والزايلوز ووالكلاكتوز والفركتوز ويعتبر سكر الكلوكوز الذي يمتلك التركيب الكيميائي أدناه من أبسط السكريات الاحادية وتكمن أهميته في:

1- مصدر للطاقة للخلايا الحية.

2- وسيط في عملية الأيض.

3- يعتبر الناتج الاساسي لعملية البناء الضوئي.

4- يدخل في عملية التنفس في كل من الخلايا بدائية وحقيقة النواة مثل البكتريا والنباتات.



1- تستطيع مجموعة الألدهايد والكيتون كيميائيا اختزال مركبات أخرى لذلك تسمى السكريات الأحاديه بالمختزله

2- تقسم السكريات الأحاديه الى سكريات يمينية او يساريه على حسب وضع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون المجاوره للكحول وهى الكربون (5) في الجلوكوز و الكربون (2) في الجليسر الدهيد

3- اذا وجدت في اليمين يرمز لها (D)

4- وإذا وجدت في اليسار يرمز لها (L)

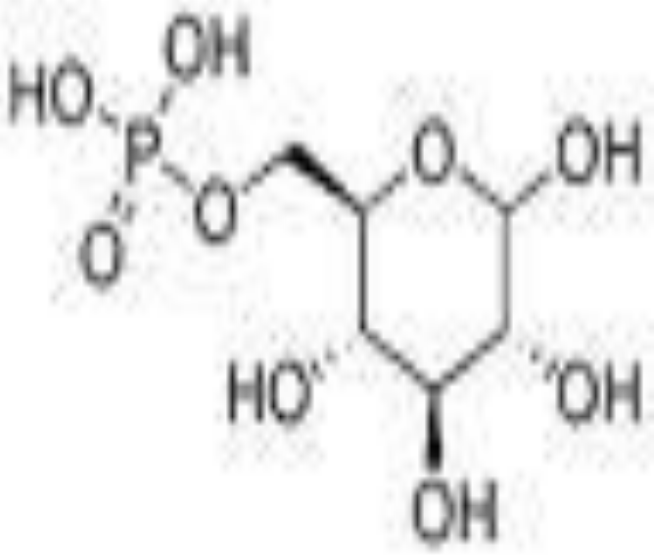
5- معظم السكريات الاحاديه الموجوده في الجسم وفي الطبيعه تكون يمينيه (D)

6- يسمى موقع مجموعة الهيدروكسيل والهيدروجين المتصلتان ألفا (تكون على اليمين او اسفل الحلقه) او بيتا (اذا كان يسار اوفوق الحلقه) مثال (الفا وبيتا كلوكوز).

المشتقات الحيويه المهمه للسكريات الأحادية:

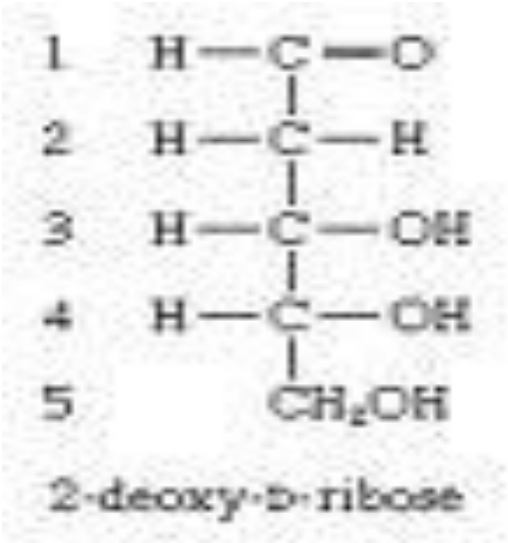
1- **السكريات الفوسفاتيه** : تستخدم كنواتج وسطيه مهمه أثناء التفاعلات الحيويه للكربوهيدرات

مثال ألفا - د - جلوكوز- 6 - حامض الفوسفوريك



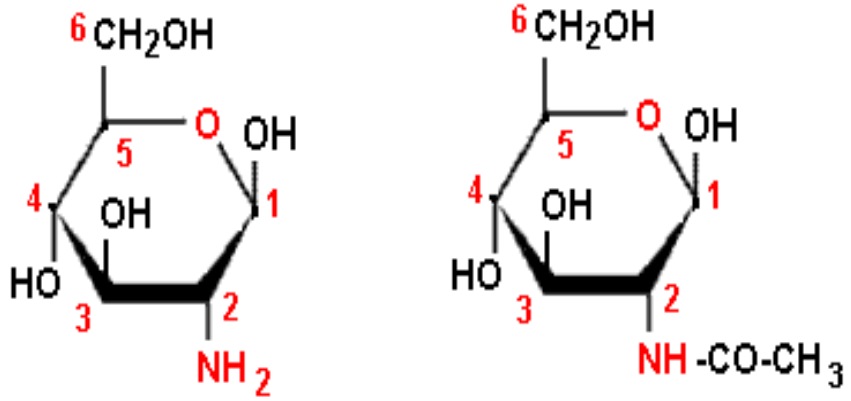
2- **السكريات اللااوكسجينيه (ديوكسى):**

تمثل السكريات التي تستبدل فيها واحدة او اكثر من المجاميع الهيدروكسيلية بذرات هيدروجين حيث تفتقر هذه السكريات ذرة اكسجين او اكثر مثل 2-ديوكسي رايبوز (يدل الرقم 2 على رقم ذرة الكاربون التي فقدت ذرة الاوكسجين).



3- السكريات الأمينية:

ان استبدال المجموعة الهيدروكسيلية بمجموعة امينية يؤدي الى ظهور نوع جديد من السكريات تسمى بالسكريات الامينية وعلى الرغم من امكانية تصنيعها لكن لا يوجد في الطبيعة الا عدد محدود منها مثل كلوكوز أمين و اسيتايل كلكوز امين حيث تكون مجموعة الأمين في المجموعه الثانيه .



4- الحوامض السكريه:

تنتج من أكسدة ذرة الكربون الألديهايديه الى مجموعة كاربوكسيل أو ذرة الكربون الحاملة للكحول الطرفي.

حيث تنتج ثلاثة انواع من الحوامض السكرية عند الاكسدة هي:

1- يحتوي على مجموعة كاربوكسيل واحدة تستحدث بسبب تأكسد مجموعة الالديهايد.

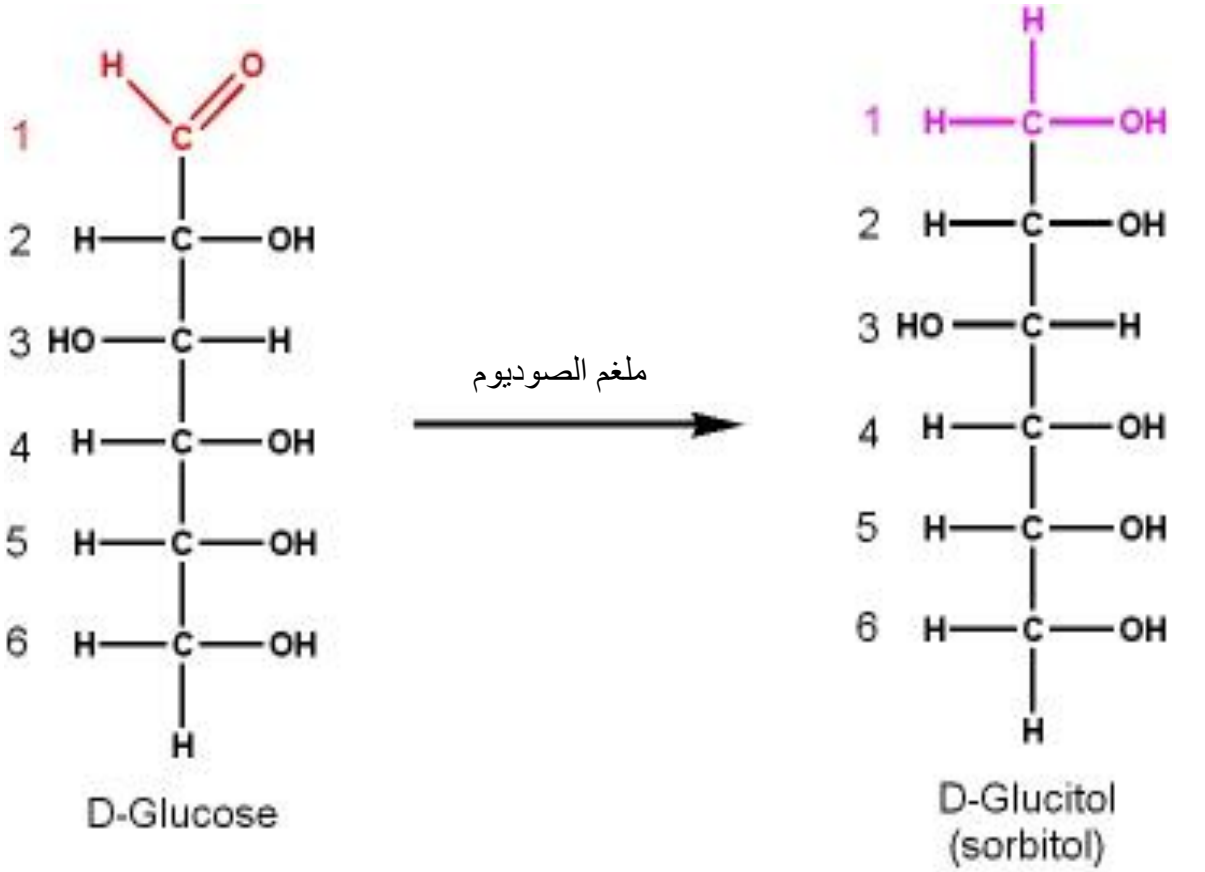
2- يحتوي مجموعتين كاربوكسيلتين بسبب تأكسد مجموعة الالديهايد والكحول الاولي.

3- ناتج من اكسدة مجموعة الكحول الاولي.

مثال : فيتامين حامض الاسكوربيك (الذي اثبت دوره في معالجة مرض الاسقربوط).

5-سكريات كحوليه:

تنتج من اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحاديه باستخدام ملغم الصوديوم او بالهدرجة تحت ضغط عالي مثل سكر السوربيتول الموضح تركيبه الكيميائي أدناه:

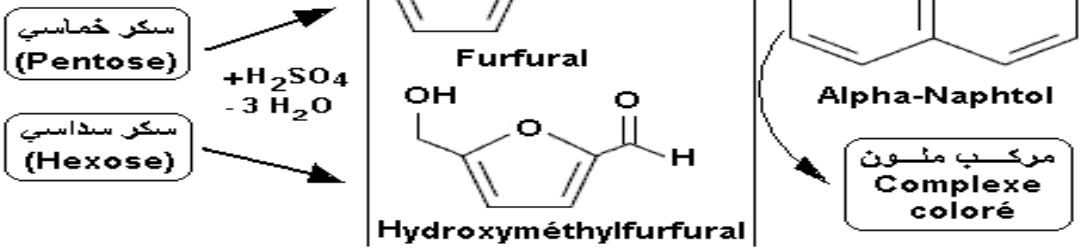


التفاعلات المهمة للسكريات الاحادية:

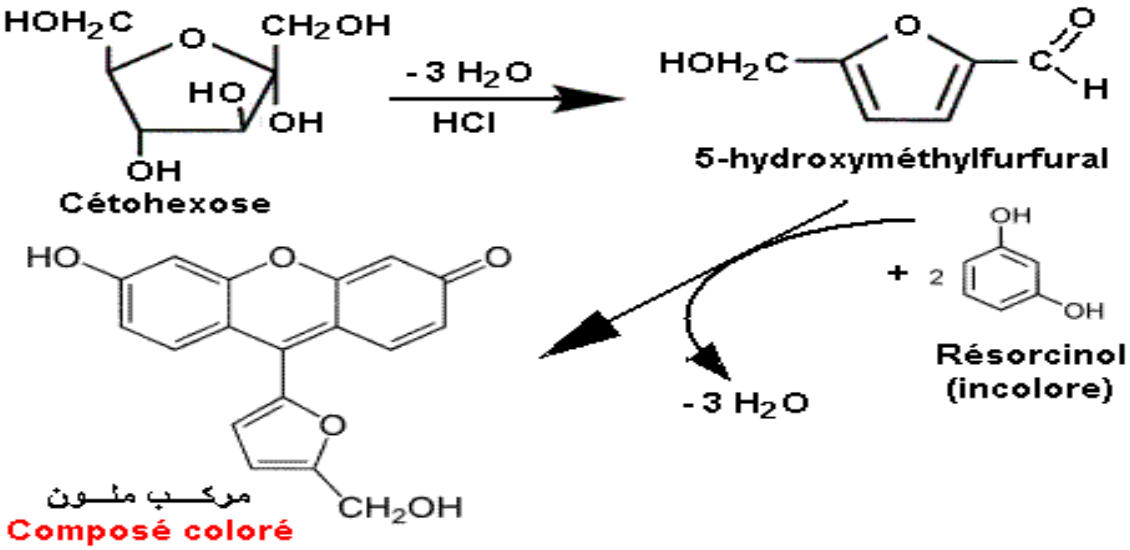
1- تفاعل فقدان الماء:

عند تسخين السكريات الاحادية بشكل عام مع الاحماض المعدنية المركزة تفقد جزيئات الماء لتكون مشتقات الفورفرال وينتج في هذه الحالة المركب هيدروكسي مثيل فورفورال أو فورفورال, حيث يتفاعل الفورفورال مع المركب الفا- نافثول ليعطي لونا" بنفسجيا" ويدعى بكشف مولش وهو كشف عام لوجود الكاربوهيدرات كما يتفاعل الفوفورال مع المركب ريسورسينول ليعطي لونا" أخضر ويسمى بكشف بيال.

كشف مولش

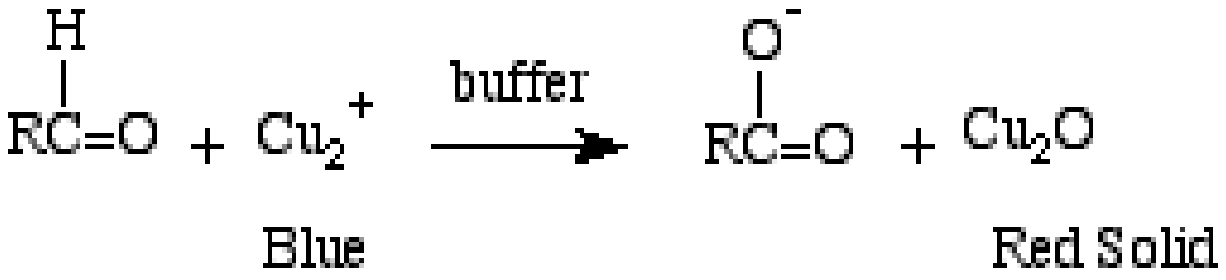


كشف بيال



2- تفاعلات الاكسدة:

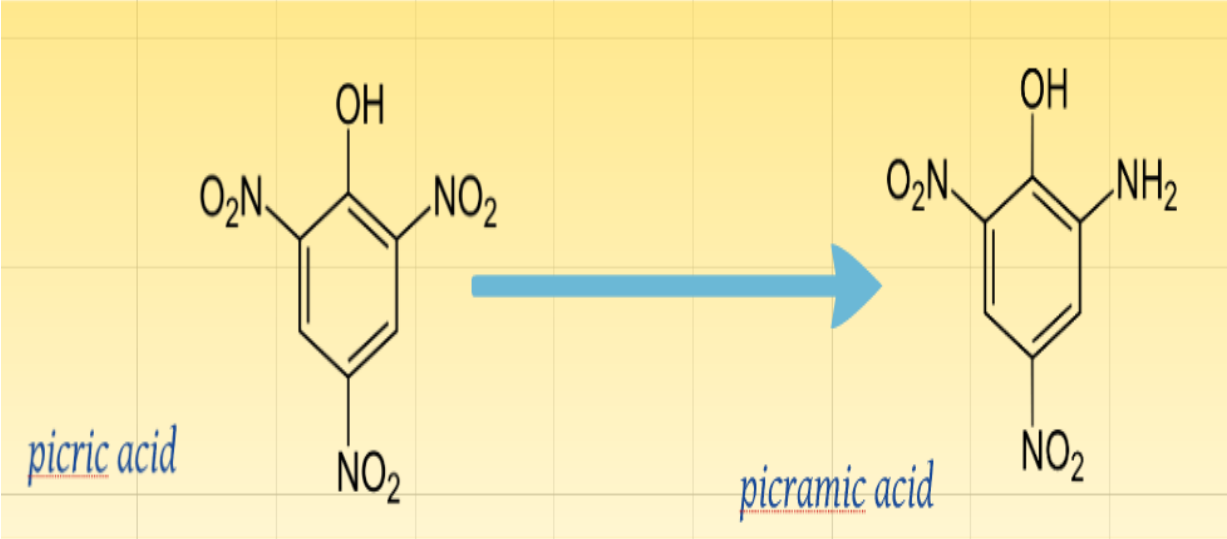
ان السكريات الاحادية التي تحتوي مجموعة الديهايد او كيتون حرة تتاكسد في المحاليل القاعدية بواسطة ايون النحاس او الفضة ويسمى بتفاعل بندكت والذي يستعمل للكشف عن وجود السكريات المختزلة وأيضا" كشف فهلنك وبارفويد وغالبا" ما تستخدم هذه الكشوفات في التقدير الكمي للكلوكوز في الدم والبول.



كشف بندكت

3- **تفاعل السكريات الاحادية مع حامض البكريك :**

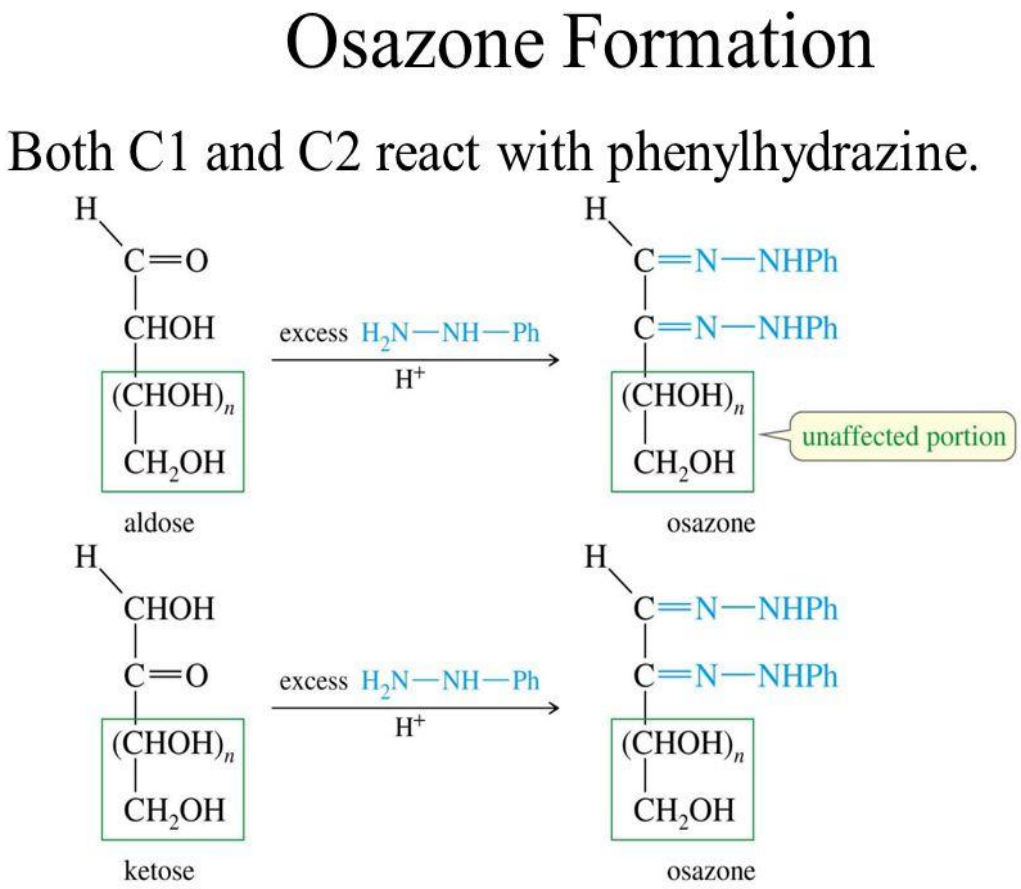
جميع السكريات المختزلة لها قابلية اختزال حامض البكريك Picric acid الاصفر وتحويله الى حامض البكراميك البرتقالي المحمر Picramic acid:



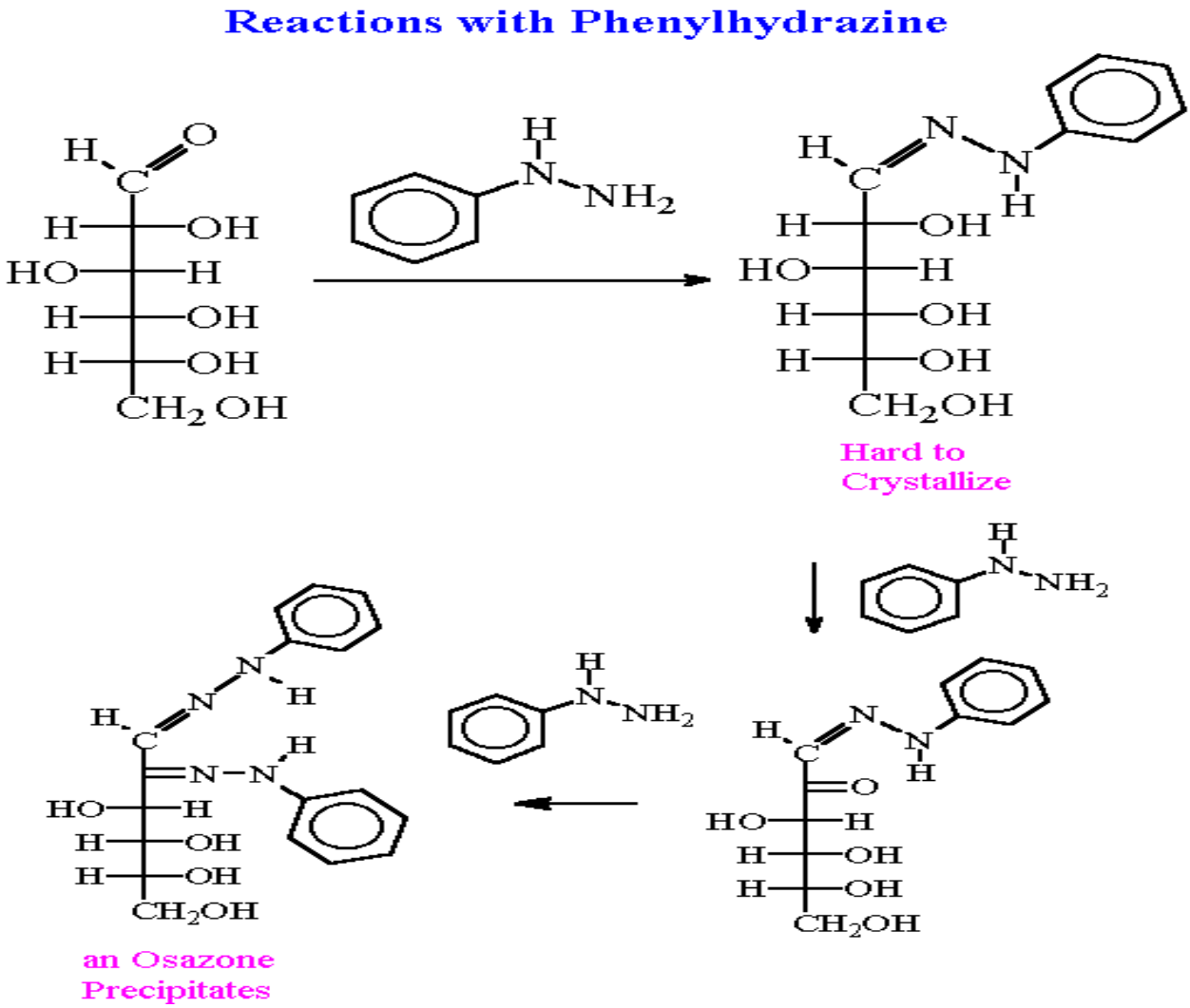
4- **تكوين الاوسازون:**

تتفاعل السكريات الاحادية ثلاث مولات من فنيل هيدرازين لتعطي مركبات فينايل اوسازون الصفراء اعتمادا على تركيبها الفراغي. وهي مركبات سهلة التبلور ولها درجات انصهار عالية واشكال بلورية

مميزة اعتمادا" على نوع السكر الاحادي وتتكون كل منها بسرع محددة ومختلفة. ان مثل هذه الصفات جعلت بالامكان استعمال الاوسازون كمشتقات لغرض تشخيص الكاربوهيدرات لكنه في الوقت الحاضر تستخدم الطرق الفيزياوية الحديثة لأغراض التشخيص ومنها استخدام تقنية الرنين النووي المغناطيسي وكروموتوغرافيا الغاز-السائل لمركبات كاربوهيدراتية معينة.

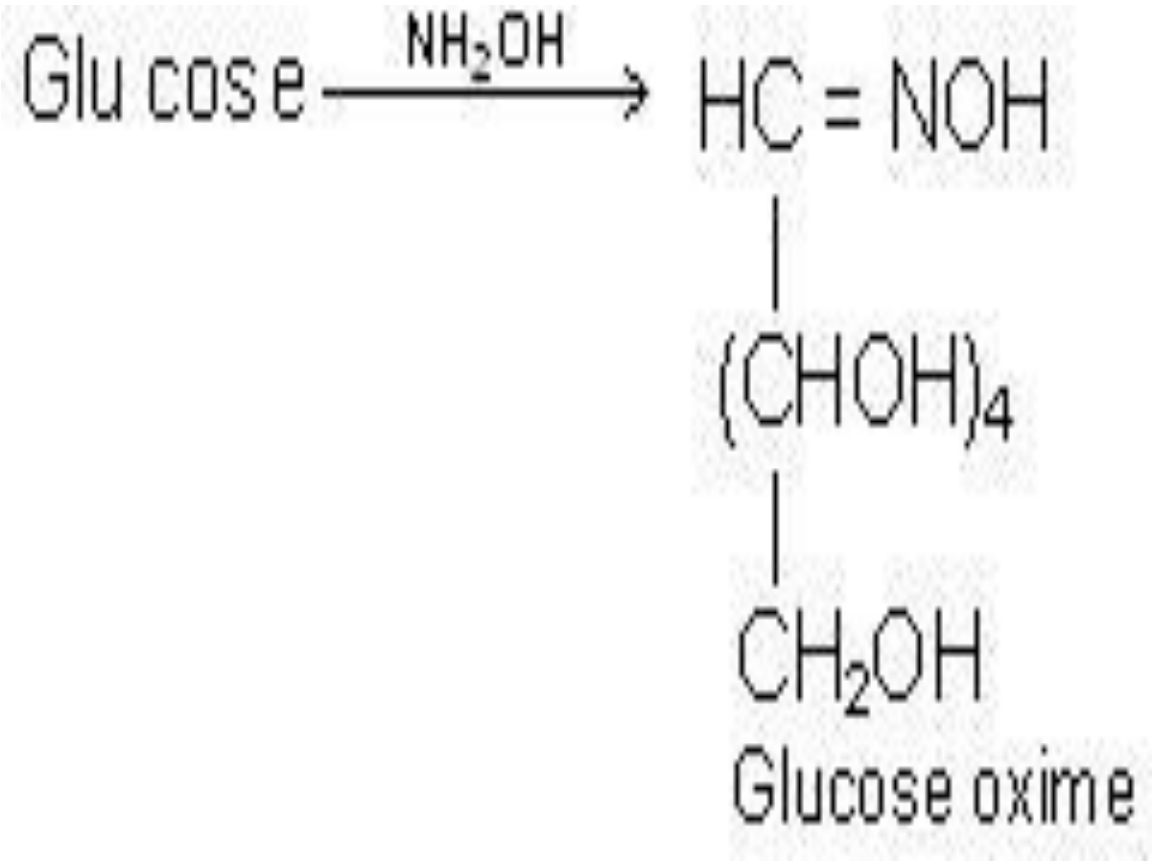


ويوضح المخطط التالي ميكانيكية اضافة ثلاث جزيئات من الفنيل هيدرازين الى السكر الاحادي للحصول على بلورات صفراء لراسب الاوسازون:



5- تفاعل السكريات الاحادية مع هيدروكسيل امين:

يتفاعل الهيدروكسيل امين NH_2OH مع مجموعة الكاربونيل في الكلوكوز والفركتوز مكونا" الاوكزيم Oxime :



6- تأثير القواعد المعتدلة والضعيفة على السكريات الاحادية:

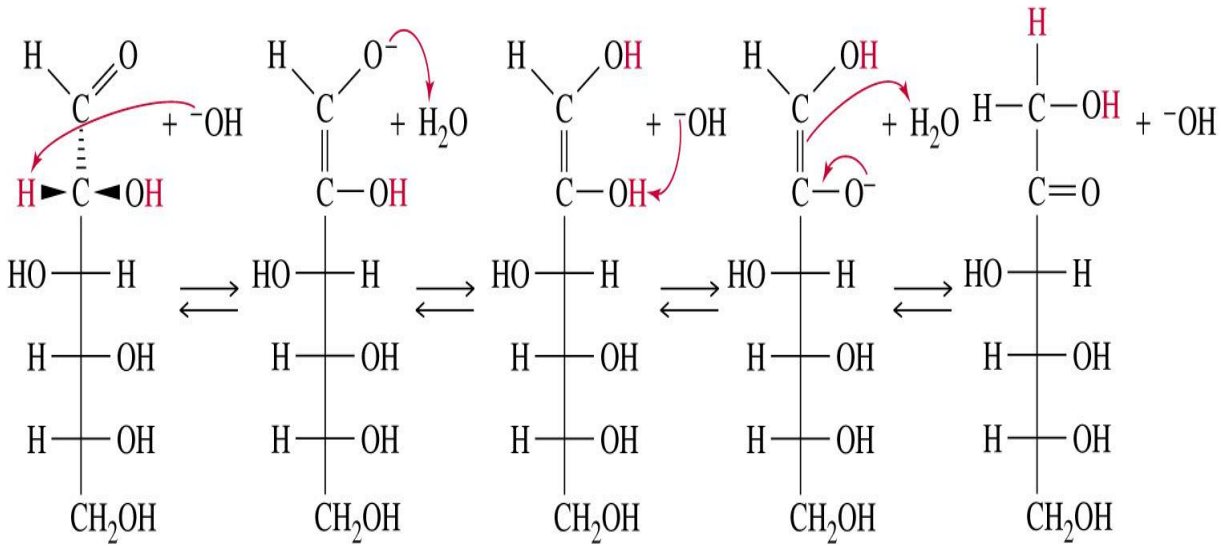
عند تعرض السكريات الاحادية الى قواعد معتدلة او ضعيفة مثل $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ المشبع او قاعدة قوية خفيفة بدرجة حرارة الغرفة ولفترة زمنية معينة تحدث عملية Enlonization (وهي عملية انتقال ذرة هيدروجين من ذرة كاربون رقم 2 الى ذرة الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل في ذرة الكاربون رقم 1 مكونة مجموعة هيدروكسيل في ذرة كاربون رقم 1 واصرة مزدوجة بين ذرة كاربون رقم 1 و 2 ويسمى هذا المركب enediol) ونظرا" لكون العملية تحصل بين ذرة كاربون رقم 1 و 2 وعليه فالسكريات التي تختلف في ذرة كاربون 1 و 2 وتتشابه في باقي ذرات الكاربون مثل الكلوكوز والمالتوز والفركتوز سوف تعطي خليط من هذه السكريات عند تفاعل اي منها مع قاعدة مخففة.

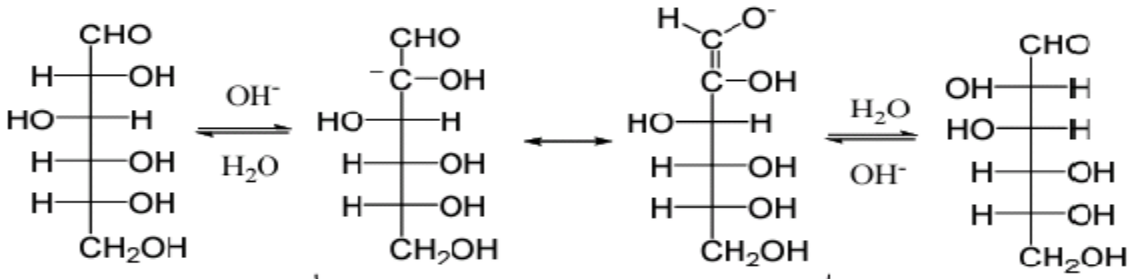
Step 1: Remove the α proton

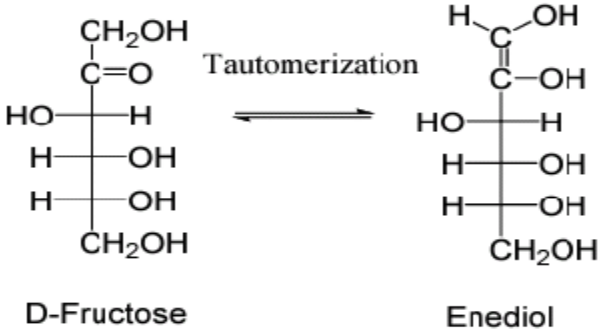
Step 2: Reprotonate on O

Step 3: Deprotonate the O on C2

Step 4: Reprotonate on C1







7- تأثير القواعد القوية على السكريات الاحادية:

عند تعرض السكريات الاحادية لقواعد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز اعلى من 0.5 نورمالي مع التسخين لفترة طويلة يؤدي الى تكون عدد من الاينولات بحيث تنتقل الاصرة المزدوجة على طول السلسلة حيث تتكون مركبات قلقة ويتفكك المركب الى مركبات تحتوي ذرتين او ثلاث ذرات او اربع ذرات كاربون ويسمى الخليط القهوائي بـ (الكراميل).

8- تأثير العوامل المؤكسدة على السكريات الاحادية:

عند تعرض السكريات الاحادية الى عامل مؤكسد, نحصل على نواتج تختلف باختلاف العامل المؤكسد (نوعه وشدته) بالاضافة الى ظروف عملية الاكسدة ويمكن اجمال نواتج الاكسدة بما يلي:

1- حوامض الدونية:

عند الاكسدة بعامل مؤكسد ضعيف او معتدل مثل ماء البروم في محيط حامضي او معتدل, حيث تتاكسد مجموعة الالديهايد فقط الى مجموعة كاربوكسيل ولا تتاكسد الكاربونيل الكيتونية اي ان هذا التفاعل خاص بالسكريات الالديهايدية.

$$\text{HOBr oxidation} \longrightarrow HOCH_2(CHOH)_nCO_2H \quad \text{(aldonic acid)}$$

2- حوامض الدارية:

نحصل على هذه الحوامض التي هي ثنائية الكاربوكسيل عند تعرض السكر الالديهايدي فقط لعامل مؤكسد قوي مثل حامض النتريك المركز حيث تتاكسد كلا من مجموعة الالديهايد ومجموعة الكحول الاولية الى كاربوكسيل.

$$HNO_3 \text{ oxidation} \longrightarrow HO_2C(CHOH)_n\,CO_2H \quad \text{(aldaric acid)}$$

3- الاحماض اليورونية:

عند اكسدة السكريات الالديهايدية بوجود عامل مؤكسد تتحول مجموعة الكحول الاولية في ذرة كاربون رقم 6 الى مجموعة كاربوكسيل دون اكسدة الالدهايد (الكاربونيل) بوقايتها عن طريق تحويلها الى كلايكوسيد.

4- مركبات كاربونيل مختلفة اقصر:

عند معاملة السكريات مع حامض Periodic acid (HIO_4) فان الاواصر التي تربط مجاميع البيريوديك

الهيدروكسيل على ذرات كاربون 2 و 3 او 3 و 4 , تحصل فيها عملية تكسر تأكسدي للسكر.

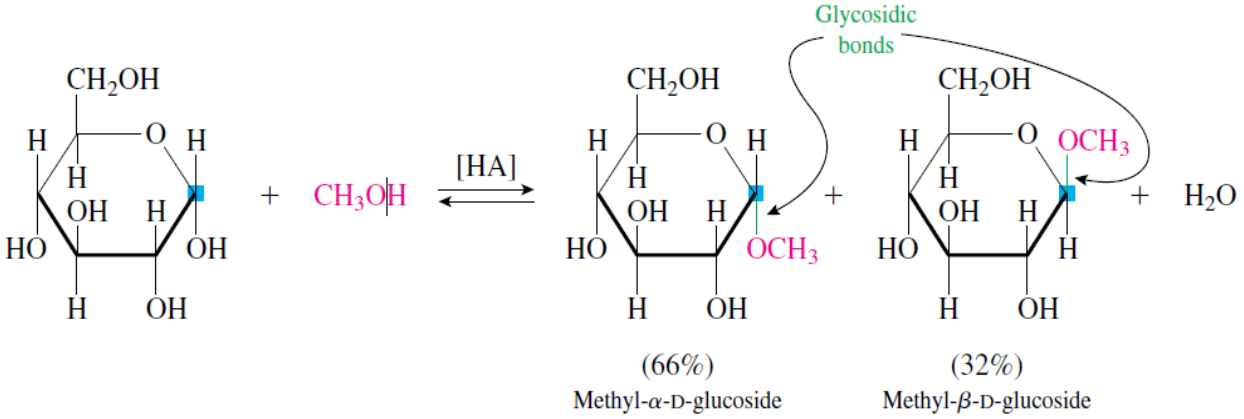
9- تكوين الكلايكوسيدات :

الكلايكوسيدات هي مركبات سكرية مشتقة متصلة باصرة ايثرية في ذرة كاربون رقم (1) للالدوزات وذرة كاربون رقم (2) للكيتوزات مع مجموعة اخرى كاروهيدراتية او غير كاربوهيدراتية تسمى بالاكليكون

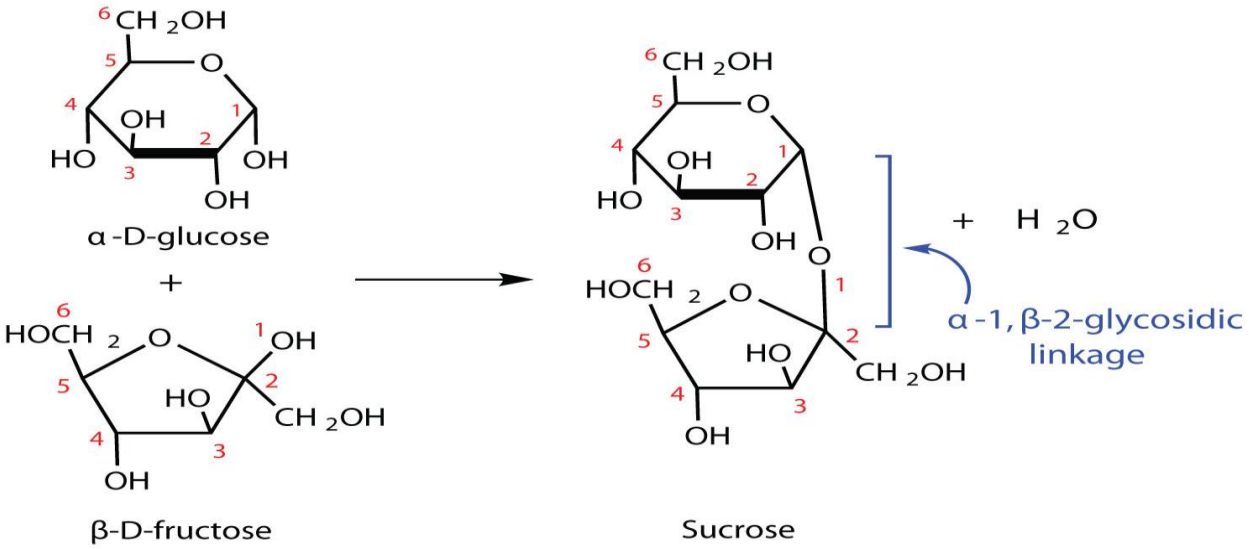
وتنتج الكلايكوسيدات من تفاعل السكر الاحادي مع الكحول المثيلي (العملية هي تكوين الكلايكوسيد, مثيلة او ايثرة) وهو عبارة عن اسيتال (يعتبر غير مختزل):

(سكر – اوكسجين – سكر) يسمى كلايكوسيد Glycoside

(سكر – اوكسجين – جزيئة غير سكري) يسمى اكليكون Aglycone



Aglycon Non-Reducing

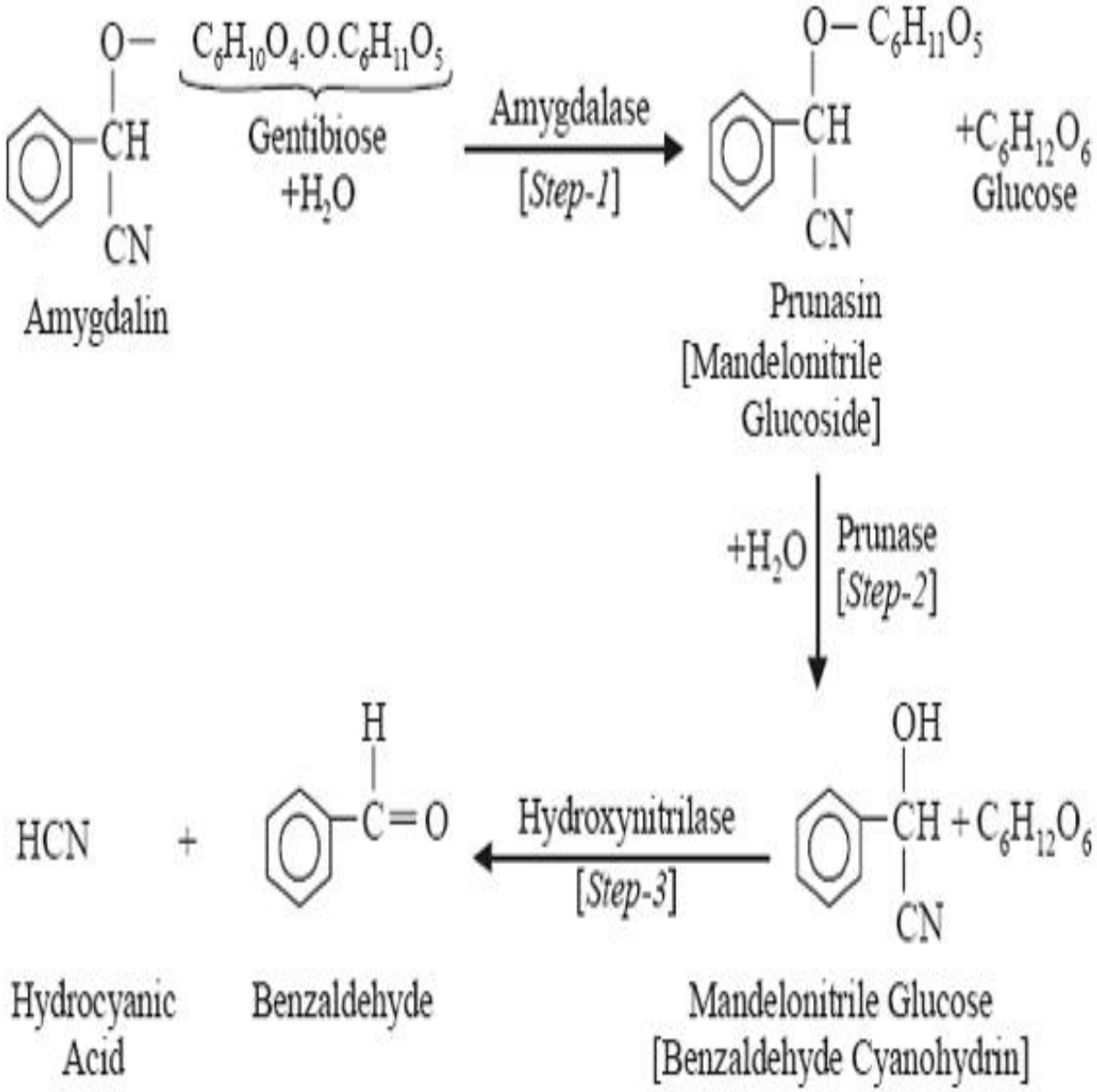


(Glycoside) Non-Reducing

للكلايكوسيدات اهمية طبية فهي تحضر من بعض النباتات مثل الديجوكسين لمعالجة بعض امراض القلب والذي يتكون من (الكلوكوز والكلاكتوز والديجوكسين Digitoxigenin)

لزيادة قوة تقلص عضلة القلب. ومن اهم العقاقير الكلايكوسيدية هو Amygdalin حيث يوجد في اللوز المر كما ان تناول كمية كبيرة منه يؤدي الى تسمم الجسم نتيجة تحرر حامض السيانيد HCN .

Amygdalin = (G – O – G) + HCN + benzaldehyde



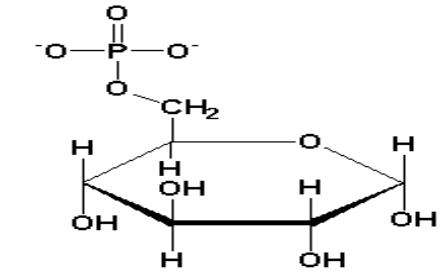
10 – استرات حامض الفسفوريك:

تحتل استرات حامض الفسفوريك اهمية كبيرة في الكيمياء الحياتية ضمن الاسترات السكرية بسبب وجودها ضمن السكريات الثلاثية الى السكريات السباعية وكذلك السكريات المشتقة مثل الحوامض والكحولات السكرية. وتكمن اهمية استرات حامض الفسفوريك في ان فسفرة كل السكريات تمثل مرحلة او خطوة اولية في عملية تمثيلها الغذائي (الايض). حيث يتحول الكلوكوز الى (د – كلوكوز – 6 – فوسفات) الذي يمكن ان يتحول لاحقا" الى:

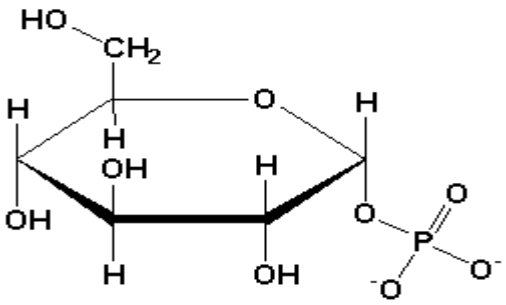
1- فركتوز – 6 – فوسفات (الذي يمكن ان يعاني فسفرة اضافية ليتحول الى فركتوز – 1 , 6 – ثنائي

الفوسفات).

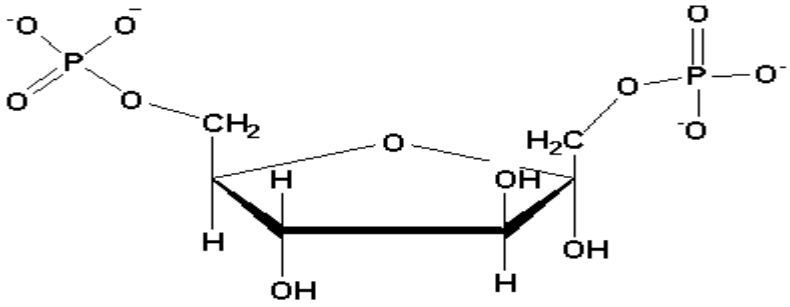
2- د – كلوكوز – 1 – فوسفات



Glucose-6-Phosphate (G6P)



Glucose-1-phosphate



Fructose-1,6-bisphosphate

ويمكن تسمية استرات حامض الفسفوريك بالسكريات الفوسفاتية وهي نواتج وسطية في عملية تمثيل السكريات الاحادية لتوليد الطاقة التي يحتاجها الجسم في العمليات الحياتية, حيث يتحول د- كلوكوز الى د-كلوكوز -6-فوسفات بوجود انزيم هيكسوكينيس Hexokinase في الجسم.

السكريات قليلة الوحدات:

وتتالف من اتحاد السكريات الاحادية المرتبطة فيما بينها برباط اوكسجيني او جسور اوكسجينية اعتمادا على عدد السكريات الاحادية المرتبطة وعدد جزيئات الماء المفقودة, حيث تتضمن مجموعة كبيرة ومهمة من الكاربوهيدرات التي قد توجد بصورة حرة في الطبيعة او متحدة مع مواد اخرى ويشكل سكر السكروز واللاكتوز اهم السكريات المعدودة الموجودة في الطبيعة.

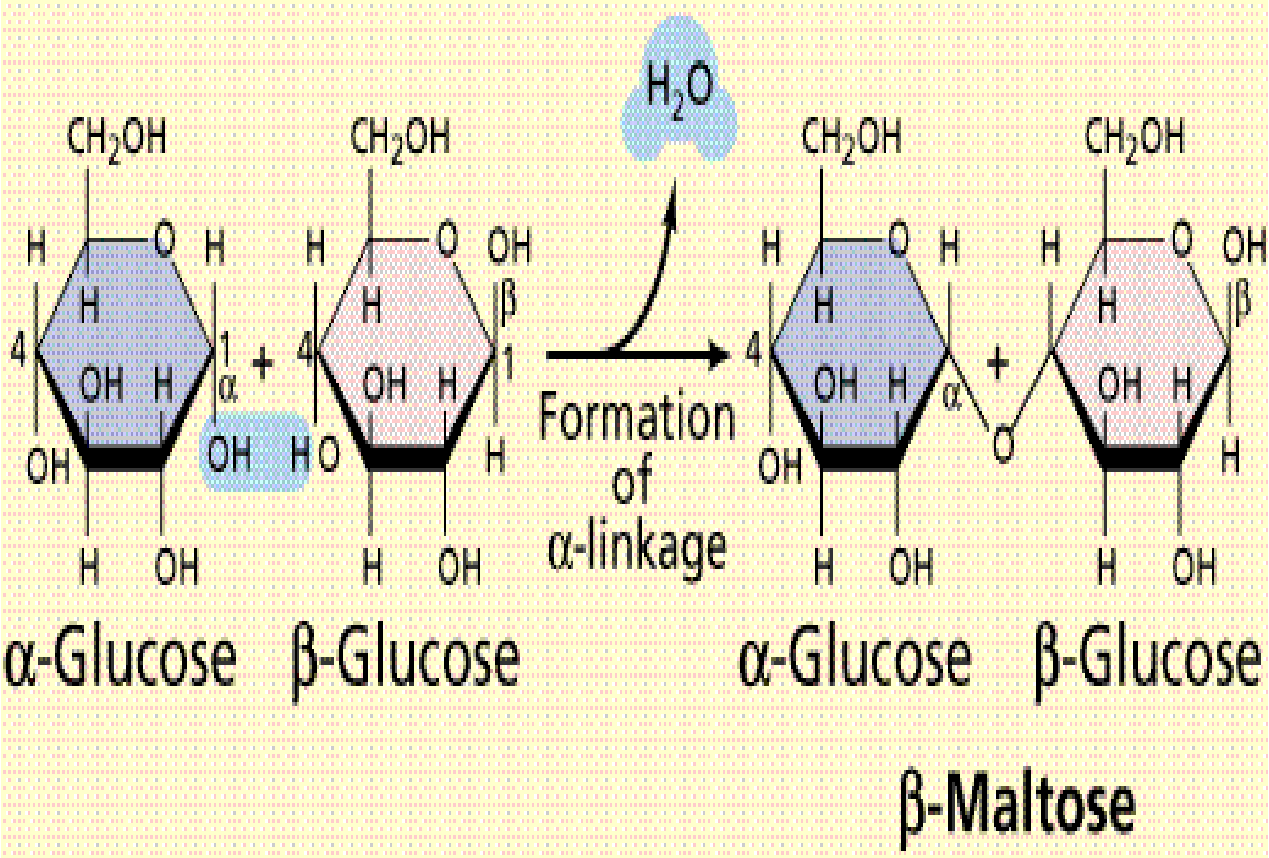
الاصرة الاوكسيجينية :

تنشأ الاصرة الاوكسيجينية بين اي سكرين احاديين بمشاركة مجموعة هيدروكسيلية من ذرة الكاربون

المختزلة من احد السكرين مع اي مجموعة هيدروكسيلية من السكر الاحادي الاخر مع فقدان جزيئة ماء.

وقد تنشأ الاصرة الاوكسيجينية بين مجموعتين هيدروكسيلتين تعودان الى ذرتين من الكاربون مختزلتين ليتكون نتيجة ذلك سكر ثنائي غير مختزل.

وبسبب الشكل الثلاثي الأبعاد للسكريات الاحاديه فان الرابطه الاوكسجينية ممكن ان تعمل عند اي من الزاويتين تسمى ألفا و بيتا , كما موضح في المثال التالي:



وتقسم السكريات القليلة الوحدات الى :

1- السكريات الثنائية:

تتالف السكريات الثنائية من جزيئتين متشابهتين او مختلفتين من السكريات الاحادية ترتبطان فيما بينها برباط اوكسجيني وقد تكون مختزلة كما في اللاكتوز والمالتوز او غير مختزلة كما في السكروز.

وتتشابه خصائص السكريات الثنائية مع الاحادية حيث تختزل محاليل املاح النحاس القاعدية (مثل محلول فهلنك) وتتمتع بظاهرة تغير التدوير الضوئي اضافة الى تفاعلها مع الفنيل هيدرازين لانتاج

الاوسازون ومع ذلك فان هناك فرقا اساسيا بين السكرين يتمثل في عدم امكانية السكريات الثنائية المختزلة من اختزال خلات النحاس في المحيط المتعادل او القليل الحامضية (تفاعل بارفويد) في وقت قصير كما تفعل السكريات الاحادية وتتجزأ السكريات الثنائية الى سكرين احاديين بمساعدة الانزيمات او الحوامض.

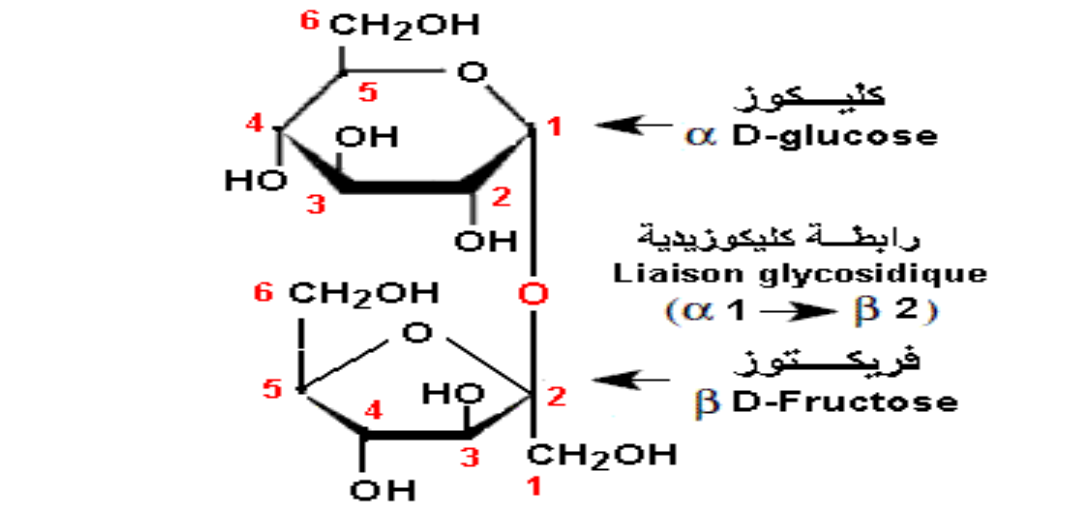
ومن الامثلة على السكريات الثنائية:

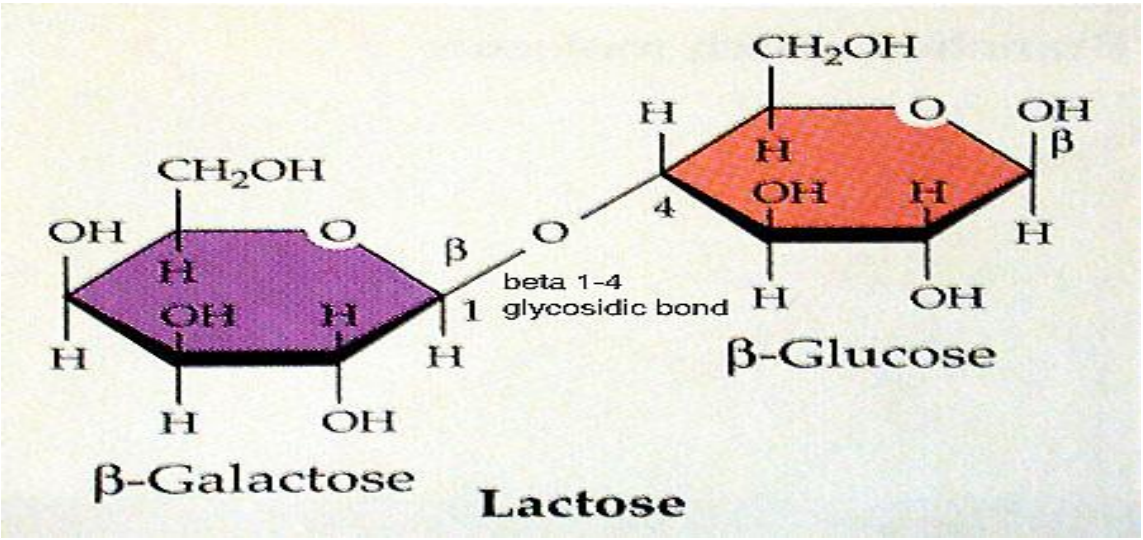
1- السكروز:

ويدعى بسكر القصب وهو السكر الاعتيادي المستعمل في الاغراض المنزلية ويكون موجودا في نباتات متعددة منها نبات البنجر وسكر القصب. ويتكون السكروز من ارتباط جزيئة واحدة من الكلوكوز وجزيئة واحدة من الفركتوز بطريقة تتضمن ارتباط المجاميع المختزلة في كل من السكرين الاحاديين المرتبطين حيث ترتبط ذرة الكاربون رقم (1) من الكلوكوز مع ذرة كاربون رقم (2) للفركتوز بواسطة رباط اوكسجيني ينتج عند فقدان جزيئة ماء. ان تجزأ السكروز بواسطة الحوامض او انزيم الانفرينز يتضمن تحول الفركتوز من الشكل الخماسي فيورانوز الى الشكل السداسي بيرانوز لتتحول تبعا لذلك درجة التدوير الضوئي من الموجب الى السالب, ويعتبر سكر السكروز غير مختزل (لماذا)؟ ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي للسكروز: 2-

اللاكتوز:

يوجد في الحليب (يحضر في غدد الحيوانات اللبنية من سكر الكلوكوز الموجود في الدم) وعند تميؤ سكر اللاكتوز حامضيا او بمساعدة انزيم اللاكتيز فانه ينتج جزيئة واحدة من الكلوكوز والكلاكتوز ويعتبر اللاكتوز من السكريات المختزلة لان الكلوكوز الذي يكون على شكل بيرانوز يرتبط من خلال ذرته الرابعة بجسر اوكسجيني الى النهاية المختزلة في الكلاكتوز الذي يتخذ ايضا شكل البيرانوز وبذلك يبقى المركب محتفظا بالنهاية المختزلة في جزيئة الكلوكوز وبخلاف السكروز فانه يمكن كتابة اللاكتوز على شكل الفا او بيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية في النهاية المختزلة, ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي لسكر اللاكتوز:

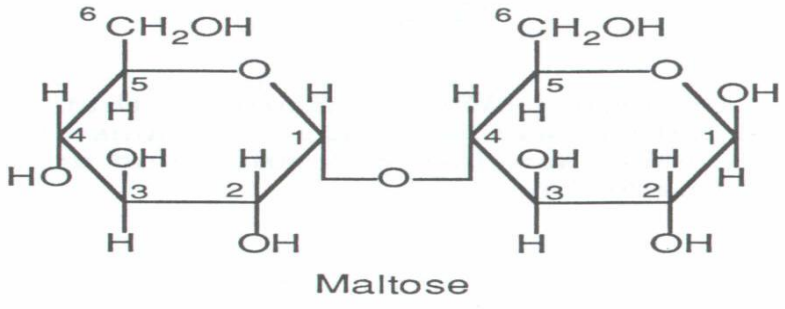




3- المالتوز:

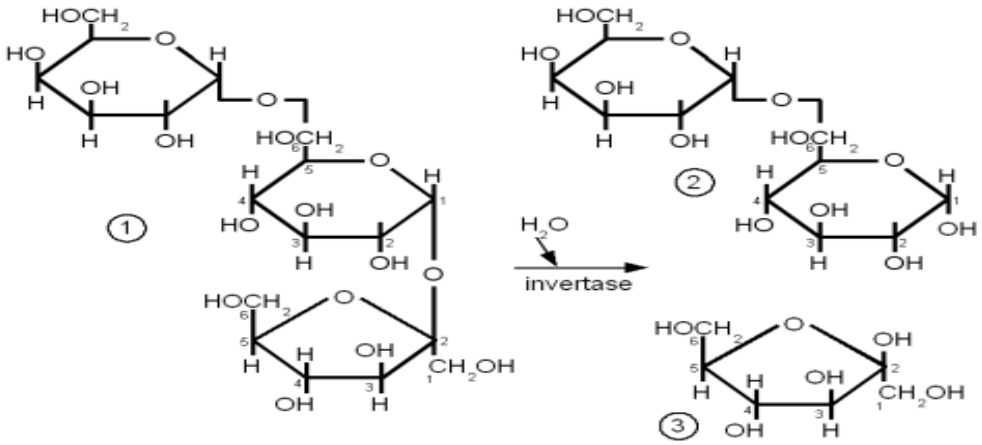
يتالف من جزيئتين من الكلوكوز (ترتبط ذرة الكاربون رقم 1 في احدهما مع المجموعة المختزلة في ذرة الكاربون رقم 4 في الجزيئة الثانية) مكونة سكرا مختزلا ويمكن الحصول على المالتوز في داخل الجسم الحيواني نتيجة تجزؤ النشاء اثناء عملية الهضم وكما في سكر اللاكتوز يتواجد المالتوز على شكلين الفا وبيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية المختزلة, ويوضح الشكل التالي التركيب

الكيميائي لسكر المالتوز:



2- السكريات الثلاثية:

تتالف من ارتباط ثلاث جزيئات من السكريات الاحادية بواسطة روابط اوكسجينية مثل سكر الرافينوز (الذي يتالف من جزيئة واحدة من الكلوكوز والكلاكتوز والفركتوز) حيث يرتبط الفركتوز مع الكلوكوز كارتباطهما في السكروز بينما ترتبط ذرة كاربون في الكلاكتوز مع ذرة الكاربون في الكلوكوز بواسطة جسر اوكسجيني, ويعتبر سكر الرافينوز سكر غير مختزل (لماذا) ؟ وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

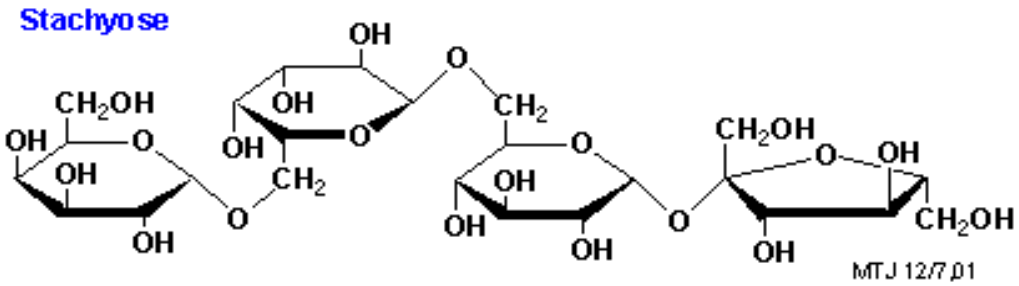


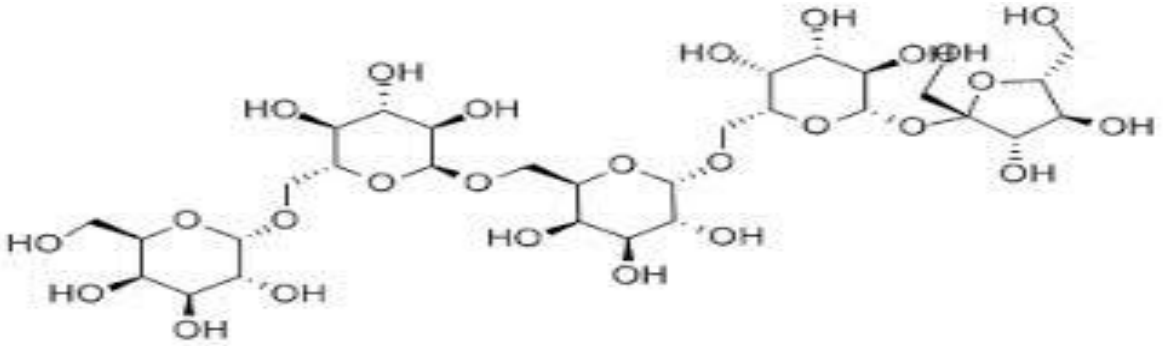
3- السكريات الرباعية والخماسية:

هناك سكران رباعيان معروفان في الطبيعة وهما stachyose and scrodose

وسكر خماسي واحد هو Verbascose

وتعتبر جميعا من السكريات غير المختزلة, وكما موضح تركيبها الكيميائي في الاشكال التالية:





Verbascose

3- السكريات المتعدده:

السكريات المتعددة هي مركبات كاربوهيدراتية تتالف من عشرة وحدات سكرية احادية وأكثر وبذلك فانها تعتبر مركبات بوليمرية من السكريات الاحادية ذات اوزان جزيئية عالية وتتميز بكونها مصادر جيدة للطاقة بسبب سهولة تحويلها الى سكريات مهضومة عند الحاجة اليها وتقسم الى نوعين:

1- **سكريات متعددة متجانسة: وهي التي تحتوي على وحدات متكررة ترتبط مع بعضها بجسور اوكسيجينية من سكر احادي معين.**

2- **سكريات متعددة غير متجانسة: وهي التي تحتوي على نوعين او اكثر من السكريات الاحادية المختلفة او مرتبطة مع مشتقات اخرى مثل الاصماغ والهيبارين.**

وتوجد السكريات المتعددة على شكل سلسلة متفرعة مثل الكلايكوجين او غير متفرعة مثل السليلوز.

ومن الامثلة على السكريات المتعددة هي:

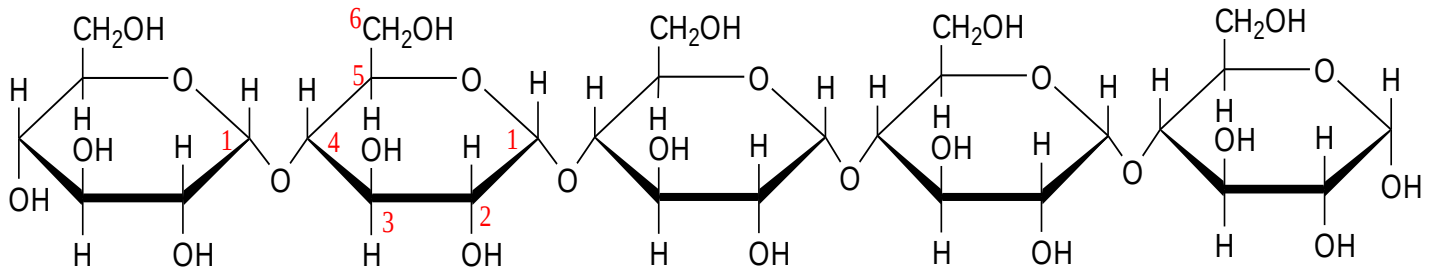
1. النشاء:

تقوم النباتات بواسطة عملية التركيب الضوئي بتصنيع الكلوكوز وتخزنه على شكل نشاء كخزين للطاقة التي قد تحتاجها النباتات او كمصدر غذائي للانسان الذي يتغذى على هذه النباتات ويوجد النشاء بشكل خاص في الجذور النباتية مثل البطاطا ويقسم النشاء الى نوعين:

1- الامايلوز:

ويتالف من وحدات من سكر الكلوكوز ترتبط ببعضها بالرباط الاوكسجيني ألفا 4:1 ضمن سلاسل مستقيمة غير متفرعة وقد تعتبر امتدادا" لتركيب المالتوز وتحتوي على مجموعة سكرية حرة في احدى نهاياتها ويتراوح الوزن الجزيئي 4000-400,000 .

عند اتحاد الامايلوز مع اليود يعطي لون ازرق, وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

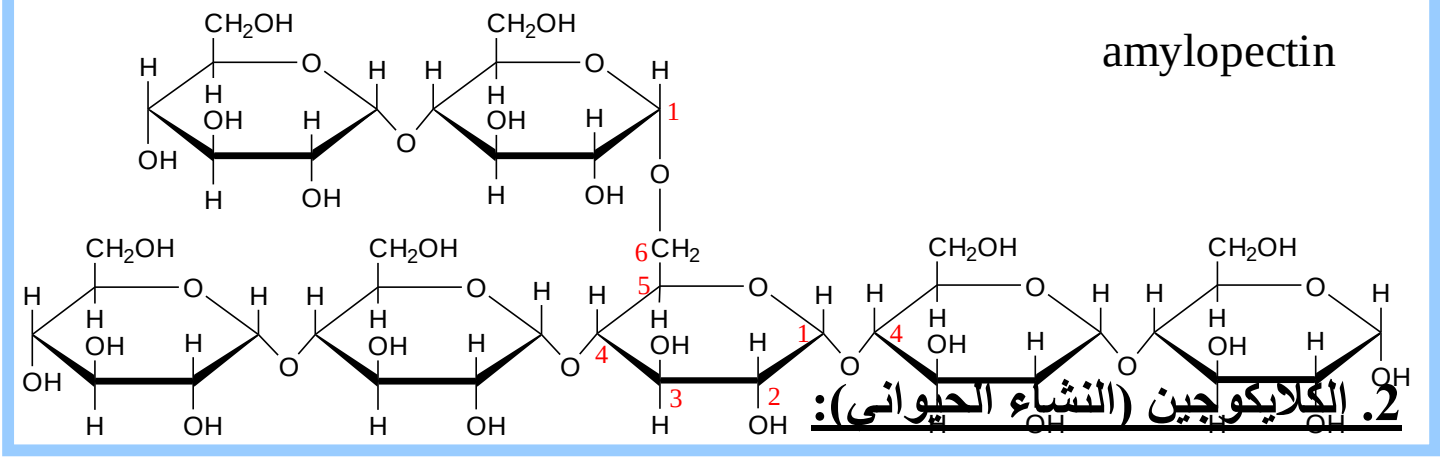


amylose

2- الامايلوبكتين:

اضافة الى احتوائه وحدات من سكر الكلوكوز تترتب بما يشبه الامايلوز فان هذه السلاسل ترتبط مع بعضها بواسطة الارتباط الفا 6:1 ليشكل تركيبا متفرعا, ويتراوح الوزن الجزيئي 50 مليون.

وعند اتحاده مع اليود يعطي اللون الاحمر البنفسجي, وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

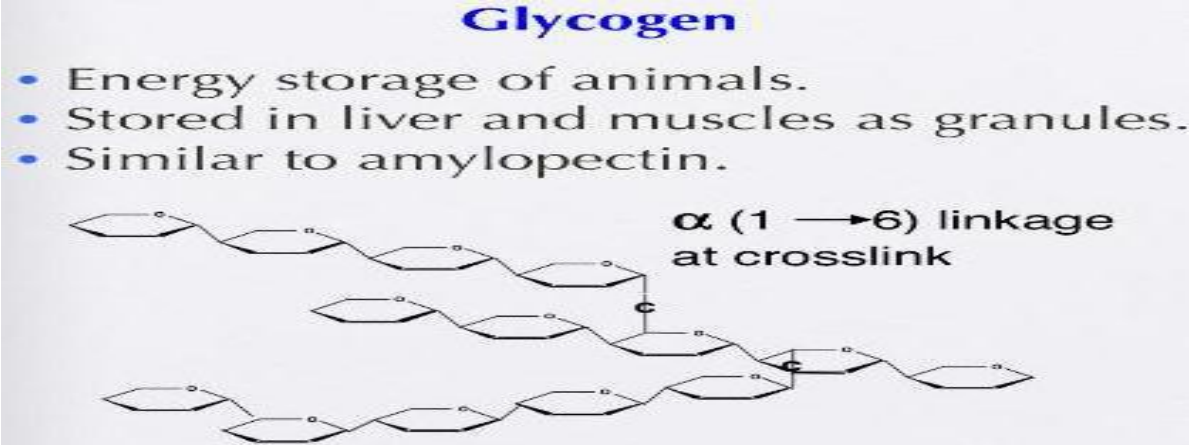


amylopectin

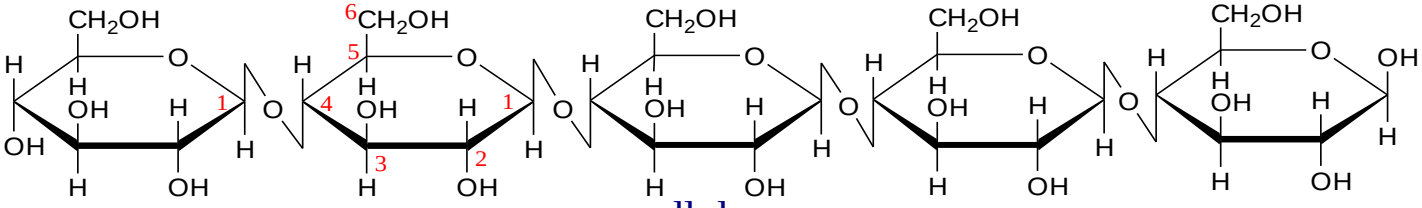
2. الكلايكوجين (النشاء الحيواني):

يوجد في الانسجة الحيوانية وخاصة في الكبد والانسجة العضلية (يتحول الكلايكوجين بفعل انزيم فوسفورليز الى فوسفات الكلوكوز ضمن عمليات الايض), حيث يتشابه مع الامايلوبكتين من ناحية احتوائه على سلاسل متفرعة من وحدات متكررة من الكلوكوز الا ان السلسلة الافقية الواحدة في الكلايكوجين تكون

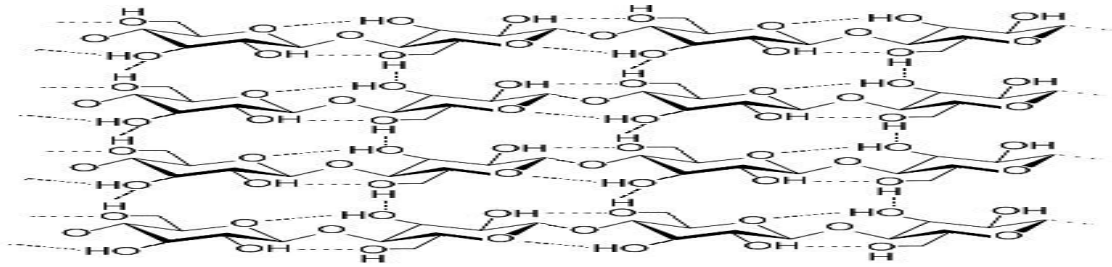
اقصر مما هي عليه في الامايلوبكتين اذ يتراوح عدد جزيئات الكلوكوز في السلسلة الافقية الواحدة بين 12-18 جزيئة وبالاضافة الى ذلك فن عدد الارتباطات المتفرعة الفا-6,1 في الكلايكوجين تكون اكثر من الامايلوبكتين, يحتوي الكلايكوجين 1500-500 وحدة كلوكوز في تركيبه وله وزن جزيئي عالي 1-3 بليون وهو ذائب في الماء ويعطي الكلايكوجين لون احمر او قهوائي غامق مع اليود خاصة بوجود ملح الطعام وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:



3- السليلوز:



بوليمريا ذا وزن جزيئي يزيد على 150,000 , مثل القطن بنقاوة (99-89%) ولا يهضم في القناة الهضمية لسجم الانسان (لماذا)؟ لكن بعض الحيوانات مثل الحشرات (الماشية , العث) التي تتغذى على الاعشاب تحتوي على الانزيم الهاضم سليلوليز او بيتا مالتوز (ايمولسن) لذلك تستطيع هضمه, السليلوز هو المركب الرئيسي لجدار الخلية السميك والاخشاب, وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

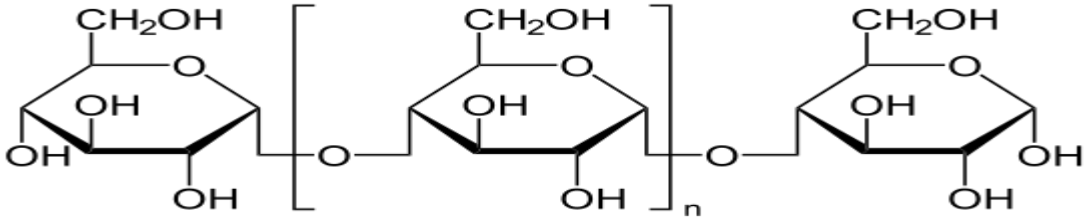


4. الدكسترينات:

يتسبب التحلل الجزئي للنشويات بواسطة الحوامض او الانزيمات من نو الامايليز بظهور مركبات من نوع الدكسترينات وتتالف هذه المركبات من خليط معقد من الجزيئات ذات تركيب واحجام مختلفة.

فالدكسترينات الناتجة عن الامايلوز تتالف من سلاسل غير متفرعة بينما تتالف الدكسترينات المتكونة من الامايلوبكتين من سلاسل متفرعة.

تتحد الدكسترينات العالية التفرع مع اليود لتعطي لونا احمر وتتميز الدكسترينات عموما بذائبيتها بالماء وبمذاقها الحلو اضافة الى احتوائها على مجاميع سكرية حرة تجعل منها مركبات مختزلة لمحاليل النحاس القاعدية, وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:



من فوائد الدكسترينات:

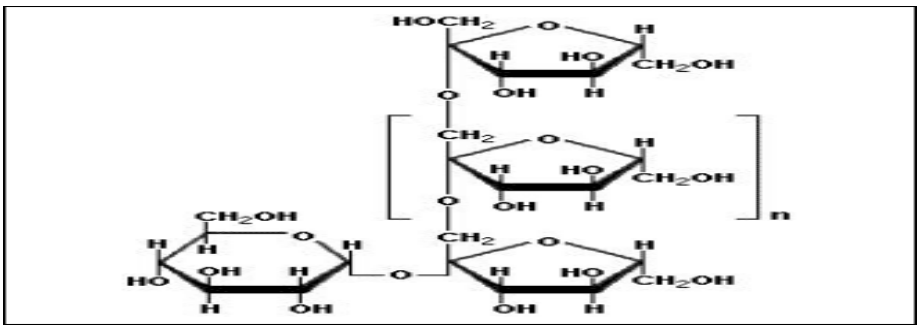
1- استخدامها في صناعة الاصماغ (الصمغ البريطاني) الذي يحضر من تسخين النشاء مع كمية قليلة من حامض الهيدروكلوريك المخفف.

2- تساعد على نمو البكتريا النافعة في القناة الهضمية مثل اللاكتوز لذلك يستعملان معا" كغذاء جيد للامعاء

5. الانيولين:

وهو سكر متعدد يتالف من وحدات من سكر الفركتوز ويتميز بسهولة تحلله بواسطة الحوامض ويذوب بصورة جيدة في الماء الحار ولا ينتج لونا متخصصا عند اتحاده مع اليود ولا يتحلل بانزيم الامايليز بينما يتجزأ بانزيم الانيولنيز ويتالف من سلسلة غير متفرعة ترتبط فيها وحدات الفركتوز بالرباط بيتا-2,1 .

ويبلغ الوزن الجزيئي حوالي 5000 ولا يمكن تحليله بانزيم القناة الهضمية لذلك فانه لا يتمتع باية قيمة غذائية, وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

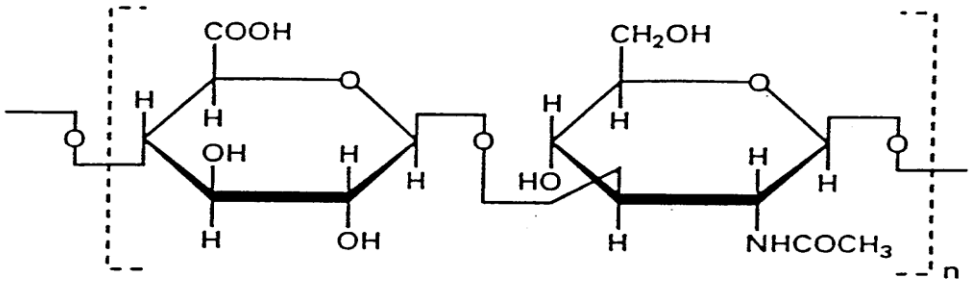


سكريات متعددة غير متجانسة:

وهي سكريات ناتجة من تكرار خليط من سكريات احادية مع مواد مشتقة اخرى مثل الاصماغ, الهيبارين, الكوندرويتين, حامض الهياليورونك (سكريات متعددة مخاطية).

1- حامض الهياليورونك: وهو سكر متعدد غير متجانس يتكون من تكرار الوحدة البنائية (N- Acetylglucosamine + Glucuronic acid) ترتبط فيما بينها باواصر بيتا (1-3)

Hyaluronic Acid

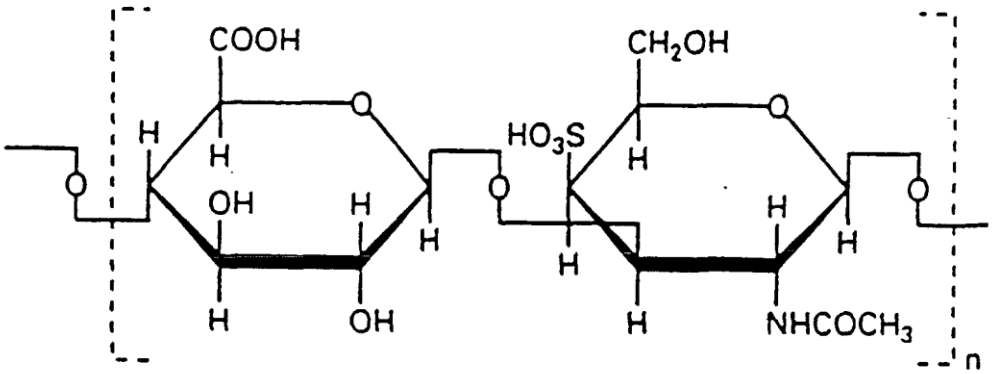


Alternating units of 1,4-linked
N-acetylglucosamine and glucuronic acid

2- الكوندرويتين: سكر متعدد مخاطي يوجد في الغضاريف, الجلد, العظام, قرنية العين, وصمامات القلب متحدا" مع البروتينات. وهو عبارة عن بوليمر لوحدة بنائية هي استيل كلاكتوز امين مع حامض كلوكورونيك على شكل كبريتات.

Chondroitin Protein ⟹ Protein + Chondroitin Sulfate

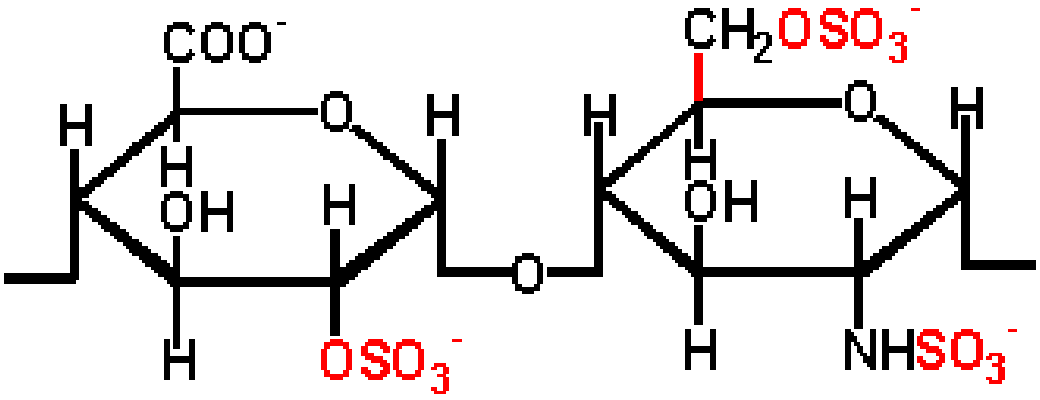
Chondroitin Sulfate ⇨ Galactose amine +Uronic acid +Acetic acid +H_2SO_4



Repeating unit of chonodroitin sulfate C

سكريات متعددة مخاطية Mucopolysaccharides

هي عبارة عن سكريات متعددة تحتوي على سكر احادي اميني وحامض يوروني مثل الهيبارين ووحامض الهياليورونك والكوندرويتين وتدخل في تركيب الغضاريف والانسجة الرابطة والجلد وقرنية العين.



HEPARIN

أسئلة الفصل الأول:

س1/ كيف تنشأ الاصرة الاوكسيجينية؟ وضحها مع ذكر مثال

س2/ لماذا يعتبر بيتا – كلاكتوز هو سكر مختزل بينما السكروز غير مختزل؟

س3/ ما هي اوجه الاختلاف والتشابه بين الامايلوبكتين والكلايكوجين؟

س4/ حدد نوع السكر مع توضيح السبب فيما اذا كان:

1- سكر احادي او ثنائي او ثلاثي. 2 - سكر مختزل او غير مختزل.

سكر (المالتوز , بيتا – كلاكتوز , الرافينوز)

س5/ ارسم صيغة هاورث وفيشر الحلقية لسكر المالتوز؟

س6/ اذكر ثلاثة من مشتقات السكريات الاحادية مع ذكر مثال واحد لكل مشتق؟

س7/ ماالفرق بين النشاء والسليلوز؟ وكيف يتم التمييز بينهما مختبريا"؟

س8/ تعتبر السكريات الاحادية بشكل عام سكريات مختزلة؟

س9/ وضح بمخطط مراحل تجزأ النشاء للحصول على سكر الكلوكوز؟

س10/ وضح بمخطط ميكانيكية تفاعل ثلاث جزيئات من الفنيل هيدرازين مع فيتامين حامض الاسكوربيك لتكوين البلورات الصفرات.

س11/ ارسم التركيب الكيميائي مع تسمية ناتج اختزال سكر د- كلاكتوز و د- مانوز د- فركتوز باستخدام ملغم الصوديوم؟

س12/ وضح بالتراكيب الكيميائية الفراغية ان سكر الكلوكوز والمالتوز والفركتوز تعطي نفس الناتج من الشكل البلوري عند تفاعلها مع 3 مولات من الفنيل هيدرازين؟

س13/ لماذا سكر Idose , Gulose تعطي نفس ناتج الاوسازون؟

س14/ اكتب التركيب الكيميائي لناتج تفاعل سكر الفركتوز مع هيدروكسيل امين؟

س15/ ارسم التركيب الكيميائي مع تسمية الناتج عند اكسدة السكريات الاحادية (الكلوكوز , الرايبوز, المانوز, الكلاكتوز) بماء البروم.

س16/ ارسم التركيب الكيميائي مع تسمية الناتج عند اكسدة السكريات الاحادية (الكلوكوز , المانوز, الكلاكتوز) بحامض النتريك المركز.

س17/ ماهو ناتج اكسدة السكريات الاحادية بحامض النتريك المخفف؟ لماذا؟

المصادرالعربية:

1- خولة احمد ال فليح (مدخل الى الكيمياء الحياتية).

2- قيس عطوان الكيلاني (الكيمياء الحيوية).

3- عباس دواس المالكي (الكيمياء الحياتية).

المصادر الانكليزية:

1- Lynne B. Jorde, Ph.D**. Biochemistry Notes.** 2002 Kaplan, Inc.

2- Robert J. Robbins**. Molecular Biology Fundamentals.** 1994, 1995 Robert Robbins, Johns Hopkins University.

3- Integrated DNA Technologies. **The Polymerase Chain Reaction.** 2005 and 2011.

4- Stephen C. Blacklow, Ronald T. Raines T. Wendell A. Lim, Philip D. Zamore, and Jeremy R. Knowles**. Triosephosphate Isomerase Catalysis Is Diffusion Controlled.** Biochemistry 1988, 27, 1158-1167

5- Leggio, A.; Gioia, M.L.D.; Perri, F.; Liguori, A. **Tetrahedron**, **2007**, *63*, 8164-8173.

6- Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. **Protecting groups in organic synthesis**, Fourth edition, Wiley-interscience, New York, **2006**.

7- Rothman, D.M.; Vazquez, M.E.; Vogel, E.M.; **Imperiali**, B., *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2865-2868

8- Chan, W.; White, P. **Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis**, Oxford, New York, **2000**.

9- Keith ó Proinsias. **Short Peptide Synthesis**. Lecture, 8th February 2010.

10- Kates S. A., AlbericioF. **Solid--Phase Synthesis.** A practical guide, Marcel Dekker, Inc., , 2000(86/VK 5500 K19)