الســـكريـــات الأحـــــــاديـــة
Monosaccharides (Oses)

مقتطف من كتاب علوم الحياة-بيوكيمياء، م. بعزيز، 2012
Extrait du livre Sciences de la vie. Biochimie, M. Baaziz, 2012
http://www.takween.com/transition-secondaire-superieur/sciences-vie-biochimie-sommaire.html
---

تعتبر السكريات أو الكربوهيدرات، جزيئات عضوية بعدة ذرات من الكاربون ترتبط بأنواع مختلفة من الوظائف الكيميائية مثل كحول (Alcool, OH)، كاربونيل (Carbonyle, C=O) في شكل ألدهيد (Aldéhyde) في طرف السلسلة، أو كيتون (Cétone) أو ketone، بالأنجليزية). في وسط السلسلة، كربوكسيل (Carboxyle, COOH) و أمين (Amine, NH_2). عموما، تعتبر السكريات ألديهيدات أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل. في الغالب، تمتاز السكريات بمذاق حلو. لكن، ليس كل ما هو حلو المذاق، سكر.

أين تكمن أهمية السكريات ؟

تكمن أهمية السكريات في كونها تشكل:

- أكبر نسبة في الكتلة البيولوجية (Biomasse) و أعلى نسبة في المادة العضوية (Matière organique).
- مصدر مهم للطاقة، حيث ينتج عن تحللها و أكسدتها طاقة (Energie) تستخدم في التفاعلات البيوكيميائية لجميع الكائنات الحية. ما قدره 40-50 في المائة من الوحدات الحرارية الغذائية، يأتي من السكريات. تخزن الطاقة الكيميائية المشتقة من الكربوهيدرات في شكل مركبات غنية بالطاقة، مثل أدنوزين ثلاثي الفسفات (Adénosine triphosphate, ATP) وكوانوزين ثلاثي الفسفات (Guanosine triphosphate, GTP).
- مصدر مواد تركيب جدار الخلية بتزويدها لوحدات الدعم في شكل سيليلوز (Cellulose).
- مصدر لوحدات التخزين (Réserve) في شكل نشا (Amidon) عند النبات و كليكوجين (Glycogène) عند الحيوان.
- مصدر لوحدات الحماية (Protection) و التعرف (Reconnaissance) عند الخلايا.
- مصدر للجزيئات الهامة في الكائنات الحية (الأحماض النووية، مرافقات الأنزيم، فيتامينات، ..).

تنقسم السكريات إلى سكريات أحادية بسيطة (Sucres simples) تسمى أوز (Oses) و سكريات مركبة يطلق عليها أوزيد (Osides).

- السكريات الأحادية البسيطة أو أوز (Oses)

تعد السكريات الأحادية أو أوز (Oses) من أبسط السكريات، إذ تتكون من جزيئ واحد فقط يحتوي على 3-7 ذرات من الكاربون و لا يمكن أن تتحول إلى وحدات أصغر منها عن طريق الحلمأة (Hydrolyse). تلقب السكريات الأحادية البسيطة حسب عدد ذرات الكاربون التي تشكلها و نوع الوظيفة الكيميائية التي يحملها الجزيئ. هكذا، نجد مثلا، سكريات من قبل تريوز (Triose)، بانتوز (Pentose) و هكزوز (Hexose) و هي ترمز بالتتالي إلى سكريات ذات 3، 5 و 6 ذرات من الكاربون. ، يمتاز سكرالدم (أو سكر العنب)، الجليكوز (Glucose)، بستة ذرات من الكاربون و هو إذا من نوع هكزوز (Hexose). تحضى السكريات البسيطة الطبيعية الحلقية ذات 5 و 6 كاربون بأكثر أهمية لدى الكائنات الحية. إذا كان السكر الأحادي البسيط يحمل و وظيفة ألدهيد، يسمى 'ألدوز'

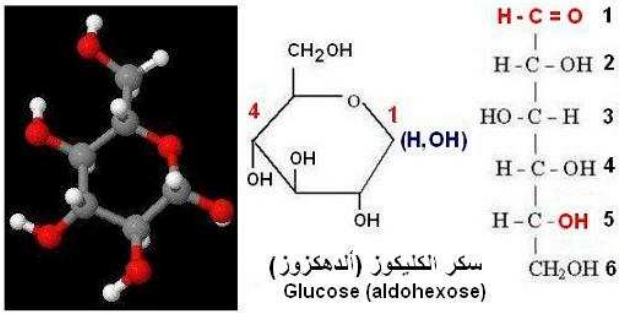
(Aldose). إذا كان يحمل وظيفة كيتون يلقب 'كيتوز' (Cétose أو ketose، بالأنجليزية). هكذا، نجد مثلا ألدهيكزوز (6 ذرات كاربون + وظيفة ألدهيد، Aldohexose) وكيتوهيكزوز(6 ذرات كاربون + وظيفة كيتون، Cétohexose).

الجليكوز هو أبسط أنواع المواد الكربوهيدراتية، يستطيع الجسم توفيره من خلال هضم الكربوهيدرات المركبة مثل النشويات. يحتوي الجليكوز على عدة وظائف كحول تجعل منه عنصرا عالي الذوبان في الماء، كمثل كل السكريات الأحادية. وظيفة الكحول المحمولة فوق ذرات الكاربون المرقمة من 1 حتى 5 تدعى 'وظيفة كحول ثانوية' (Fonction alcool secondaire)، أما التي توجد فوق الكاربون رقم 6 فتسمى "وظيفة كحول أولية' (Fonction alcool primaire). يضم الجليكوز كذلك وظيفة كيميائية من نوع ألدهيد، فيعتبر ألدهكزوز (Aldohexose). يعطي الرسم الموالي معلومات إضافية عن جزيء الجليكوز، السكر البسيط الأكبر أهمية عند الكائنات الحية.

في وسط قاعدي أو بحضور أنزيم متخصص، يمكن تحول الجليكوز إلى سكر المانوز (Mannose) أو الكالكتوز (Galactose) و يدخل التغييرين في خاصية إبميرية (Epimérisation) السكريات الأحادية. كذلك، بإمكان الجليكوز أن يتحول انعكاسيا إلى سكر سداسي آخر، الفريكتوز (Fructose) أو سكر الفواكه. و يدعى هذا الانتقال ب 'البين تحول' (Interconvertion).

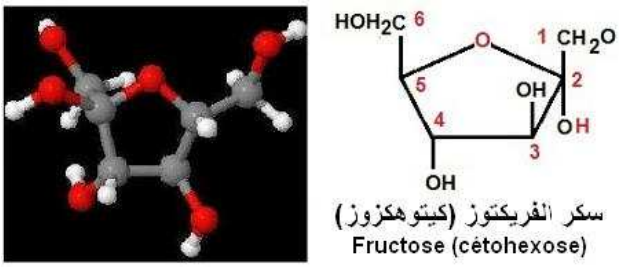
باحتوائه على ستة ذرات من الكاربون و وظيفة كيميائية من نوع كيتون، يسمى سكر الفريكتوز (Fructose) كيتوهكزوز (Cétohexose). و هو سكر بسيط موجود بكثرة في الفواكه و العسل و السائل المنوي عند الرجل. يبين الرسم التالي شكل الفريكتوز، السكرالأحادي الأكثر حلاوة من حيث الطعم.

يمكن الاستعانة ببرامج راستوب (Rastop) و JMOL لمعاينة بنية هذه السكريات البسيطة في البعد الثالث (انظر الفقرة المخصصة لمعاينة الجزيئات في البعد الثالث).



بالإمكان كتابة السكريات الأحادية في قي عدة صيغ مستقيمة أو حلقية مختلفة، تزداد تنوعا بتموقع بعض مجموعات الهيدروكسيل (OH). تعتبر من صنف D، كل السكريات الأحادية الحاملة لمجموعة هيدروكسيل فوق الكاربون ما قبل الأخير (كاربون n-1) متجهة نحو اليمين (Droite). أغلب السكريات البسيطة تدخل في هذه الخانة، مقارنة بالسكريات من صنف L المعروفة بهيدروكسيل متجه إلى اليسار فوق الكاربون ما قبل الأخير.

تمتاز السكريات الأحادية بظهور كاربون حامل لأربعة مجموعات مختلفة، يسمى الكاربون غيرالمتماثل (Carbone asymétrique) و قد يكون الكاربون رقم 1 عند الألدوز أو الكاربون رقم 2 عند الكيتوز.



- أشكال بيرانوز (Pyranose) و فورانوز (Furanose) للسكريات الأحادية.

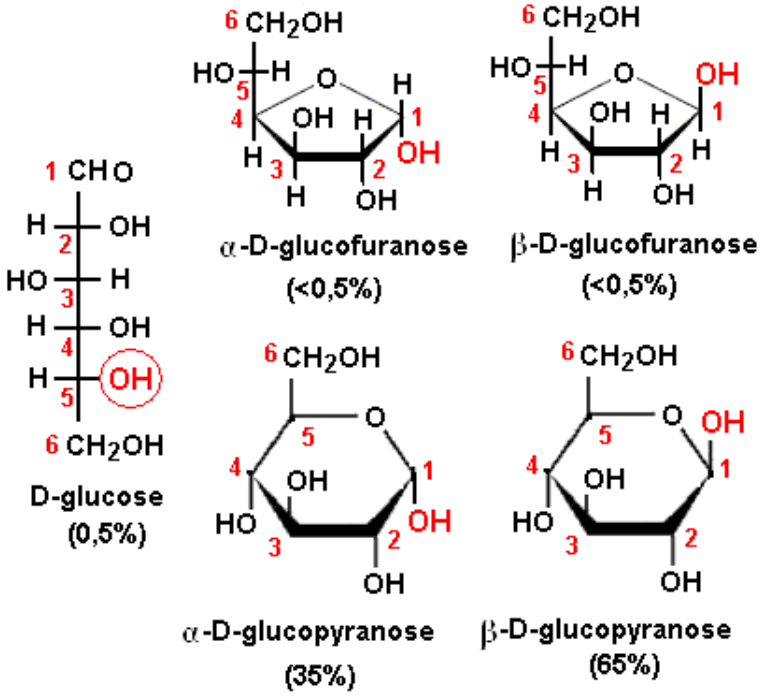
تمتاز السكريات البسيطة بالقدرة على اتخاذ شكل دائري (حلقي). يتأتى ذلك من مرونة الهيكل الكاربوني بعد تفاعل مجموعة الألدهيد (كاربون رقم 1) و مجموعة الكحول الأقرب مسافة، أي المجموعة الكحولية المحمولة فوق الكاربون ما قبل الأخير. هكذا، يمكن الحصول مثلا على سكرأحادي بحلقة ذات ستة رؤوس مع أكسيجين (بيرانوز، Pyranose) و سكربخمسة كاربون و أكسيجين (فورانوز، Furanose). بالإمكان كتابة السكريات الأحادية في صيغتين مختلفتين تزداد تنوعا بمواقع

بعض مجموعات الهيدروكسيل (OH) يمينا أو يسارا (مفهوما D و L) أو أسفل أو أعلى (مفهوما أنومير α (ألفا) و أنومير β (بيتا)).
في الطبيعة، توجد السكريات الأحادية بنسب عالية تحت تركيبات حلقية (صيغ هاورث) و القليل منها يوجد في شكل تركيبات مفتوحة، مع إمكانية الانتقال الانعكاسي من صيغ حلقية إلى صيغ مفتوحة.
كذلك، تعتبر حلقة الألدوبيرانوز السداسية، الناتجة عن تكون هيمي أسيتال بين ذرتي الكاربون 5 و 1 (Hémi-acétalisation C_5-C_1)، أكثر ثباتا من حلقة الألدوفورانوز الخماسية، الناتجة عن حدوث هيمي أسيتال بين ذرتي الكاربون 4 و 1 (Hémi-acétalisation C_4-C_1)، و لهذا، فحلقة الألدوبيرانوز أكثر تغلبا في المحاليل المائية.
كمحلول، يوجد D-جليكوز في خمسة أشكال مختلفة، منها:

- شكل D-جليكوز بسلسلة مفتوحة (0,5%)،
- شكل α-D-glucofuranose (أقل من 0,5%)،
- شكل β-D-glucofuranose (أقل من 0,5%)
- شكل α-D-glucopyranose (35%)
- شكل β-D-glucopyranose (65%)

يبين الرسم التالي المتعلق بأشكال D-جليكوز، التركيبات الحلقية للسكريات الأحادية أشكال البيرانوز (Pyranose) و الفورانوز (Furanose) للسكريات الأحادية.
لكونه يمتاز باستقرارية فيزيكو-كيميائية (Stabilité physico-chimique) مرتفعة يلعب الشكل الأنوميري β-D-glucopyranose دورا رئيسيا في حياة وفيزيولوجية الكائنات الحية. كمثل آخر، يمثل شكل β-D-fructopyranose نسبة 73% للمحلول المائي للفريكتوز، بينما يمثل شكل β-D-fructofuranose نسبة 20%، فقط.

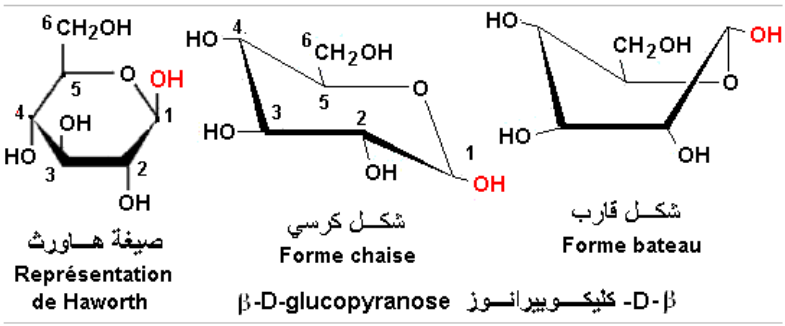
نظرا لاكتساب التركيب الحلقي للسكريات عدة ذرات من الكاربون غير المتماثل، يصبح لها العديد من المشابهات (Stéréoisomères) وفق عدد ذرات كاربون السكر الأحادي. إذا كان هذا الأخير ألدوزا ب n كاربون، فستكون له (n-2) كاربونا غير متماثلا و يصبح له في الحقيقه 2 اس (n-2)، أي 2^{n-2} مشابها. هكذا، يكون عند ألدوهيكزوز ب 6 ذرات كاربون، 4 ذرات كاربون غير متماثل و 2^4 مشابها = 16 مشابها و هي 4 من النوع D-α و4 من النوع D-β وخيالاتها في المراة 4 من النوع L-α و4 من النوع L-β.



أما بالنسبه للسكريات الكيتونيه، ب n كاربون، فستكون له (n-3) كاربونا غير متماثلا و يصبح له في الحقيقه 2 اس (n-3)، أي 2^{n-3} مشابها. هكذا، يكون عند كيتوهيكزوز ب 6 ذرات كاربون كالفريكتوز، 3 ذرات كاربون غير متماثل و 2^3 مشابها = 8 مشابها و هي 2 من النوع D-α و2 من النوع D-β وخيالاتها في المراة 2 من النوع L-α و2 من النوع L-β.

- السكريات في شكلي البيرانوز الكرسي (chaise) و البيرانوز القارب (bateau)

لقد أظهرت الدراسات أن الوجود الفعلي لحلقات السكريات في الطبيعه لا تكون مستويه او حلقية مسطحه كما هي ممثله بصيغه هاورث، بل توجد في شكل حلقه البيرانوز الكرسي وشكل القارب (أنظر الرسم التالي). العديد من الهيكزوزات تتواجد في شكل كرسي الثابت نوعا ما و القليل منها فقط يتواجد في شكل القارب الاقل ثباتا. كذلك توجد اشكال اخري كشكل نصف الكرسي وشكل القارب الملتف ولكن وجودها لايصادف كثيرا، لانها اقل ثباتا من الشكلين المذكورين سابقا.



خاصية القوة الاختزالية (Pouvoir réducteur) عند السكريات

باحتوائهم على وظيفة ألدهيد حرة (أو هيمي أسيتال حرة)، تمتاز العديد من السكريات بخاصية القوة الاختزالية، لتصبح سهلة التأكسد بواسطة إيونات النحاس (Ions cuivriques) أو إيونات الحديد (Ions ferriques) .

من بين التحاليل المخبرية لمعرفة هذه الخاصية، نذكر تجربة اختزال محلول فيهلينغ (Liqueur de Fehling)، إذ يضاف السكر إلى محلول فيهلينغ أ و ب (أزرق اللون يحتوي على Cu^{++}) ثم يغلى المحلول فيتكون راسب أحمر من أكسيد النحاسوز (Cu_2O). يتم تفاعل فيهلينغ وفق المعادلة التالية:

$$R\text{-}CHO + 2\ Cu^{++} + 5\ OH^- \rightarrow R\text{-}COO^- + Cu_2O + H_2O$$

يعود اختزال محلول فيهلينغ إلى وظيفة ألدهيد في السكر بشكله المفتوح (غير حلقي). رغم أن هذا الشكل لا يمثل إلا نسبة ضئيلة (0,5%) من أشكال الجليكوز المحلول في الماء، يكون التفاعل إيجابي مع محلول فيهلينغ. يرجع هذا إلى تحول الأشكال الحلقية إلى أشكال مفتوحة وفق التوازنات الانعكاسية بين جميع أشكال السكر:

$$\underset{(35\%)}{\alpha\text{-D-glucopyranose}} \rightleftharpoons \underset{(0,5\%)}{\text{D-glucose}} \rightleftharpoons \underset{(65\%)}{\beta\text{-D-glucopyranose}}$$

Liens utiles:

- Monosaccharides (oses) : http://www.takween.com/materiaux/sucres-glucides-oses.html
- Glucides. QCM : http://www.takween.com/qcm-glucides-01.html
- Matériaux. QCM : http://www.takween.com/biochimie-qcm-exercices-examens.html