الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم :الكيمياء

المرحلة: الثالثة

المادة: كيمياء حياتية

عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (تفاعلات السكريات الاحادية)

اسم االتدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

الايميل الجامعي للتدريسي: dr.asmaa@tu.edu.iq

السنة الدراسية: 2024/2023

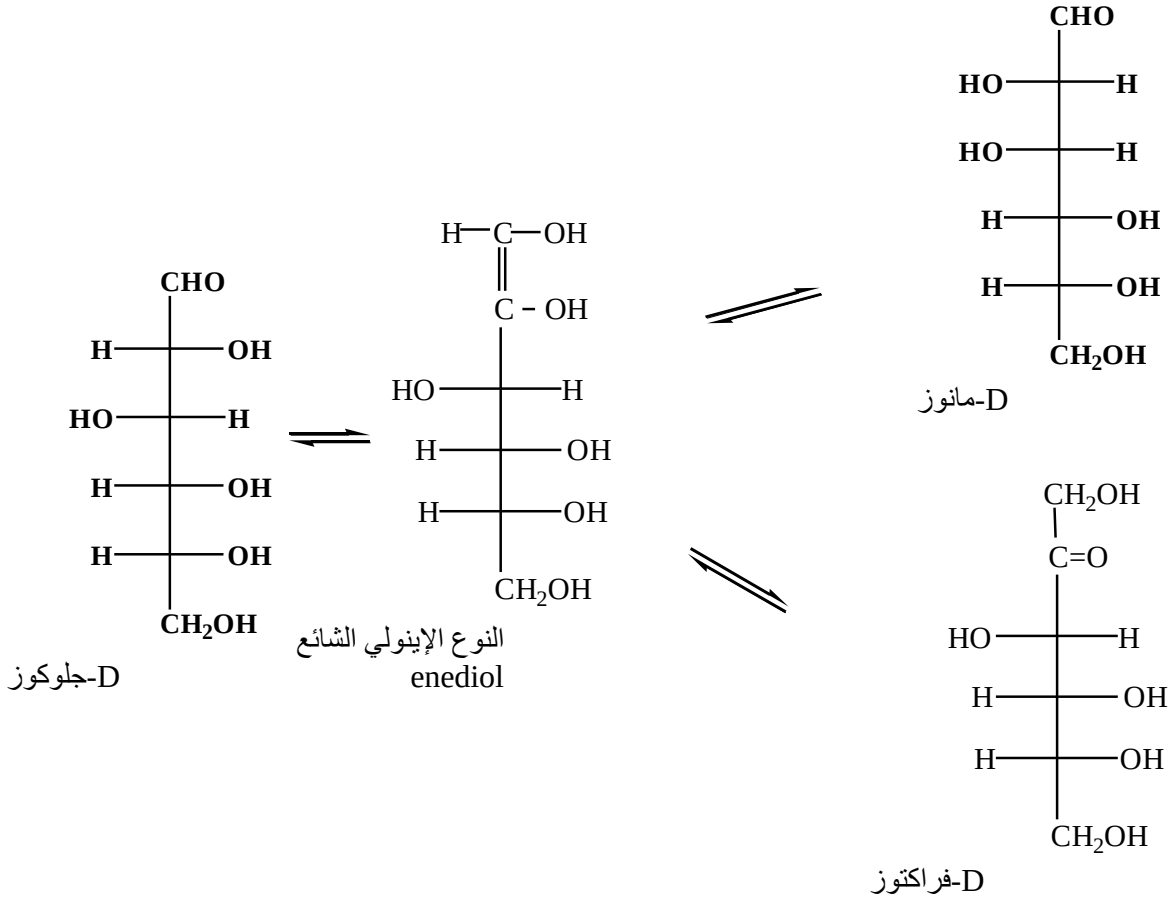
بعض تفاعلات السكريات الأحادية :

تظهر الســـكريات الأحادية كثيراً من تفاعلات مكّوناتها من المجموعات الوظيفية ، ككحولات ، تتفاعل الســكريات الأحادية مع الأحماض أو مشــتقاتها مكّونة اســترات . ويمكن تحويلها إلى ايثيرات ، كما يمكن إنتزاع عناصر الماء منها . وتتفاعل أيضاً كألدهيدات أو كيتونات ، إذ يمكن أكسدتها (إلى أحماض) أو إختزالها (إلى كحولات) . وكما نوقش سابقاً ، فهي تكوّن نصف أسيتالات أو أسيتالات . وكذلك تتفاعل مع كثير من القواعد النيتروجينية مكّونة أوكزيمات وغيرها . ومن أهم التفاعلات للسـكريات الأحادية ما يلي :

1-الإتزان بين الألدوزات والكيتوزات (إنولة السكريات)

Equilibrium Between Aldoses Katoses (Sugar Enolization)

إذا عولج محلول D-جلوكوز بهيدروكسـيد الصـوديوم , بحيث يصـبح ضـعيف القلوية , ثم ترك لفترة , تتكون حالة إتزان بين السكريات D-جلوكوز و D-مانوز و D-فركتوز .



ويتكون نفس مخلوط الإتزان إذا بدىء بـ D–مانوز أو D–فركتوز بدلاً من D–الجلوكوز . ويعتمد تفسير هذه الظاهرة على أن السكريات الثلاثة لها نفس البناء الإينولي .

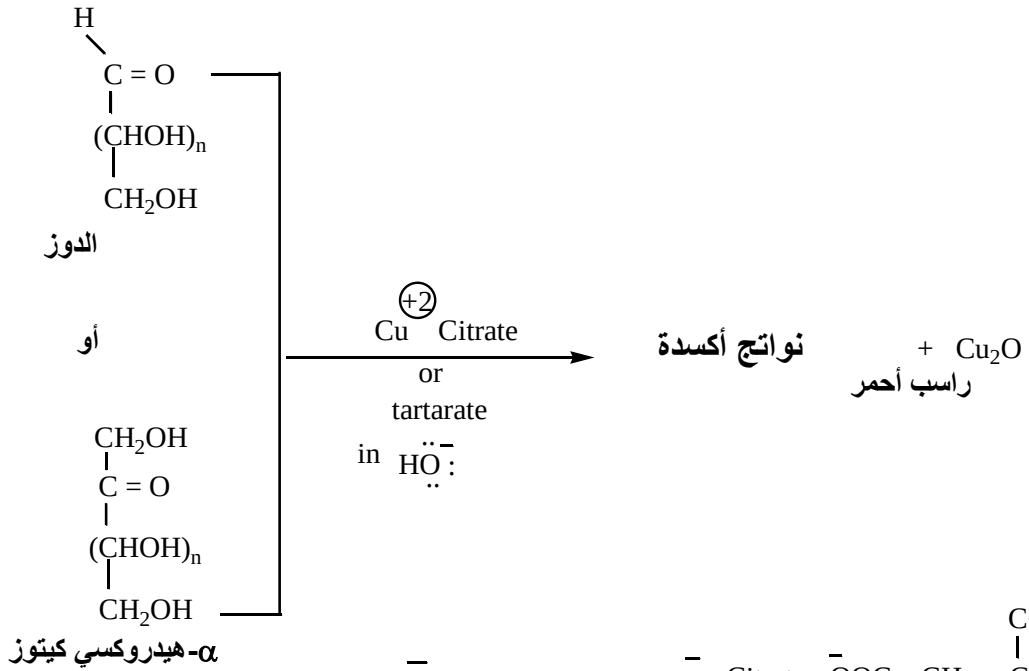
ويتشـابه التشـكيل الفراغي لذرات الكربون 3 و 4 و5 في السـكريات الثلاثة , وينحصـر الإختلاف بين D–مانوز عن D–جلوكوز في التشـكيل الفراغي لذرة الكربون رقم 2 , حيث أن أحدهما صـورة مرآوية للأخرى . ويطلق على مثل هذين السكريين , كما ذكرنا سالفاً (إيبميرين) , ويمكن بالأنولة (enolization) تحويل أي ألدوز إبيميري إلى الأبيمير المقابل له , سواء أكان ألدوزاً أم كيتوزاً .

2–الأكسدة : Oxidation

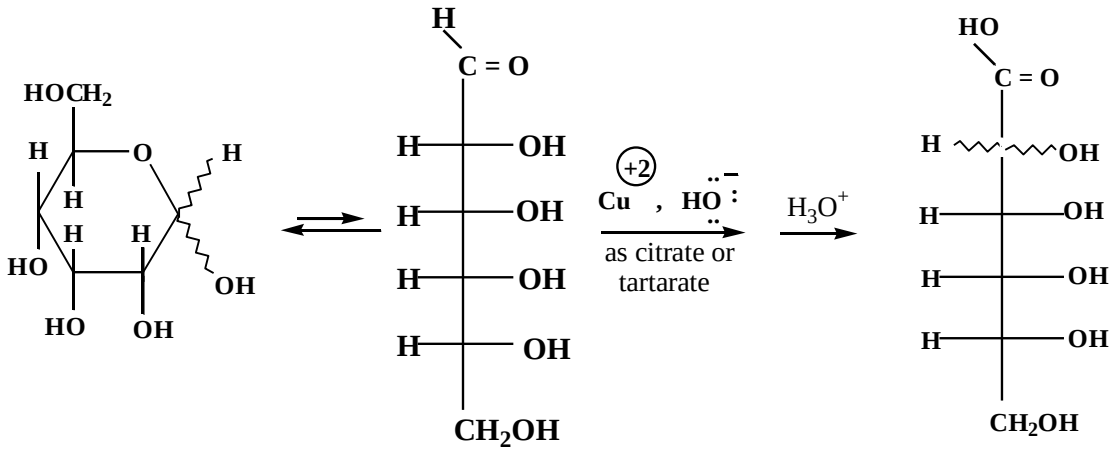
تتأكسـد الكربوهيدرات إلى أحماض ، حيث أن الألدهيدات والكيتونات عديدة الهيدروكسـيل تختلف عن تلك التي لا تتوفر فيها مجموعة OH ، وذلك في سـهولة أكسـدتها ، ويختلف ناتج الأكسـدة بإختلاف العامل المؤكسد .

أ – الأكسدة بكواشف فهلنج ، وبندكت وتولن (السكريات المختزلة وغير المختزلة) :

السـكريات ذات ألفا هيدروكسـي ألدهيدات (الالدوزات) مثل الجلوكوز أو ألفا–هيدروكسـي كيتونات (كيتوزات) ، مثل الفركتوز ، التي تتحول في المحلول القلوي إلى الدهيد ، تختزل بسـهولة أيونات معدنية مختلفة ، والكواشف الشائعة لهذا الغرض هي محاليل فهلنج أو بندكت التي تتكّون من أيون النحاسيك Cu^{+2} في معقّد مع أيونات الترترات أو السترات على التوالي. وهذه المحاليل ذات لون أزرق غامق ، وعندما تتفاعل مع سكر مختزل تعطي راسباً أحمر طوبي من أكسيد النحاسوز (Cu_2O) .



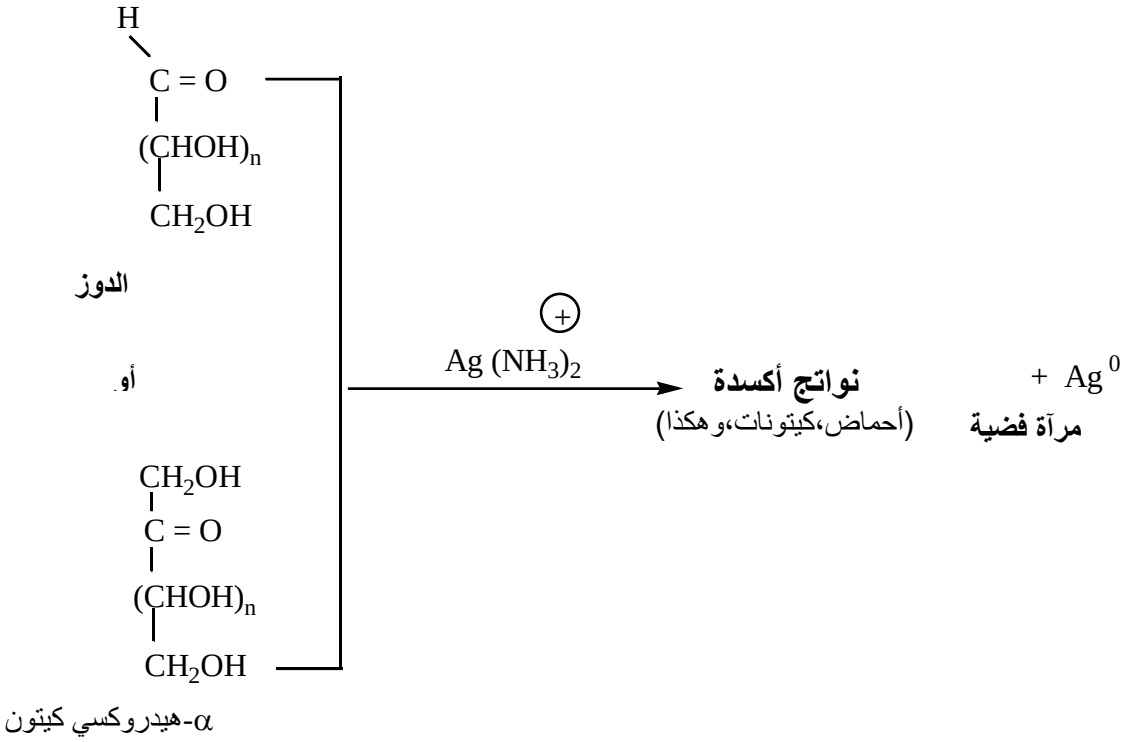
مثال :



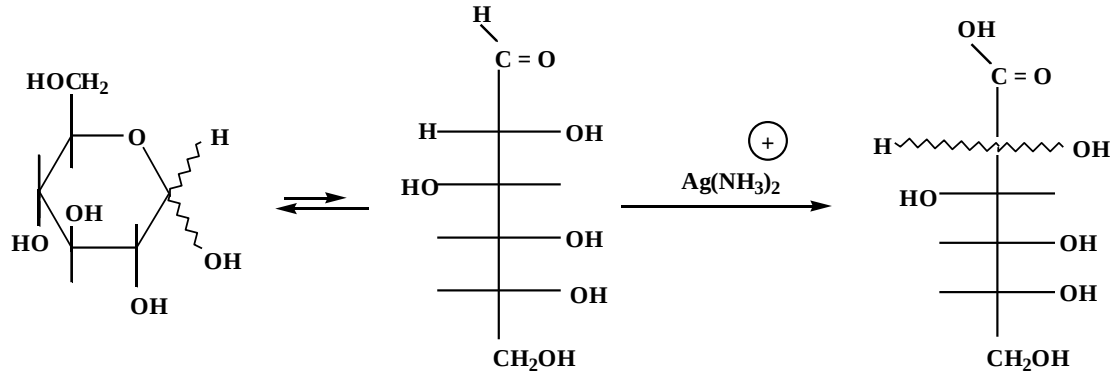
أحماض الدونية ابيمرية **D-Allose**

الدوز

كذلك فان السكريات الأحادية لها القدرة على إختزال محلول نيترات الفضة النشادري (كاشف تولن) ، حيث ترسب منه الفضة على هيئة مرأة فضية على جدار أنبوبة الاختبار ، وتتأكسد إلى أحماض .



مثال :



D–جلوكوز

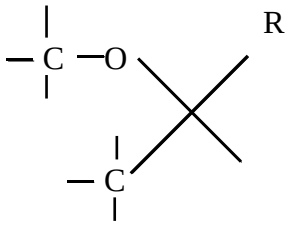
(ألدوز)

حامض D–جلوكونيك وحامض D–مانويك

(أحماض الدونية ابيميرية)

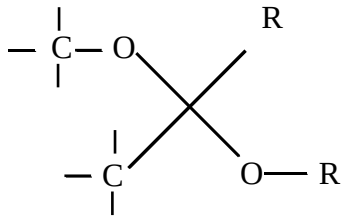
ورغم أن السكريات الأحادية وبعض السكريات قليلة التسكر ، توجد في شكل نصف أسيتال (أو نصف كيتال) حلقي ، إلا أنها قادرة على إختزال محاليل فهلنج وبندكت وتولن ، لأنها موجودة في حالة إتزان مع شـــكل

ألفا–هيدروكســـي كربونيل ، القابل للإختزال ، ولكن إذا تحول الســـكر إلى أســـيتال ، كما هو الحال في جلوكوزيدات ميثيل فإن هذا الإتزان لن يكون ممكنًا ولا يمكن للجلوكوزيد أن يختزل محلول فهلنج أو تولن . وعليه ، فالسكريات المختزلة ، هي السكريات التي تعطي إختبارات إيجابية مع محاليل فهلنج ، وبندكت وتولن ، وهي التي تحتوي على ألفا هيدروكسي ألدهيد أو ألفا–هيدروكسي كيتون حرّ ، أو وحدة نصف اسيتال أو نصف كيتال ، وهذا بالطبع يشمل جميع السكريات الأحادية ، والعديد من السكريات قليلة التسكر ، كالمالتوز ، والجالاكتوز ، والسيللوبيوز. أما السكريات غير المختزلة ، فهي السكريات التي لا تعطي إختبارات إيجابية مع محاليل فهلنج وبندكت وتولن . وهي التي تحتوي على وحدة اسيتال أو كيتال ، مثل السكروز ، وميثيل جلوكوز ، وبعض السكريات قليلة التسكر ، مثل السكروز والرافينوز ، والعديدة ،كالنشا والسيليولوز .



نصف أسيتال أو نصف كيتال

(سكر مختزل)



اسيتال أو كيتال

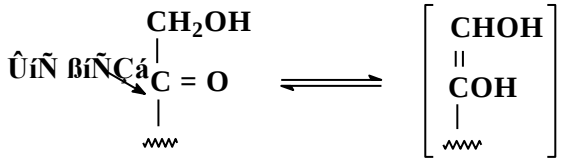
سكر غير مختزل

H = R (نصف اسيتال أو اسيتال)

R = مجموعة هيدروكربونية (نصف كيتال أو كيتال)

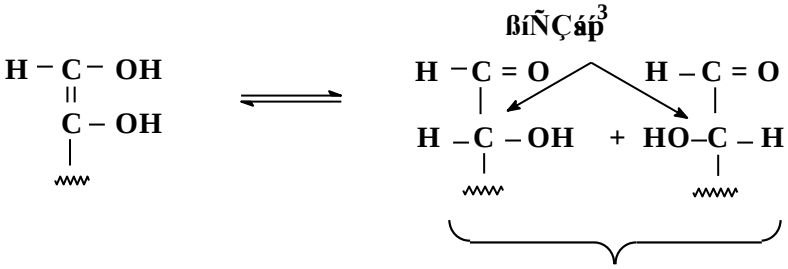
مثال (8–17) : تعطي أكســـدة D–فركتوز بمتفاعل تولن خليط من أنيونات حامض D–مانّونيك وحامض جلوكونيك . إشرح ذلك .

الحل : يحتوي متفاعل تولن على أيونات OH^- و $Ag(NH_3)_2^+$. وفي المحلول القلوي , كمحلول متفاعل تولن , تدخل كل من الدوزات والكيتوزات في عملية تحول توتوميري , وهي تعطي وسيطاً مشتركاً (إين دايول) (enediol) , , وتنشأ حالة الإتزان الآتية :



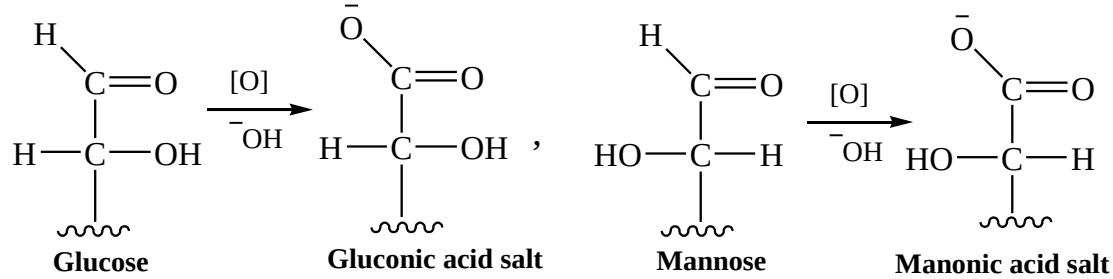
(إين دايول)

وعند تكوين الألدوز من الإين دايول , يســتطيع البروتون H^+ أن يهاجم ذرة الكربون C2 , وهي غير كيرالية الآن , من كلا جانبى الرابطة المزدوجة ليعطي إيبميرات C2 , كما هو موضح فيما يلي .



إين دايول **الدوزات إبيميرية**

وعندما تتأكســد مجموعات الألدهيد في الألدوزات الإيبميرية تتكون الأحماض المقابلة (كأملاح لأن الوســط قلوي) .



Glucose **Gluconic acid salt** **Mannose** **Manonic acid salt**

ملح حامض جلوكونيك **ملح حامض مانونيك**

سؤال (1–17) : ما هو مركب الإين دايول الذي ينتج من D-فركتوز , ويكون إبيمير C3 له هو D–اللوز ؟