



الجامعة : جامعة تكريت

الكلية : كلية التربية للبنات

القسم : الكيمياء

المرحلة : الثالثة

المادة : كيمياء حيائية

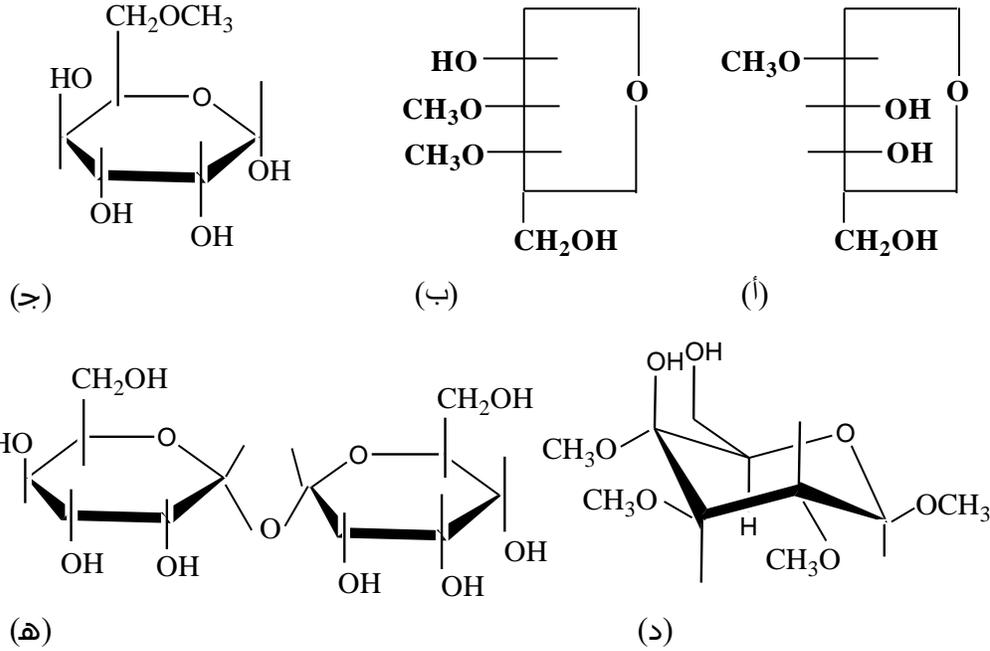
عنوان المحاضرة: الكربوهيدرات (تفاعلات السكريات الاحادية الاكسدة2)

اسم التدريسي : ا. د. اسماء هاشم شاكر

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

السنة الدراسية: 2024/2023

مثال (9-17) : (أ) أي من المركبات التالية تخضع لدوران تلقائي؟ ولماذا؟



(و) 6-O- α -D-جلالكتوبيرانوسيل (β -D-جلوكوبيرانوز .

(ز) α -D-جلوكوبيرانوسيل α -D-جلوكوبيرانوسيد .

(ب) أي من هذه المركبات غير مختزلة؟

الحل : (أ) (أ) ، (د) ، (هـ) ، (ز) ، لأن هذه المركبات لا تحتوي على مجموعة كربونيل أو نصف أسيتال

فهي جميعها جلايكوزيدات ، وبالتالي لا تكون في حالة إتران مع مركبات الكربونيل أو الأنوميرات .

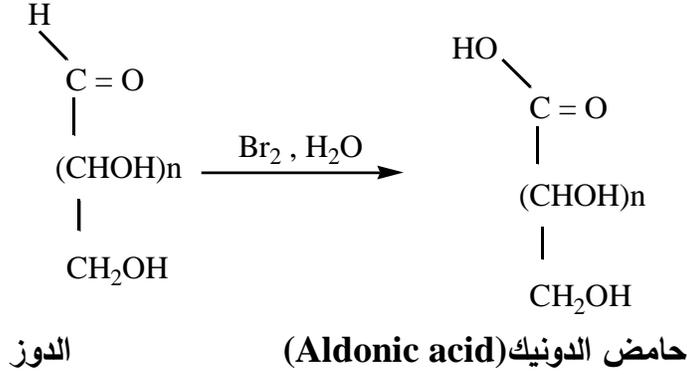
(ب) (أ) ، (د) ، (هـ) ، (ز) ، لأنه لكي يكون السكر مختزلاً فمن الضروري وجود مجموعة كربونيل أو

نصف أسيتال فيه (وليس وجود مجموعة أسيتال أو جلايكوزيد) .

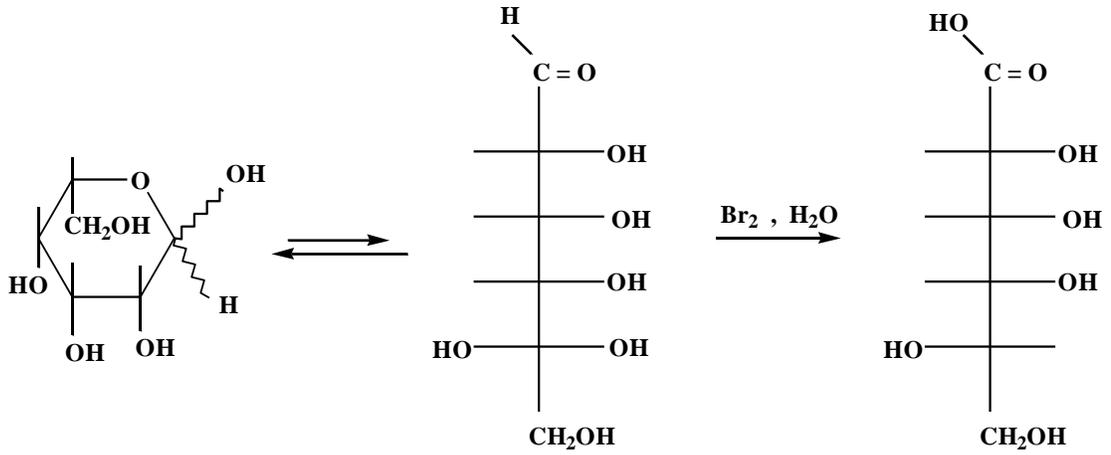
ب- الأكسدة بماء البروم (تكوين أحماض الدونيك) :

تتأكسد الألدوزات بماء البروم إلى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة ، وتدعى أحماض الدونيك (Aldonic

acids) ، حيث تتأكسد مجموعة الالدهيد فقط إلى مجموعة كربوكسيل (-COOH) .



مثال :



L - Talose
acid

L - Talonic

no

epimerization

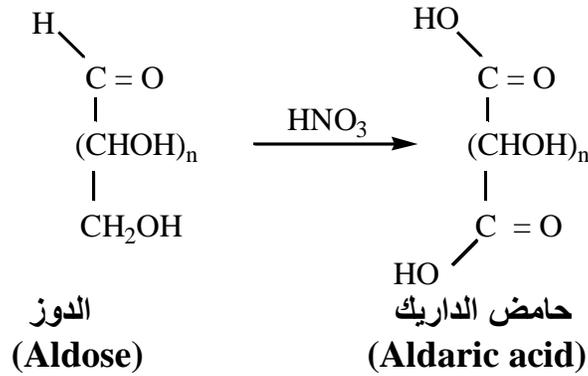
ألدوز

حامض ألدونيك

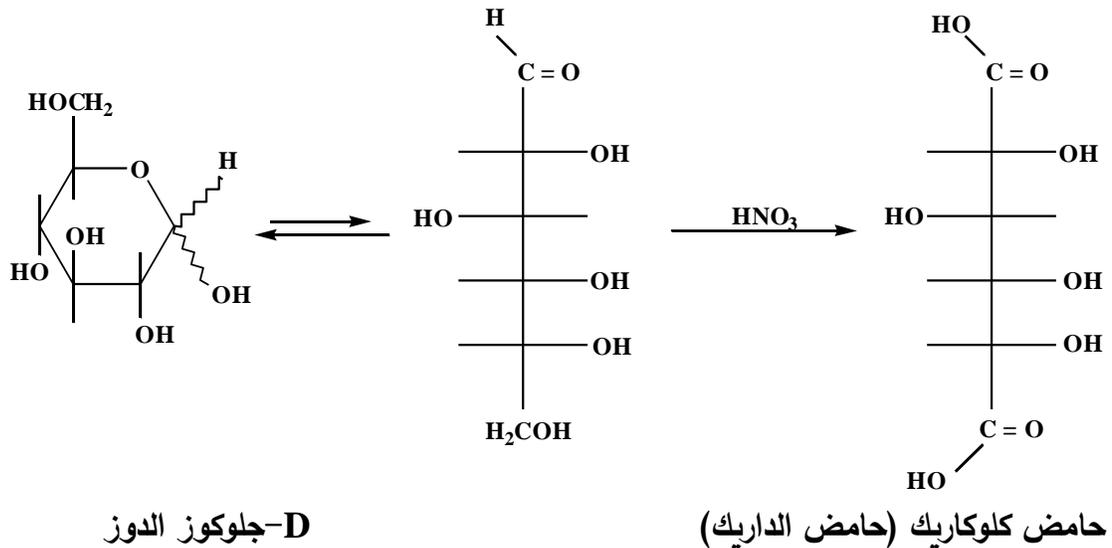
ج - الأوكسدة بحامض النيتريك (تكوين أحماض ألدريك) :

عند استخدام عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النيتريك ، فإنه بالإضافة إلى تأكسد المجموعة الألهيدية أو الكيتونية إلى مجموعة كربوكسيل ، تتأكسد أيضاً المجموعة الكحولية الطرفية (-CH₂OH) ، إلى مجموعة كربوكسيلية (-COOH) . وتدعى هذه الأحماض ثنائية الكربوكسيل ، أحماض ألدريك (Aldaric acids)
فمثلاً : يتأكسد الجلوكوز بواسطة حامض النيتريك إلى حامض ثنائي الكربوكسيل ، يعرف بحامض جلوكاريك

أو بحامض سكاريك (Saccharic acid) اما الفركتوز فيتأكسد بحامض النيتريك مكوناً مخلوطاً من حامض ميزو ترتريك وحامض جليوليك .



مثال :



د- الاكسدة بحامض بيريوديك (فوق يوديك ، HIO_4) :

تتعرض المركبات التي فيها مجموعات هيدروكسيل على ذرات كربون متجاورة كالكربوهيدرات للإنشطار التاكسدي عندما تتفاعل مع حامض بيريوديك ، حيث يؤدي هذا التفاعل الي كسر روابط كربون-كربون ، وتكون مركبات الكربونيل، الدهيدات وكيثونات وأحماض. فمثلاً يعطي جزيء المانوز خمسة جزيئات من حامض الفورميك ، وجزيء فورمالدهيد والذي ينتج عن ذرة كربون الأخيرة رقم 6 هذا ، وقد سبق شرح هذا التفاعل بالتفصيل في الباب الحادي عشر .

مثال (10-17) : ما هي نواتج تفاعل كل من : (أ) ألدهكسوز ، (ب) 2-كيتوهكسوز مع كل من : (1) HIO_4 (2) HNO_3 ، (3) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

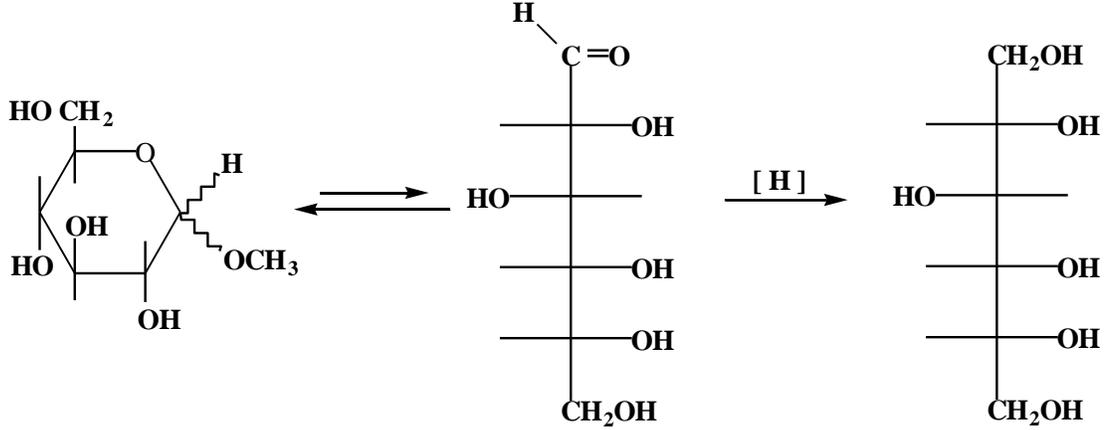
الحل :

$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2\text{OH}$ <p>2-Ketohexose كيتوهكسوز</p>	$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\overset{1}{\text{CHO}}$ <p>ألدوهكسوز Aldohexose</p>
لا يحدث تفاعل no reaction	(أ) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COOH}$
$\text{HOOC}(\text{CHOH})_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{COOH}$	(ب) $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$
$\overset{6}{\text{HCHO}} + 3\text{HCOOH} + \text{CO}_2 + \overset{1}{\text{HCHO}}$	(ج) $\overset{6}{\text{HCHO}} + 4\text{HCOOH} + \overset{1}{\text{HCOOH}}$

2- الإختزال (تكوين الكحولات متعددة الهيدروكسيل ، الديتولات) :

هناك طرق مختلفة لإختزال السكريات الأحادية (الالدوزات والكيتوزات) بسهولة إلى الكحولات المقابلة ، التي تعرف بإسم ألديتولات (Alditols) فمثلاً يختزل D- جلوكوز إلى كحول D - جلوكيتول (يسمى قديماً بـ D - سوربيتول) بواسطة الهيدروجين في وجود النيكل كحافز ، أو بمملغم الصوديوم في الماء ، أو بوروهيدريد الصوديوم وربما يحدث الإختزال على الكمية القليلة من السلسلة المفتوحة ، والتي توجد بدورها في حالة إتران مع الشكل الحلقي . وهذه قاعدة عامة لمعظم تفاعلات الكربوهيدرات .

كما أن D - مانوز ممكن إختزاله بإحدى الطرق السابقة إلى الكحول المقابل ، D - مانيتول . أما D - فركتوز فإنه يتم إختزاله إلى كل من D - ما نيتول وكذلك D - جلوكيتول .



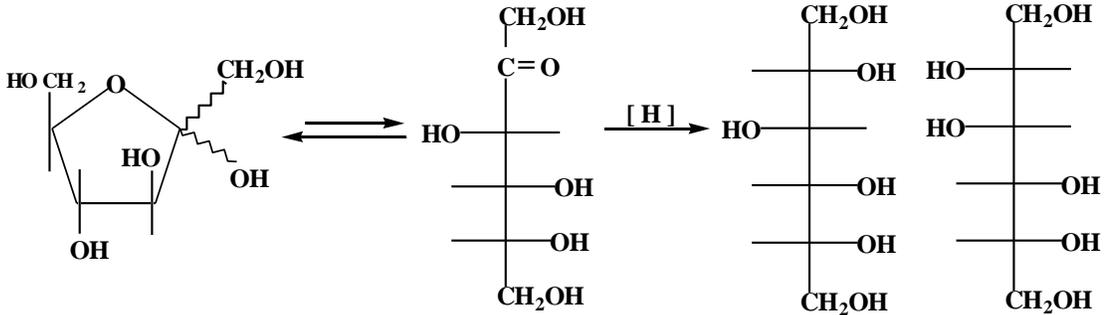
D-جلوسيتول (الديتول)

جلوكوز (الدوز)

-D

D-Glucose (Aldose)

D-Glucitol (D-Sorbitol)



D-فركتوز (كيتوز)

D-جلوسيتول D-مانيتول

D-Fructose (ketose)

D-Glucitol D-Manitol

حيث $H_2 = [H]$ ، فلز ، H_2O ، $Na(Hg)$ ، $NaBH_4$ ، H_2O ؛

أغلب الكحوليات السابقة (الأديتولات) المذكورة ، مركبات طبيعية وهي عبارة عن مركبات بلورية ، تذوب في الماء والكحول ، ولها طعم حلو .

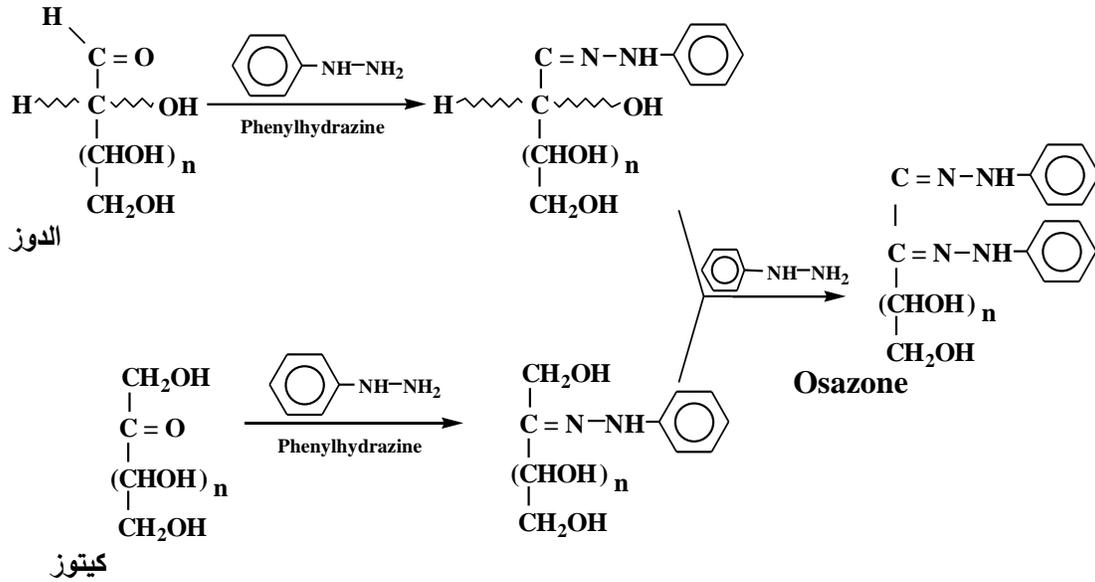
3- التفاعل مع فينيل هيدرازين (الاوزازونات) :

تتفاعل السكريات الأحادية مع فينيل هيدرازين كالألدهيدات والكيتونات لتعطي مركبات فينيل هيدرازونات ، ولكن في وجود كمية زائدة من كاشف فينيل هيدرازين ، فإن التفاعل يستمر في حالة السكريات مكوناً ثنائي هيدرازون ، الذي يعرف بالأوزازون (Osazone) .

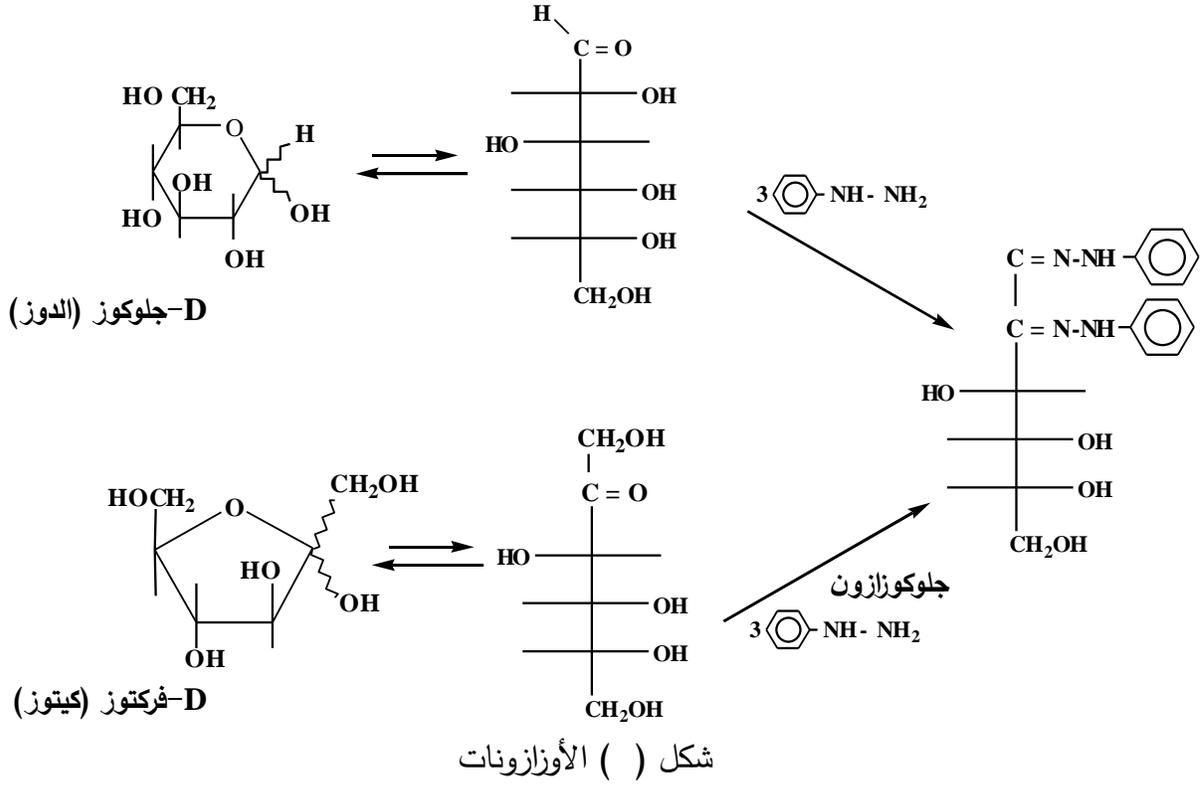
ويلاحظ أن ثلاث جزئيات من فينيل-هيدرازين قد أسـتـهـلـكت في التفاعل السابق ، فبعد تفاعل مجموعة الكربونيل مع فينيل هيدرازين ، وتكوّن فينيل هيدرازون ، تحصل عملية تأكسد على مجموعة الهيدروكسيل

المجاور للكربونيل ، تتحول فيها الى مجموعة كربونيل ، ويتحول فينيل هيدرازين إلى اينلين وامونيا ، ثم تتفاعل مجموعة الكربونيل الجديدة مع جزيء ثالث من فينيل هيدرازين لتكون الأوزازون.

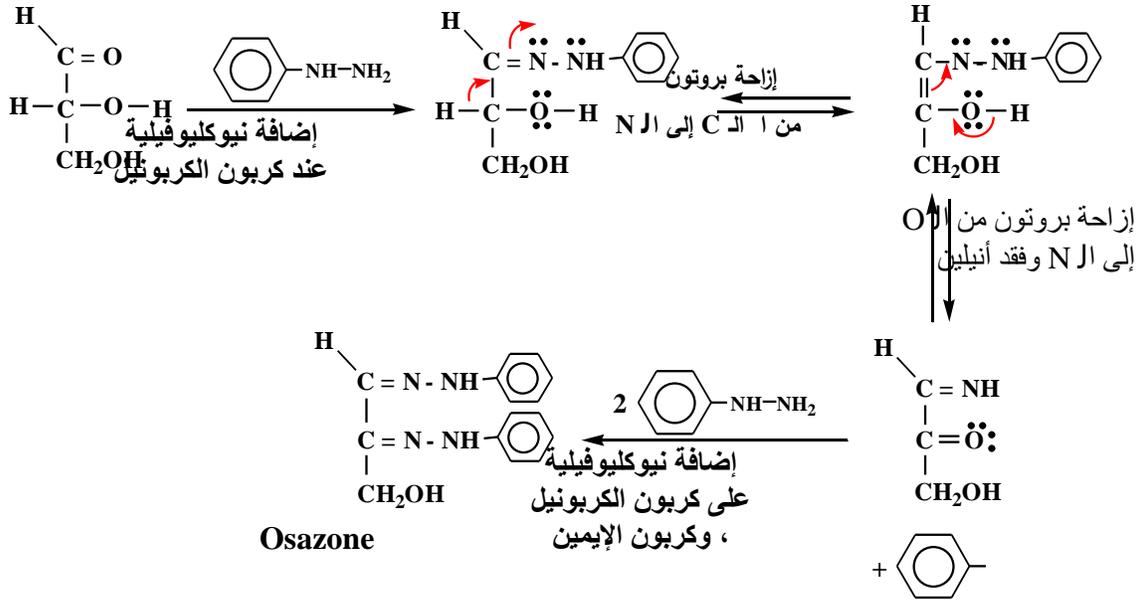
بما أن تكوين الأوزازون يتضمن فقط مجموعتا الكربونيل والهيدروكسيل على ذرتي الكربون الأولى والثانية للسكريات الأحادية ، فإن السكريات التي لها نفس الترتيب على بقية ذرات الكربون سوف تعطي نفس الأوزازون وقد تم بهذه الطريقة إثبات أن الترتيب الفراغي لذرات الكربون الثالثة والرابعة والخامسة لـ D - جلوكوز ، D - مانتوز و D - فركتوز متطابق وكل هذه السكريات عند معالجتها بفينيل هيدرازين تعطي أوزازوناً متطابقاً ، ويسمى D - جلوكوزازون . وهذا يدل على أن الفرق الوحيد بين هذه السكريات يقع في الترتيب أو الكيمياء لذرتي الكربون الأولى والثانية .



الأمثلة :



وللأوزازونات أهمية خاصة في التعرف على السكريات نظراً لسهولة تحضيرها، ولعدم ذوبانها في الماء ، ولدرجات إنصهارها المحددة ، ولأن لبلوراتها أشكالاً هندسية تختلف من سكر إلى آخر ، وعليه فيمكن التعرف على بعضها من شكلها البلوري عند فحصها تحت المجهر .



شكل (17-) ميكانيكية جزئية توضح تكوين الأوزانوات من الالدوزات . وتعلل الميكانيكية النسبة المولية
المشاهدة لهذا التفاعل وهي 1 مول من السكر إلى 3 مولات من فينيل هيدرازين

مثال (17-11) : كيف تمييز 2-دي أوكسي D-مانّوز عن 3-دي أوكسي D-مانّوز (وتعني دي أوكسي
وجود H محل OH) ؟

الحل : يكّون 3-دي أوكسي D-مانّوز أوزانواً يحتوي على جزيئين $C_6H_5NHNH_2$, بينما 2-دي أوكسي
D-مانّوز لا توجد به C^2-OH , ويعطي فينيل هيدرازون فقط .