

الباب الأول

# الكربوهيدرات

الدرس الرابع

## تفاعلات السكريات الأحادية



agriculture



النص الكتابي

محتويات المحاضرة الصفحة الرئيسية

## محتويات المحاضرة

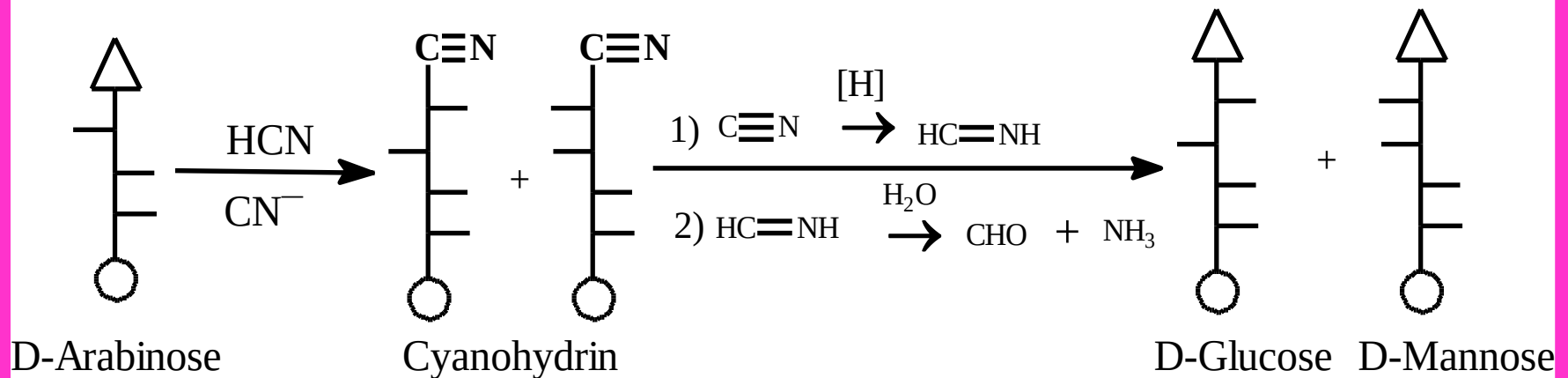
agriculture

- 1- زيادة وتقليل عدد ذرات الكربون في الألدوزات
- 2- تأثير الأحماض والقلويات
- 3- الأكسدة والاختزال
- 4- التفاعل مع الفينايل هيدرازين (الأوسازون)
- 5- الجليكوسيدات Glycosides
- 6- الإسترات والإثيرات



# 1- زيادة عدد ذرات الكربون في الألدوزات (طريقة كلياني Kiliani)

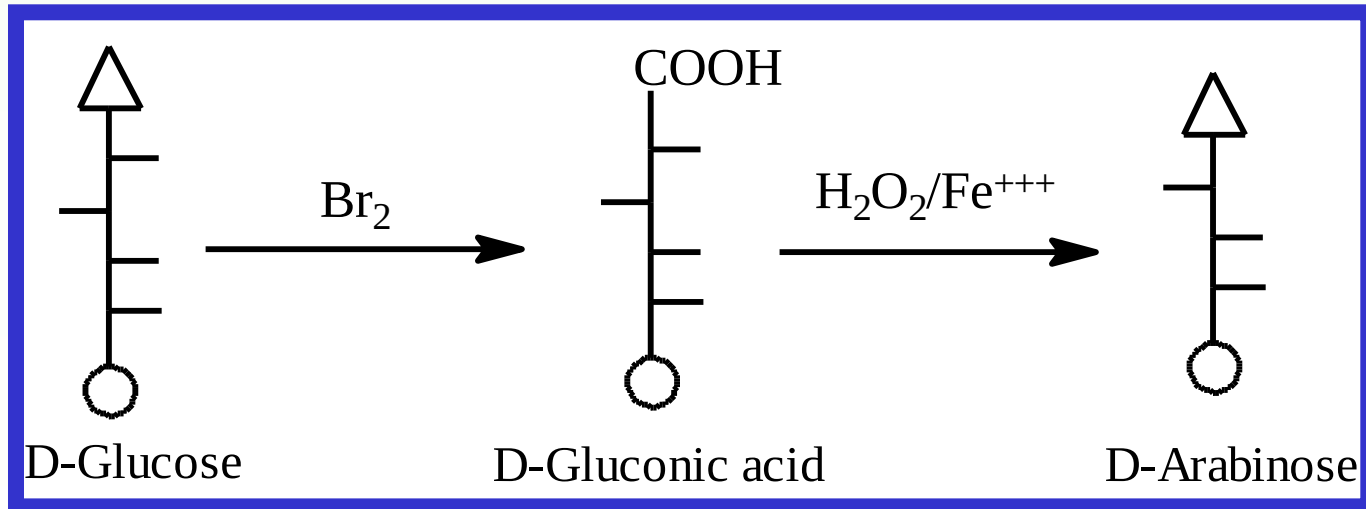
- الأساس: (1) تفاعل الإضافة:** الألدوز + حمض الهيدروسيانيك  $\text{HCN} \leftarrow$  مشتق السيانو هيدرين
- (2) الاختزال ثم التحليل المائي:** ينتج 2 سكر ألدهيدي يزيدا عن السكر الأصلي بمقدار ذرة كربون واحدة.



## 2- تقليل عدد ذرات الكربون في الألدوزات (تكسير رف Ruff degradation)

**الأساس:** (1) تحضير الحمض الألدوني (أكسدة بمؤكسد ضعيف).

(2) المعاملة بفوق أكسيد الهيدروجين في وجود هيدروكسيد الحديد الغروي. **مثال:** تحضير الأرابينوز من الجلوكوز



### 3- تأثير الأحماض المعدنية المركزة

agriculture

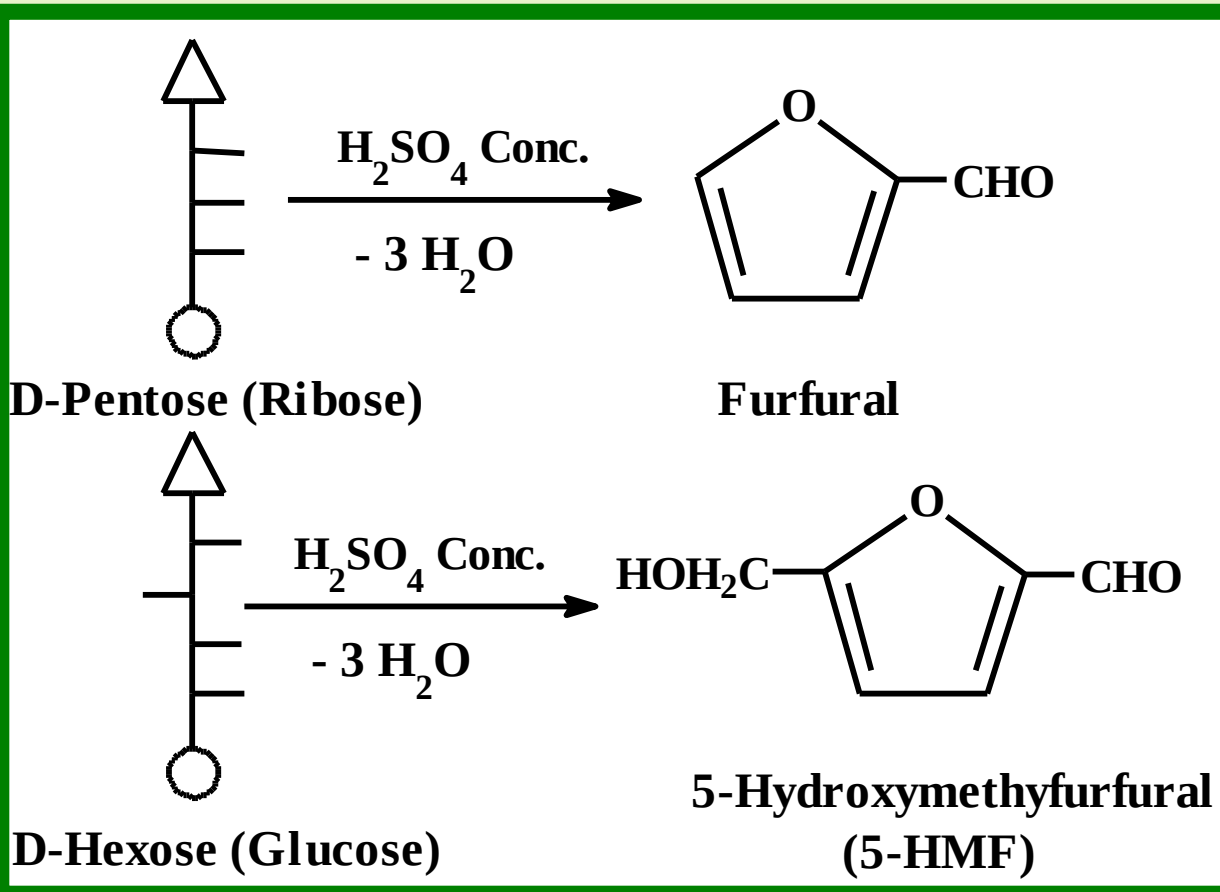
**الأساس:** نزع 3 جزيئات ماء من السكر الأحادي (الدوز أو كيتوز)

**الجواهر الكشافة:** (1) حمض الكبريتيك المركز على البارد  
(2) حمض HCl (17) على الساخن



# معادلات تأثير الأحماض المعدنية المركزة

agriculture



## 4- تأثير القلويات

(أ) ظاهرة التغير الإينولي Enolization

- الأساس: (1)** حدوث تغيير في التركيب الداخلي بين ذرتي الكربون 1 و 2 ← مركب وسطي غير ثابت 1,2-Endiol.
- (2)** إعادة ترتيب مرة أخرى ← خليط متزن من 3 مشابهاً.

تسمى أيضاً ظاهرة لوبرى دى براين Lobry de Bruyn

**الجواهر الكشفية: (أ) محاليل القلويات الضعيفة:** مثل

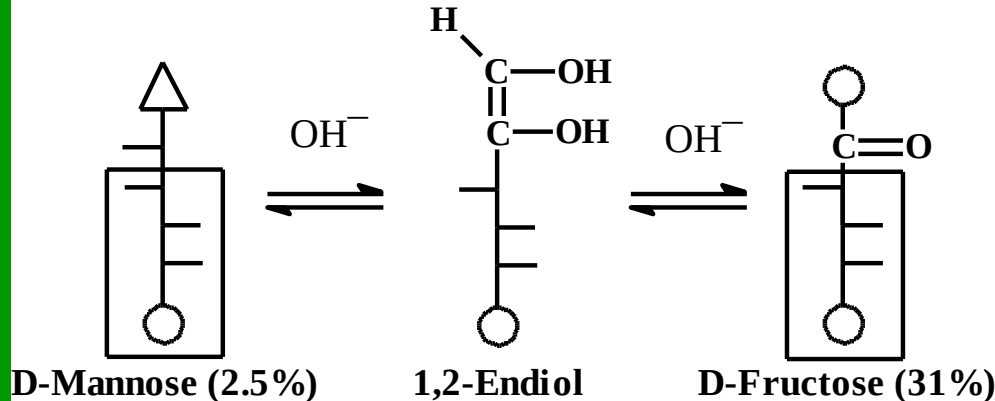
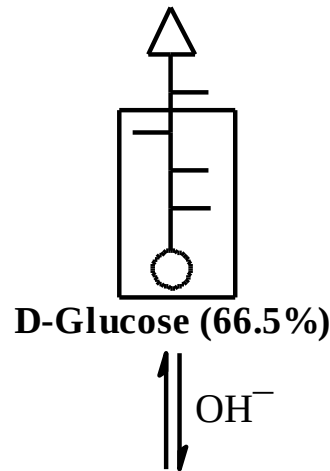
هيدروكسيد الباريوم أو الكالسيوم  $\text{Ca(OH)}_2$  -  $\text{Ba(OH)}_2$

**(ب) محاليل القلويات القوية المخففة:** مثل هيدروكسيد

الصوديوم أو البوتاسيوم  $\text{KOH}$  -  $\text{NaOH}$

# معادلة التفاعل

agriculture

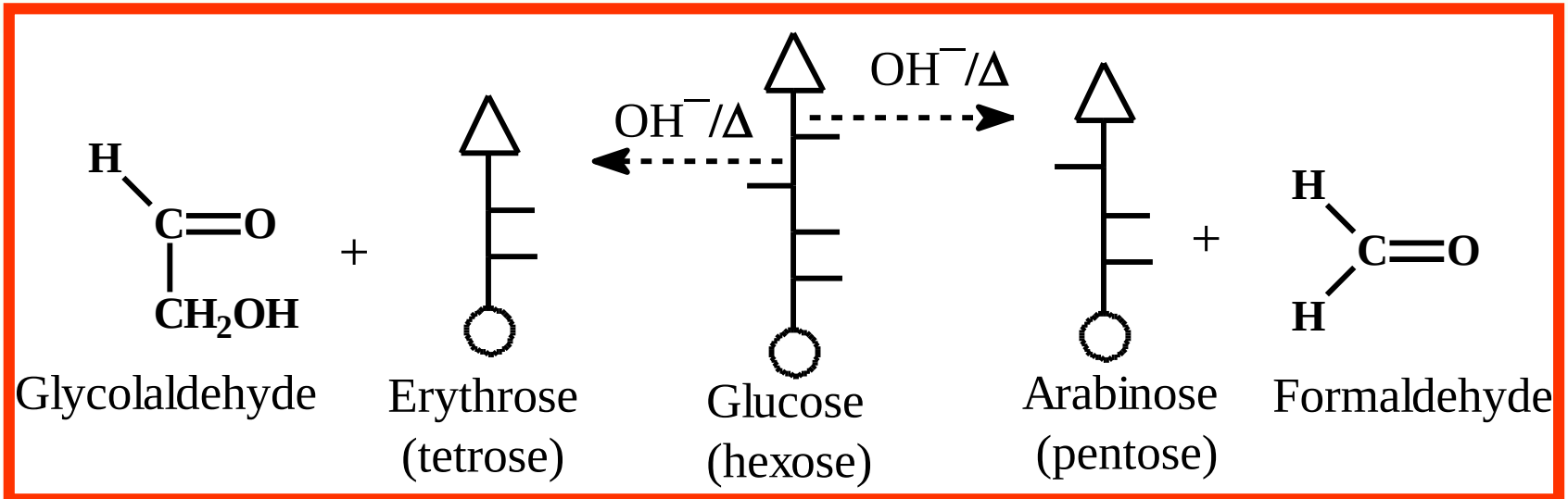


- بعد فترة ثم التحميص يتكون خليط من 3 سكرات بنسب مختلفة.
- التفاعل يحدث في السكريات المختزلة (ألدوز أو كيتوز، أحادي أو أوليجو)

## ب) القلوي المركز على الساخن

**الأساس:** حدوث كسر بين الذرتين 1 و 2 أو بين 2 و 3 وتكون مركبات ألدهيدية صغيرة الوزن الجزيئي ← تتكاثف وتعطي راتنجات بنية اللون.

**الجواهر الكشافة:** NaOH (5%) أو KOH (5%) على الساخن



# 5- الأكسدة

## أ) الأحماض الألدونية Aldonic acids

**الأساس:** أكسدة مجموعة الألدهيد إلى مجموعة كربوكسيل.

**الجواهر الكشافة** (عوامل مؤكسدة ضعيفة): (1) **البروم:**

$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$  أو  $\text{Br}_2/\text{H}^+$  (2) **الكلور:**  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  أو  $\text{Cl}_2/\text{H}^+$  (3)

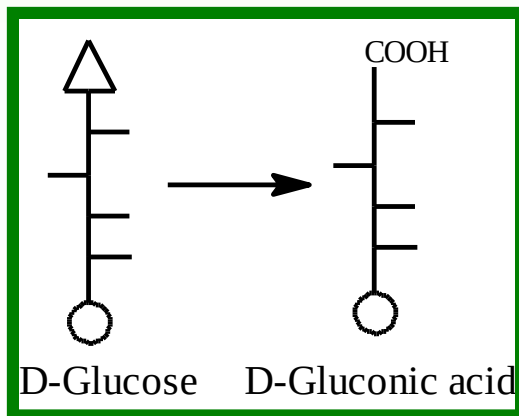
**اليود/وسط قلوي**  $\text{I}_2/\text{OH}^-$  (هيبويوديت الصوديوم) (4) **نترات**

**الفضة النشادرية**  $\text{Ag}^+/\text{OH}^-$  (5) **النحاسيك/وسط قلوي**

$\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$

**التسمية:** يستبدل (وز ose)

بـ (أونيك onic) + حمض Acid



# ب) أحماض السكرية Saccharic acid

agriculture

**الأساس:** أكسدة الألدهيد والكحول الأول إلى 2 كربوكسيل.

**الجواهر الكشفية** (عوامل مؤكسدة قوية): (1) **حمض النيتريك**

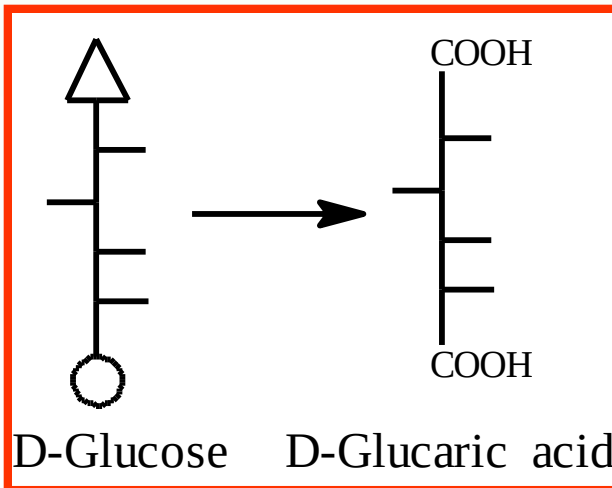
$\text{HNO}_3$  (50%) على الساخن (2) **الكلور/وسط قلوي**  $\text{Cl}_2/\text{OH}^-$

(هيبوكلوريت الصوديوم) (3) **البروم/وسط قلوي**  $\text{Br}_2/\text{OH}^-$

(هيبوبروميت صوديوم)

**التسمية:** يستبدل (ose) (aric)

بـ (أريك) + حمض Acid



# ج) الأحماض اليورنية Uronic acids

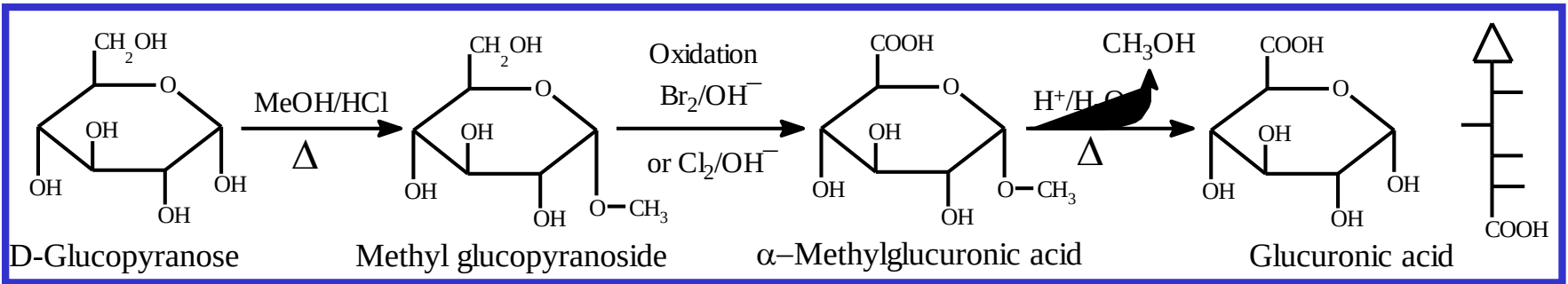
agriculture

**الأساس:** أكسدة الكحول الأول فقط إلى كربوكسيل.

**الشروط:** حماية الهيمي أسيتال أولاً (مشتق الميثايل جليكوسيد).

**التفاعل:** (1) تحضير مشتق الميثايل جليكوسيد (2) الأكسدة بالبروم/بيريدين وصودا كاوية (3) التحليل المائي

**التسمية:** يستبدل (وز ose) بـ (يورنيك uronic) + حمض Acid



## 6- الاختزال

agriculture

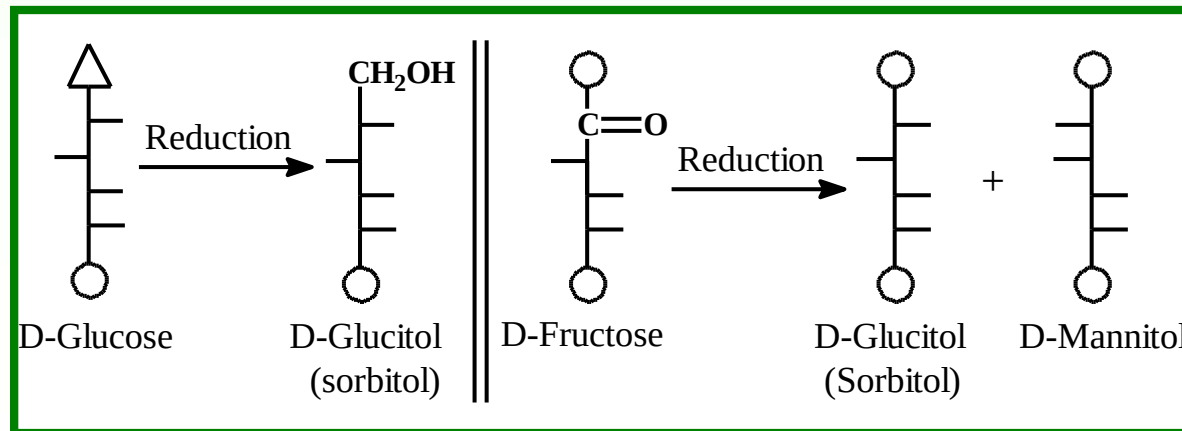
**الأساس:** الكربونيل ← كحول، الكيتوز ← يعطي 2 إبيمر

**الجواهر الكشافة:** (1) مملغم الصوديوم (2) الهيدروجين/عامل

مساعدة  $H_2/pt$  (3) بوروهيدريد الصوديوم  $NaBH_4$  (مختزل

قوي) (4) هيدريد الليثيوم والألمنيوم  $LiAlH_4$  (مختزل قوي)

**التسمية:** يستبدل (وز ose) بـ (يتول itol)



## 7- التفاعل مع الفيناييل هيدرازين (الأوسازون)

**الأساس:** (1) تكثيف جزيء فيناييل هيدرازين مع الكربونيل. (2) أكسدة ال-OH المجاورة إلى كربونيل (3) تكثيف جزيء الفيناييل هيدرازين الثالث مع الكربونيل المتكونة ← مشتق الأوسازون.

\* يستهلك 3 فيناييل هيدرازين ويتكاثف 2 منهم مع الذرتين 1 و2.

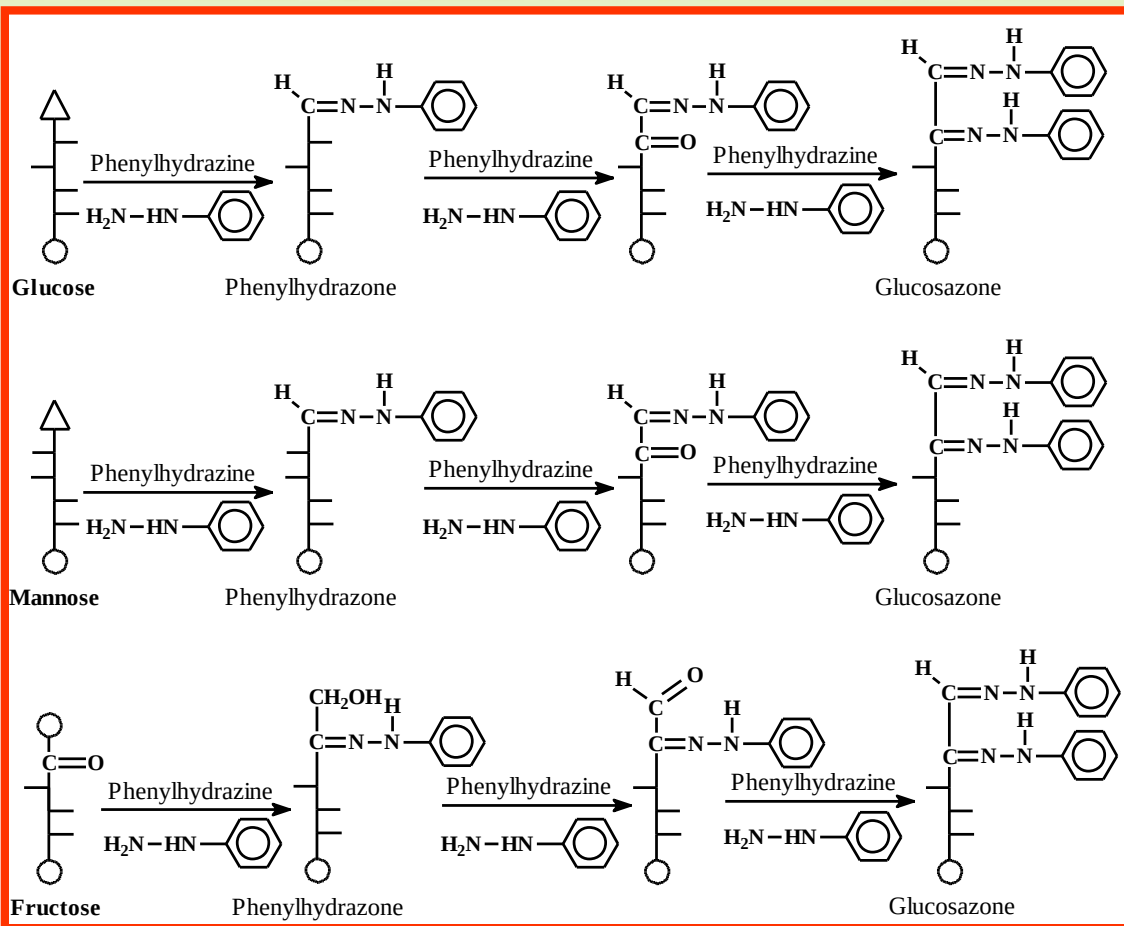
**التسمية:** يستبدل (وز ose) بـ (أوسازون Osazone)

\* السكريات التي تختلف في الكربون 1 و2 وتتشابه في بقية الجزيء (الجلوكوز والفركتوز والمانوز) تعطى نفس الأوسازون.



# معادلة التفاعل

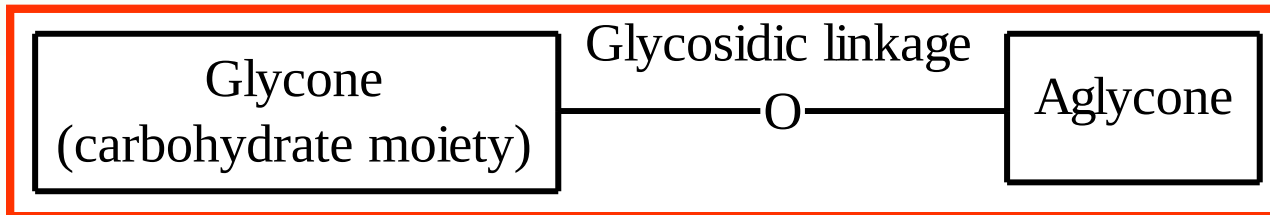
agriculture



# 8- الجليكوسيدات Glycosides

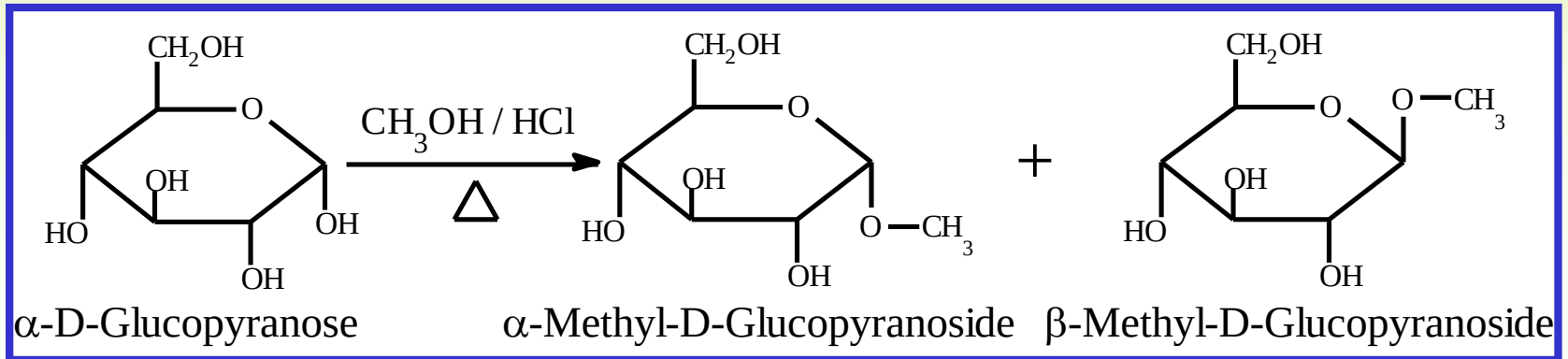
**الأساس:** تفاعل OH الأنوميرية (الهيمي أسيتال أو الهيمي كيتال) مع OH من أي كحول آخر ← مخلوط ألفا وبيتا جليكوسيد.

**تركيب الجليكوسيد:** (1) جليكون Glycone: الشق الكربوهيدراتي (السكر) (2) أجليكون Aglycone: الجزء المرتبط بالشق الكربوهيدراتي (3) رابطة جليكوسيدية (بينهما)



**التسمية:** (1) الرابطة (ألفا أم بيتا) (2) الأجليكون: يستبدل آخره بـ (يل yl) (3) الجليكون: يستبدل (ز se) بـ (سيد side)

# agriculture



**الجواهر:** كلوريد الهيدروجين HCl في ميثانول جاف

**الخواص:** (1) تتحلل بالأحماض (2) مقاومة للقلويات (3) غير مختزلة (لماذا؟) (4) لا يحدث فيها ظاهرة التغير الإينولي (لماذا؟) (5) لا يحدث فيها ظاهرة التغير في التحويل الضوئي (لماذا؟)



# 9- الإسترات Esters

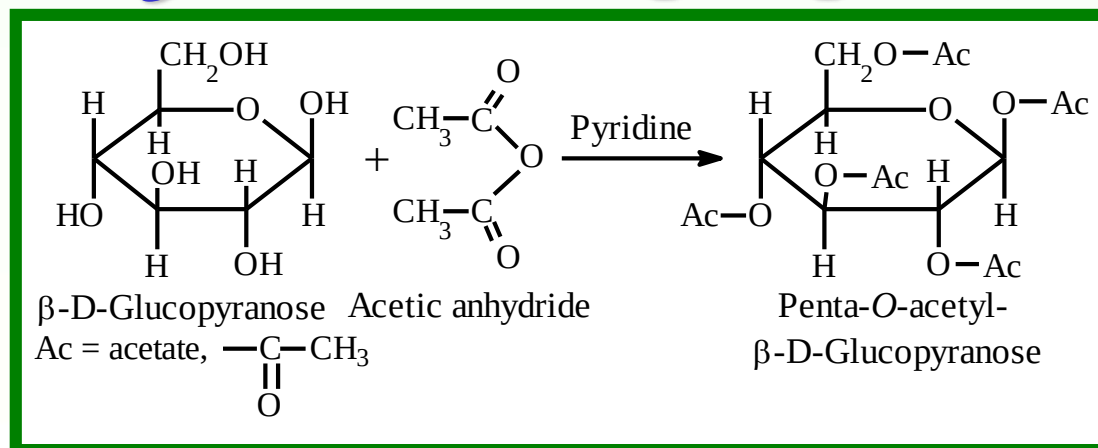
**الخواص: (1) تتحلل بالقلويات (2) مقاومة للأحماض**

**(أ) إسترات حمض الخليك**

**أساس التفاعل:** ارتباط مجموعات ال-OH بالخلات.

**الجوهر:** أندريد حمض الخليك + بيريدين (عامل مساعد)

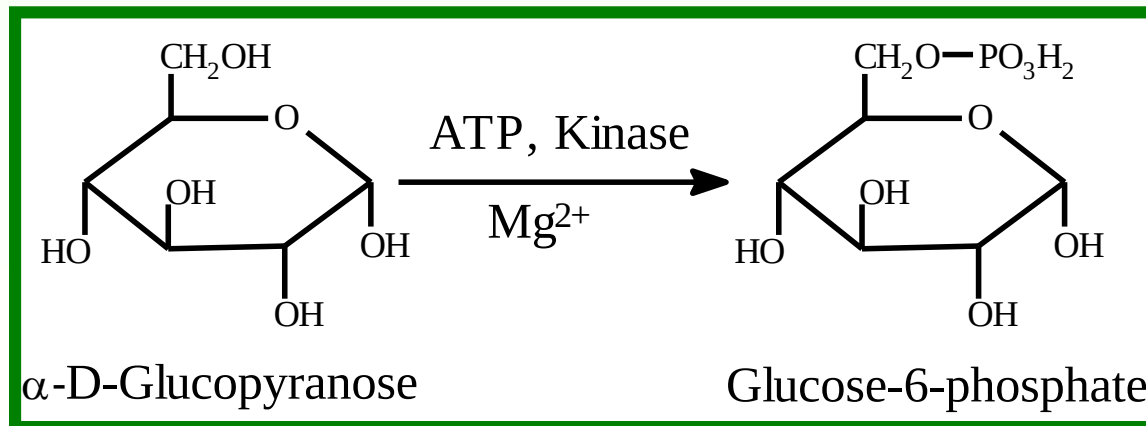
**تحضير مشتق مشتق بيتا-جلوكوز خماسي الخلات**



## (ب) إسترات الفوسفات

agriculture

- ارتباط مجموعة OH أو أكثر مع حمض الفوسفوريك.
  - مركبات هامة جداً من الناحية البيولوجية (التمثيل الغذائي)
  - **أمثلة:** جلوكوز-1-فوسفات، وجلوكوز-6-فوسفات، جلوكوز-1 و6-ثنائي الفوسفات، ريبوز-1-فوسفات، وريبوز-5-فوسفات.
- معادلة تفاعل تخليق الجلوكوز-6-فوسفات**



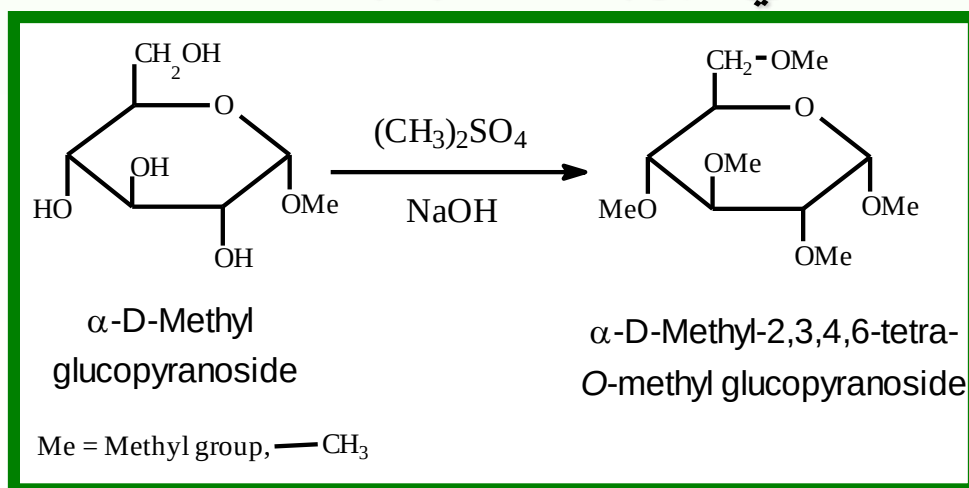
# 10- الإيثيرات Ethers

الخواص: (1) مقاومة للأحماض (2) مقاومة للقلويات

(أ) الإيثيرات الخارجية

أساس التفاعل: حماية ال-OH الأنوميرية (لماذا؟) ثم إيثيرات لجميع ال-OH.

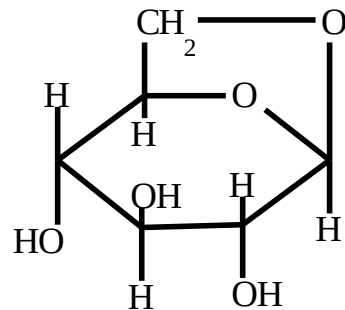
الجواهر الكشفية: ثنائي كبريتات الميثايل + NaOH



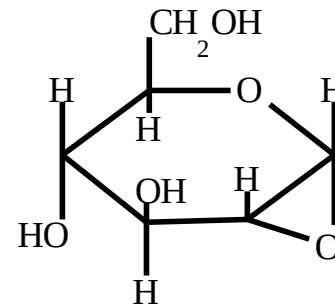
## (ب) الإيثيرات الداخلية

agriculture

- الأساس:** نزع جزيء ماء من مجموعتين OH من السكر نفسه.
- التسمية:** أندريدات السكريات أو الجليكوزانات Glycosans.
- الأنواع:**
  - 1- ألفا جليكوزان  $\alpha$ -Glycosan** (إيثرين 1 و 2).
  - 2- بيتا جليكوزان  $\beta$ -Glycosan** (إيثرين 1 و 6).



$\beta$ -Glucosan  
(1,6-Anhydroglucose)



$\alpha$ -Glucosan  
(1,2-Anhydroglucose)