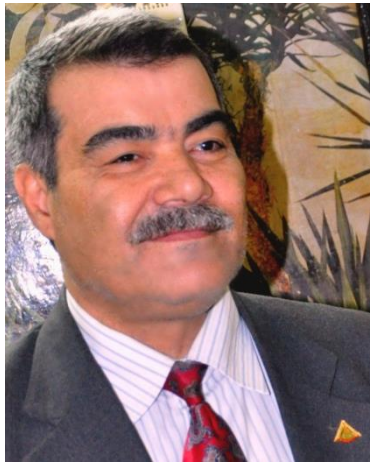
محاضرات الكيمياء الحيوية
(جزء الكربوهيدرات)
المستوي الثاني (عام)
المحاضرة السابعة

اعداد



أ.د/ فرحات فودة علي فودة

أستاذ الكيمياء الحيوية

كيمياء الكربوهيدرات Carbohydrates

مقدمة:

تطلق كلمة كربوهيدرات Carbohydrates على جميع السكريات الأحادية والثنائية حتى العديدة. وهذه الكلمة مشتقة من الفرنسية Hydrate de Carbone أى الكربون المرتبط بالماء حيث وجد فى ذلك الوقت أن الكثير من الكربوهيدرات تحتوى على أيدروجين وأكسجين بنسبة وجودهما فى الماء فاعتقد أن أن الأيدروجين يتحد مع الأكسجين لتكوين ماء ويرتبط هذا الأخير مع كربون لتكوين الجلوكوز $C_6(H_2O)_6$

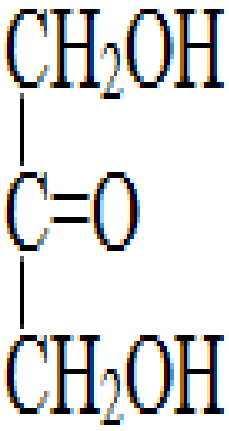
ولكن وجد بعد ذلك أن حامض الخليك واللاكتيك وكثير من المركبات العضوية الأخرى تحتوى على أكسجين وأيدروجين بنسبة وجودهما فى الماء ووجد أيضا أن بعض المركبات الكربوهيدراتية مثل الرامنوز Rhamnose والأحماض اليورنية لا تحتوى على الأيدروجين والأكسجين بنسبة وجودهما فى الماء. ولا تزال كلمة كربوهيدرات تدل على المركبات العضوية عديدة الأيدروكسيل Polyhydroxyl والتى تختزل محلول فهلنج قبل أو بعد التحليل المائى.

تقسيم الكربوهيدرات:

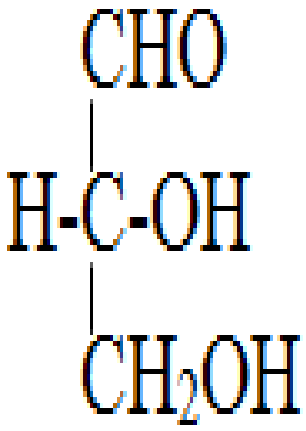
يمكن تقسيم المواد الكربوهيدراتية إلى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك تبعا للوزن الجزئ.

١- السكريات الأحادية Monosaccharides:

وهى مركبات ألدهيدية أو كيتونية عديدة الأيدروكسيل Polyhydroxy aldehydes or polyhydroxy ketones لا تعطى مركبات أبسط منها بالتحليل المائى. وقد اتفق معظم العلماء على اعتبار أن السكر الأحادى يحتوى على الأقل على ثلاثة ذرات كربون فى الجزئ. ويعتبر لذلك الجليسر ألدهيد وثنائى هيدروكسى الأسيتون أبسط السكريات.



Dihydroxy acetone



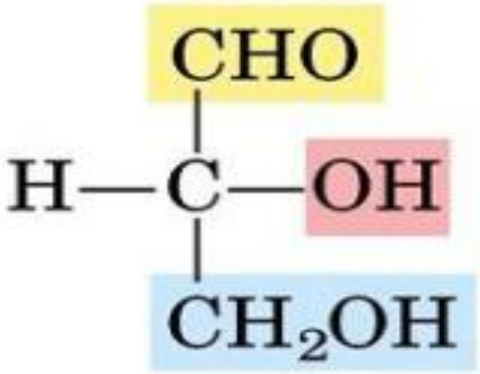
D. Glyceraldehyde

والسكريات الأحادية المحتوية على ٣ ذرات كربون فى الجزئ تعرف بالـ Trioses

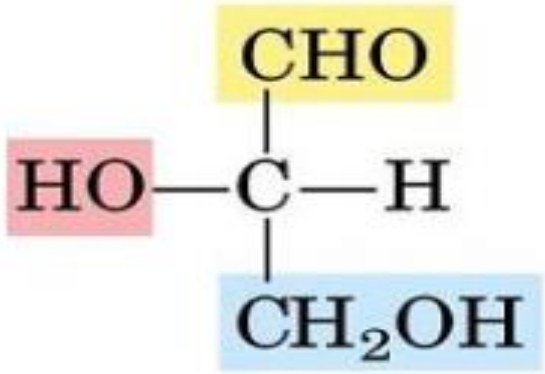
والسكريات الأحادية المحتوية على ٤ ذرات كربون فى الجزئ تعرف بالـ Tetroses

والسكريات الأحادية المحتوية على ٥ ذرات كربون فى الجزئ تعرف بالـ Pentoses

والسكريات الأحادية المحتوية على ٦ ذرات كربون فى الجزئ تعرف بالـ Hexoses

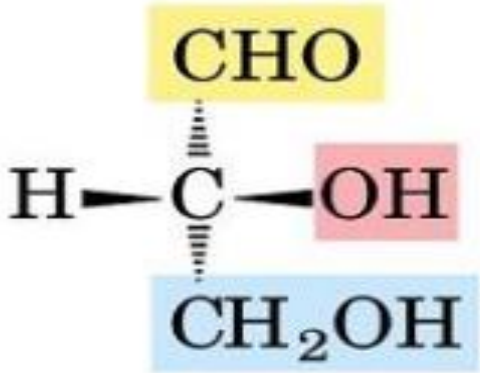


D-Glyceraldehyde

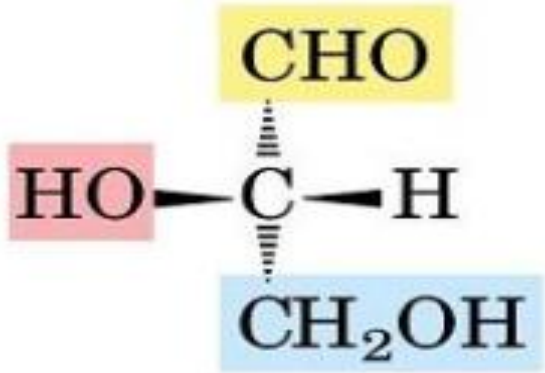


L-Glyceraldehyde

Fischer projection formulas



D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

وقد يحتوى السكر الأحادى على مجموعة ألدهيدية فيضاف مثلا الكلمة هكسوز للمقطع Aldo فتسمى السكريات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة ألدهيدية بالـ Aldohexoses أما السكريات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة كيتونية فتعرف بصفة عامة بالـ Ketohexoses ... الخ.

٢- سكريات الأوليجو Oligosaccharides:

تعتبر السكريات تابعة لمجموعة الأوليجو إذ أعطى الجزئ من السكر (المول الواحد) بعد تحليله مائيا من جزئين إلى ١٠ جزيئات من السكريات الأحادية. ويعتبر البعض أن

السكريات الأوليجو تعطى فقط من جزئين إلى ٦ جزيئات من السكريات الأحادية.

٣- السكريات العديدة Polysaccharides:

وهى المركبات التى يعطى الجزئ منها عند تحليله مائيا أكثر من ١٠ جزيئات من السكر الأحادى ومن أمثلة السكريات العديدة النشا والسليولوز ... الخ. وتقسم السكريات العديدة إلى عدة أقسام تبعا لتركيبها الكيميائى أو لمصدرها الطبيعى.

العلاقة البنائية بين السكريات الأحادية

Structural constitution of monosaccharides

تقدم Le Bell and Vant Hoff كل على حدة فى عام ١٨٧٤ بنظرية التشابهات الضوئية للمركبات التى تحتوى على ذرات كربون غير متناسقة Asymetric وهى ذرات الكربون التى تتصل تكافؤاتها بأربعة ذرات أو مجاميع مختلفة. والمركبات التى تحتوى على ذرة كربون غير متناسقة عادة ما تكون نشطة ضوئيا Optically active أى تحول الضوء المستقطب جهة اليمين أو اليسار.

ويتوقف عدد المشابهات الضوئية للمركب على عدد الذرات غير المتناسقة فى الجزئ وعلى اعتبارات أخرى.

عدد المشابهات الضوئية للسكريات الأحادية ومشتقاتها:

وجد أن عدد المشابهات الضوئية فى السكريات الأحادية يتوقف على عدد ذرات الكربون غير المتناسقة فى الجزئ وعلى تماثل أو اختلاف شطرى الجزئ.

١ ـ حالة اختلاف تركيب شطرى الجزئ:

وجد أن عدد المشابهات فى هذه الحالة يساوى ٢ن حيث (ن) عدد ذرات الكربون الغير متناسقة. ويمكن تطبيق هذا القانون على الألدوزات عامة مثل الجلوكوز وماشابهه من السكريات والكيتوزات مثل الفراكتوز ... وكذلك يمكن تطبيقه على الأحماض الألدونية واليورنية. فمثلا جزئ الجلوكوز به ٤ ذرات كربون غير متناسقة فيكون عدد المشابهات ١٦ مشابه.

٢- حالة المركبات التى يتماثل فيها شطرى الجزئ:

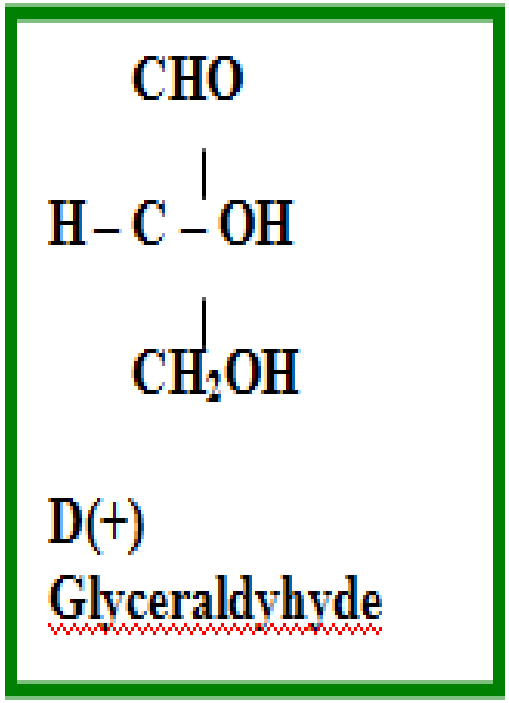
وجد أن عدد المشابهات فى هذه الحالة يتوقف على عدد فردى أو زوجى من ذرات الكربون الغير متناسقة. ففى حالة وجود عدد فردى من ذرات الكربون الغير متناسقة فعدد المشابهات يساوى $٢^{ن-١}$ حيث (ن) عدد ذرات الكربون الغير متناسقة وتنطبق هذه الحالة على السكريات الكحولية المشتقة من البنتوزات وكذلك على أحماض الأريك Aric acid المناسبة

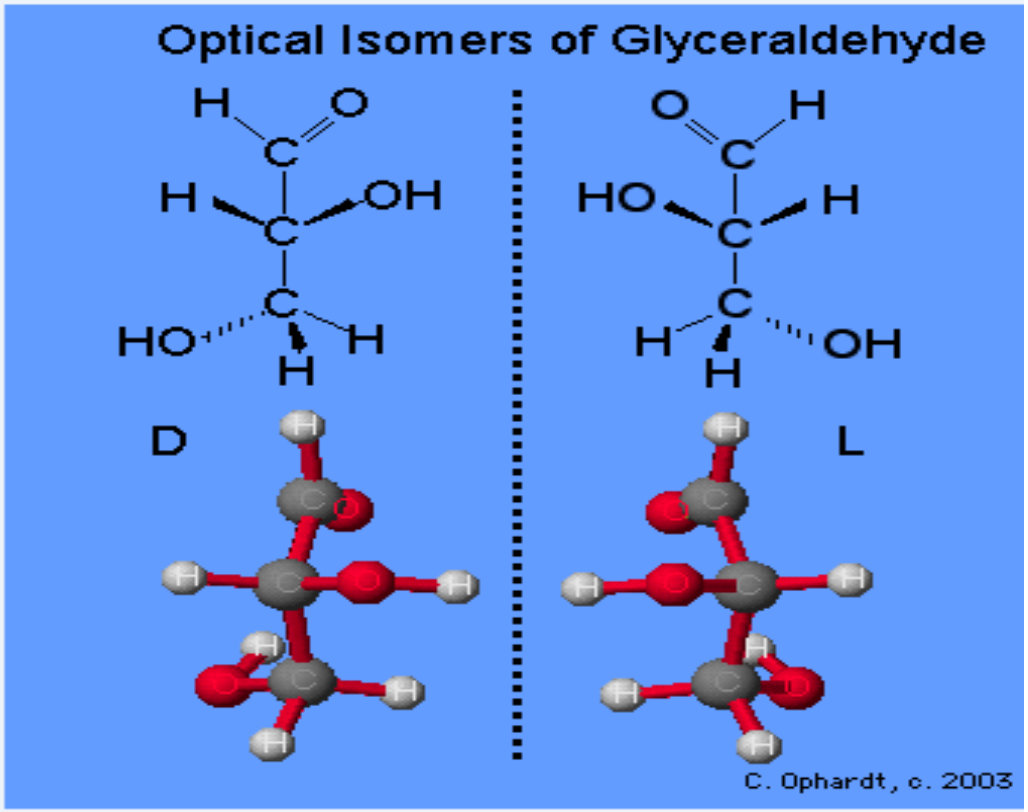
أما فى حالة وجود عدد زوجى من ذرات الكربون الغير متناسقة فعدد المشابهات يساوى $\{2^{(ن/2)-1}\} \times \{2^{(ن/2)} + 1\}$.

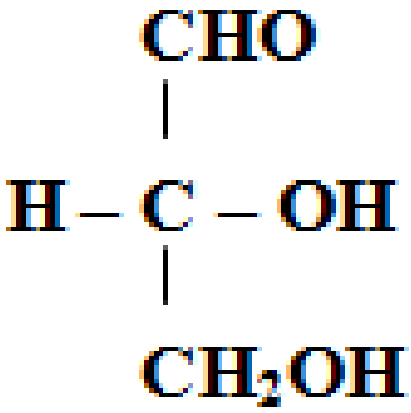
وتنطبق هذه الحالة على السكريات الكحولية المشتقة من الألدهكسوزات وكذلك على أحماض الأريك المناسبة.

وتبعا للقوانين السابقة يكون للسكريات الأدوهكسوزية ١٦ مشابه (2^4) منهم ٨ فى الصورة (D) و٨ فى الصورة (L). أما فى حالة الألدوبنتوز فيوجد ٨ مشابهات (2^3) منهم ٤ فى الصورة (D)، ٤ آخرين فى الصورة (L).

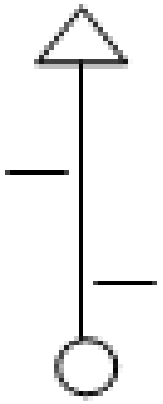
كذلك فى حالة الألدوتتروز يوجد ٤ مشابهات منهم ٢ فى الصورة (D) و٢ فى الصورة (L) أما اللدوتريوز فيوجد مشابهين فقط أحدهما فى الصورة (D) والآخر فى الصورة (L) وذلك كما فى حالة الجليسر ألدهيد.



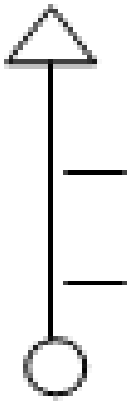




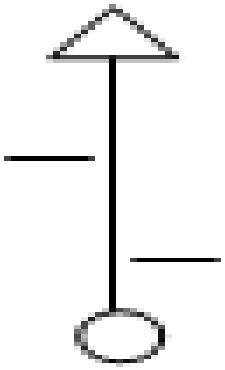
D(+) Glyceraldyhyde



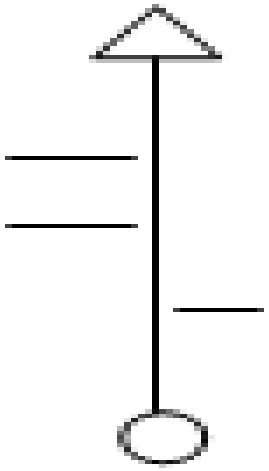
D(+) Threose



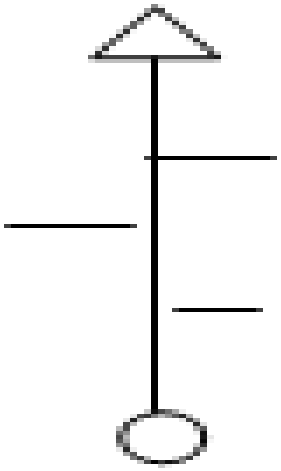
D(-) Erythrose



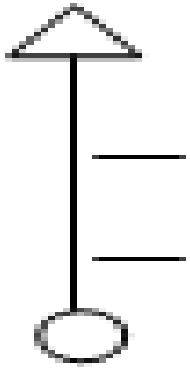
D(+) Threose



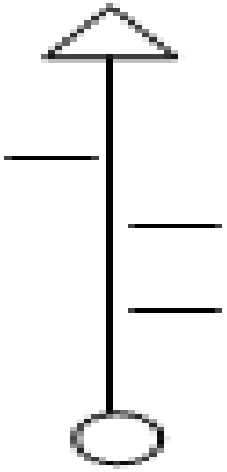
D(-) Lyxose



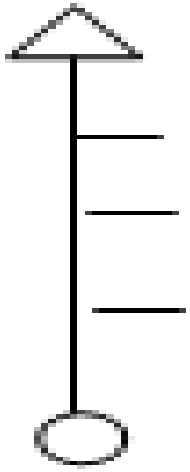
D(+) Xylose



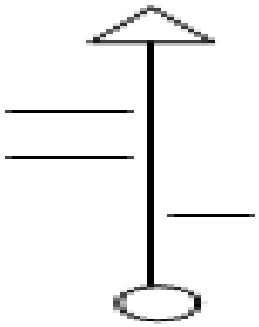
D(–) Erythrose



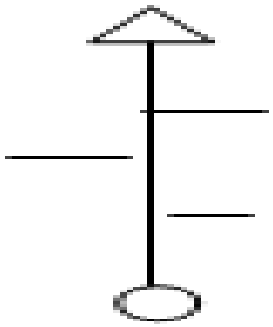
D(–) Arabinose



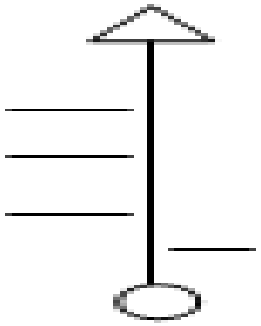
D(–) Ribose



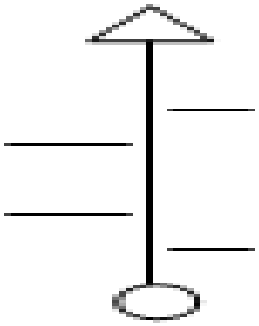
D(–) Lyxose



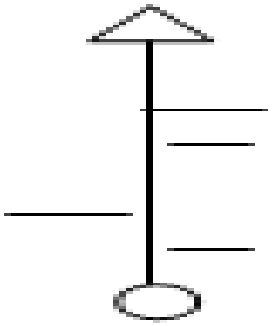
D(+) Xylose



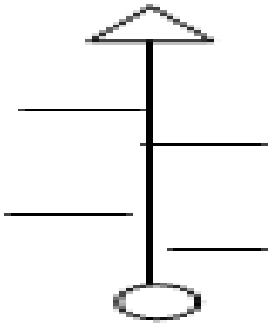
D(+) Talose



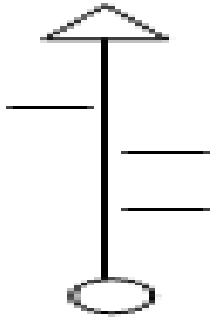
D(+) Galactose



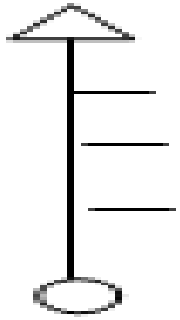
D(+) Glucose



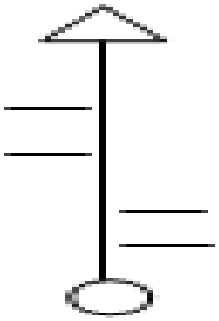
D(+) Idose



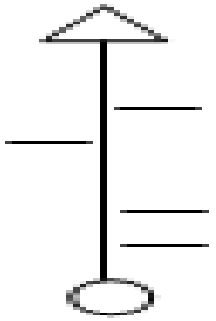
D(–) Arabinose



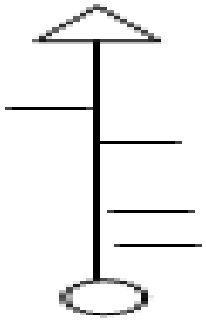
D(–) Ribose



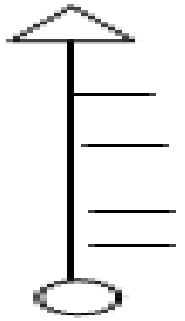
D(+) Mannose



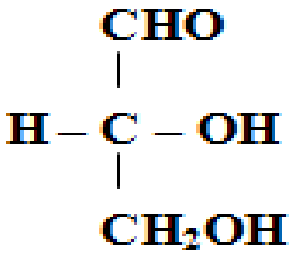
D(+) Glucose



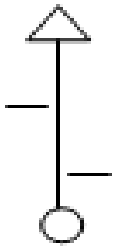
D(–) Altrose



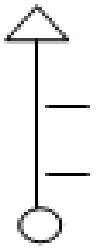
D(+) Allose



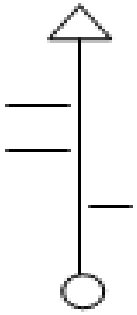
D(+) Glyceraldyhyde



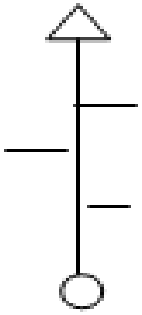
D(+) Threose



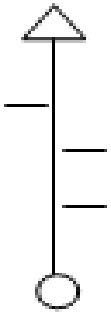
D(-) Erythrose



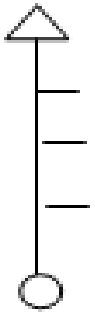
D(-) Lyxose



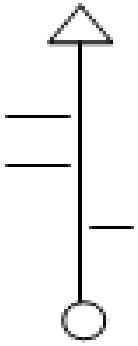
D(+) Xylose



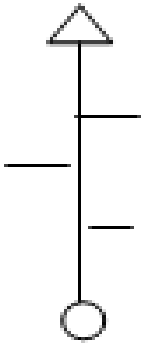
D(-) Arabinose



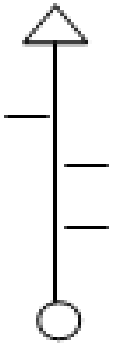
D(-) Ribose



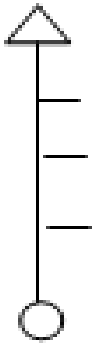
D(-) Lyxose



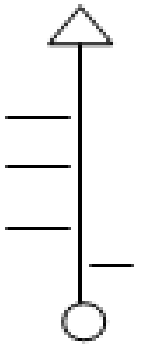
D(+) Xylose



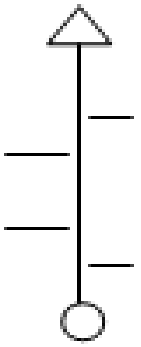
D(-) Arabinose



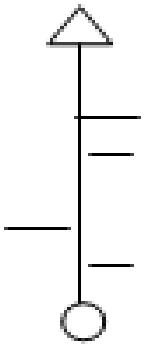
D(-) Ribose



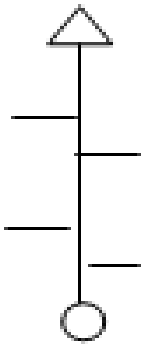
D(+) Talose



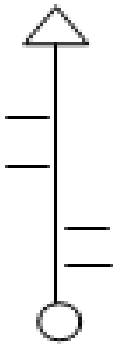
D(+) Galactose



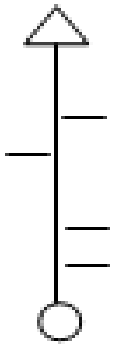
D(-) Gulose



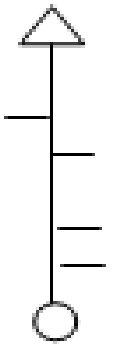
D(-) Idose



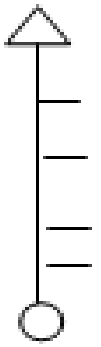
D(+) Mannose



D(+) Glucose



D(-) Altrose

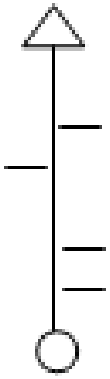


D(+) Allose

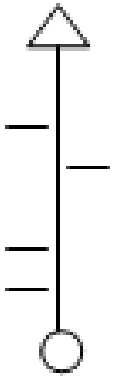
وقد اعتبر Rosanoff عام ١٩٠٦ ان جميع السكريات المنتمية الأن إلى المجموعة (D) تشتق من الجليسر ألدهيد وذلك على اساس كتابة الرمز كما اقترحه فيشر Fisher بوضع المجموعة الألدهيدية (أو الكيتونية) إلى أعلا فإذا اتجهت مجموعة الأيدروكسيل قبل الأخير إلى اليمين كان المركب (D) أما إذا اتجهت إلى اليسار كان المركب (L)

وكذلك من (L) جليسر ألدهيد تشتق كل السكريات من المجموعة (L). وكما هو معروف لا صلة للوضع (D) أو (L) بالتحويل الضوئى فمن الجدول السابق يتضح أن بعض السكريات بالرغم من وجودها فى الصورة (D) تحول الضوء المستقطب جهة اليمين (+) أو جهة اليسار (-). ومنذ سنة ١٩٥٢ اتفق نهائيا على اعتبار أن السكريات من مجموعة (D) أو (L) هى التى لها تركيب مشابه للجليسر ألدهيد (D) أو (L) وذلك بالنسبة للوضع بمجموعة الأيدروكسيل قبل الأخيرة إلى اليمين (D) أو اليسار (L).

ويعرف كل زوج من السكريات (D) ,(L) بأنها Enantiomers فهم يتفقان فى جميع الخواص الطبيعية والكيماوية ولكنهم يختلفان فى درجة التحويل الضوئى. فهى متساوية تقريبا ولكن بمقادير عكسية فمثلا (D) جلوكوز يحول الضوء المستقطب إلى اليمين بمقدار +٥٢° أما (L) جلوكوز فيحول الضوء المستقطب إلى اليسار بمقدار -٥٢° تقريبا كذلك (D) زيلوز يحول الضوء المستقطب بمقدار +١٨,٨° أما (L) زيلوز فيحوله بمقدار -١٨,٨°.



D(+) Glucose +52



L(-) Glucose -52

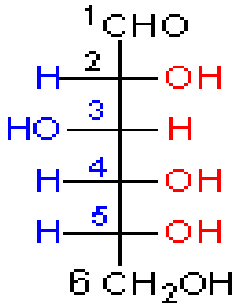
وكل زوج من السكريات يختلفان فقط فى وضع مجموعة الأيدروكسيل التالية للمجموعة الألدهيدية يعتبران Epimers فمثلا الجلوكوز والمانوز يعتبران Epimers كذلك الزيلوز واللكزوز والجالكتوز والتالوز.

والمشابهات الضوئية Optical isomers التى لا تعتبر Enantiomers تعرف على أنها Diastereomers والدياستريوميرات يكون لها صفات طبيعية مختلفة. أما من الناحية الكيميائية فلها نفس المجاميع الفعالة والخواص الكيميائية متشابهة إلا أن سرعة التفاعل تختلف. وعلى هذا الأساس السابق يكون للسكر (D) جلوكوز ١٤ Diastereomers.

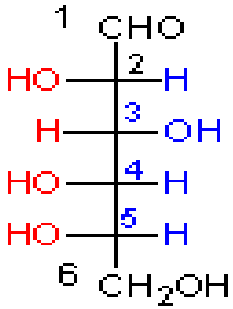
CONFIGURATIONAL ISOMERS

enantiomers

stereoisomers that are mirror images



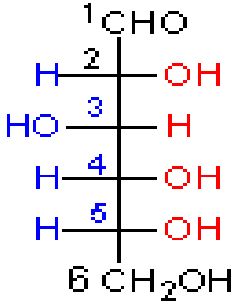
D-glucose



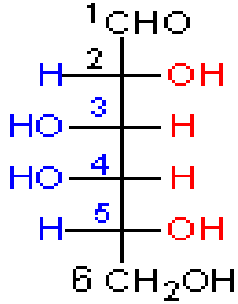
L-glucose

diastereomers

stereoisomers that are not mirror images



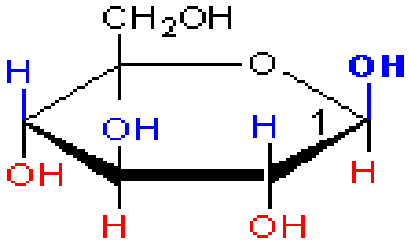
D-glucose



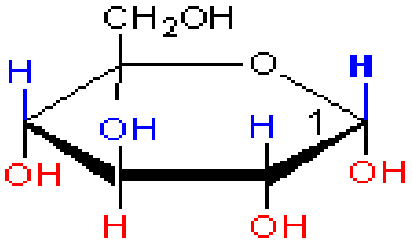
D-galactose

anomers

stereoisomers and diastereomers that differ in config. around anomeric C



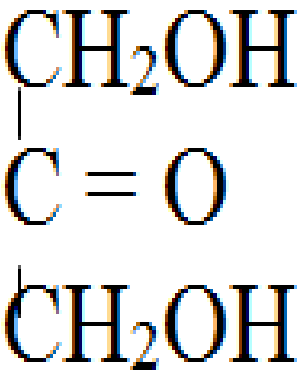
β-D-glucopyranose
OH on C1 point up



∝-D-glucopyranose
OH on C1 point down

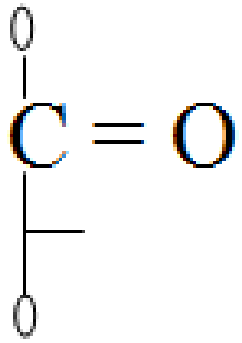
علاقة السكريات الكيتونية ببعضها:

أول فرد فى هذه المجموعة هو ثنائى هيدروكسى الأسيتون وهو الفرد المناسب لجليسر ألدهيد. ونظرا لعدم وجود ذرة كربون غير متناسقة فى الجزئ فهو غير نشط ضوئيا.



Dihydroxyacetone

السكريات الكيتونية المحتوية على ٤ ذرات كربون فى الجزئ Ketotetroses يحتوى جزئ كل فرد منها على ذرة كربون غير متناسقة فيكون بذلك عدد المشابهات ٢^١ = ٢ أحدهما فى الصورة (D) والأخر فى الصورة (L).

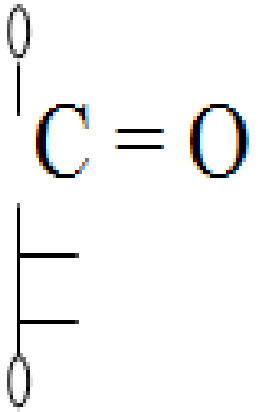


D Erythrulose

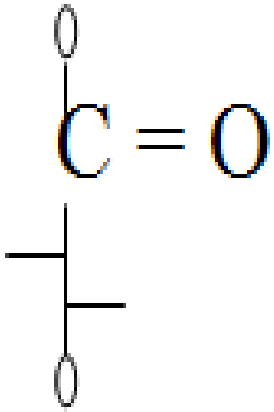
or

D Threulose

أمـا السـكريات الكيتونيـة المحتويـة علـى ٥ ذرات كربـون Ketopentoses فيحتوى كل فرد على ذرتى كربون غير متناسقتين فيكون عدد المشابهات $٢^{٢} = ٤$. فيوجد منها سكرين كل منهما له صورته (D) و (L).



D Ribulose

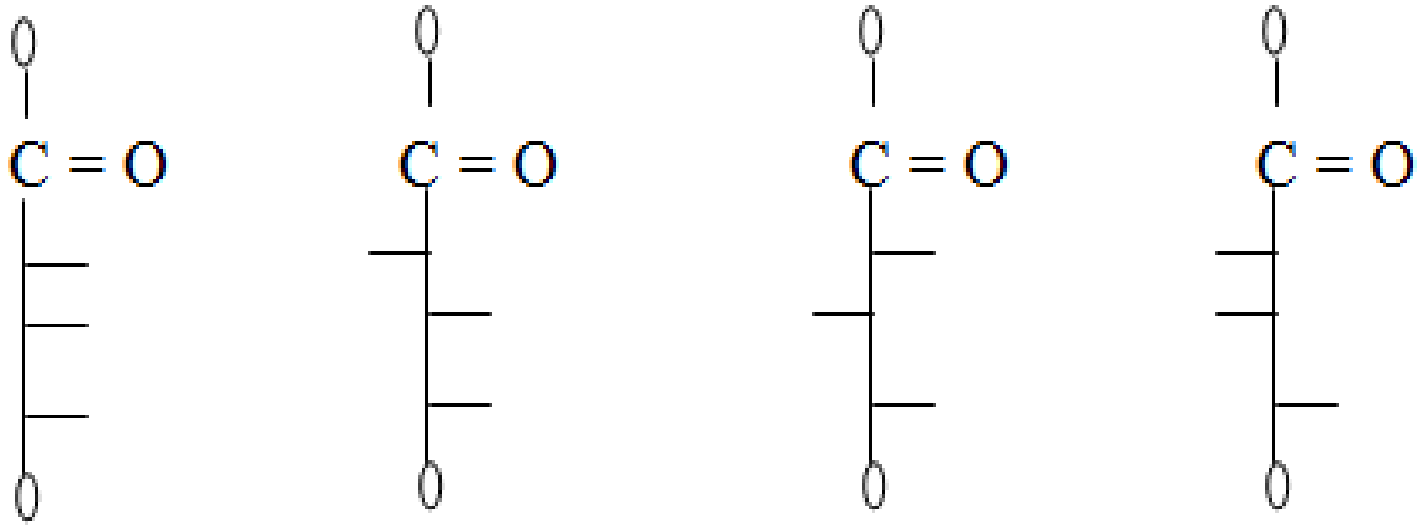


D Xylulose

or

D Lyxulose

السكريات الكيتونية السداسية Ketohexoses يحتوى الفرد منها على ثلاث ذرات كربون غير متناسقة فيكون بذلك عدد المشابهات $٢^{٣}$ = ٨ أربعة أفراد منها فى الصورة (D) وأربعة أخرى فى الصورة (L).



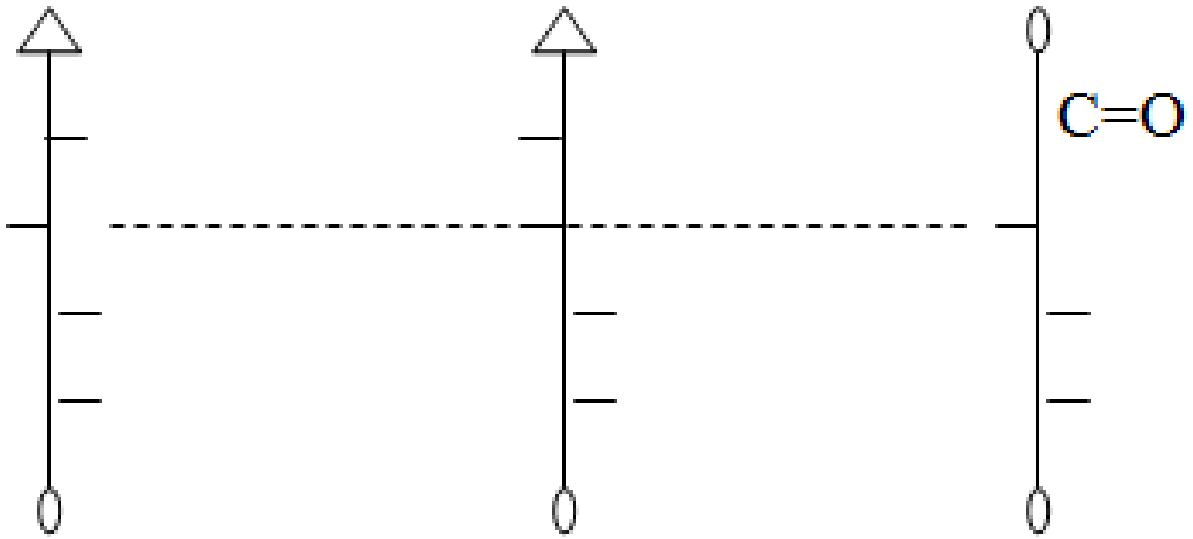
D(+) Allulose or Psicose **D(-) Fructose** **D(+) Sorbose** **D(+) Tagatose**

علاقة السكريات الألدهيدية بالكيتونية:

كل زوج من السكريات الألدهيدية المختلف فقط فى التوزيع حول ذرة الكربون الثانية يعتبر Epimers ويقابل هذا الزوج من السكريات الألدهيدية سكر كيتونى واحد يختلف عنها فى التوزيع حول ذرة الكربون الأولى والثانية فمثل هذه المجموعة (من ثلاث سكريات) تعطى نفس الأوسازون.

فيمكن بذلك ترتيب السكريات الكيتونية والألدهيدية السداسية فى ٤ مجموعات .

أ) الماتوز والجلوكوز والفراكتوز



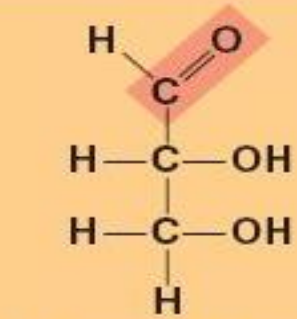
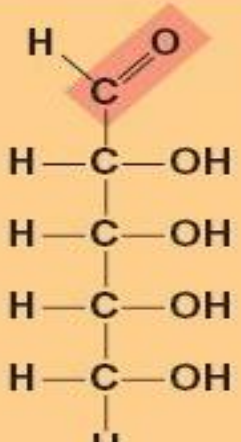
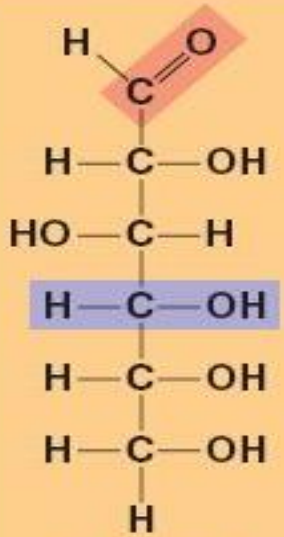
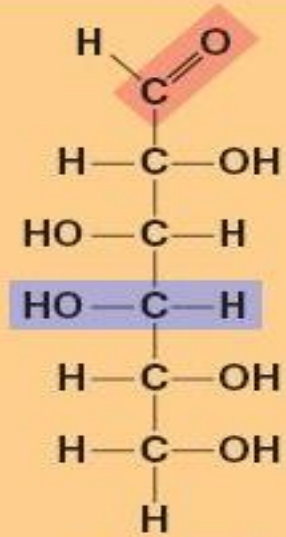
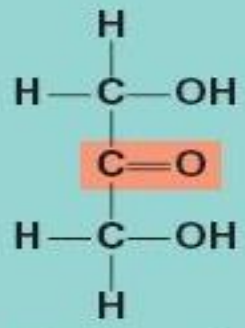
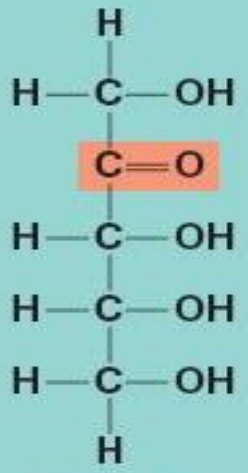
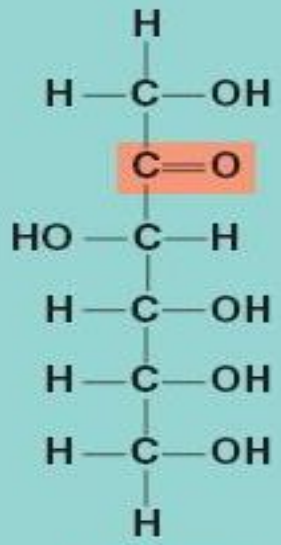
D + Glucose D. Mannose D. Fructose

ب) الجلوكوز والأيدوز والسربوز.
ج) الجالاكتوز والتالوز والتاجاتوز.
د) الألوز والألتتروز والألولوز.

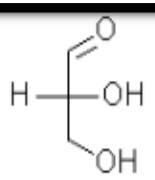
وجدير بالملاحظة أنه عند اختزال أحد السكريات الكيتونية في إحدى المجموعات مثل اختزال سكر الفركتوز بواسطة البورهيدريد أو عوامل مختزلة مشابهة فإنه يتكون سكرين كحولين (جلوسيتول ومانيتول Glucitol & Mannitol) وهذين الكحولين ممكن الحصول عليهما من اختزال الجلوكوز والمانوز

وكذلك الحال عند اختزال التاجاتوز فنحصل على جالاكتيتول وتاليتول Galactitol & Talitol ويمكن الحصول على نفس الكحولين باختزال الجالاكتوز والتالوز.

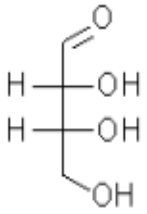
يلاحظ نفس الظاهرة في حالة السكريات الخماسية حيث أن لكل زوج من الـ Epimor يوجد سكر خماسي كيتوني يعطي نفس الأوسازون.

	Triose sugars ($C_3H_6O_3$)	Pentose sugars ($C_5H_{10}O_5$)	Hexose sugars ($C_6H_{12}O_6$)	
Aldoses	 Glyceraldehyde	 Ribose	 Glucose	 Galactose
Ketoses	 Dihydroxyacetone	 Ribulose	 Fructose	

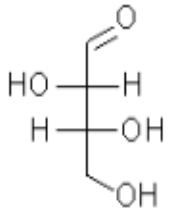
Aldoses



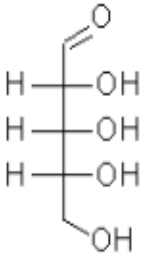
D-Glyceraldehyde



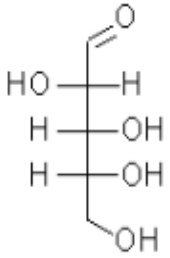
D-Erythrose



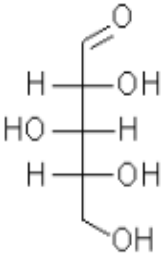
D-Threose



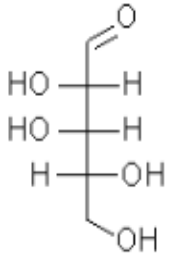
D-Ribose



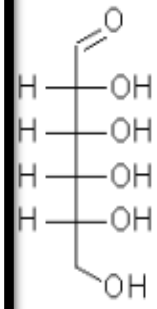
D-Arabinose



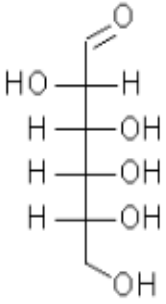
D-Xylose



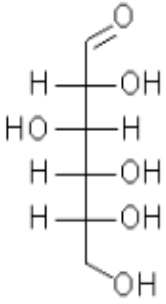
D-Lyxose



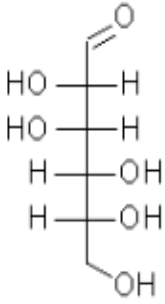
D-Allose



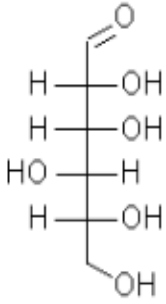
D-Altrose



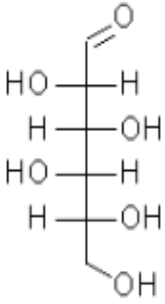
D-Glucose



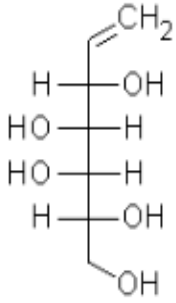
D-Mannose



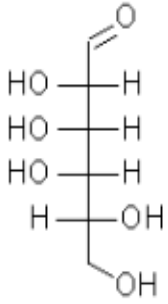
D-Gulose



D-Idose

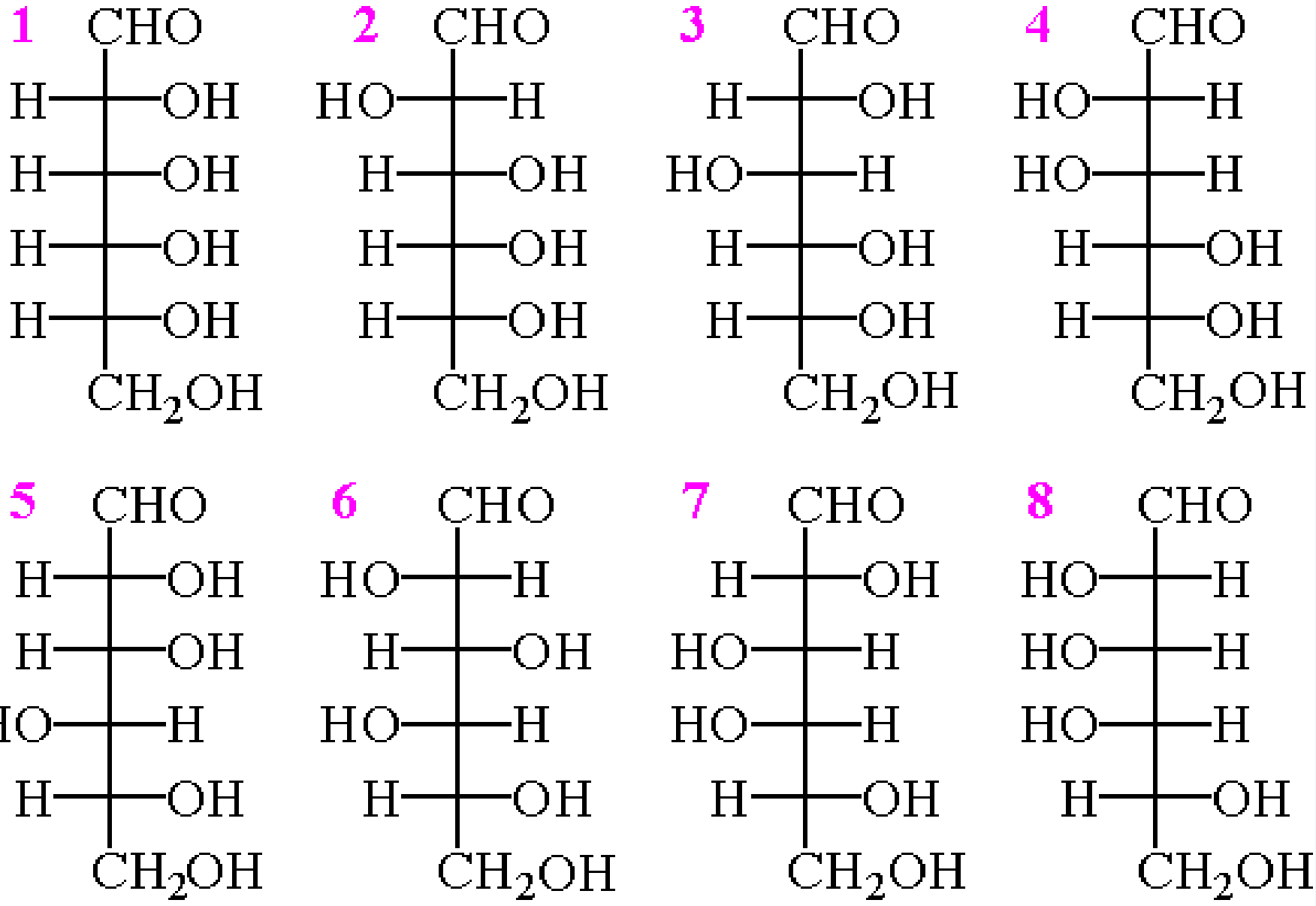


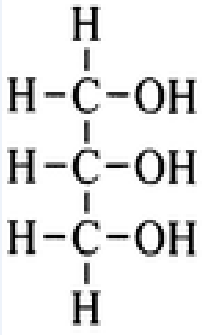
D-Galactose



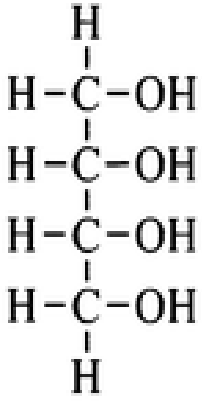
D-Talose

8 D-Aldohexoses

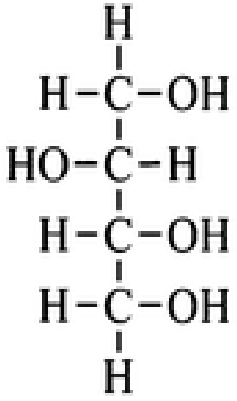




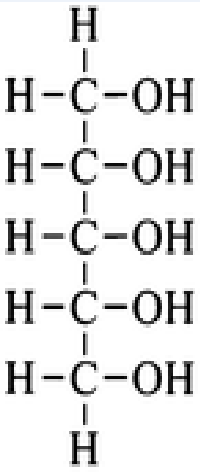
glycerol



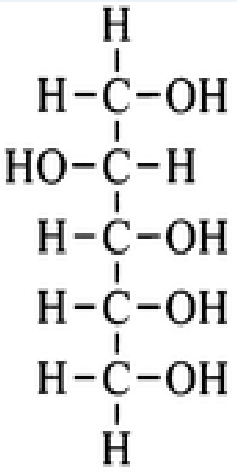
erythritol



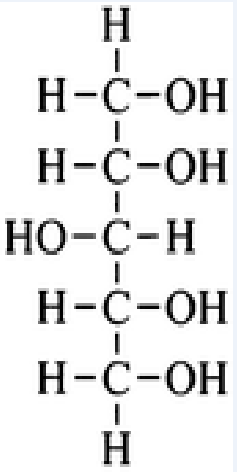
D-threitol



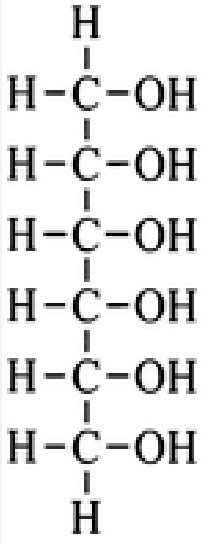
ribitol



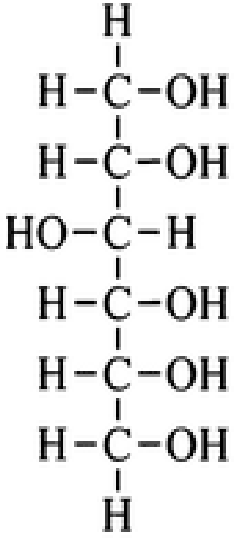
D-arabitol



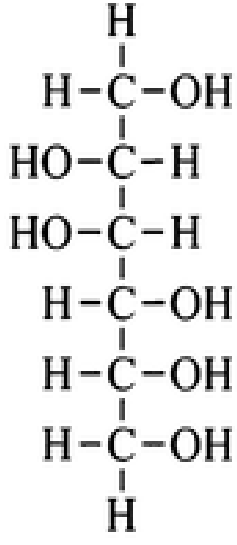
D-xylitol



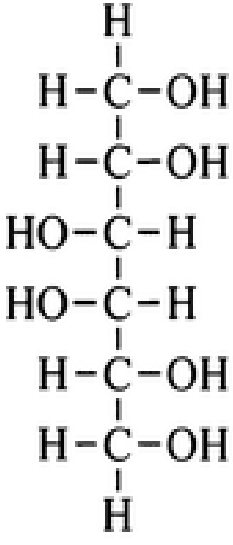
allitol



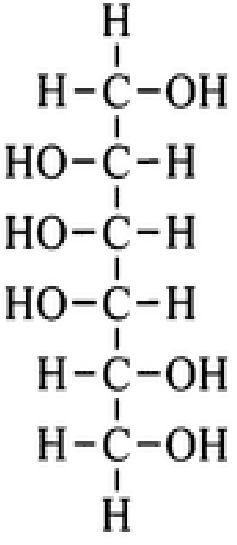
D-sorbitol



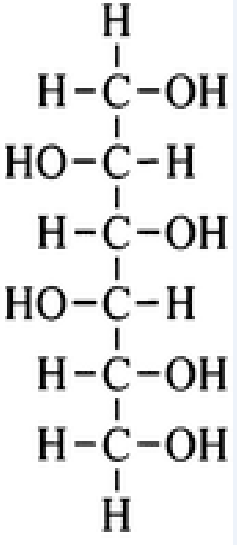
D-mannitol



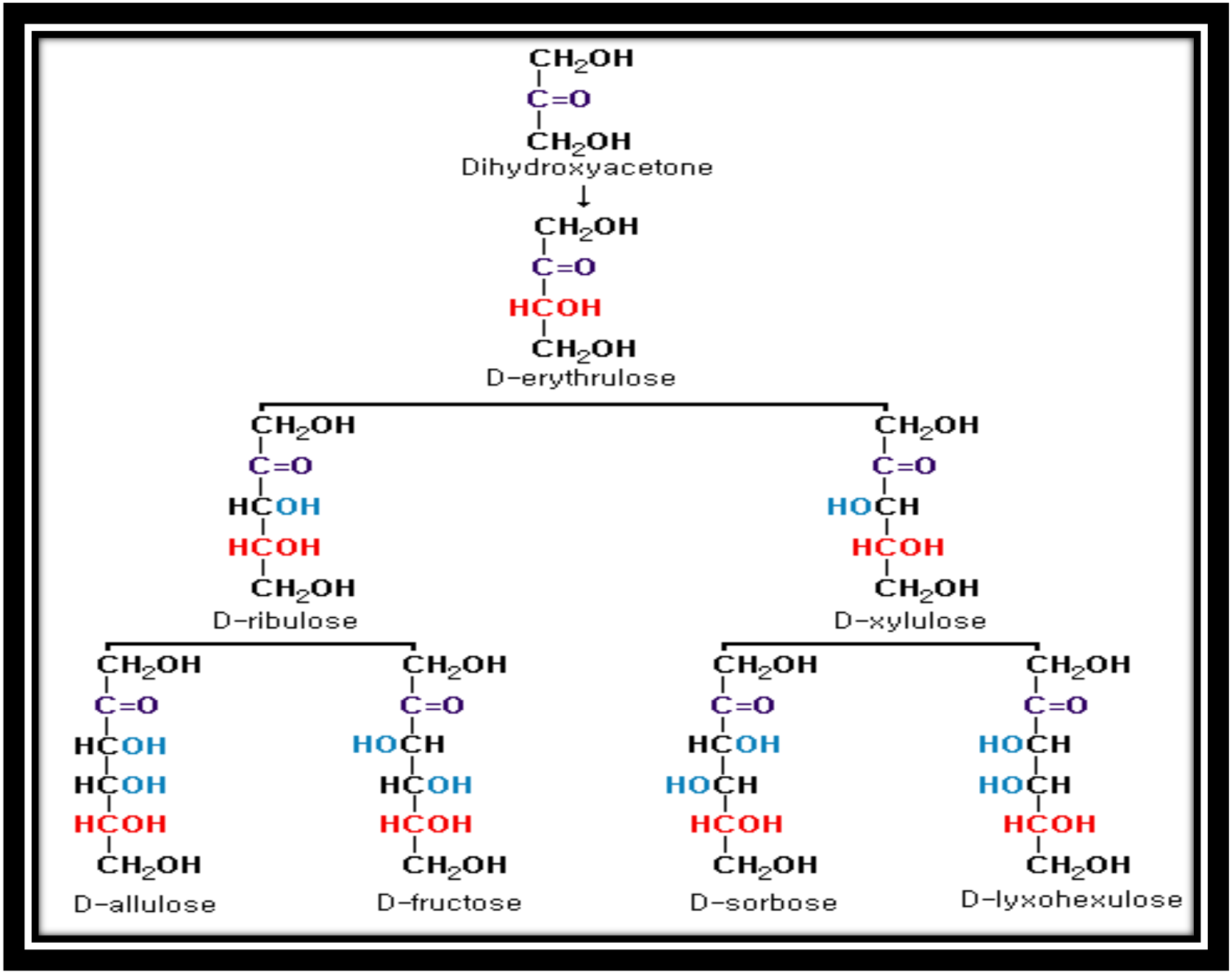
galactitol



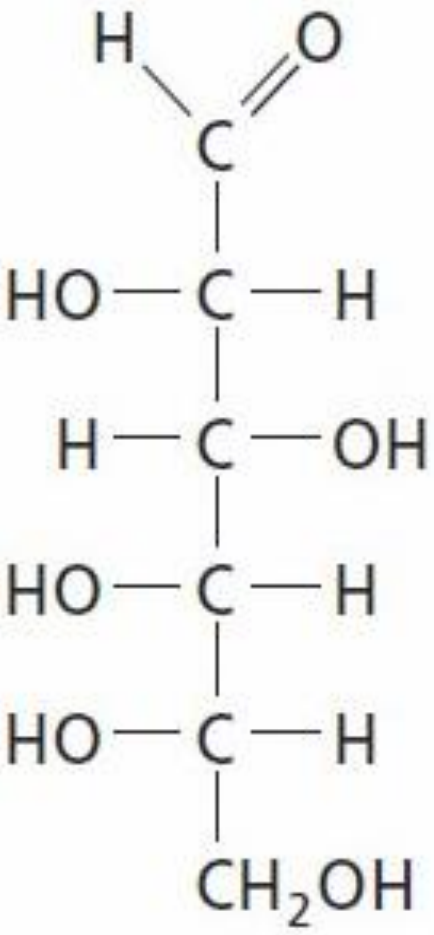
D-talitol



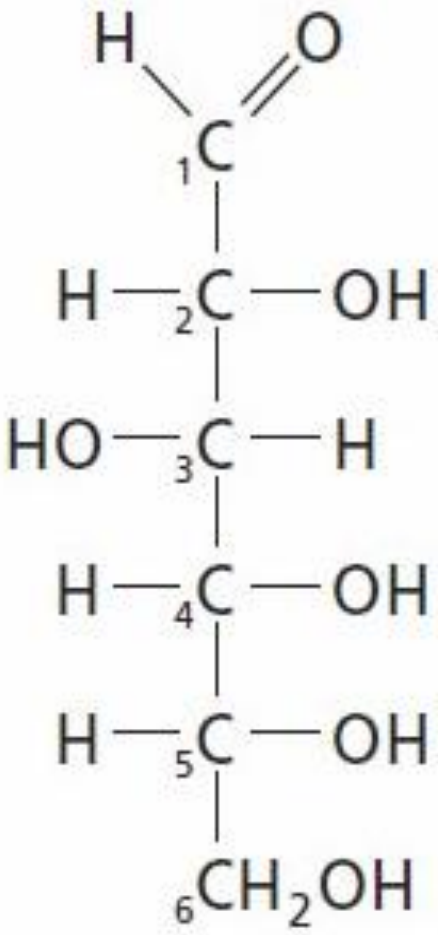
D-iditol


CH2OH
C=O
CH2OH
Dihydroxyacetone
CH2OH
C=O
HCOH
CH2OH
D-erythrulose
CH2OH
C=O
HCOH
HCOH
CH2OH
D-ribulose
CH2OH
C=O
HOCH
HCOH
CH2OH
D-xylulose
CH2OH
C=O
HCOH
HCOH
HCOH
CH2OH
D-allulose
CH2OH
C=O
HOCH
HCOH
HCOH
CH2OH
D-fructose
CH2OH
C=O
HCOH
HOCH
HCOH
CH2OH
D-sorbose
CH2OH
C=O
HOCH
HOCH
HCOH
CH2OH
D-lyxohexulose

Mirror plane

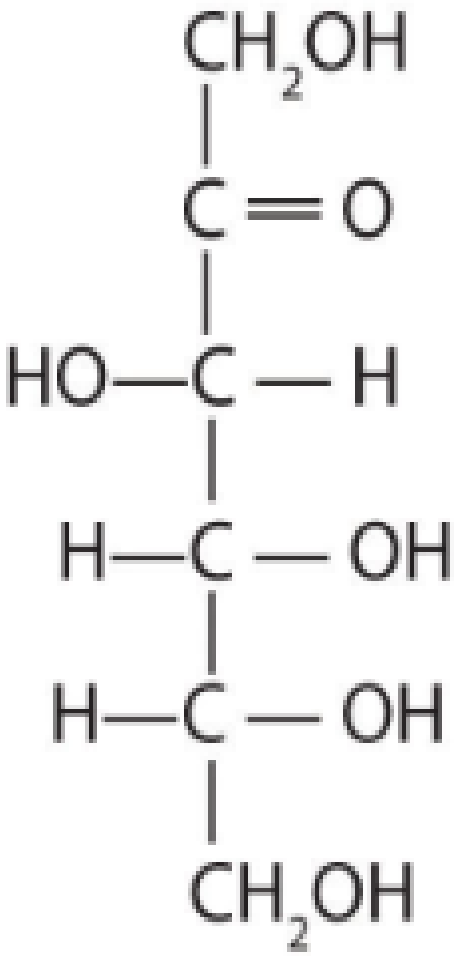


L-Glucose

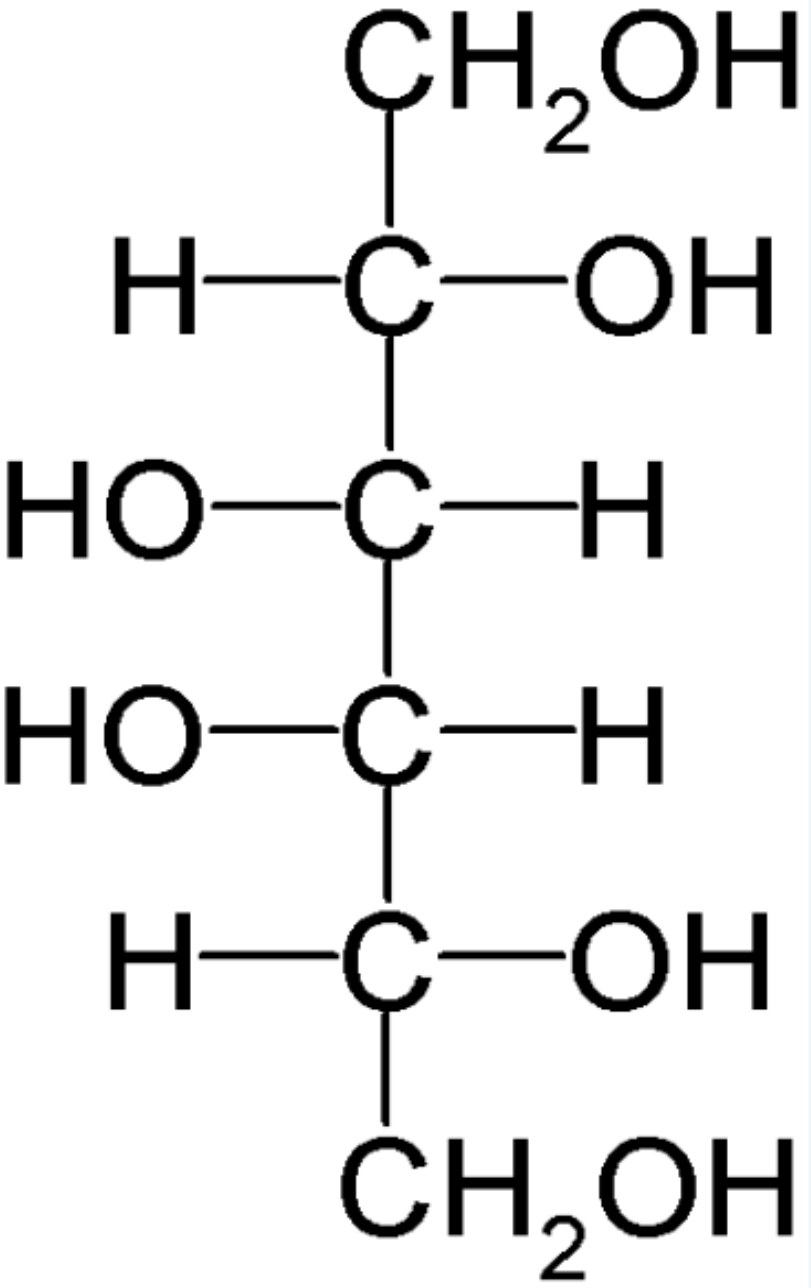


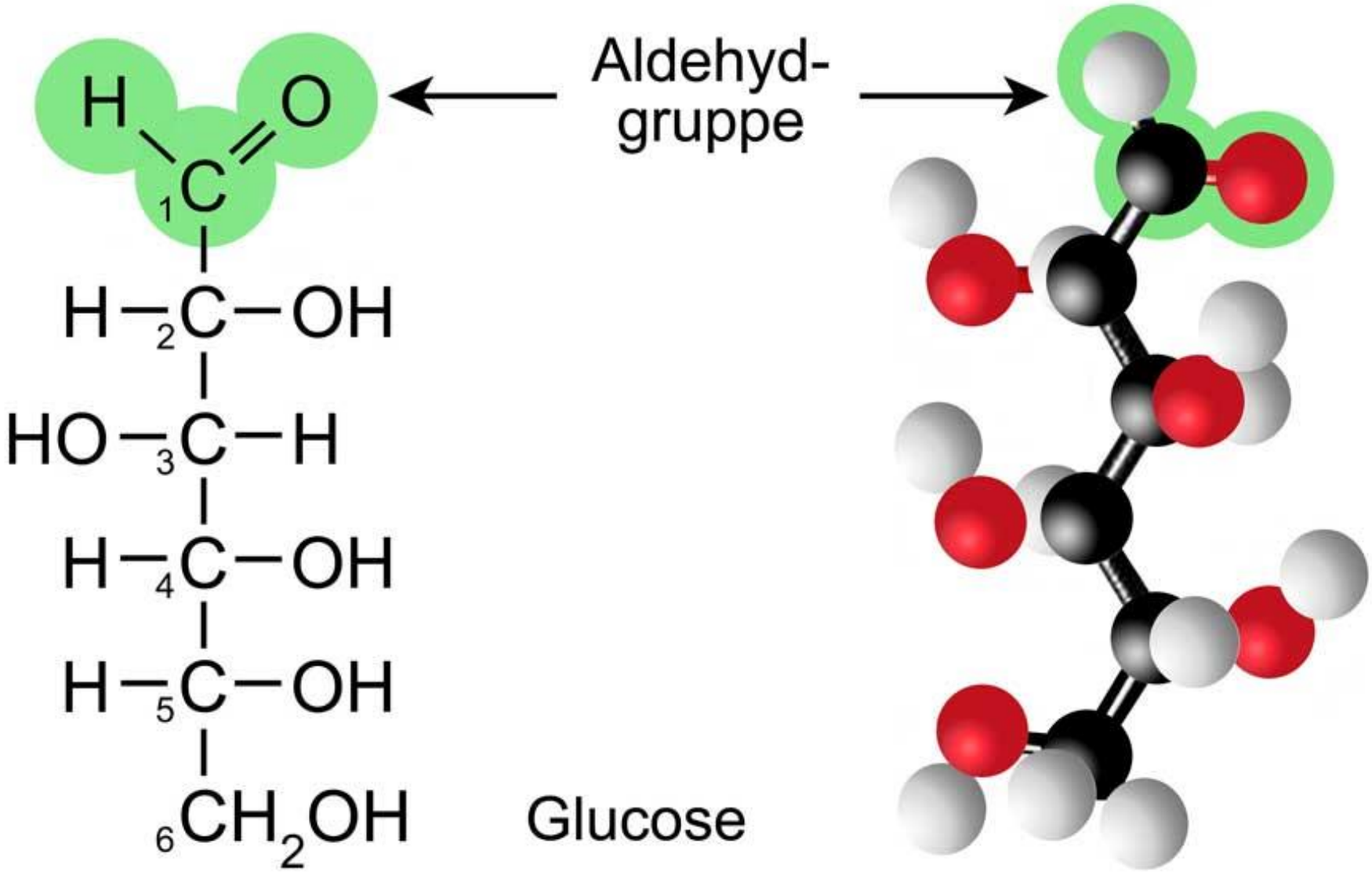
D-Glucose

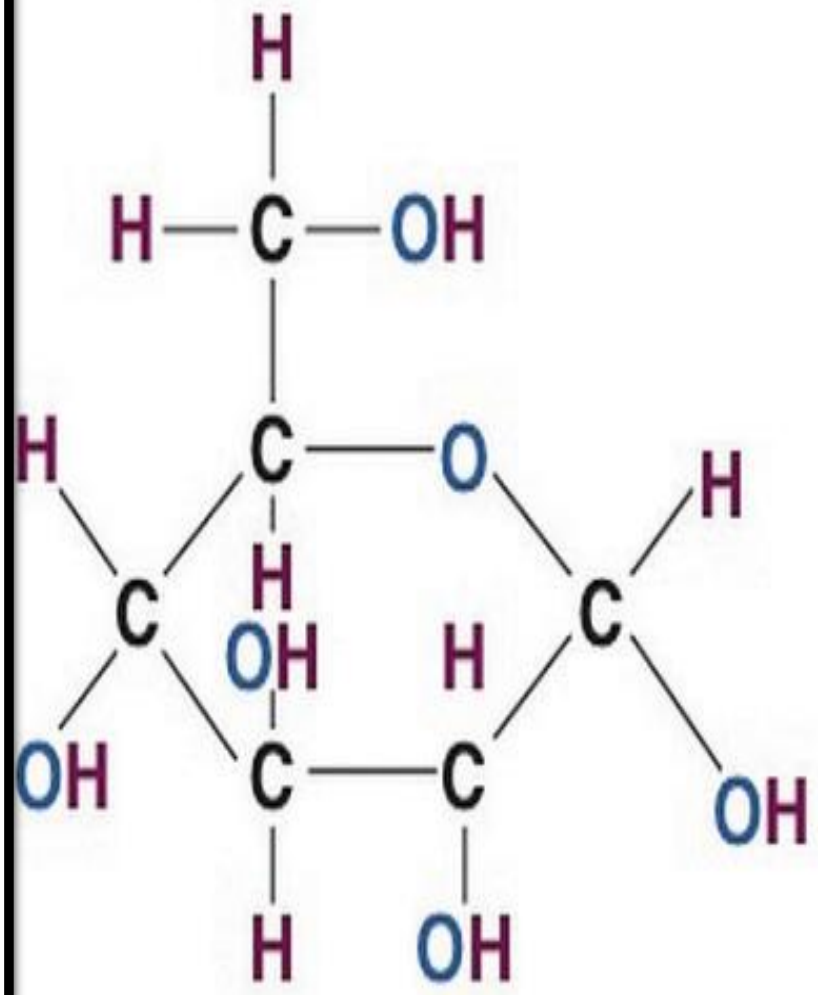
D-Glucose


CH2OH
C=O
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH2OH

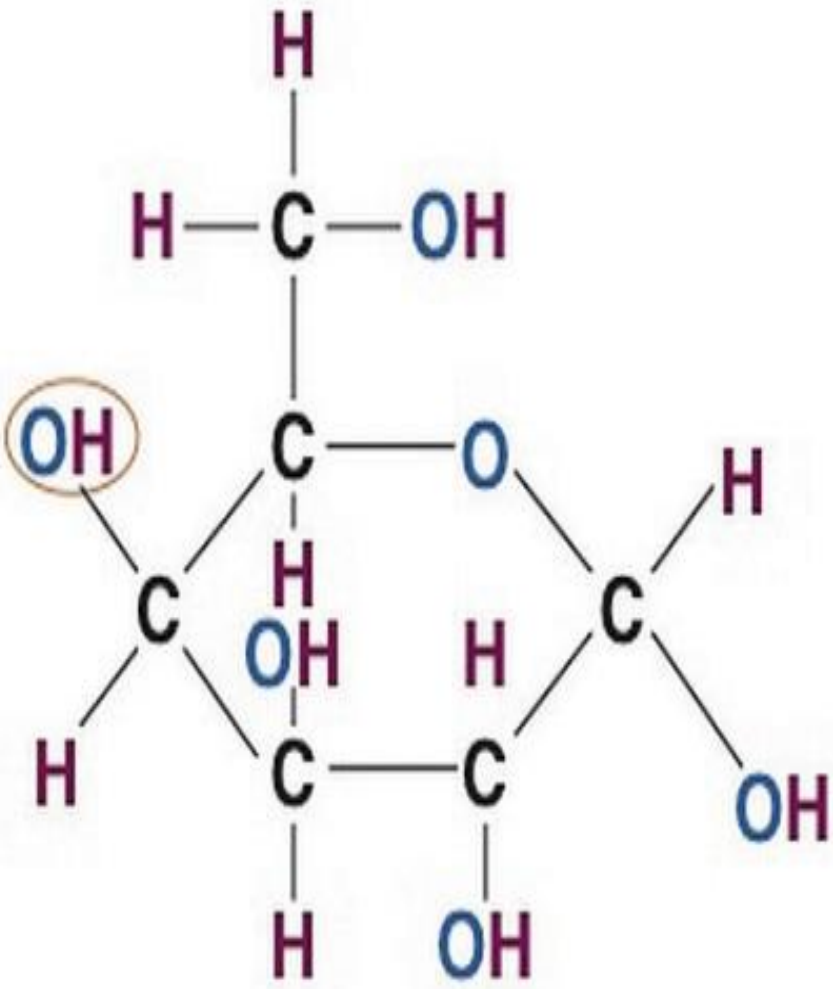
D-(–)-fructose


CH2OH
H—C—OH
HO—C—H
HO—C—H
H—C—OH
CH2OH

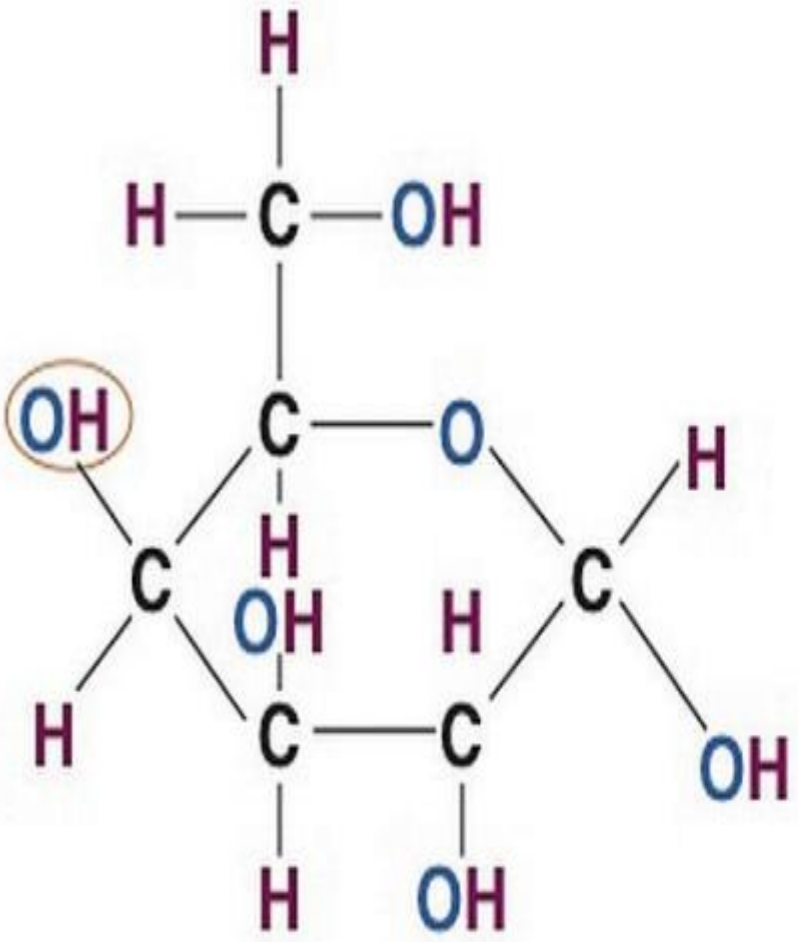

Aldehyd-
gruppe
H
O
1C
H–2C–OH
HO–3C–H
H–4C–OH
H–5C–OH
6CH2OH
Glucose



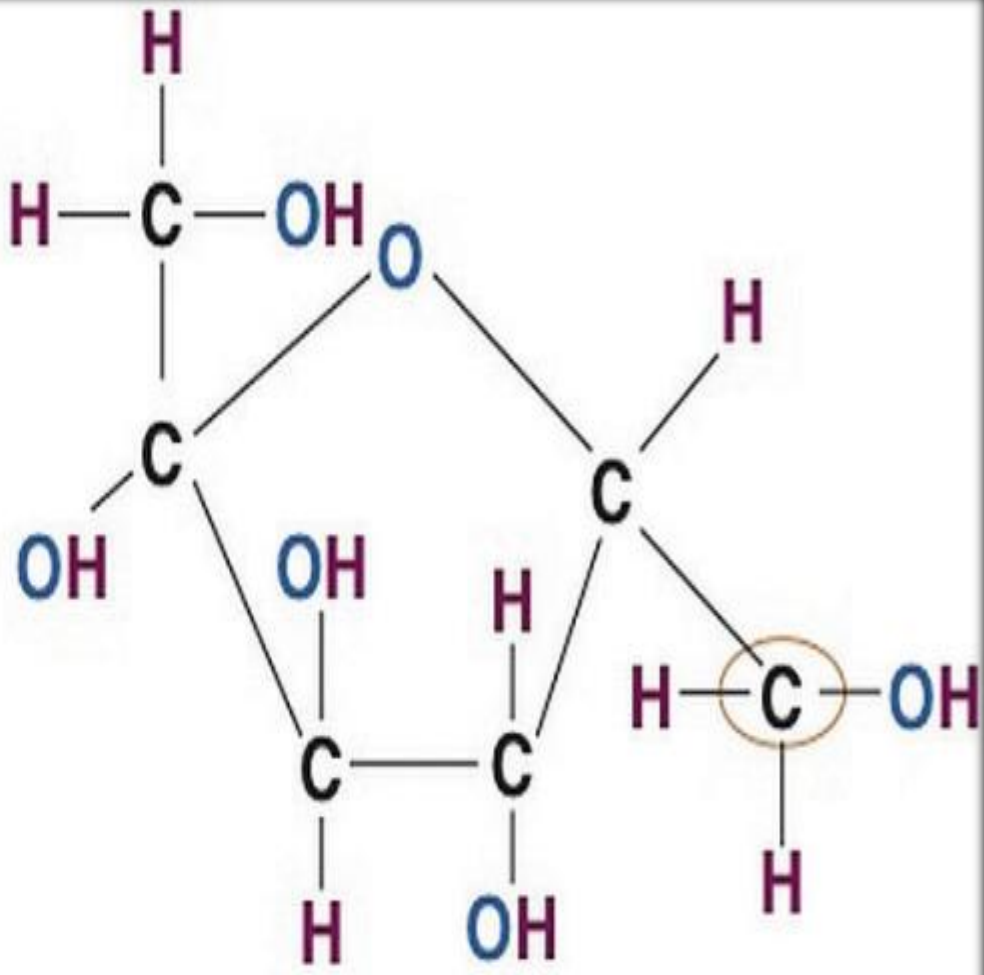
Glucose



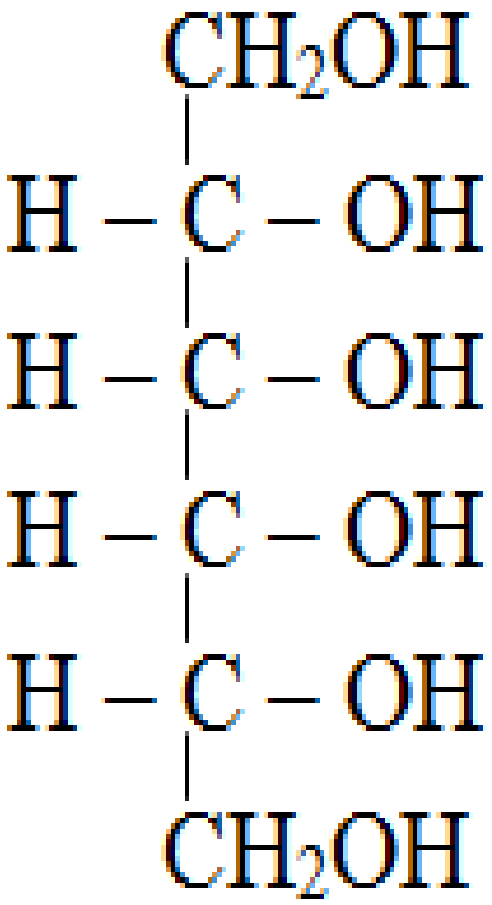
Galactose



Galactose

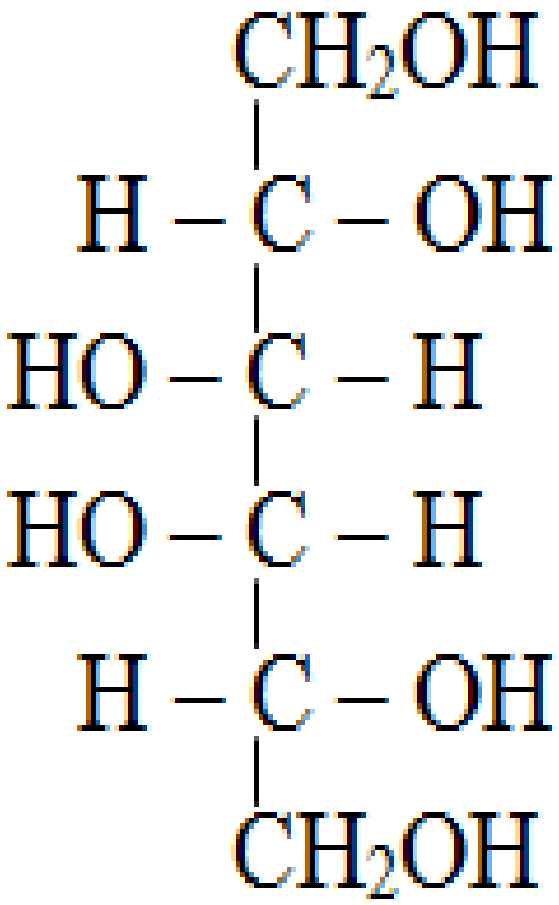


Fructose



Allitol

(meso)



Galactitol

(meso)

محاضرات الكيمياء الحيوية
(جزء الكربوهيدرات)

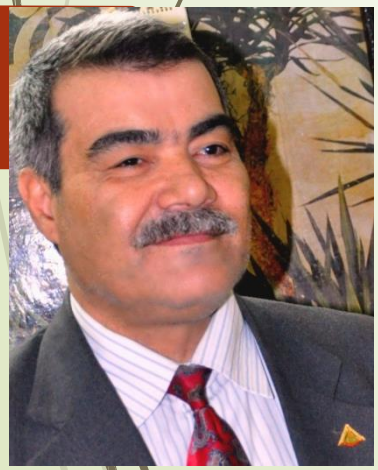
المستوي الثاني (عام)

المحاضرة الثامنة

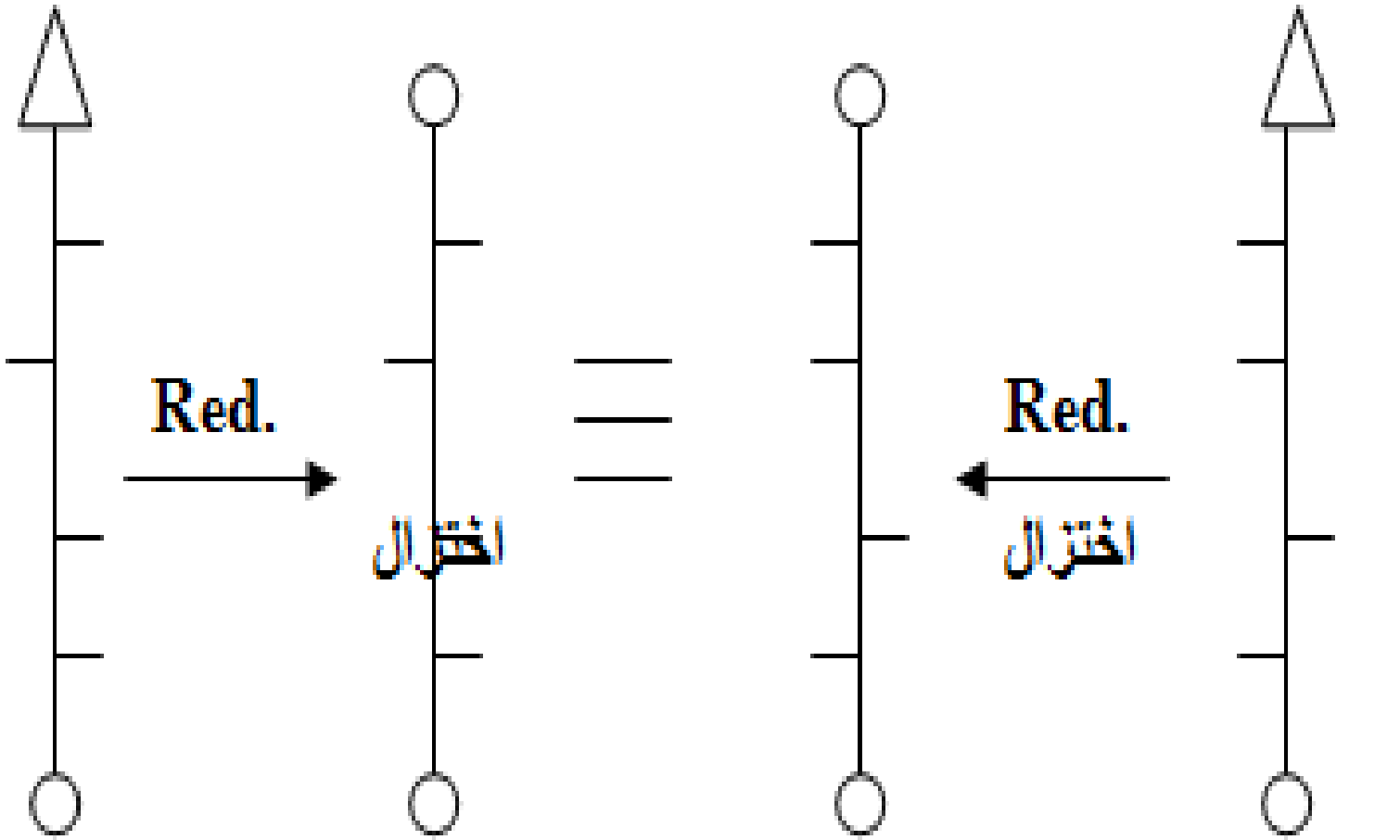
اعداد

أ.د/ فرحات فودة علي فودة

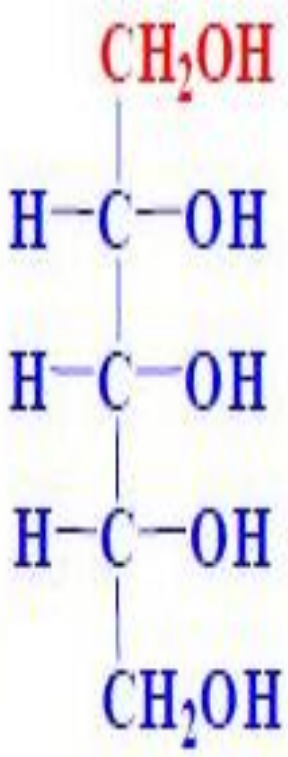
أستاذ الكيمياء الحيوية



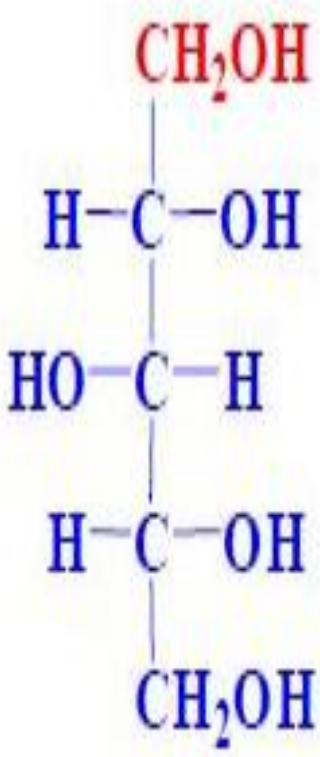
ويلاحظ كذلك أنه عند اختزال بعض السكريات أو أكسدتها قد تعطى نفس السكر الكحولى أو الحامض السكرى. وذلك كما فى حالة اختزال D جلوكوز، L جولوز فكل منهما يعطى جلوسيتول.



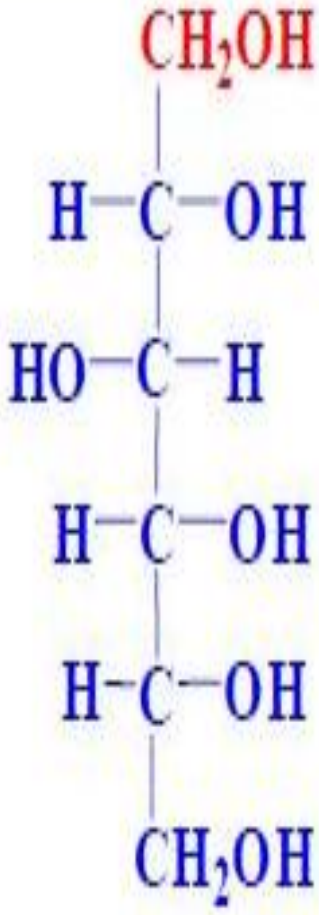
D. Glucose D. Glucitol L. Gulitol L. Gulose



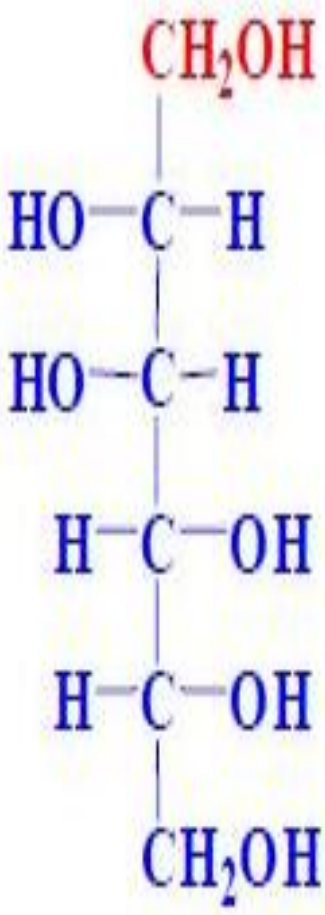
ribitol



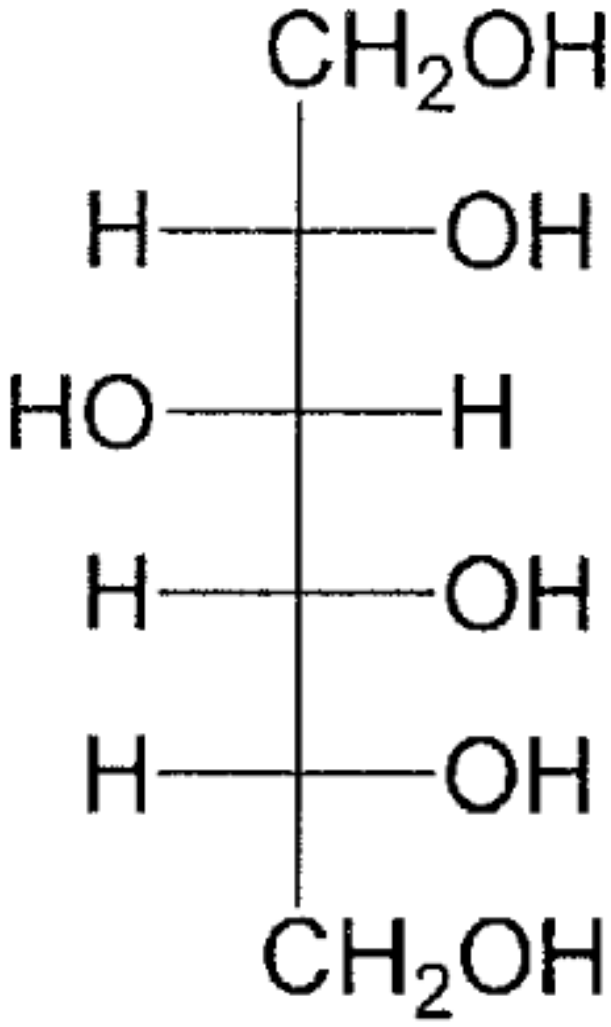
xylitol



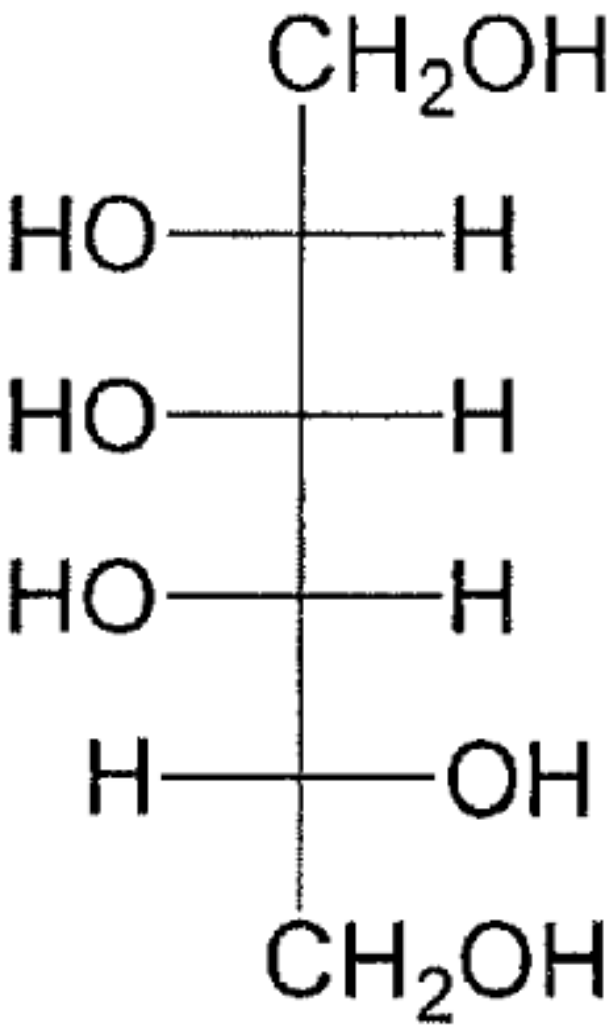
D-glucitol



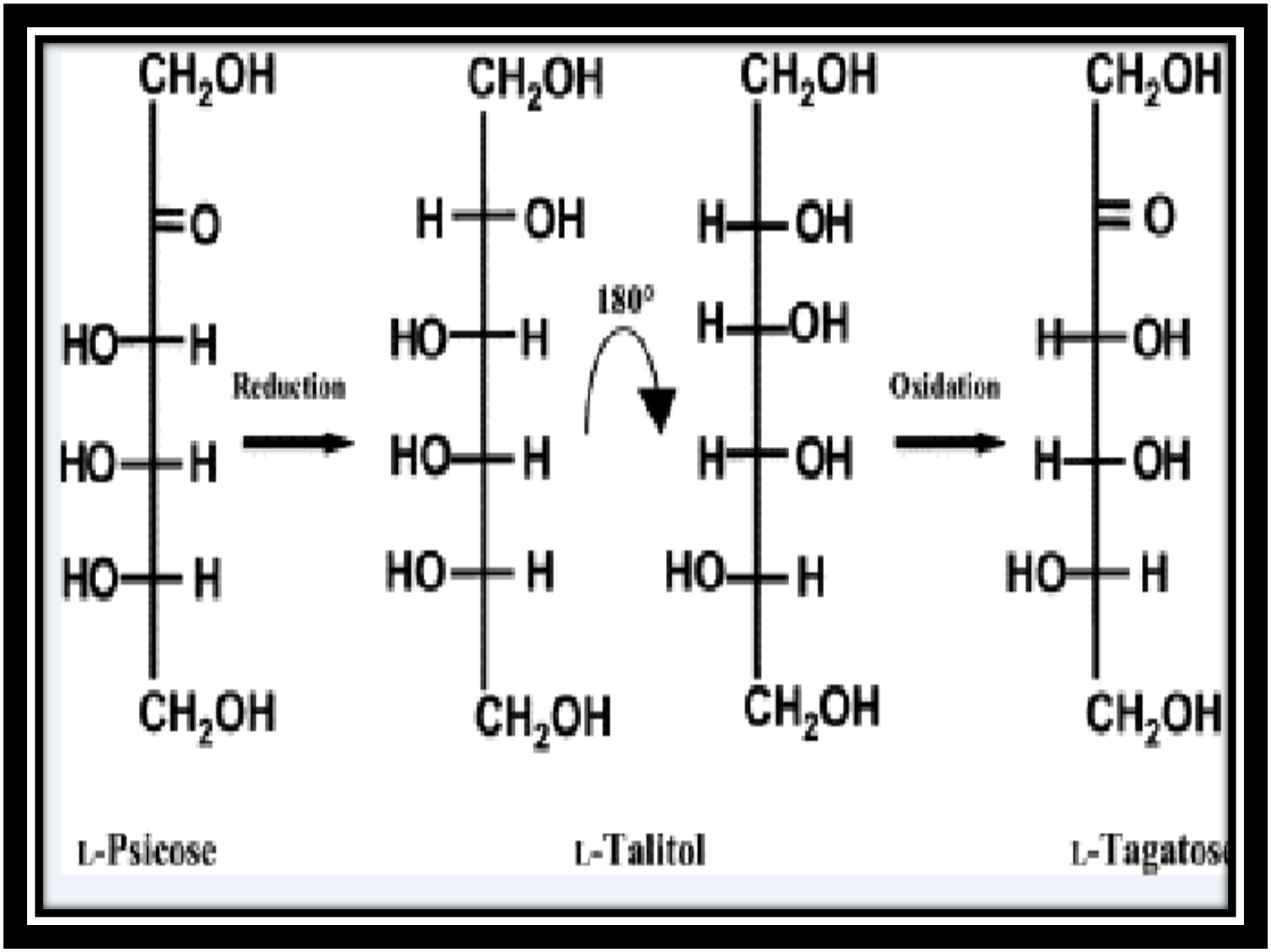
D-mannitol

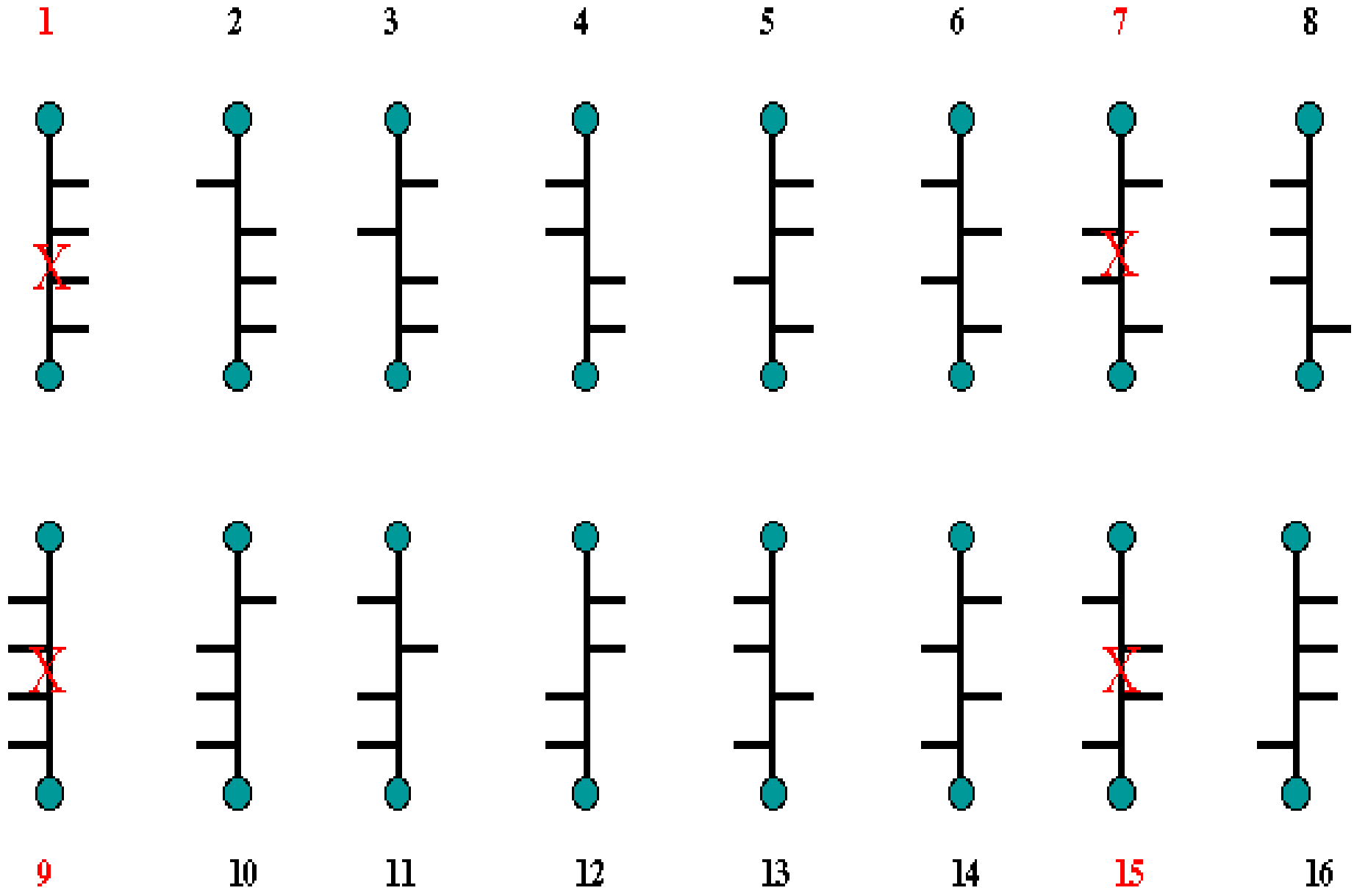


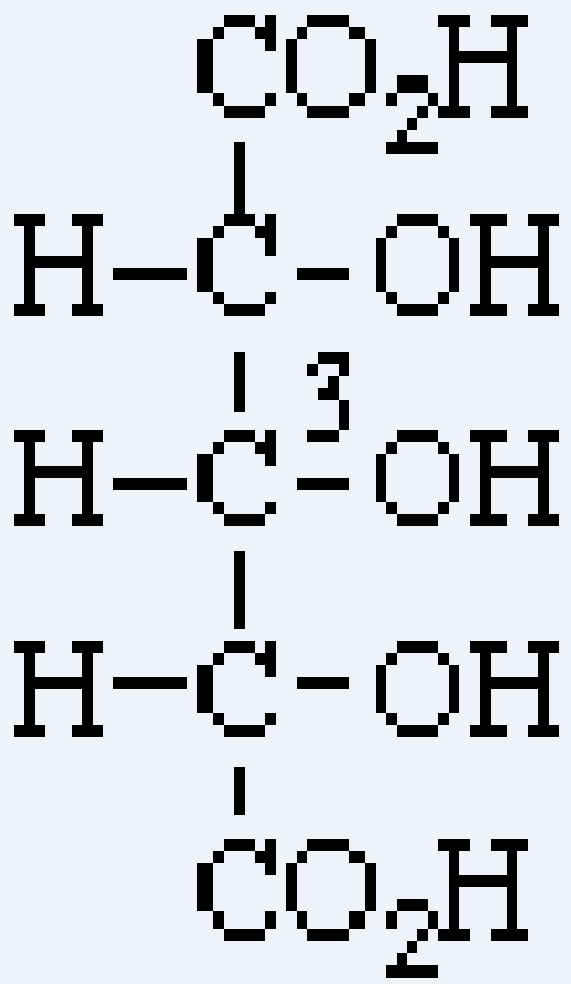
sorbitol



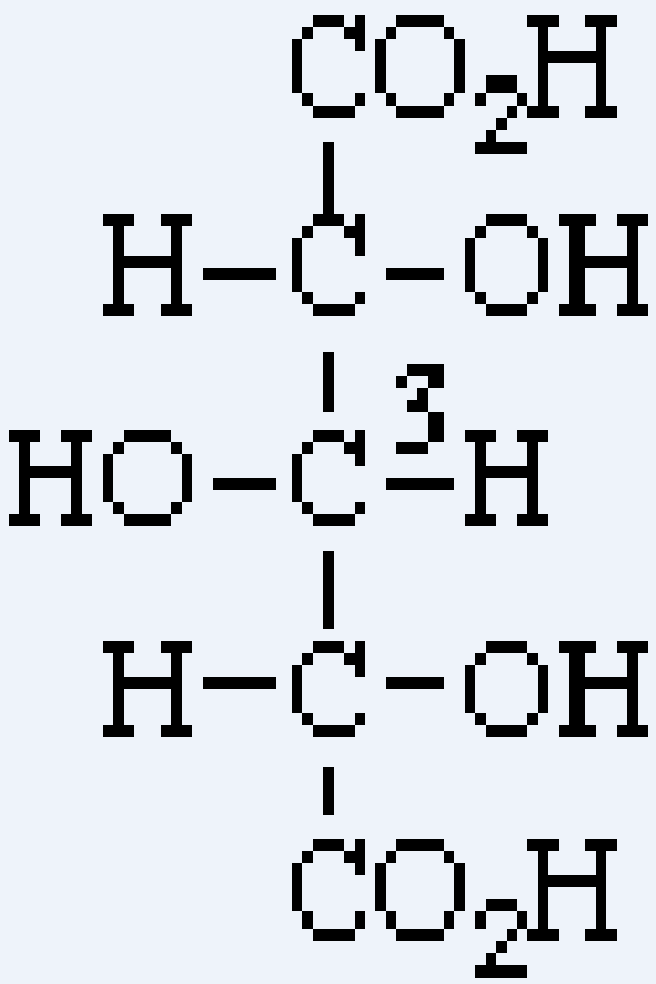
talitol


CH2OH
O
HO H
HO H
HO H
CH2OH
Reduction
H OH
HO H
HO H
HO H
CH2OH
180°
H OH
H OH
H OH
HO H
CH2OH
Oxidation
H OH
H OH
HO H
CH2OH
L-Psicose
L-Talitol
L-Tagatose


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16



ribaric acid



xylaric acid

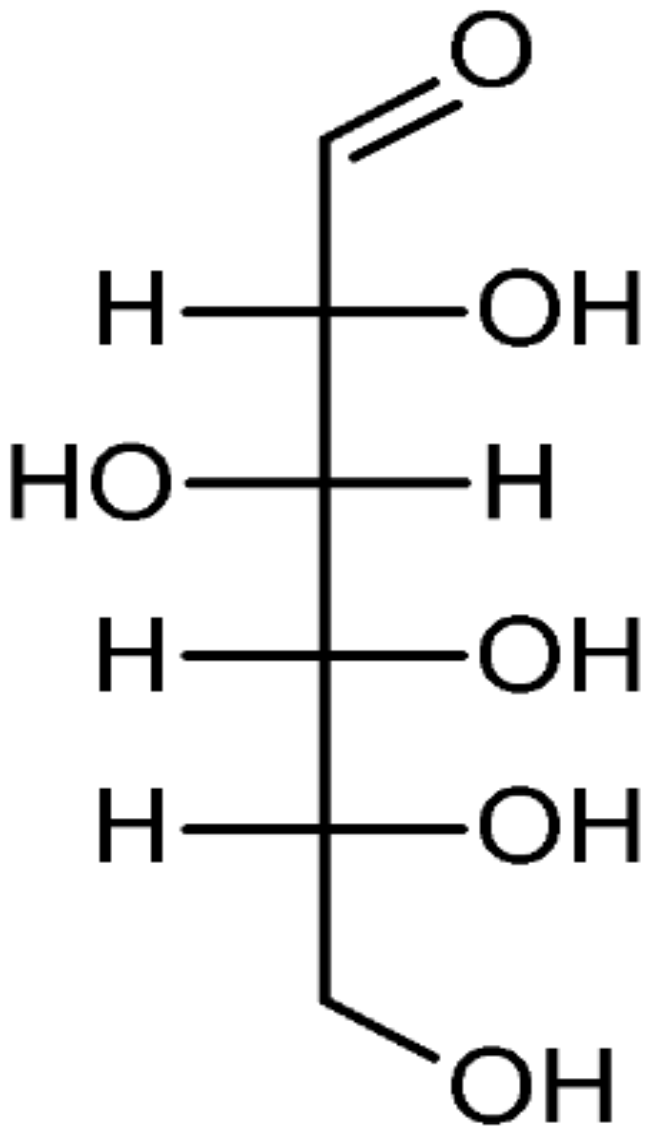
الأحماض اليورانية Uronic:

ويشتق اسمها من السكر المناظر باستبدال المقطع ose بالمقطع uronic

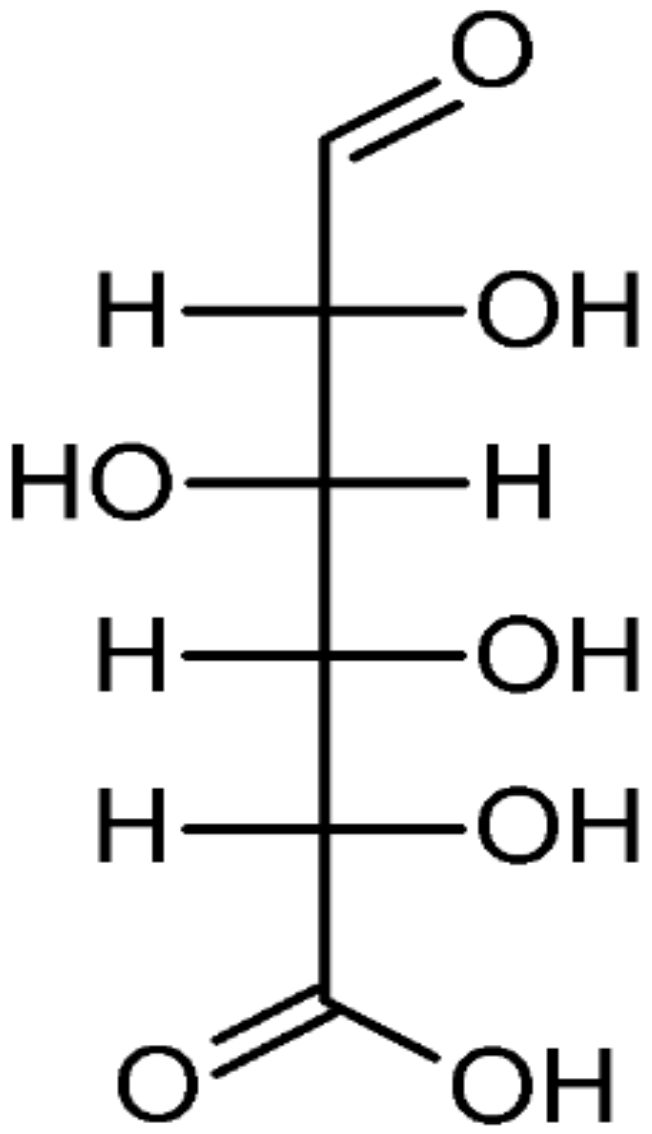
Galactose ⟶ Galacturonic

Mannose ⟶ Mannuronic

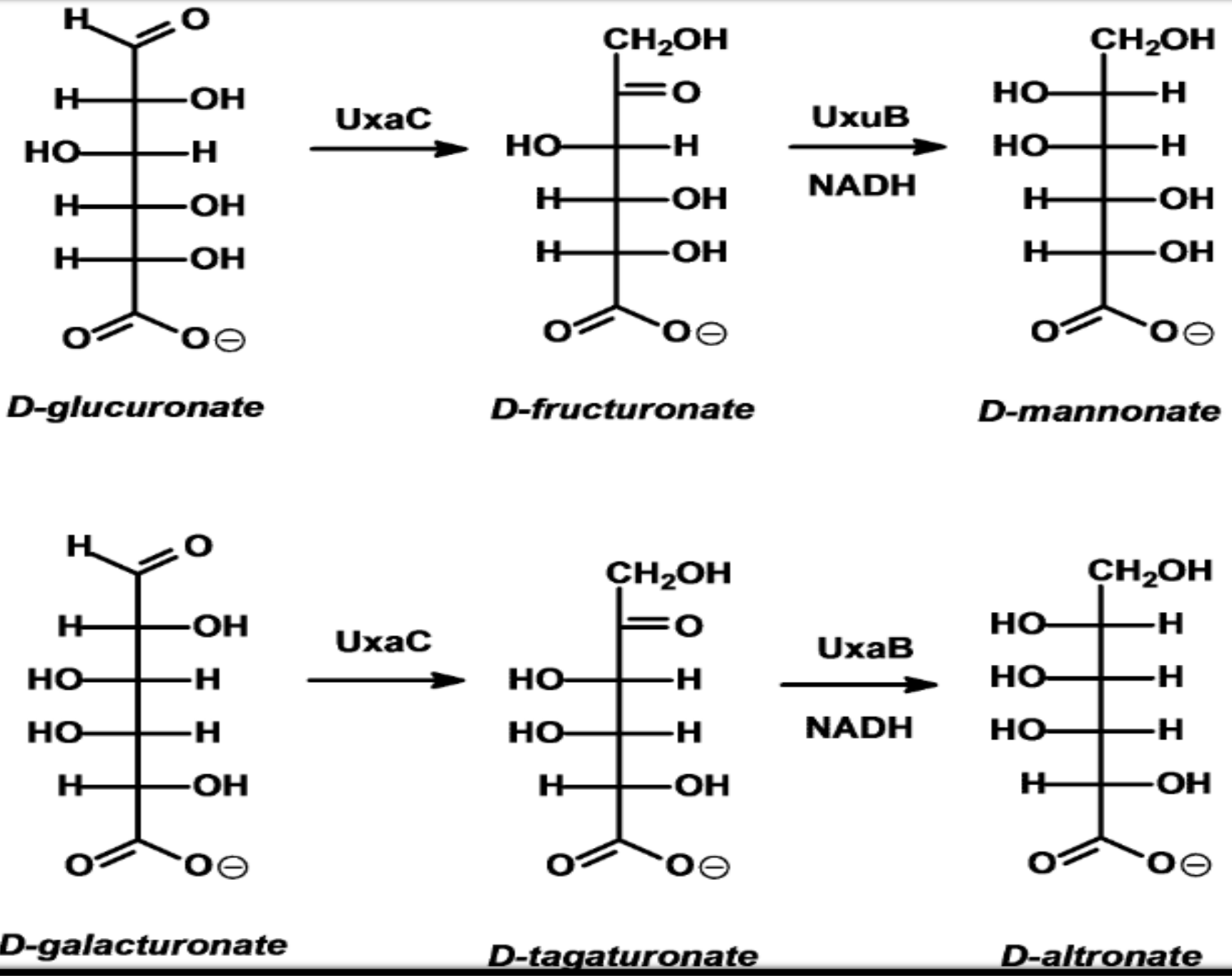
وعدد المشابهات فيها ينطبق تماما على ما قيل فى عدد لمشابهات فى حالة السكريات العادية حيث لا يتماثل فيها طرفى الجزئ.



Glucose

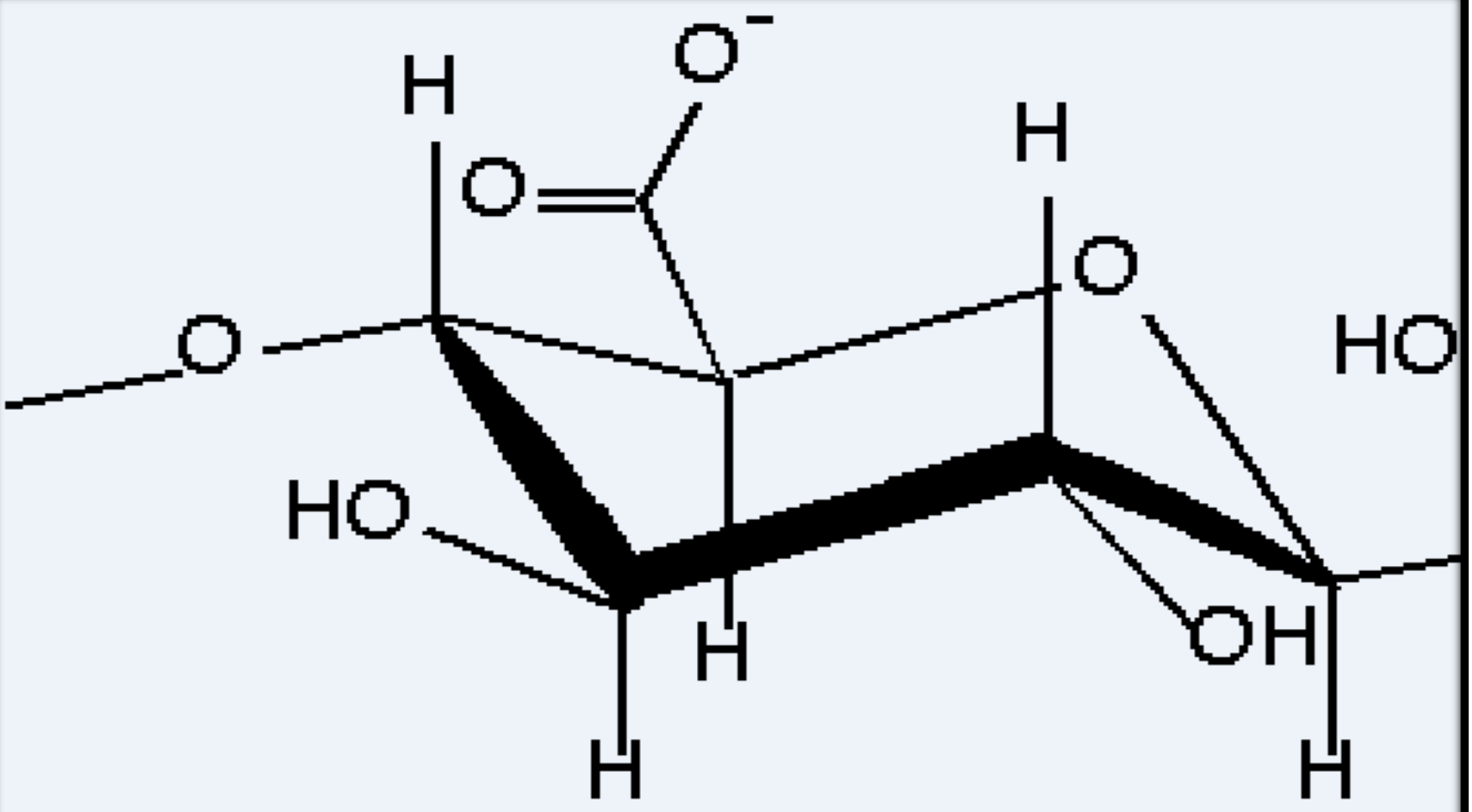


Glucuronic acid



D-glucuronate D-fructuronate D-mannonate

D-galacturonate D-tagaturonate D-altronate



Glucuronic acid

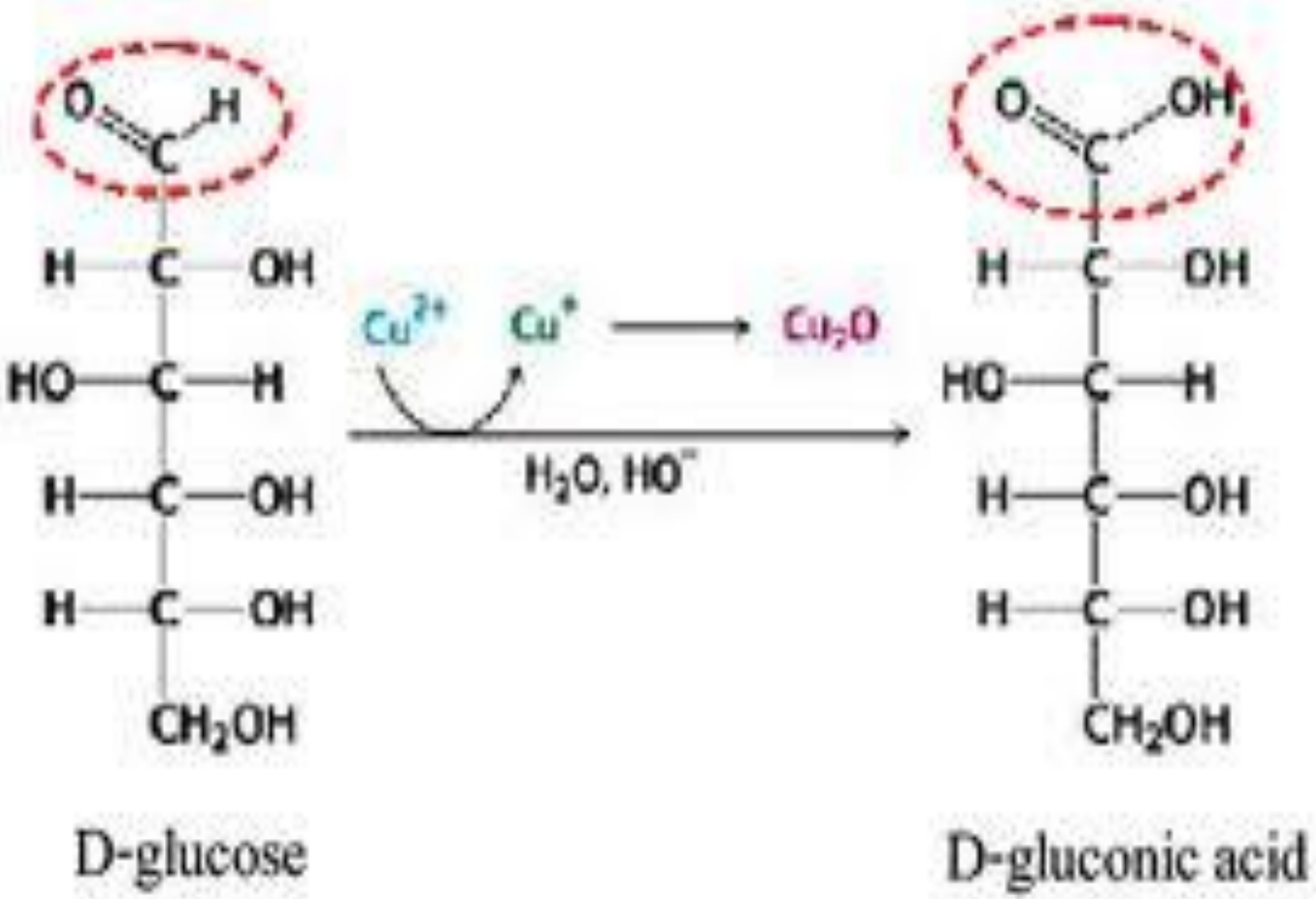
الأحماض الألدونية Aldonic:

ويشتق اسمها من السكريات المناسبة باستبدال المقطع ose بالمقطع onic

Glucose ⟶ Gluconic

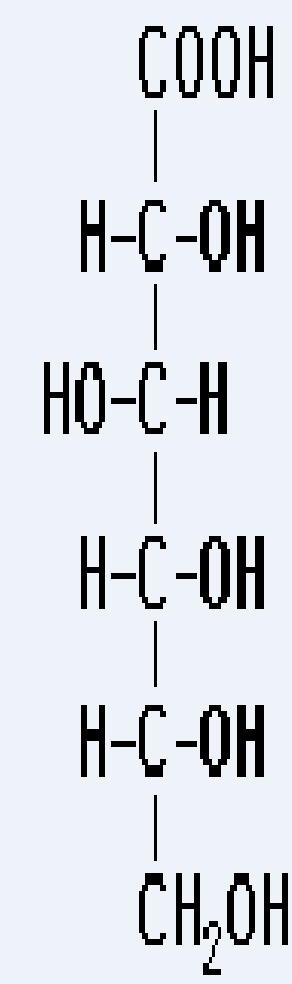
Ribose ⟶ Ribonic

ولإيجاد عدد المشابهات تطبق القوانين الخاصة بعدم تماثل شطرى الجزئ فيكون عدد المشابهات مماثلا لعدد المشابهات فى حالة السكريات الألدهيدية.

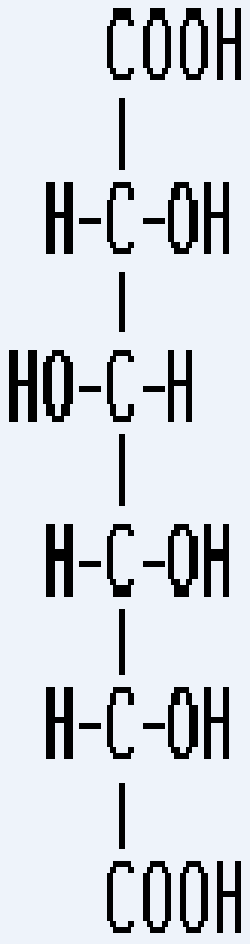


D-glucose

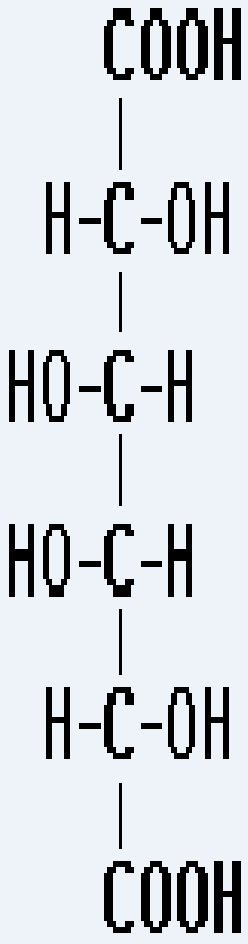
D-gluconic acid



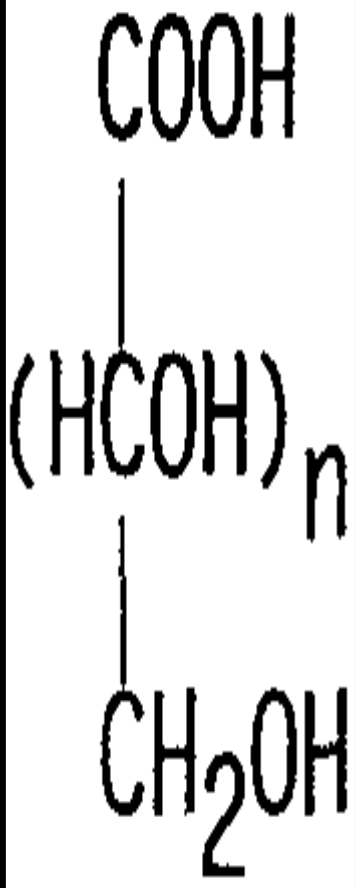
D-Gluconic acid

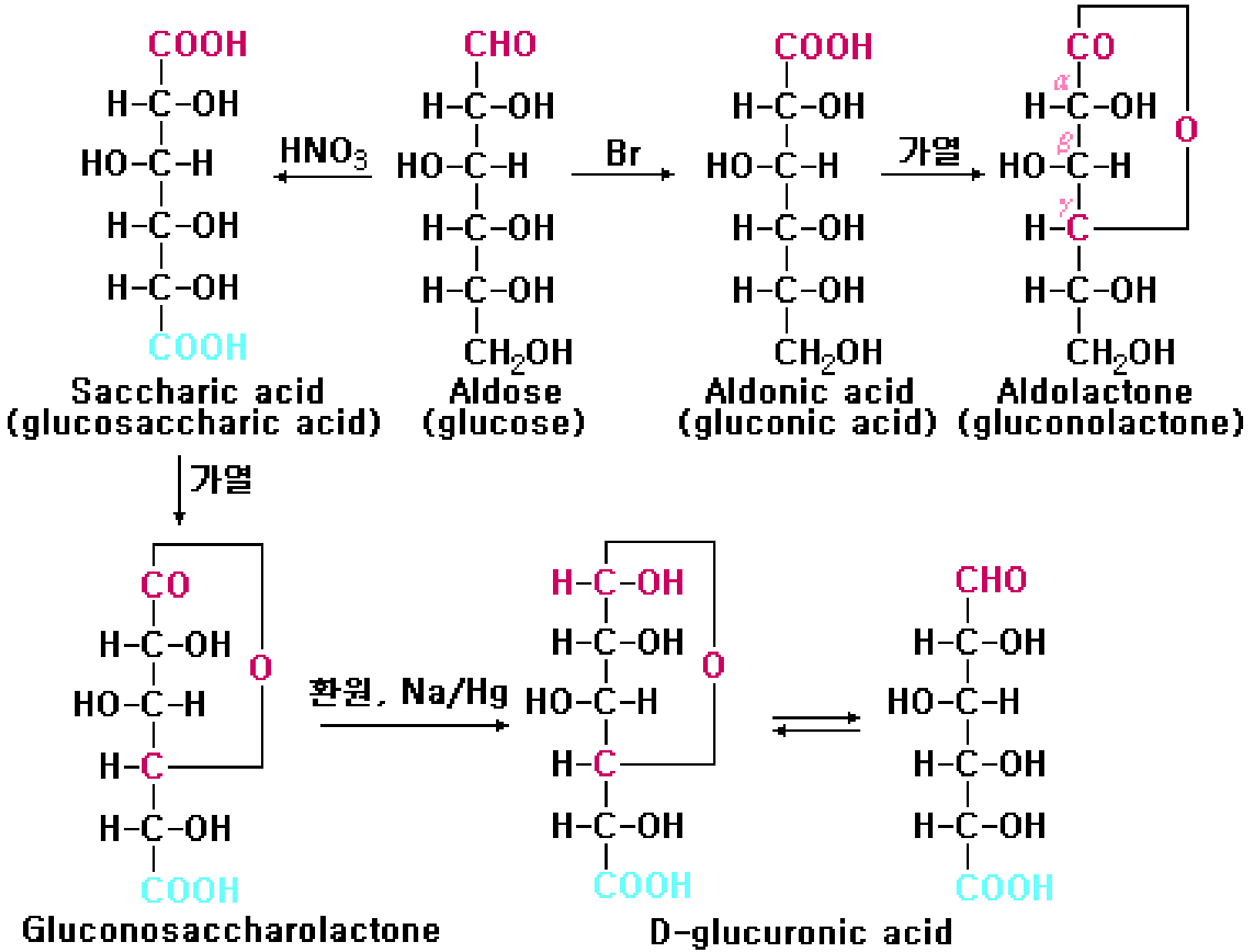


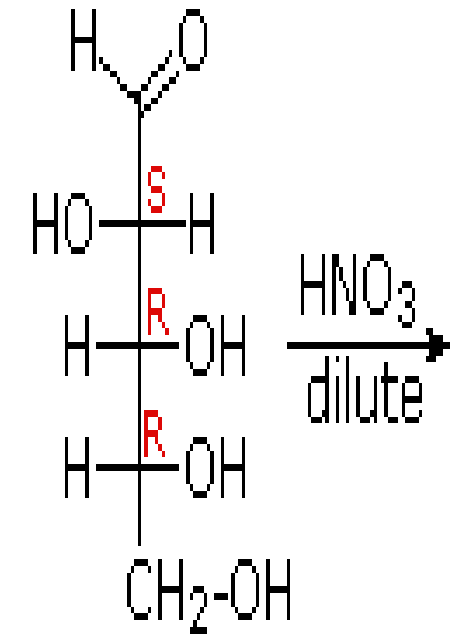
D-Glucodaccharic acid



D-Galactaric acid

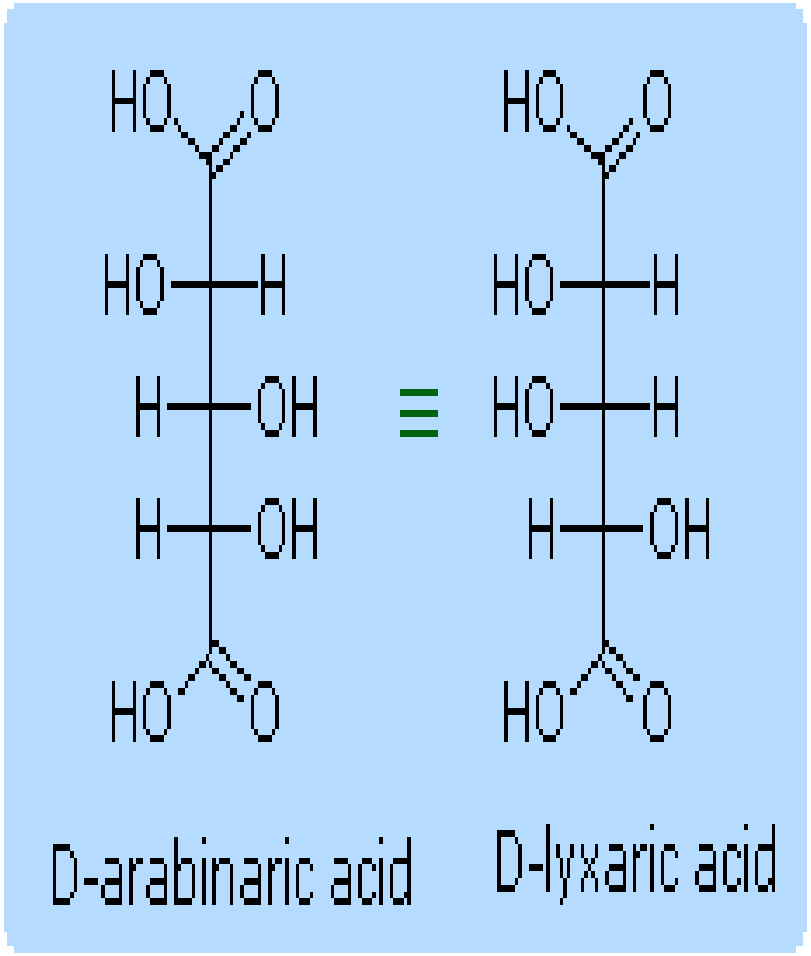



COOH
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
COOH
Saccharic acid
(glucosaccharic acid)
HNO3
CHO
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
Aldose
(glucose)
Br
COOH
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
Aldonic acid
(gluconic acid)
가열
CO
α
H-C-OH
O
β
HO-C-H
γ
H-C
H-C-OH
CH2OH
Aldolactone
(gluconolactone)
가열
CO
H-C-OH
O
HO-C-H
H-C
H-C-OH
COOH
Gluconosaccharolactone
환원, Na/Hg
H-C-OH
H-C-OH
O
HO-C-H
H-C
H-C-OH
COOH
CHO
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
COOH
D-glucuronic acid



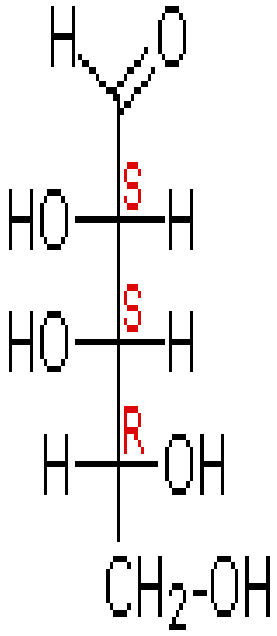
D-(-)-arabinose

HNO_3 dilute



D-arabinaric acid D-lyxaric acid

HNO_3 dilute



D-(-)-lyxose

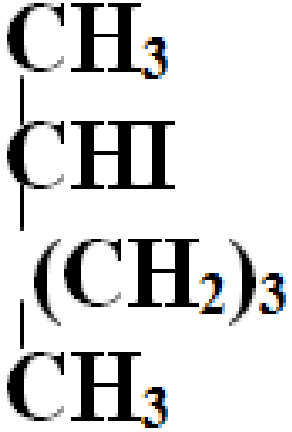
تفاعلات سكريات الألدوهكسوز وإثبات وجود مجموعة ألدهيدية ومجموعات كحولية:

تفاعل سكريات الألدوهكسوز في بعض الحالات كأنها سكريات تحتوى على خمسة مجاميع أيدروكسيل ومجموعة ألدهيدية Pentahydroxyaldehyde أو بمعنى آخر تسلك هذه السكريات فى تفاعلاتها سلوك المركب المماثل ذات السلسلة المفتوحة .

ولكن الكثير من تفاعلات الجلوكوز والسكرات المماثلة تثبت أنه لا توجد مجموعة ألدهيدية حرة مما يؤيد وجود هذه المركبات فى حالة حلقية . وسنتكلم هنا عن بعض تفاعلات الجلوكوز على أساس أنه Pentahydroxyaldehyde وأمكن على أساسه إثبات وجود المجموعات الألدهيدية والكحولية.

أ) إثبات وجود مجموعة ألدهيدية:

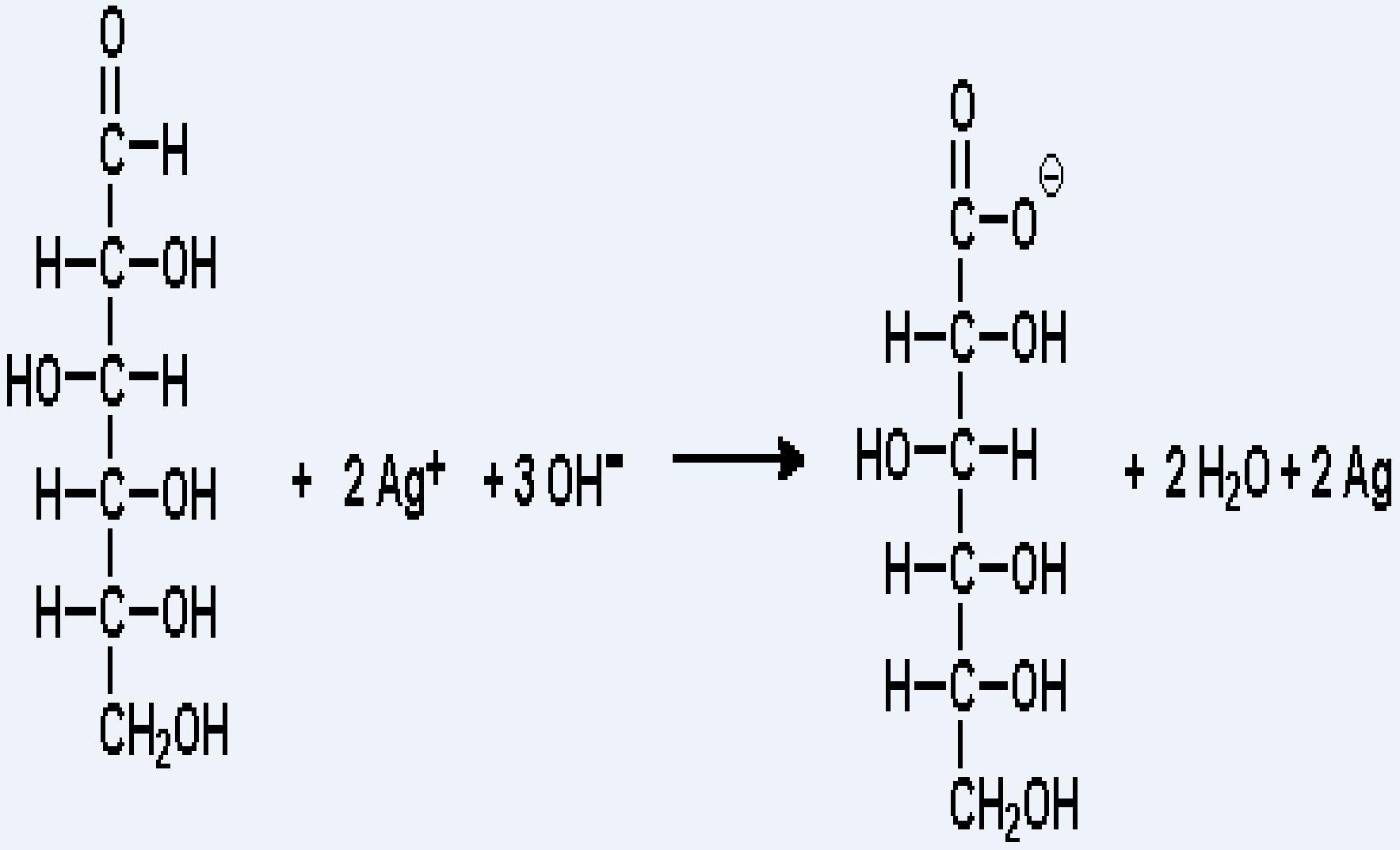
توجد عدة تفاعلات لإثبات وجود المجموعة الألدهيدية فى السكريات ومنها الاختزال بواسطة مملغم الصوديوم أو بوروهيدريد الصوديوم حيث يتحول الجلوكوز إلى جلوسيتيول. وبالاختزال باستعمال عوامل مختزلة قوية مثل HI فى وجود الفوسفور يختزل السكر إلى ٢ أيودو هكسان.

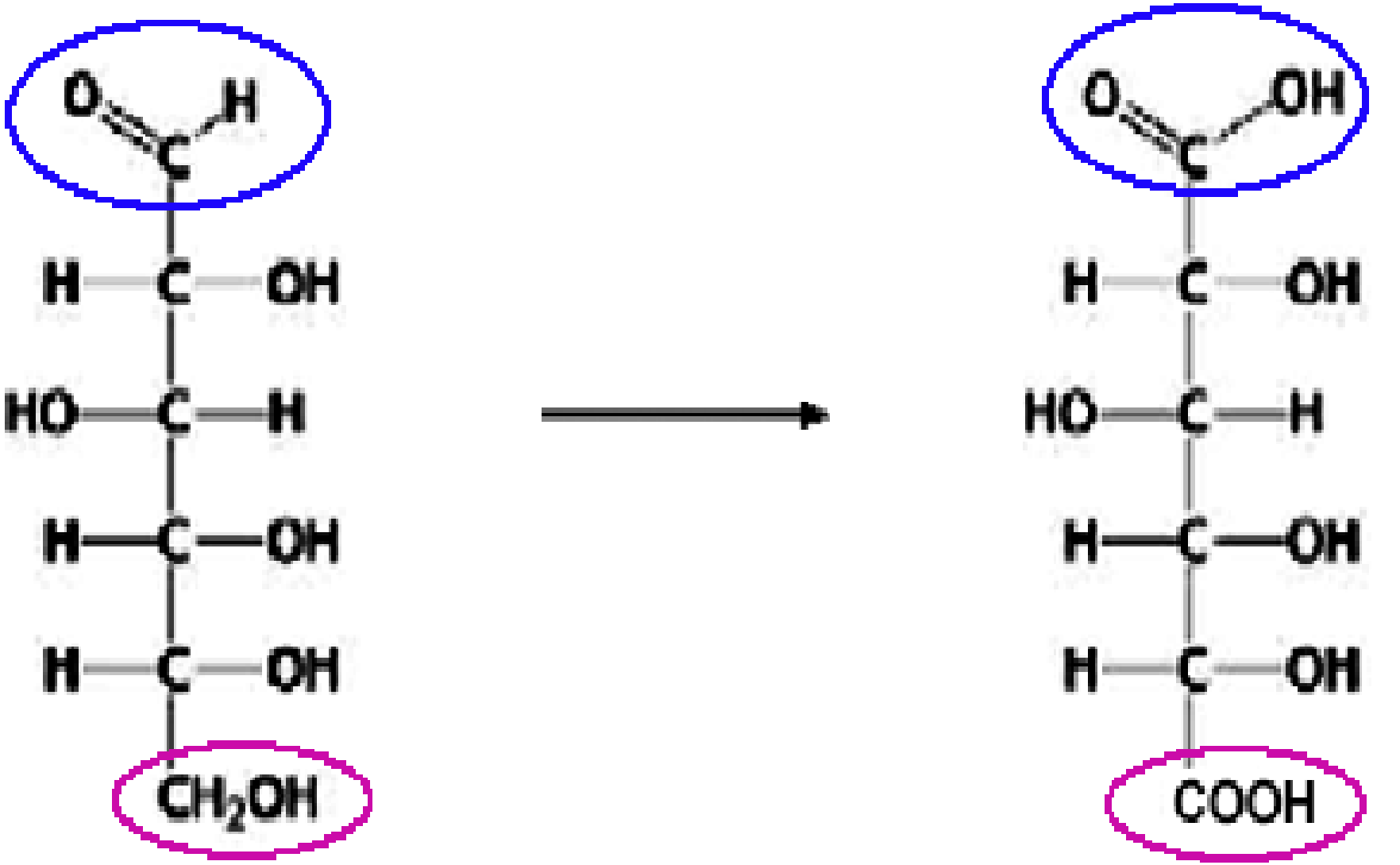


2 Iodohexane

وهذا التفاعل يثبت وجود المجموعة الألدهيدية وأن الجزئ غير متفرع

كذلك بالأكسدة بالبروم يتحول الجلوكوز إلى حامض جلوكونيك حيث تتأكسد المجموعة الألدهيدية فقط أما بإستعمال عوامل مؤكسدة أكثر قوة (more drastic) مثل حامض النيتريك الساخن بتركيزه ٥٠% فتتأكسد كل من المجموعة الألدهيدية والكحولية الأولى مع إعطاء حامض glucaric وهذا التفاعل يثبت بصفة عامة وجود كل من المجموعة الألدهيدية والكحول الأول.


+ 2 Ag+ + 3 OH-
+ 2 H2O + 2 Ag
glucose
gluconic acid
silver



D-glucose

D-glucaric acid

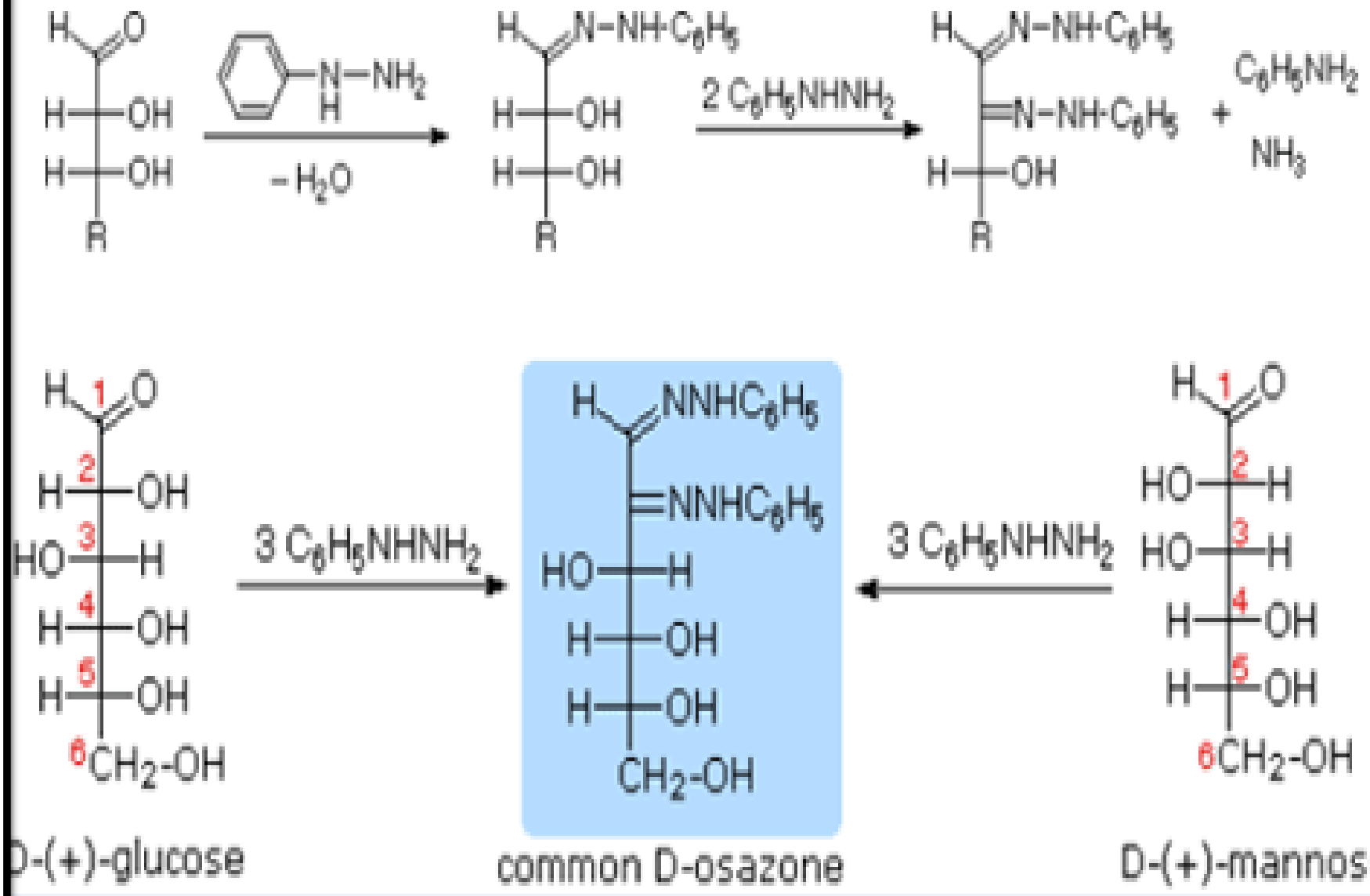
كذلك تفاعل الجلوكوز مع الفينايل هيدرازين ومع هيدروكسيل الأمين يثبت أيضا وجود المجموعة الألدهيدية ولو أن هذه المركبات تتفاعل مع المجموعة الكيتونية أيضا.

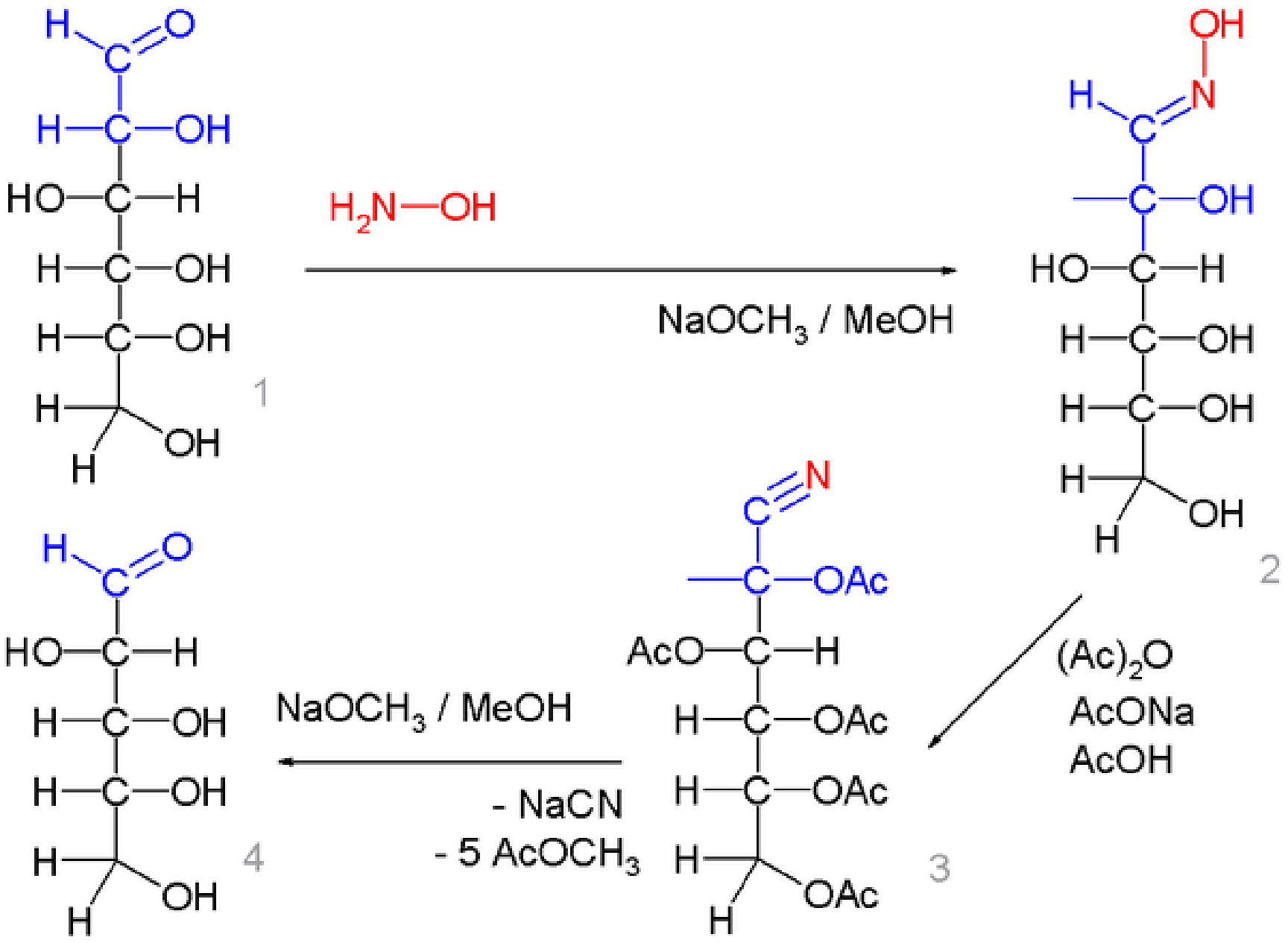
$$H - C = N\,OH \qquad CH=N.NH.C_6H_5$$

كذلك أمكن إثبات وجود مجموعة ألدهيدية بتفاعل الجلوكوز مع حامض الهيدروسيانيك لتكوين سيانيد وبالتحليل المائى أمكن الحصول على حامض من نوع ألدونك به ٧ ذرات كربون D. glucoheptonic acid وباختزال الأخير يتكون n. heptylic .

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2)_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

n. heptylic acid

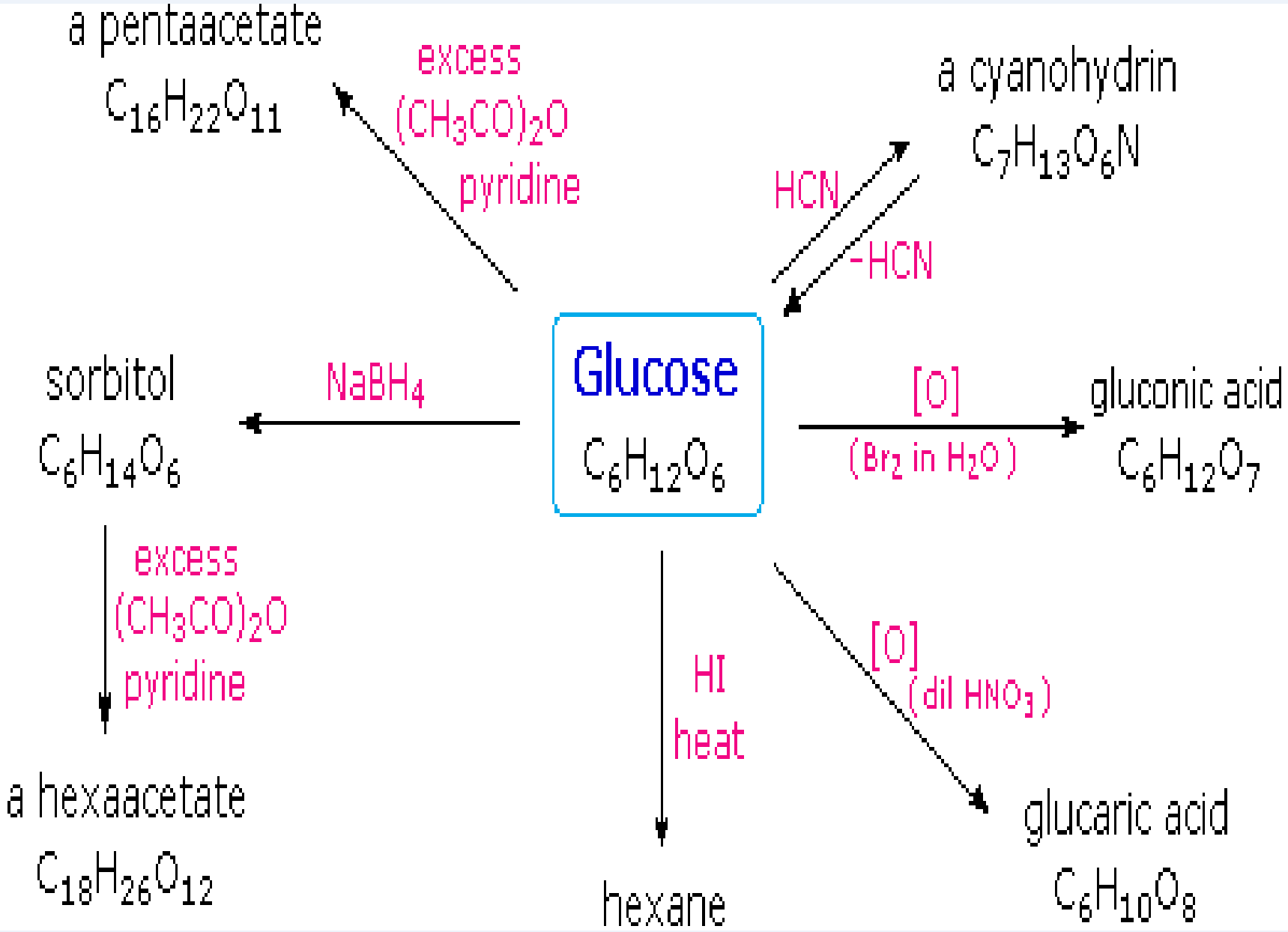

H
O
H
OH
H
OH
R
N–NH
H
– H2O
N–NH·C6H5
2 C6H5NHNH2
C6H5NH2
+
NH3
1
2
3
4
5
6
CH2-OH
3 C6H5NHNH2
NNHC6H5
HO
D-(+)-glucose
common D-osazone
D-(+)-mannose


H2N—OH
NaOCH3 / MeOH
1
2
(Ac)2O
AcONa
AcOH
3
NaOCH3 / MeOH
- NaCN
- 5 AcOCH3
4

ب) إثبات وجود المجاميع الكحولية الأولى والثانية:

يمكن بصفة عامة إثبات وجود المجاميع الكحولية فى جزئ السكر وذلك بتحضير السكريات الكحولية المناظرة عن طريق الاختزال ثم تحضير مشتق الخلات لهذه الكحولات acetate derivative حيث يعطى الجلوكوز عند معاملته بهذه الطريقة المركبة Hexa. O. acetyl glucitol.

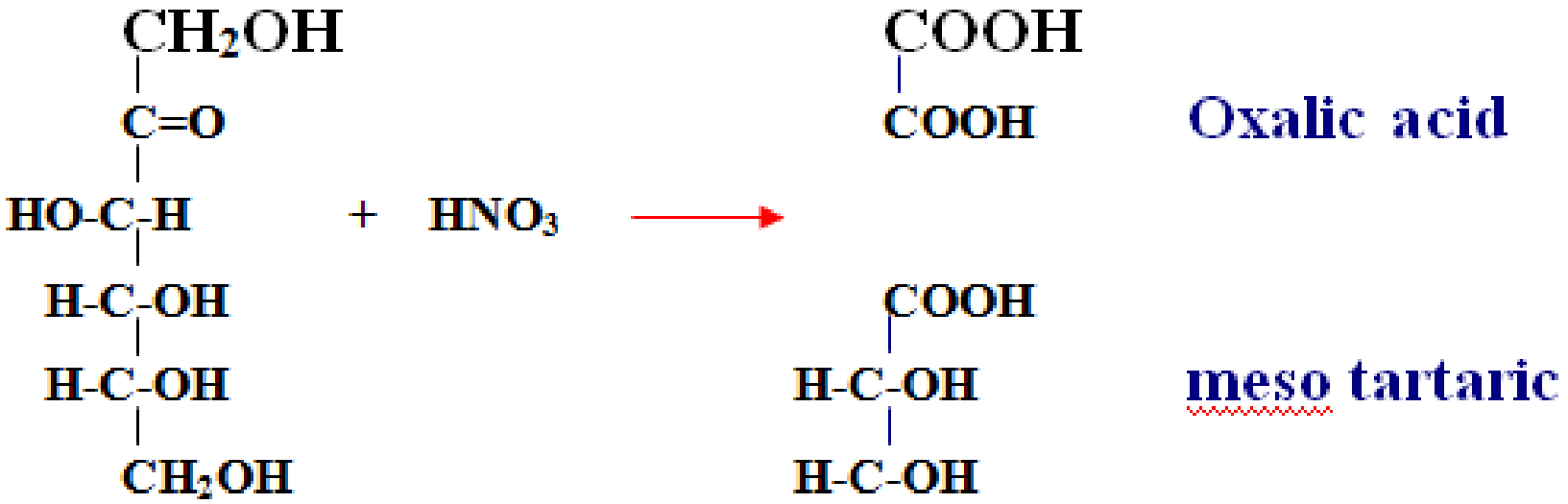
ومن أفضل الطرق لإثبات وجود المجاميع الألدهيدية والكحولية هى أكسدة السكريات الأحادية بحامض فوق اليوديك أو أملاحه Periodic acid or it salts .


a pentaacetate
$C_{16}H_{22}O_{11}$
excess
$(CH_3CO)_2O$
pyridine
a cyanohydrin
$C_7H_{13}O_6N$
HCN
-HCN
sorbitol
$C_6H_{14}O_6$
$NaBH_4$
Glucose
$C_6H_{12}O_6$
[O]
(Br_2 in H_2O)
gluconic acid
$C_6H_{12}O_7$
excess
$(CH_3CO)_2O$
pyridine
HI
heat
[O]
(dil HNO_3)
a hexaacetate
$C_{18}H_{26}O_{12}$
hexane
glucaric acid
$C_6H_{10}O_8$

تفاعلات الفركتوز أو السكريات الكيتونية:

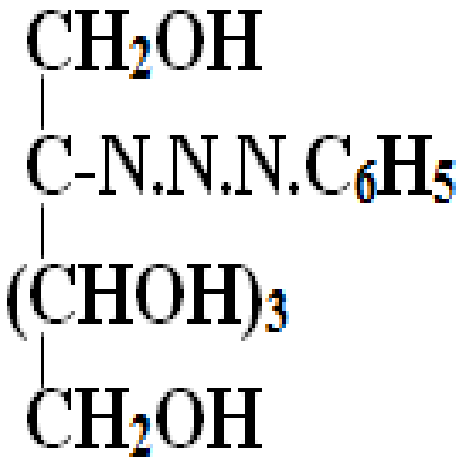
تتفاعل فى بعض الحالات السكريات الكيتونية السداسية مثل الفراكتوز كأنها تحتوى على ٥ مجاميع أيدروكسيل بالإضافة إلى مجموة Pentahydroxy ketones.

فيلاحظ أن البروم لا يؤثر فى الظروف العادية على الفراكتوز والأكسدة بحامض النيتريك تعمل عادة على كسر جزئ الفركتوز وتكوين حامض الأكساليك والطرطريك.



وهذا التفاعل يثبت بصفة عامة وجود المجموعة الكيتونية .

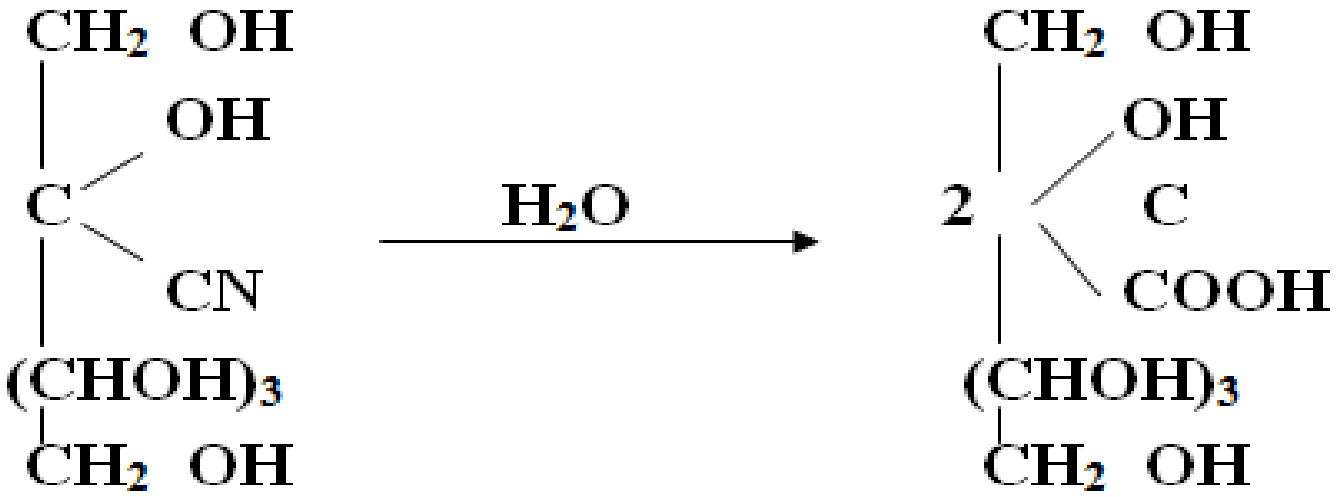
كذلك يتفاعل الفركتوز مع الفينيل هيدرازين لتكوين فركتوز فينايل هيدرازون وذلك تحت ظروف خاصة.



Fructose phenylhydrazone

ويمكن أيضا إثبات وجود المجموعة الكيتونية فى الفراكتوز

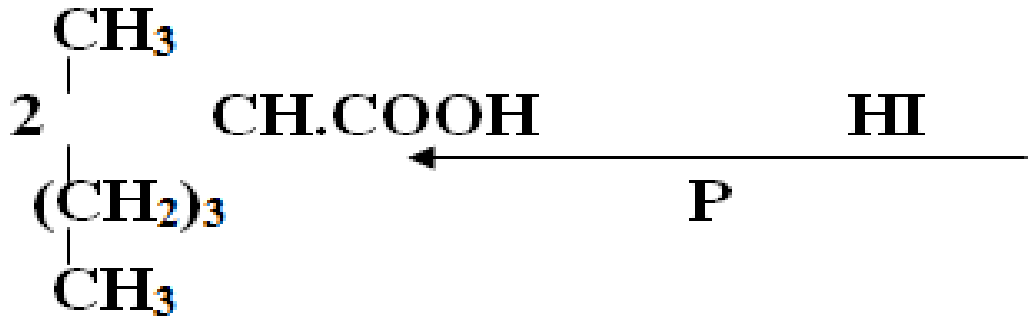
Ketohexose وذلك على اساس التفاعل مع حامض الهيدروسيانيك ثم التحليل المائى والاختزال.



Fructose cyanhydrin

2 hydroxymethyl D- gluconic

Or mannonic acid



2 Methyl n. Coproic (2 methyl hexanoic)

أكسدة السكريات الأحادية بواسطة حامض البيرأيوديك وأملاحه:

يعتبر حامض البيرأيوديك Periodic وأملاحه من أهم المركبات المستعملة لدراسة التركيب الكيميائى للكربوهيدرات والعالم Malaprade يعتبر أول من اكتشف تأثير حامض البيرأيوديك المؤكسد للـ glycol حيث يتأكسد الكحول الثانى إلى حامض فورميك

أما الكحول الأول فيتأكسد إلى فورمالدهيد

Periodate Oxidation

periodate oxidation

adjacent OH

Periodic acid-Schifff (PAS) staining

Glycan-specific labeling for detection

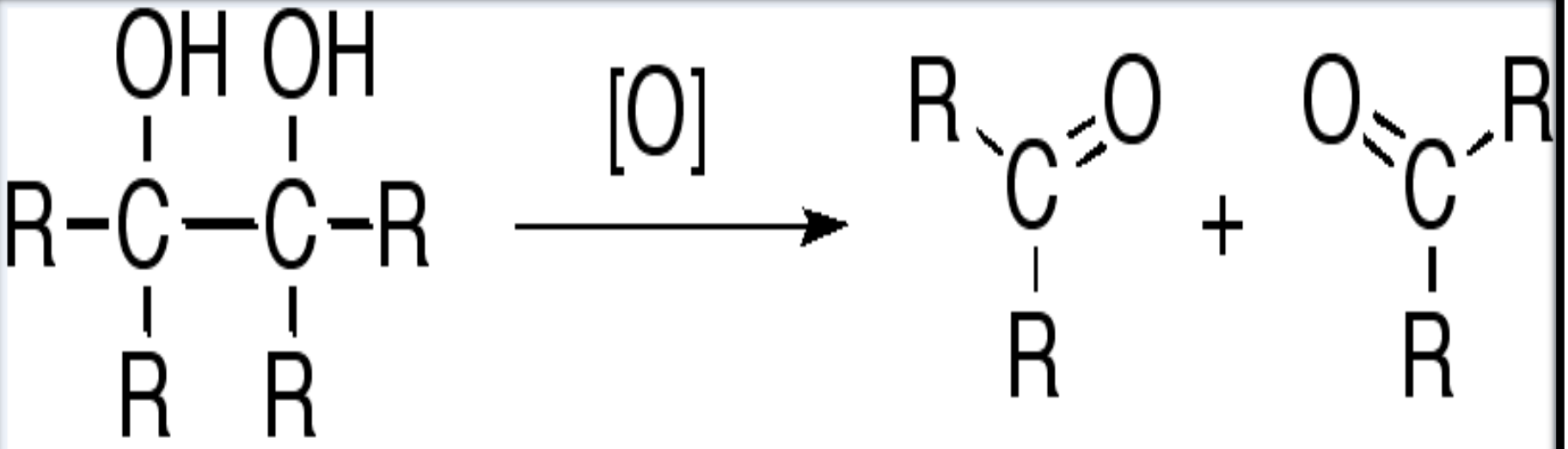
وتبين الأمثلة الآتيـة كيفيـة أكسدة بعض المركبـات بواسطة حامض البيرأيوديك.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HIO_4 \longrightarrow 2\ HCHO + HIO_3 + H_2O$$

Ethylene glycol

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\ HIO_4 \longrightarrow 2\ HCHO + HCOOH + 2HIO_3 + H_2O$$

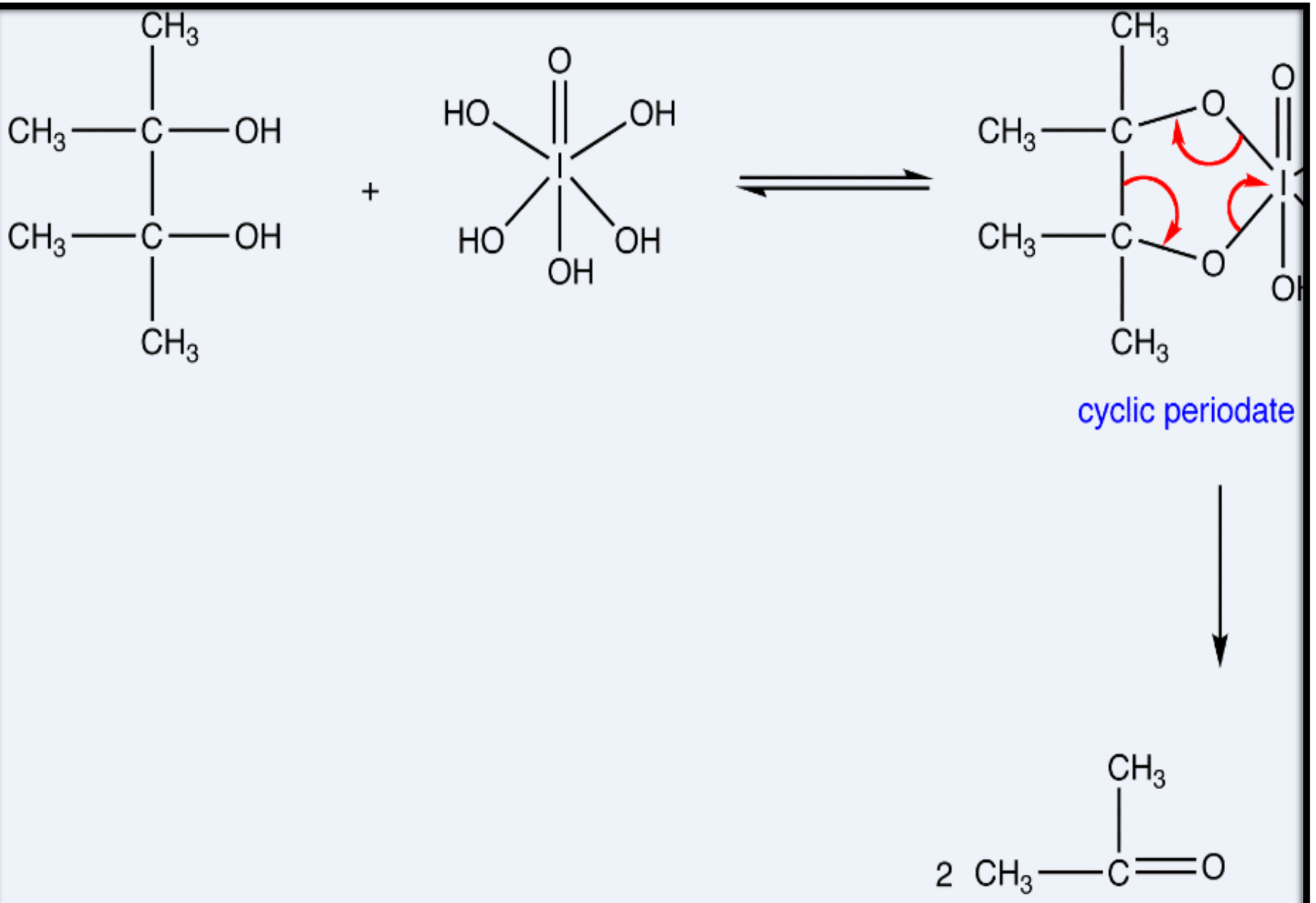
Glycerol

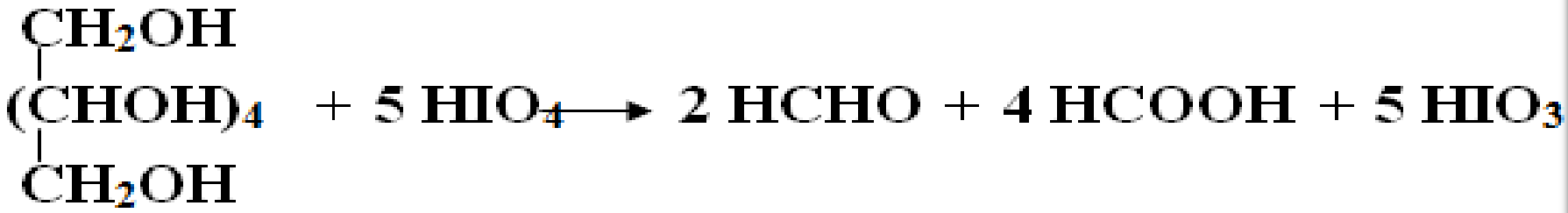


1,2-diol

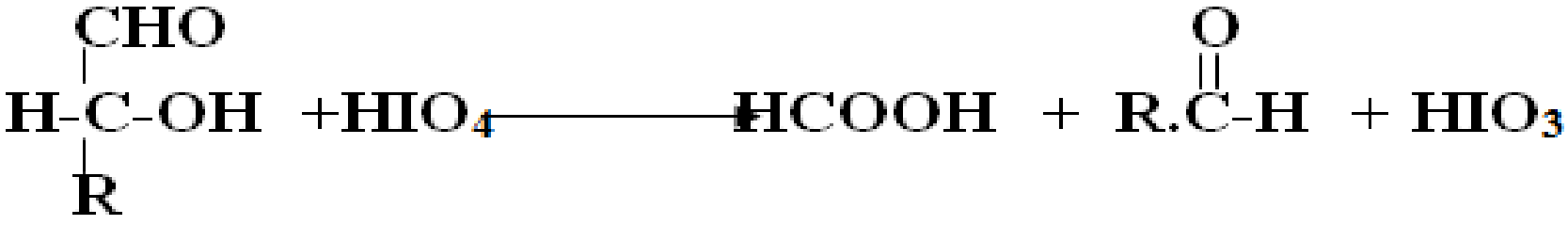
[O]= $NaIO_4$ or $Pb(OAc)_4$

R= alkyl, aryl or hydrogen

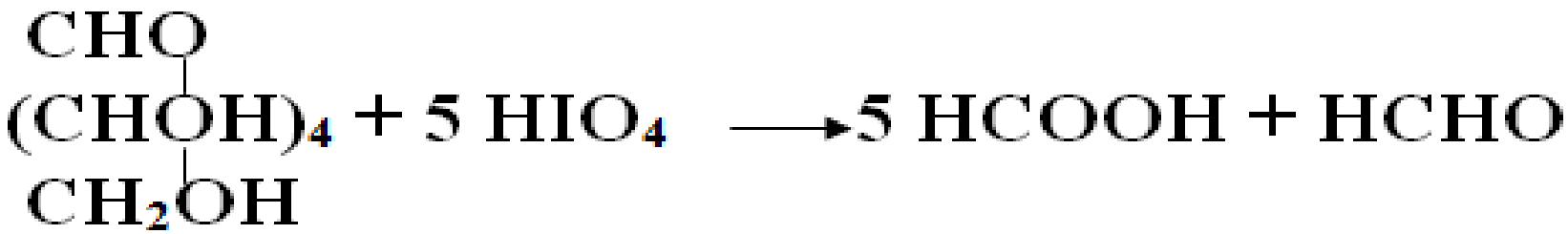

cyclic periodate
2



Hexitol هكسيتول

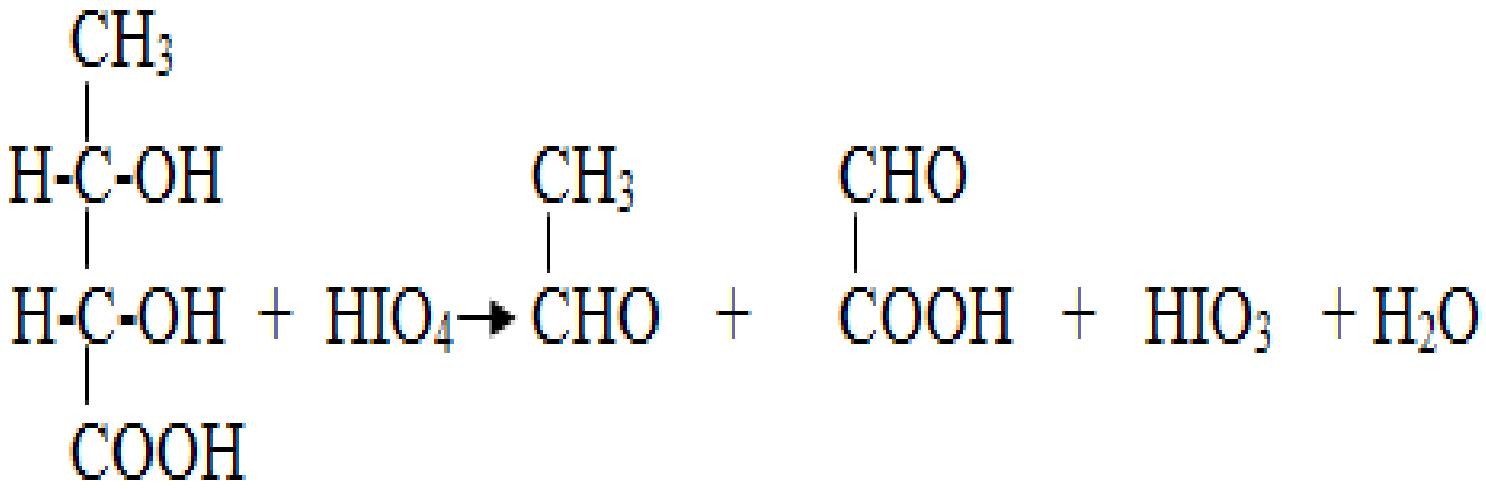


Hydroxy aldehyde

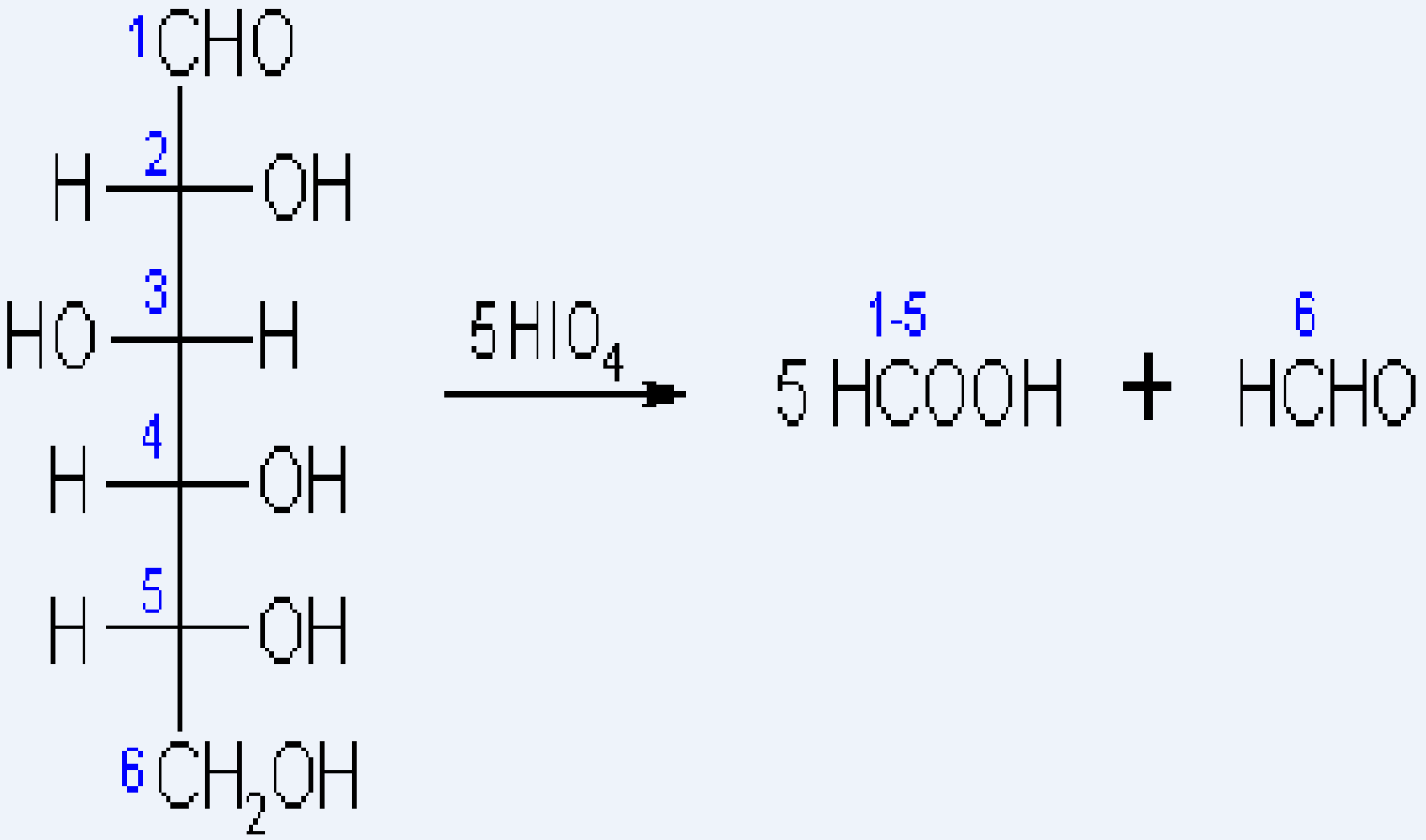


Glucose

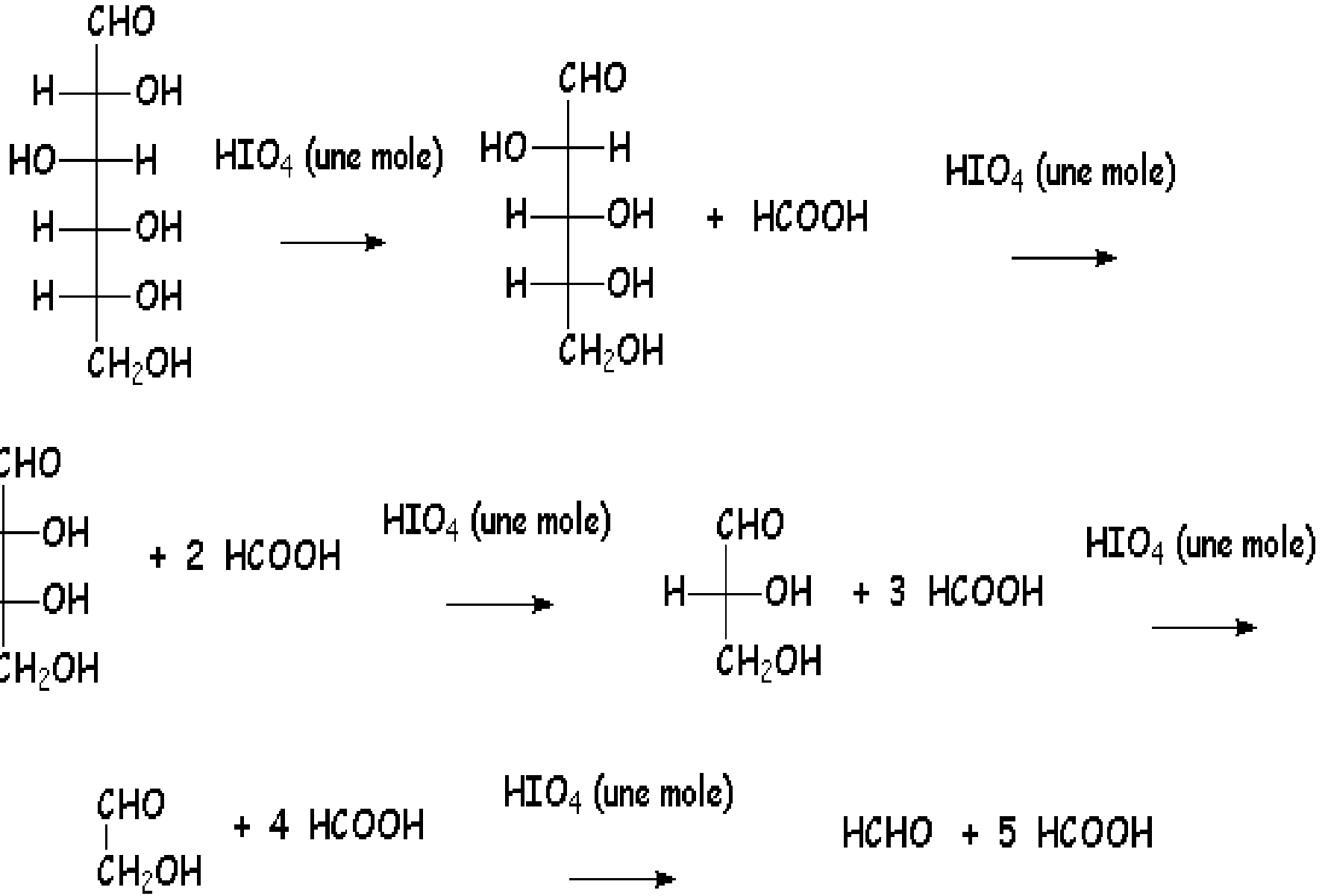
وتبعا لهذا التفاعل يمكن إثبات أنه توجد مجموعة كحول أول واحدة فى الجلوكوز و ؛ مجاميع كحول ثانى ومجموعة ألدهيدية واحدة.

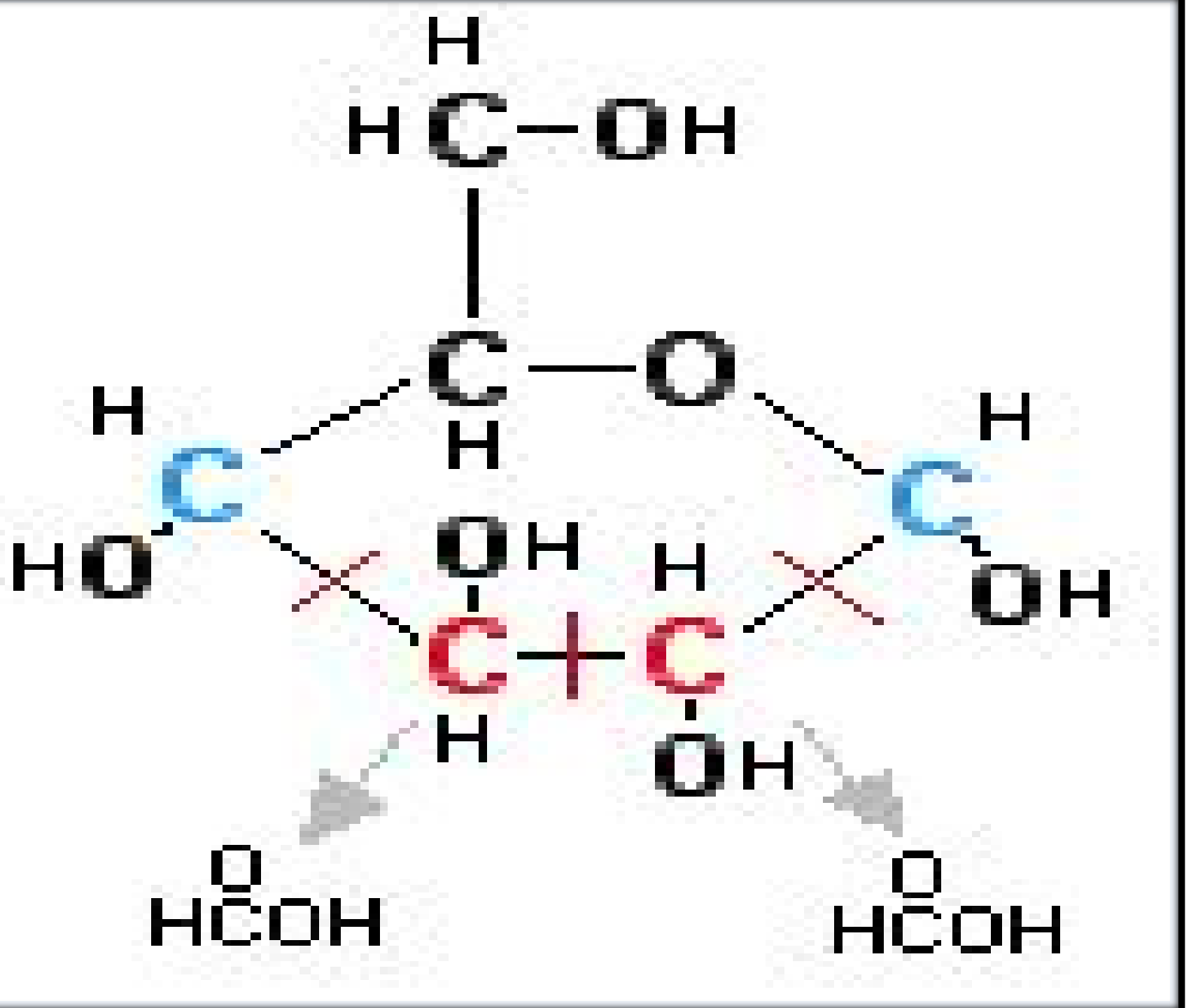


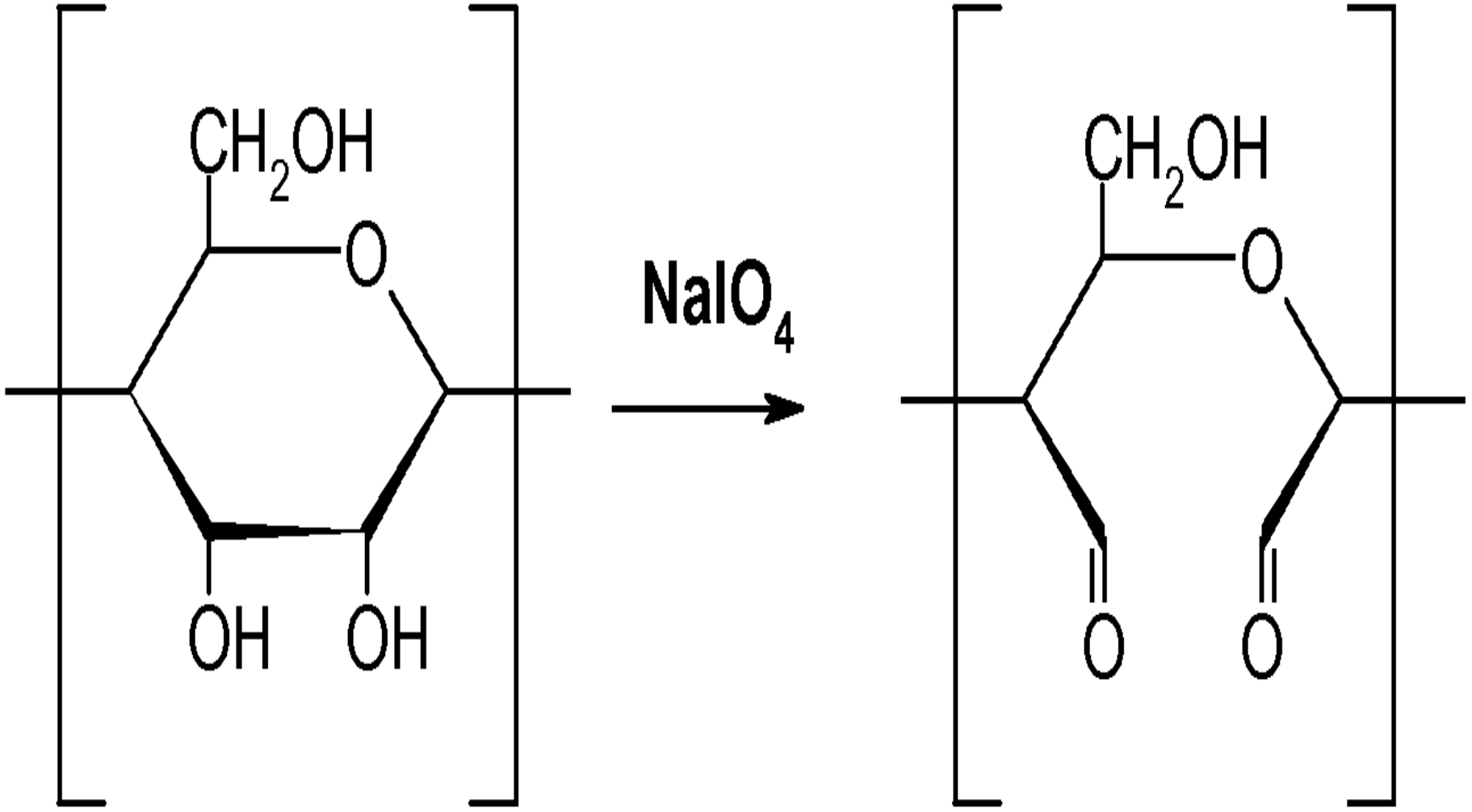
Acetaldehyde glyoxallio acid

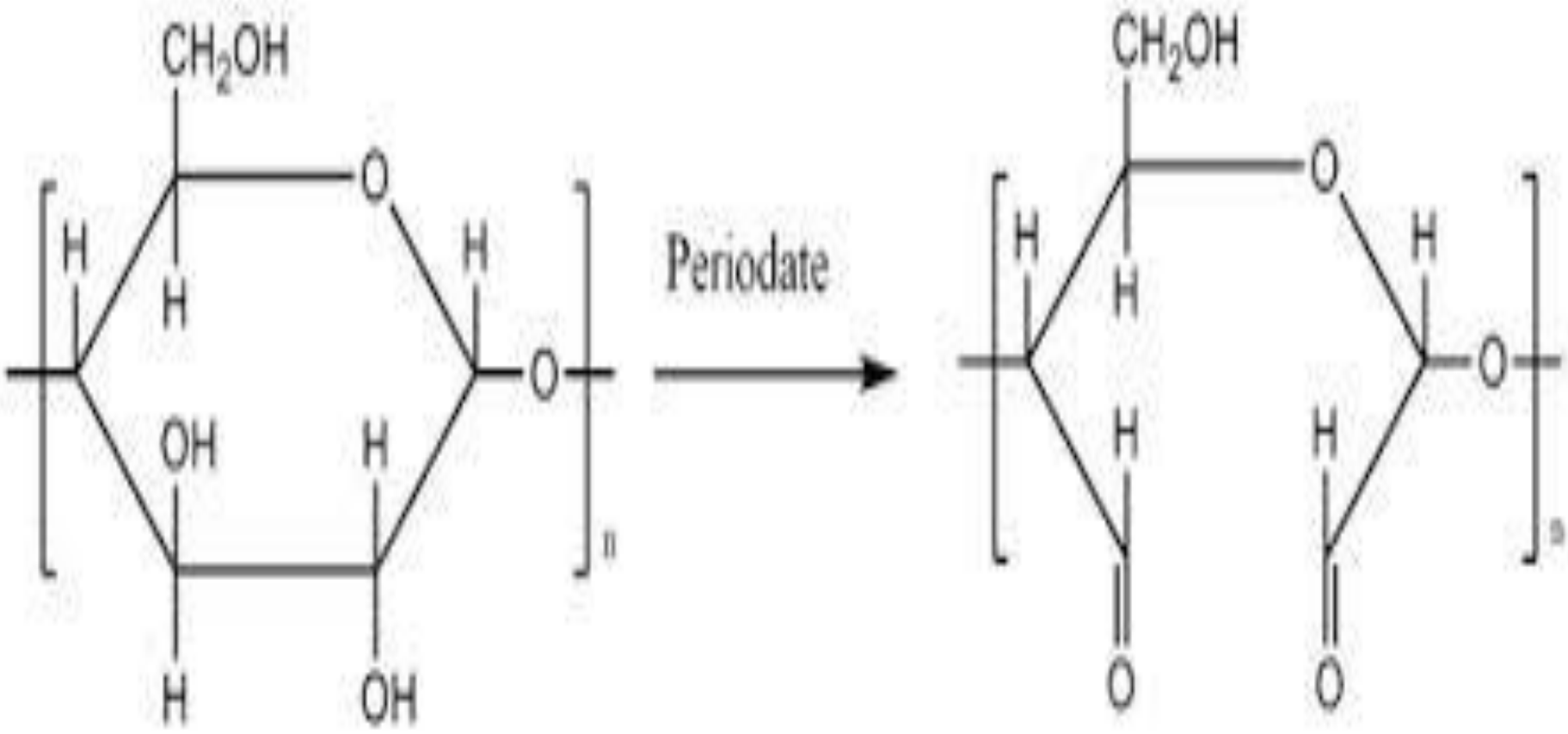


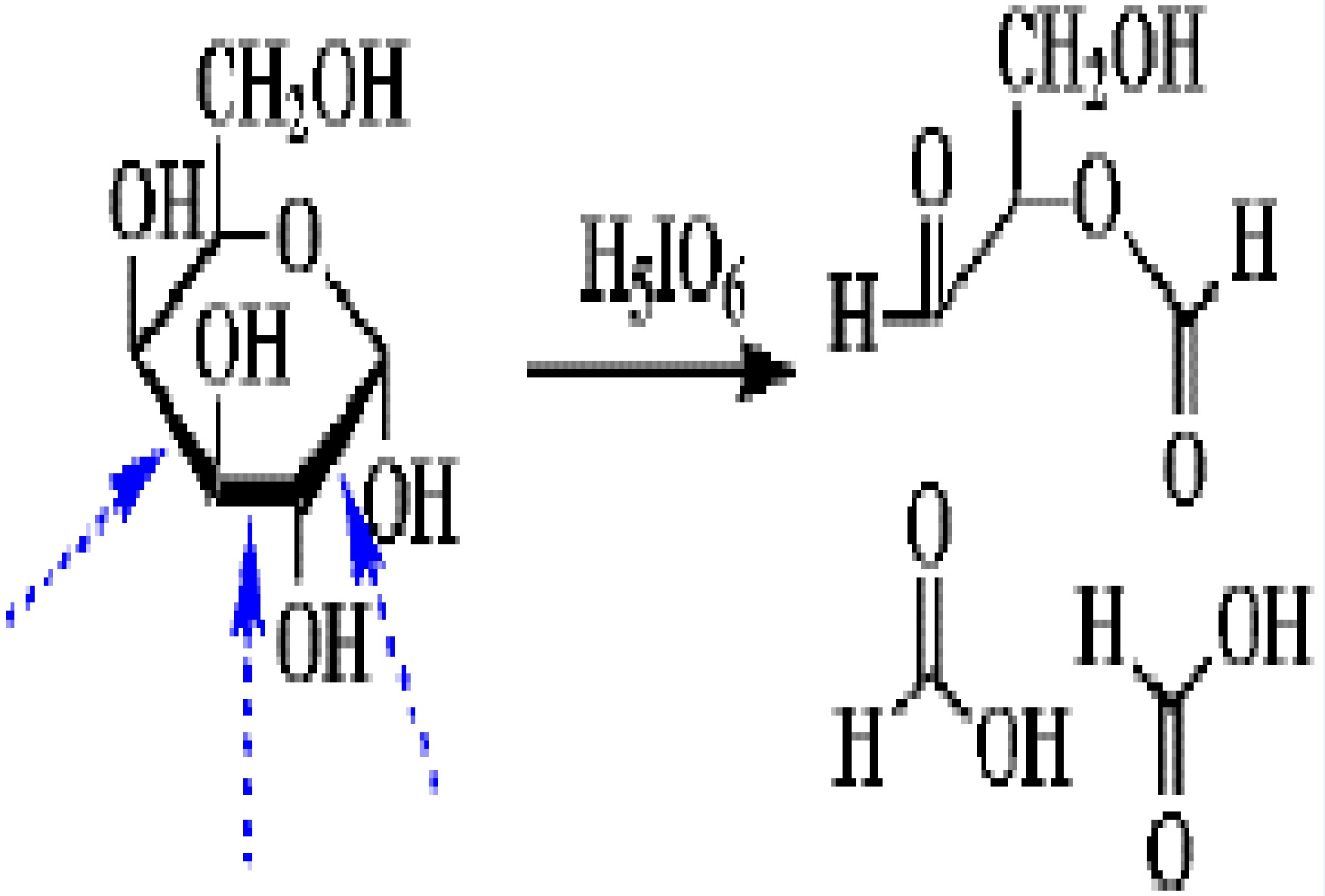
D-glucose

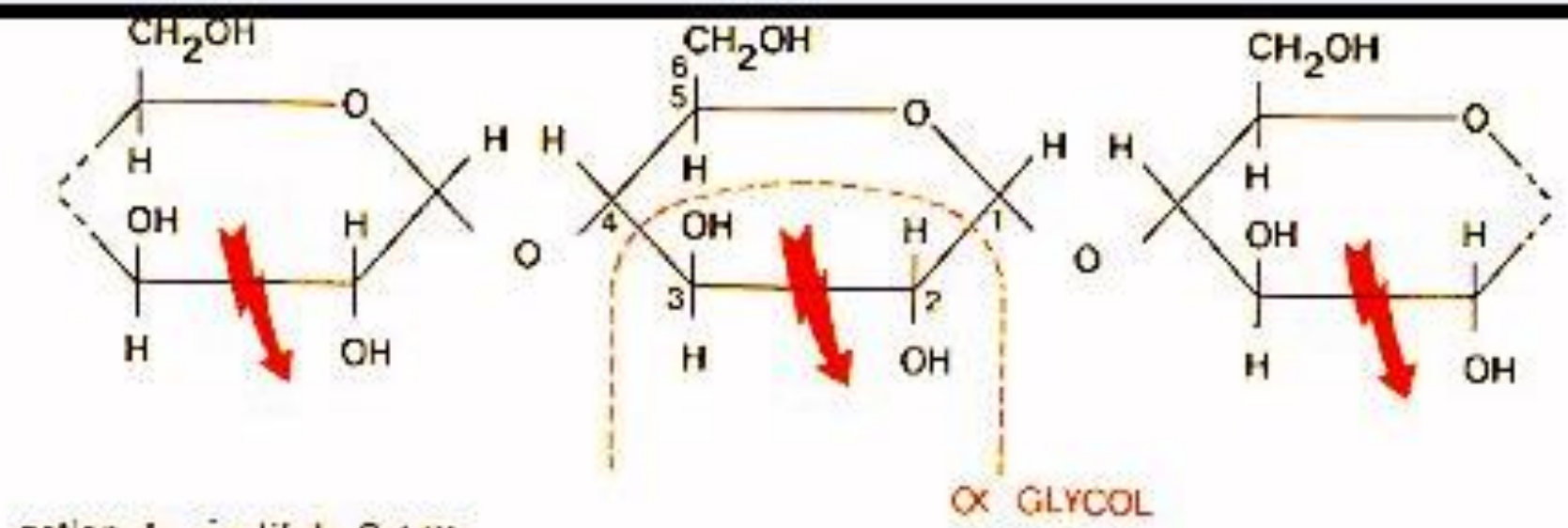

CHO
H—OH
HO—H
H—OH
H—OH
CH2OH
HIO4 (une mole)
CHO
HO—H
H—OH
H—OH
CH2OH
+ HCOOH
HIO4 (une mole)
CHO
H—OH
H—OH
CH2OH
+ 2 HCOOH
HIO4 (une mole)
CHO
H—OH
CH2OH
+ 3 HCOOH
HIO4 (une mole)
CHO
CH2OH
+ 4 HCOOH
HIO4 (une mole)
HCHO + 5 HCOOH



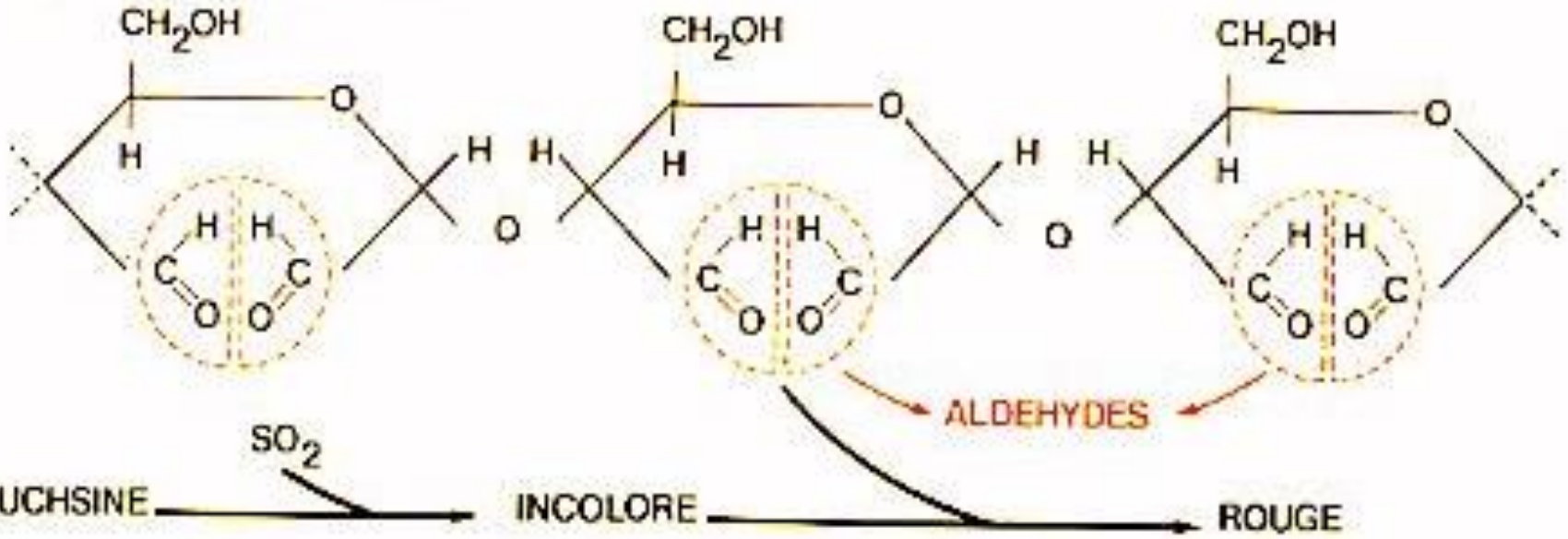

CH2OH
O
OH
OH
NaIO4
CH2OH
O
O
O

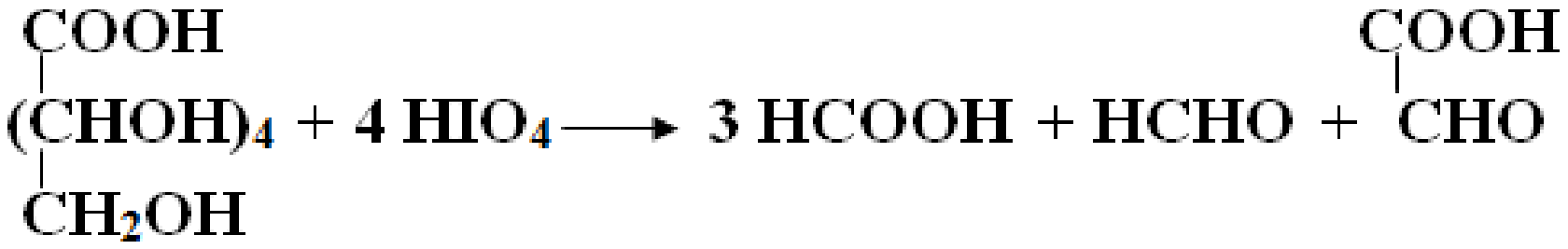

CH2OH
O
H
H
H
O
OH
H
H
OH
n
Periodate
CH2OH
O
H
H
H
O
H
H
O
O
n

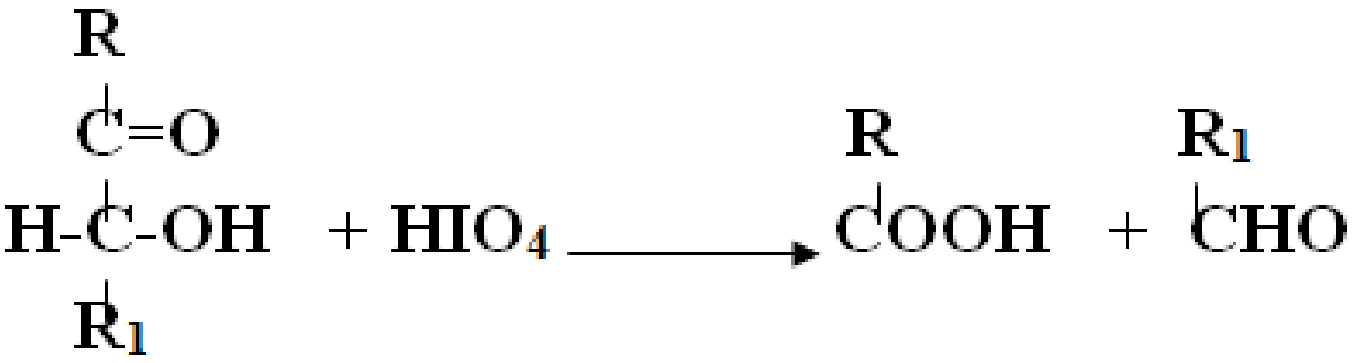

CH2OH
OH
O
OH
OH
OH
OH
H5IO6
CH2OH
O
O
H
H
O
O
H
OH
H
OH
O



action du réactif de Schiff

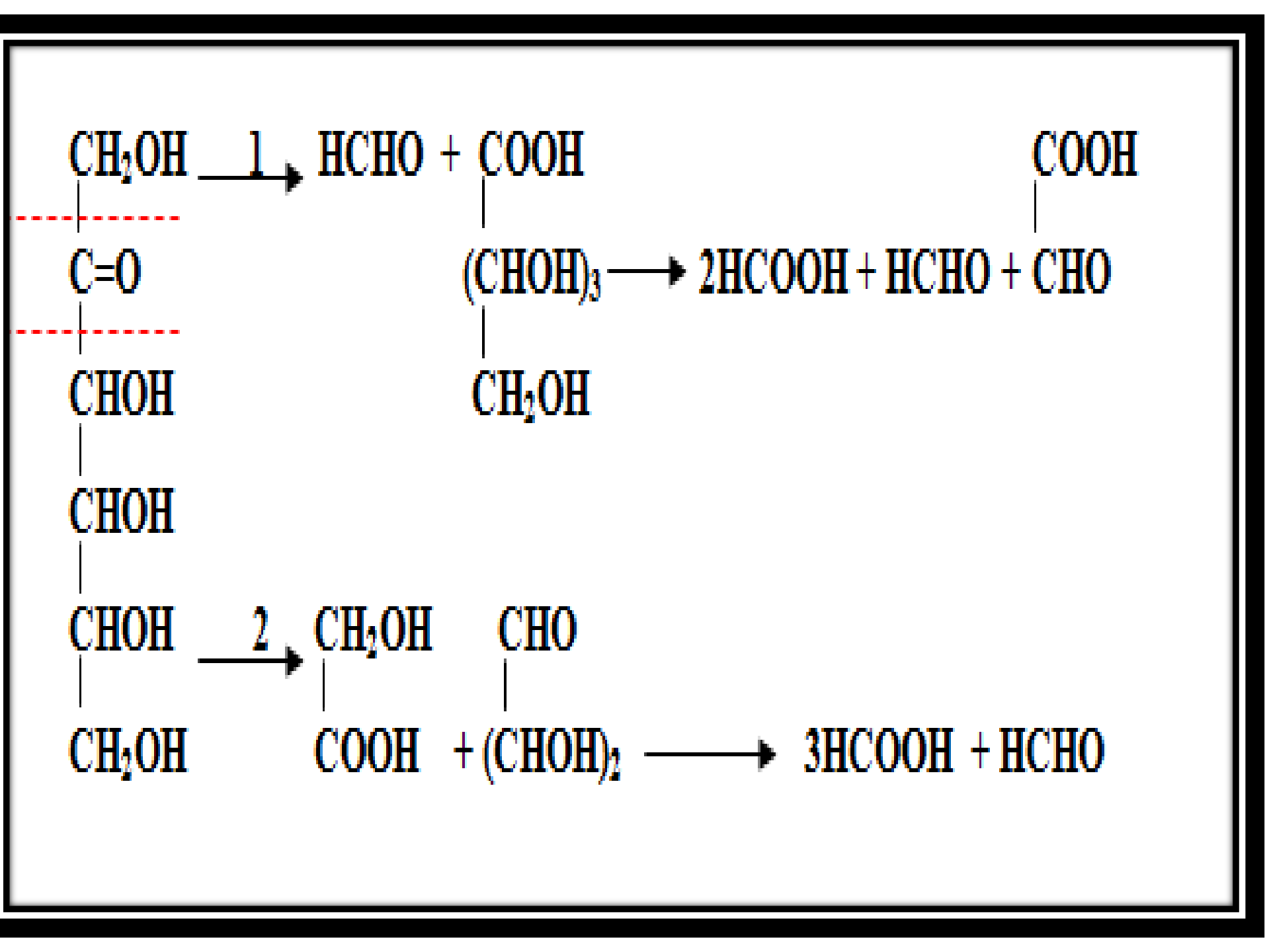




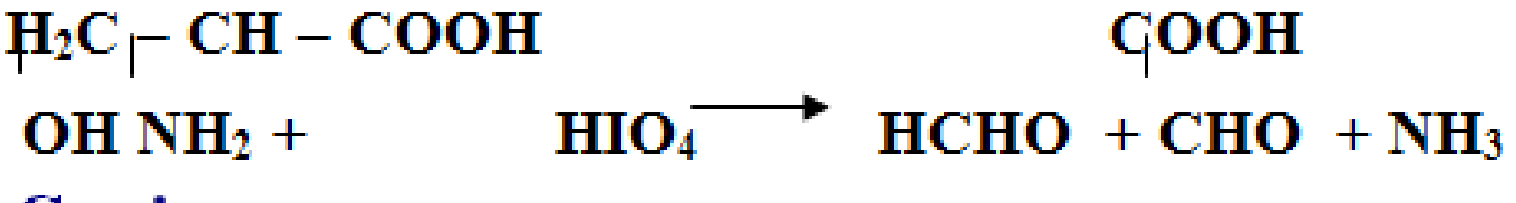


أكسدة الفركتوز بواسطة البيرأيوديك:

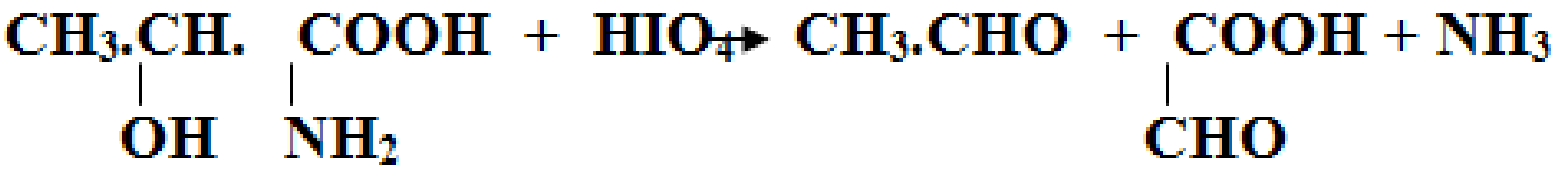
وجد أنه عند أكسدة الفركتوز بواسطة حامض البيرأيوديك أنه ينتج ٣,٢٤ مول من حامض وقد فسر هذا التفاعل على أساس إمكان حدوث أكسدة الفركتوز بطريقتين كما هو مبين فى الرموز التالية:


CH2OH
1
HCHO + COOH
COOH
C=O
(CHOH)3
2HCOOH + HCHO + CHO
CHOH
CH2OH
CHOH
CHOH
CHOH
2
CH2OH
CHO
CH2OH
COOH
+ (CHOH)2
3HCOOH + HCHO

والجدير بالذكر أن بعض المركبات من نوع amino alcohol يمكن أكسدتها بواسطة البيرأيوديت.



Serine



Threonine

وللإستفادة من نتائج الأكسدة بحامض البيرأيوديك يجب تقدير نواتج التفاعل من حامض فورميك وفورمالدهيد تقديرا دقيقا كذلك يجب تقدير عدد المولات من البيرأيودات المستهلكة .

محاضرات الكيمياء الحيوية
(جزء الكربوهيدرات)

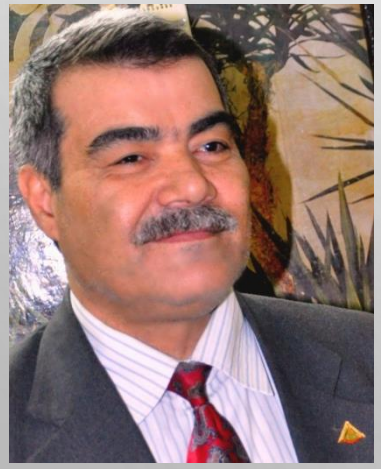
المستوي الثاني (عام)

المحاضرة التاسعة

اعداد

أ.د/ فرحات فودة علي فودة

أستاذ الكيمياء الحيوية



تأثير الأحماض المعدنية على السكريات الأحادية:

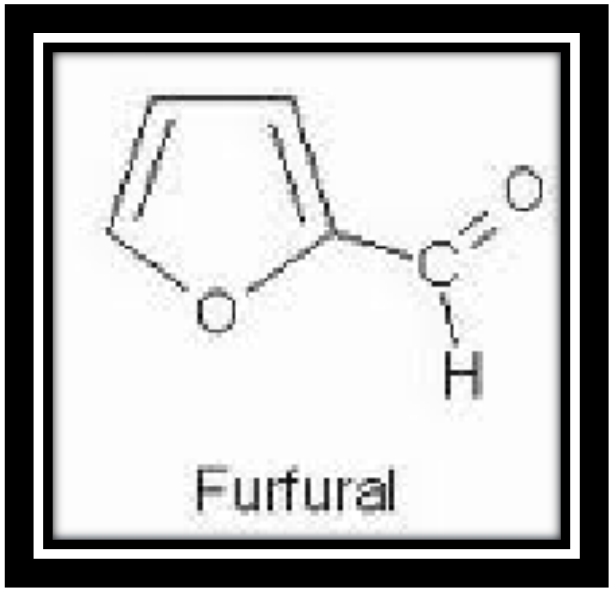
يختلف تأثير الأحماض المعدنية على السكريات تبعا لتركيز هذه الأحماض ووسط التفاعل.

أ) ففى حالة الأحماض المخففة على البارد لا يحدث عادة أى تفاعل.

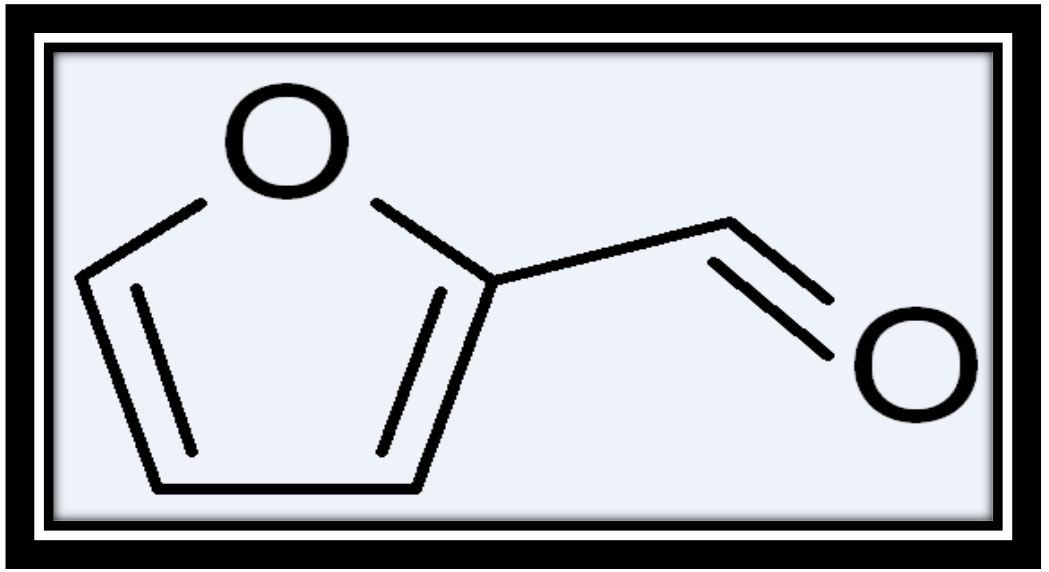
ب) فى حالة الأحماض المتوسطة التركيز ووجود نسبة معينة من تركيز السكر يكون هناك احتمال لاتحاد سكرين أو أكثر وتكوين سكر أوليجو أى يحدث ما يسمى بعملية Reversion.

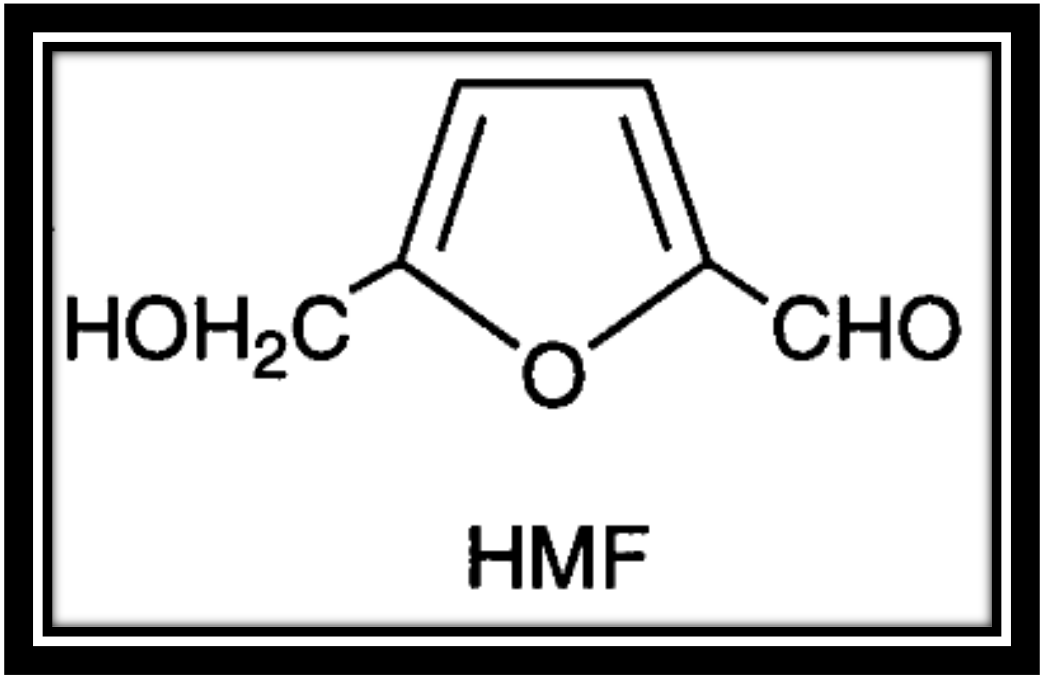
ج) إذا تعرضت السكريات الأحادية الصلبة إلى أبخرة HCl تتكون سكرات عديدة وقد يصل عدد الوحدات المتجمعة Degree of polymerization إلى حوالى ٤٠ وحدة.

د) أما فى حالة تسخين السكريات مع الأحماض المعدنية تركيز ١٢% (HCl أو H_2SO_4) فتتكون مشتقات الفورفورال وذلك بنزع ثلاثة جزيئات ماء من جزئ السكر فيتكون من سكريات الألدوهكسوز والكيتوهكسوز ٥ هديروكسى ميثايل الفورفورال. أما البنتوز فتكون فورفورال.



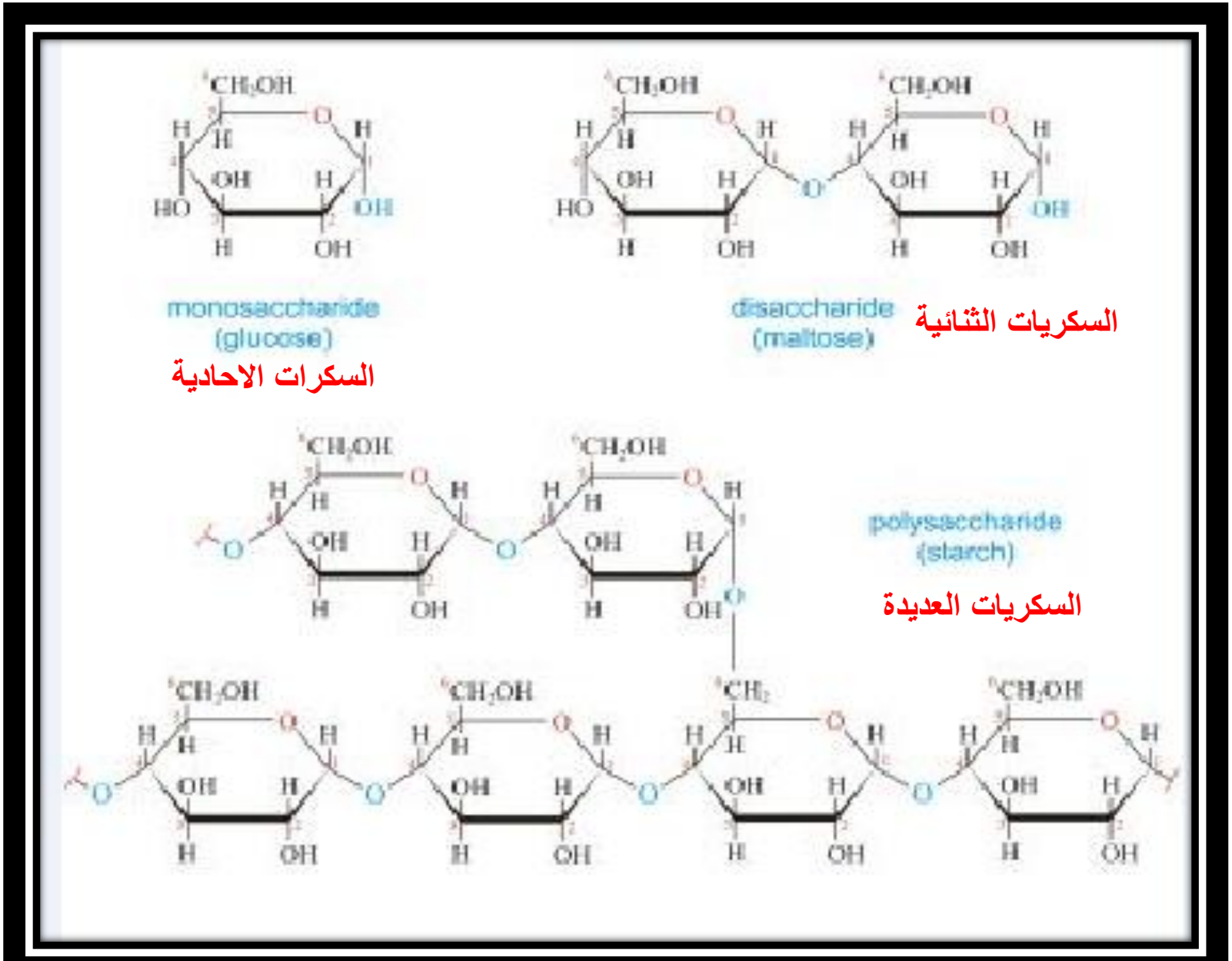
Furfural

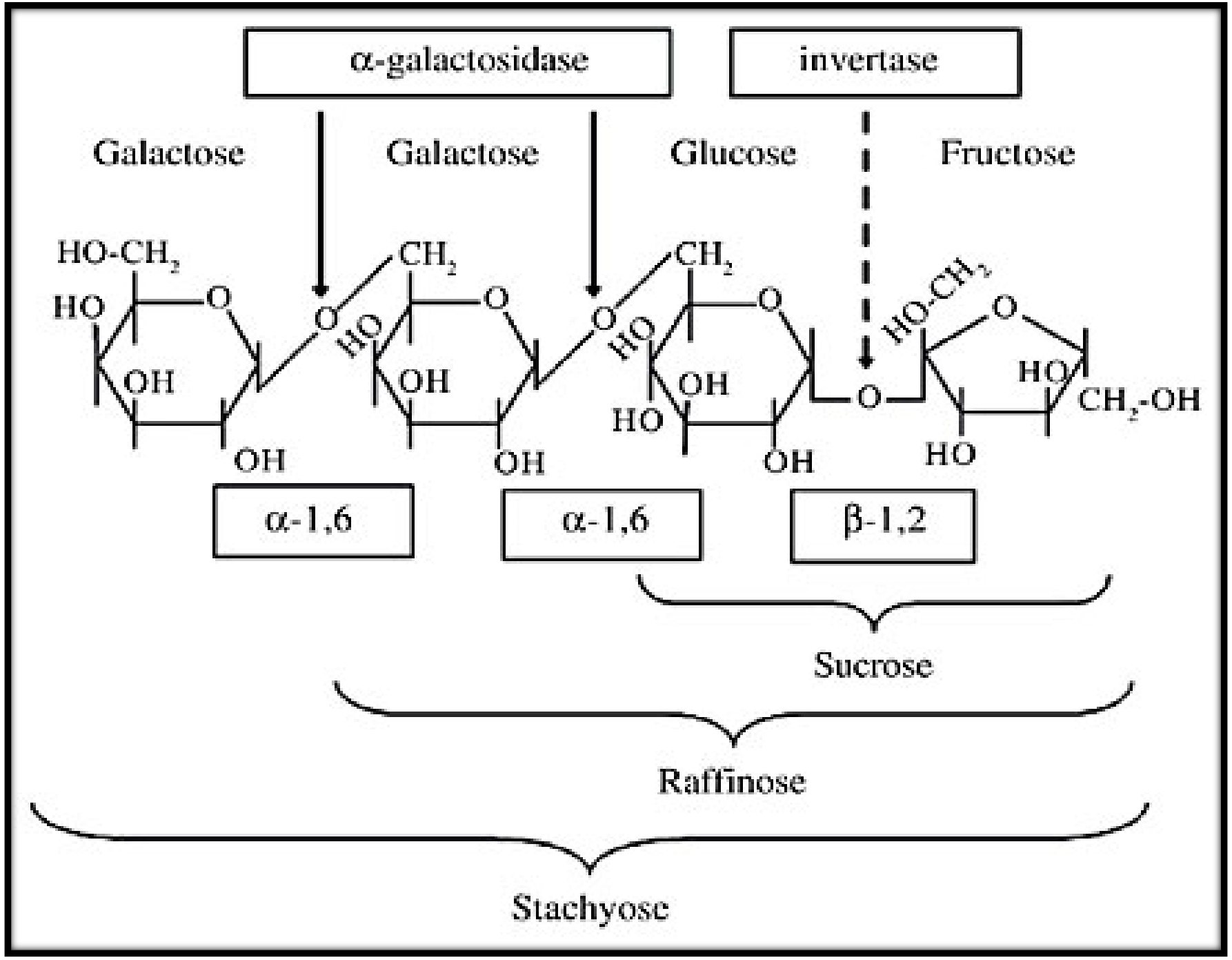




HMF

التركيب الحلقي للسكرات الاحادية والثنائية والعديدة




α-galactosidase
invertase
Galactose
Galactose
Glucose
Fructose
α-1,6
α-1,6
β-1,2
Sucrose
Raffinose
Stachyose

وقد وجد أن سكريات الكيتوهكسوز وبالأخص الفركتوز تتحول بفعل الأحماض إلى ٥-هيدروكسى ميثايل فورفورال ويكون التحول أسهل والناتج أكبر إذا ما قورن بتفاعل الجلوكوز. وقد يتعرض ٥ هيدروكسى ميثايل الفورفورال إلى تغيرات نتيجة تأثير الحامض فيتحول إلى حامض Levulinic وحامض الفورميك.

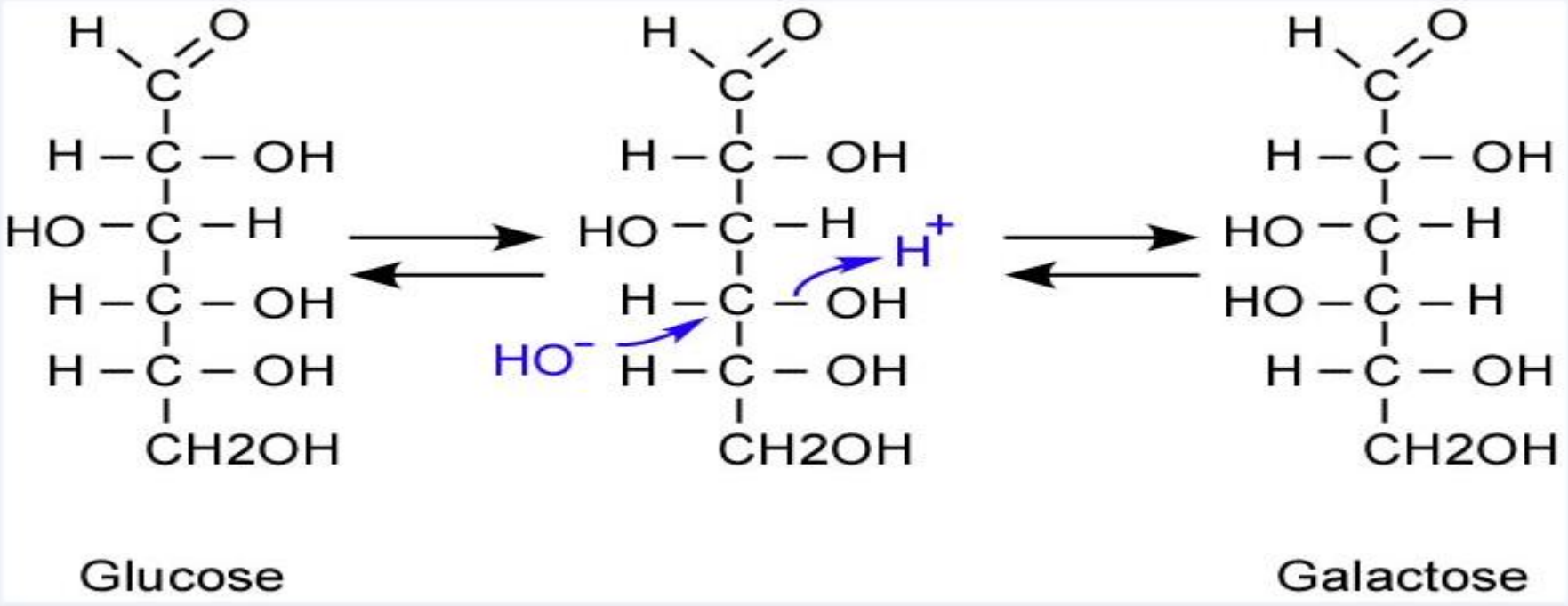
$$HCOOH$$

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

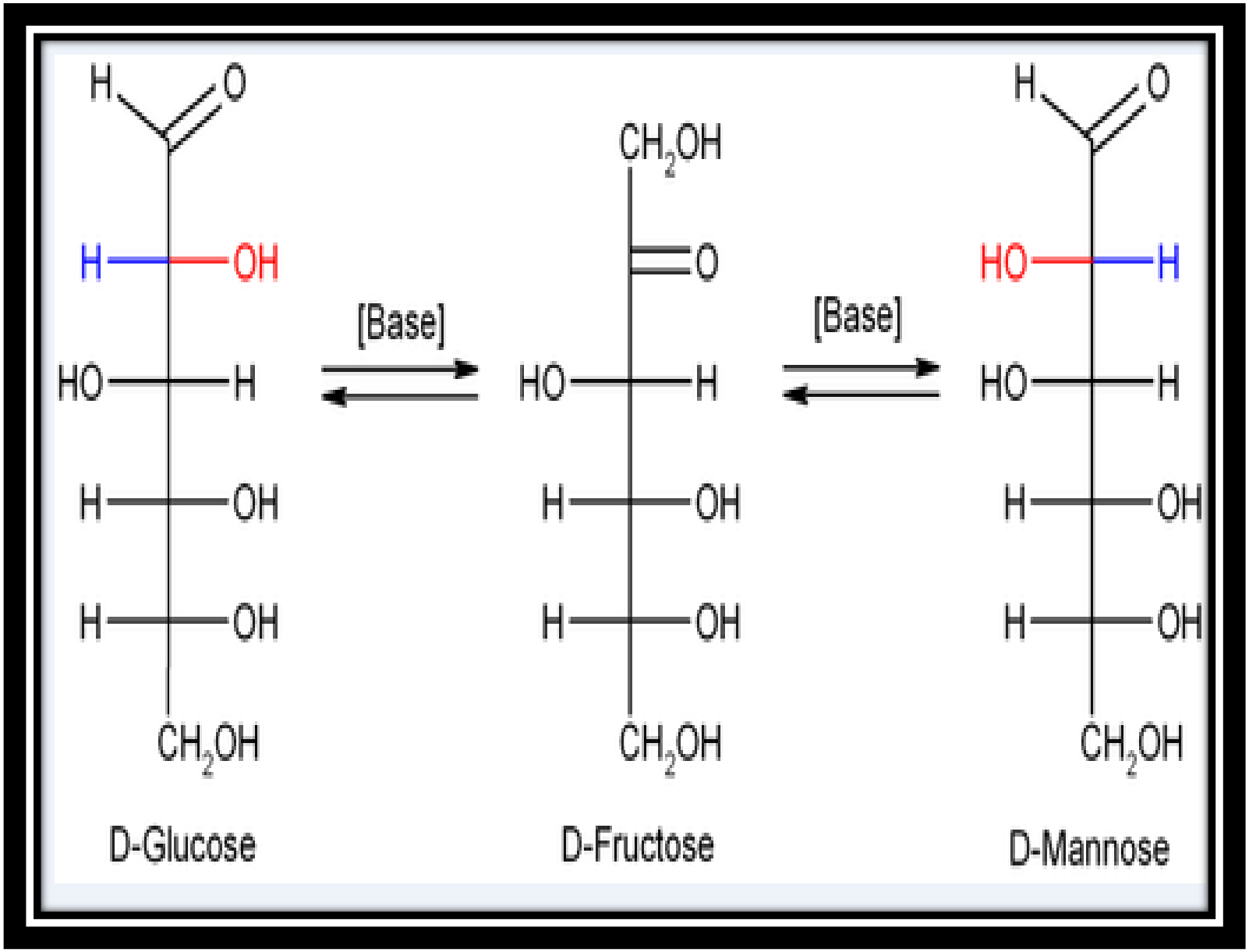
Levulinic acid

4 keto pentanoic

وتشير بعض المراجع إلى أنه عند معاملة السكريات الألدهيدية بواسطة الأحماض المخففة يحدث epimerization للسكر ولكنه وجد بعد ذلك أنه يتكون فركتوز فقط بنسبة بسيطة نتيجة معاملة الجلوكوز بالأحماض المخففة.



كيفية تحول الجلوكوز الي مانوز وفراكتور



تأثير القلويات الغير عضوية على السكريات الأحادية:

تتأثر السكريات الأحادية بالقلويات الغير عضوية. ويتوقف مدى التأثير على عوامل كثيرة أهمها تركيز القلوى وقوته ودرجة الحرارة ويمكن تقسيم تأثير القلويات على السكريات الأحادية إلى ثلاثة أقسام رئيسية:

١-يحدث نوع من الـ Enolization ويتحول جزئيا السكر الألدهيدى إلى سكر مشابه له epimer وسكر آخر كيتونى يختلف عن السكر الأصلى فى وضع المجاميع حول ذرتى الكربون رقم ١، ٢.

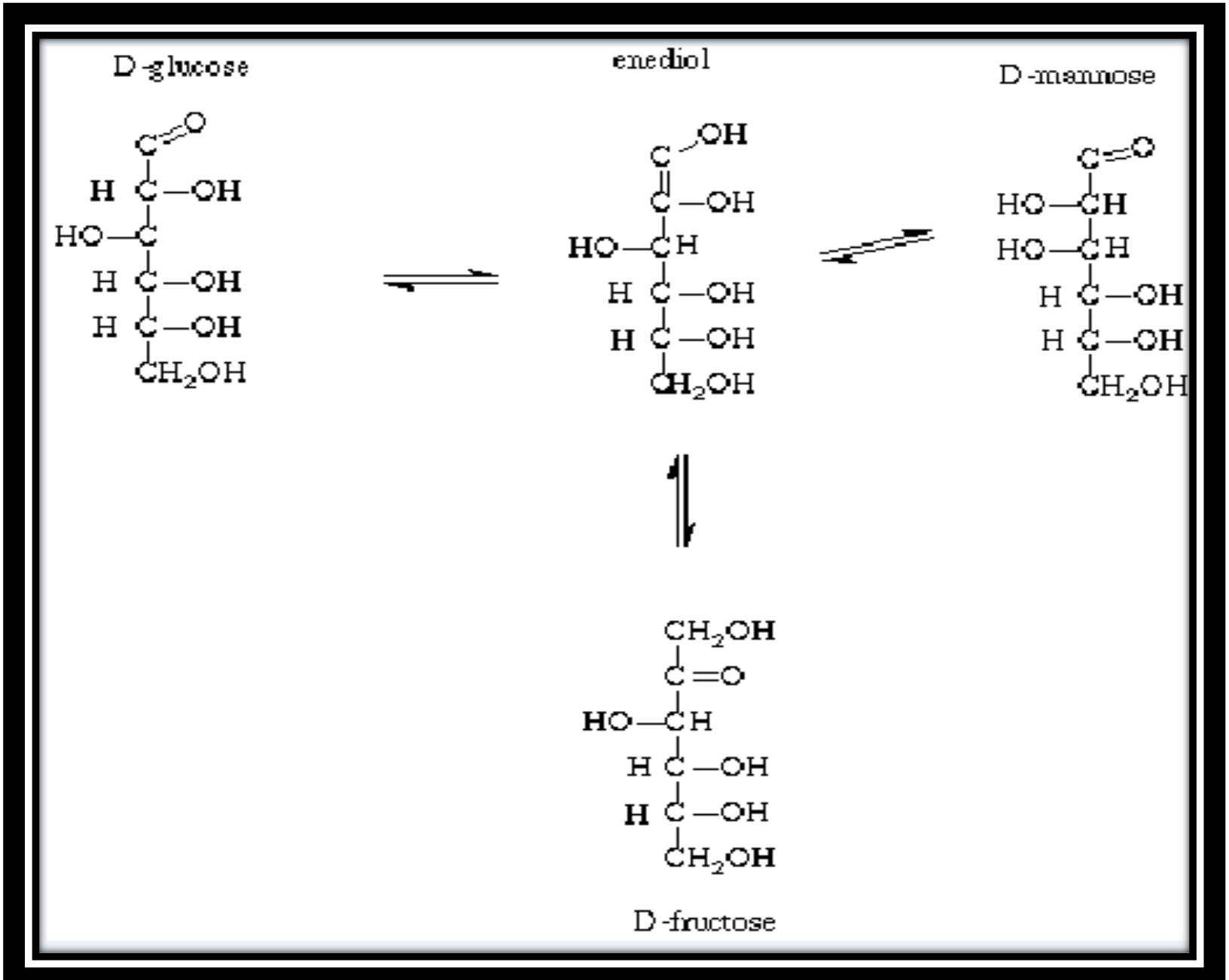
٢-يحدث نوع من الأكسدة فى جزئ السكر وتتكون أحماض السكرنيك Saccharinic.

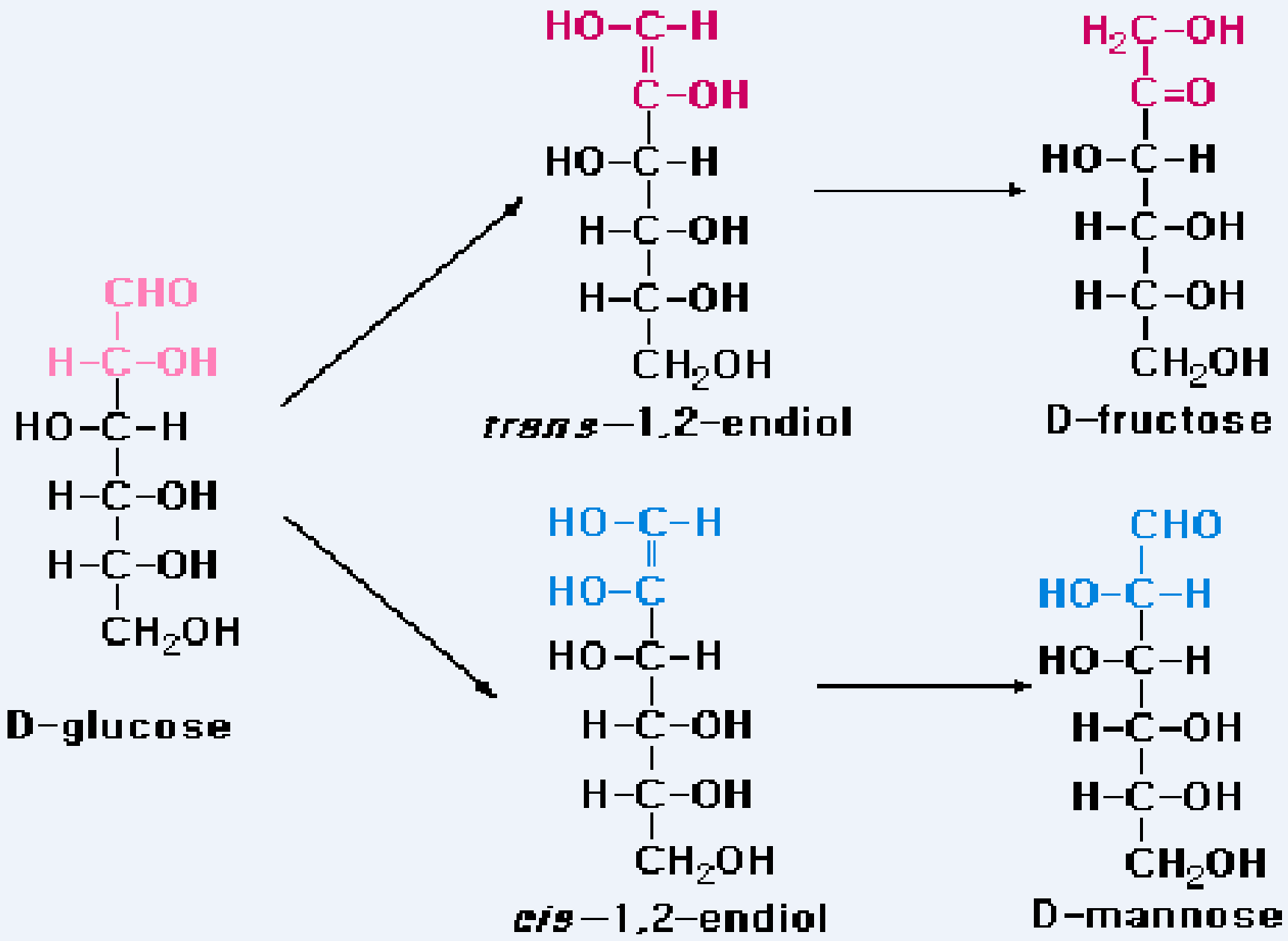
٣-يتكسر جزئ السكر وتتكون مركبات ذات عدد بسيط من ذرات الكربون مثل حامض اللاكتيك وخلافه.

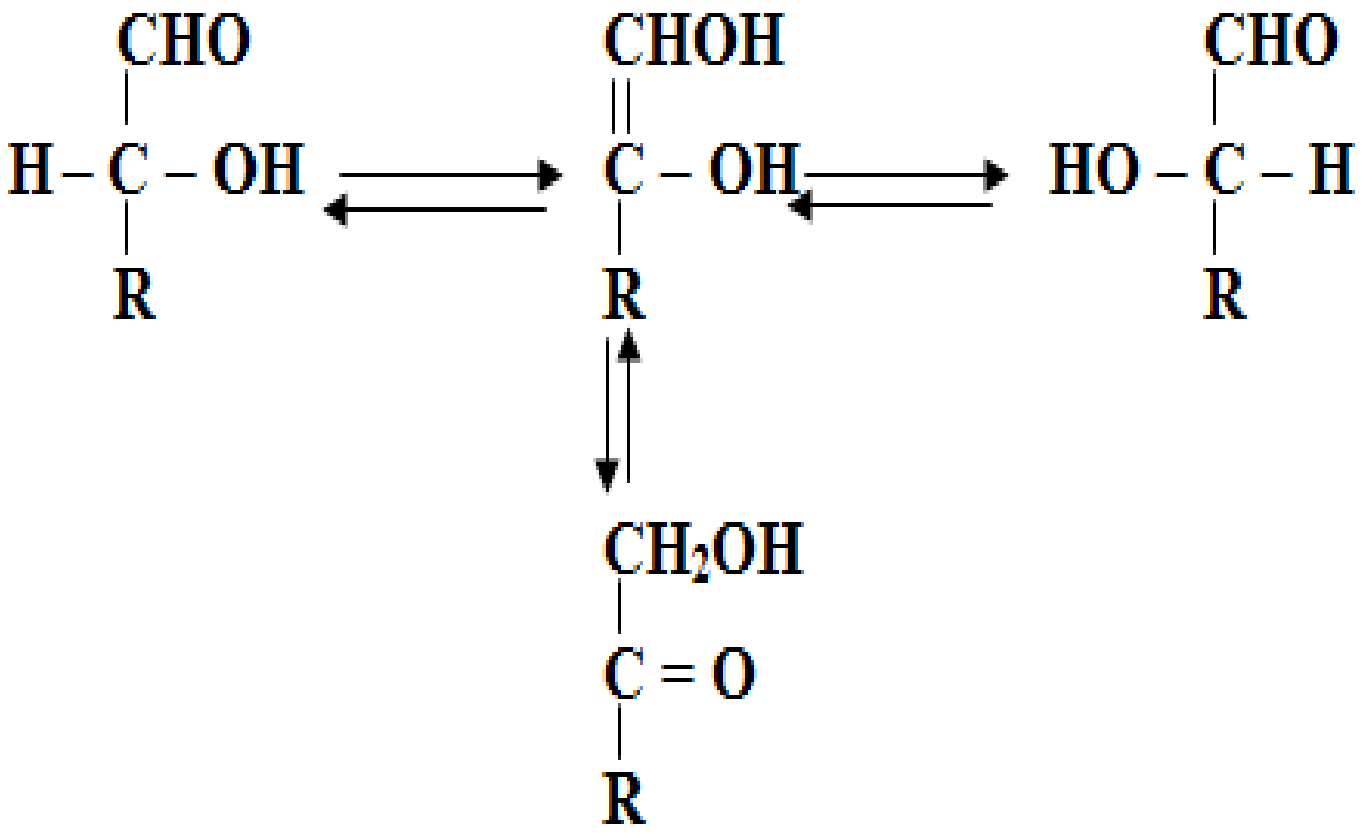
وسنتكلم فيما يلى عن كل قسم من هذه الأقسام.

١- وجد Lobry de Bruyn & Van Eckenstein أنه عند وضع الجلوكوز فى محلول قلوى ضعيف مثل ماء الجير يتحول الجلوكوز جزئيا إلى مانوز بنسبة ٢,٥% ويتكون أيضا فركتوز بنسبة ٣١% ومركبات أخرى بنسبة بسيطة لا تتعدى ٣% وفى هذا التفاعل يتكون مركب وسطى أينولى يتحول إلى مانوزفركتوز

عملية Enolization الانولة للسكريات الاحادية

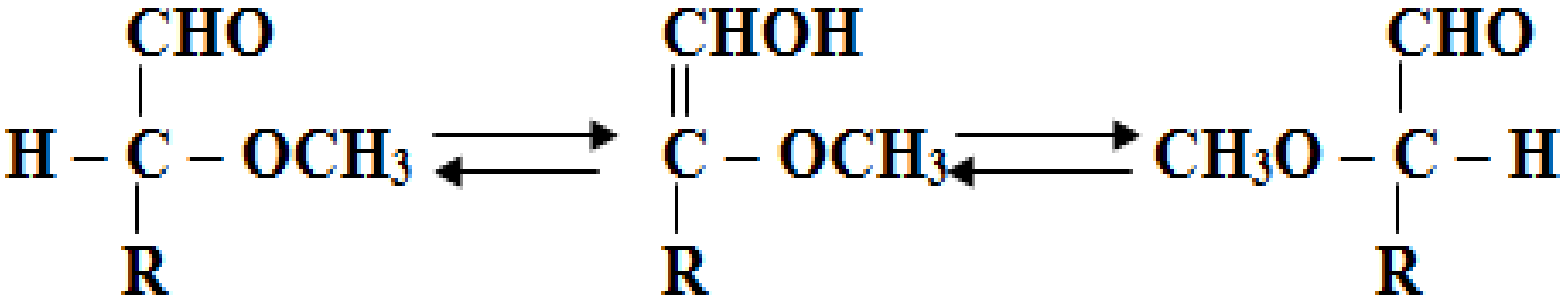



D-glucose
trans-1,2-endiol
D-fructose
cis-1,2-endiol
D-mannose

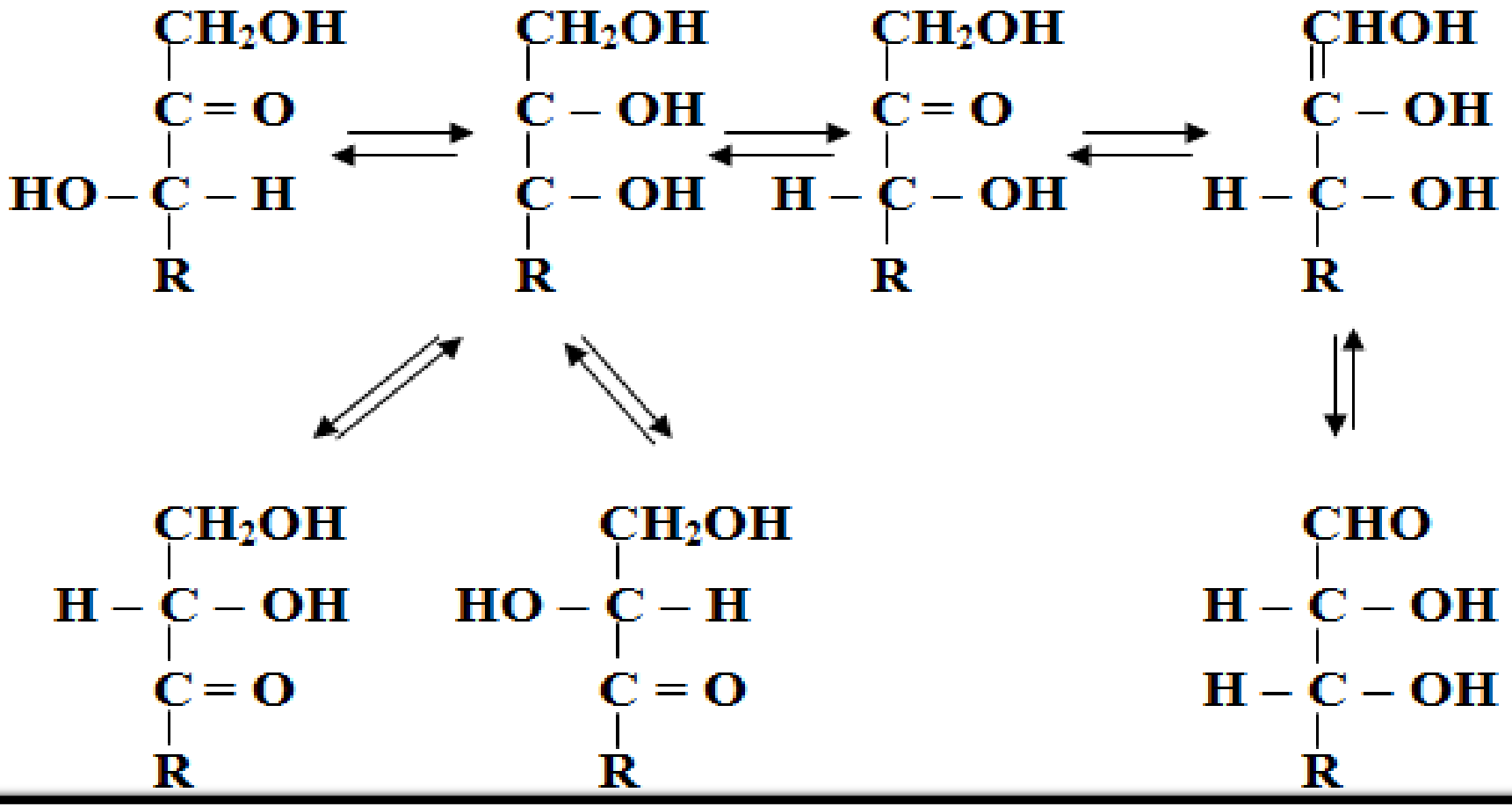


أما الجالكتوز فيعطى تالوز وتاجتوز. والألوز يعطى التروز واليولوز ... الخ.

وقد وجد أنه عند استبدال مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الكربون رقم ٢ في جزئ الجلوكوز بمجموعة ميثوكسيل 2.O.methyl glucose فإن مشتق السكر هذا عند معاملته بالقلويات تحت نفس الظروف يعطى ٢ ميثايل مانوز فقط ولا يتكون سكر فركتوز، وذلك يرجع إلى أن مجموعة الميثوكسيل لا تستطيع الانتقال إلى ذرة كربون رقم ١.



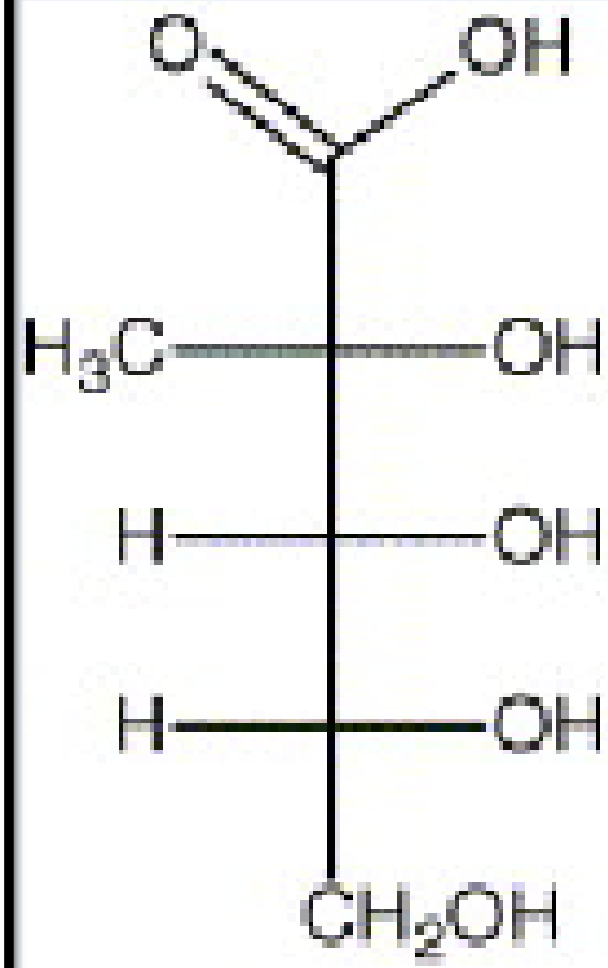
وفى بعض الحالات قد يحدث تغير أكبر. فتحدث الـ Enolization بين ذرتى الكربون ٢ و ٣ ويتكون 3- Ketose ويتغير كذلك وضع مجموعة الأيدروكسيل حول ذرة الكربون رقم ٣ لتكوين السكر الألدهيدى المناسب.



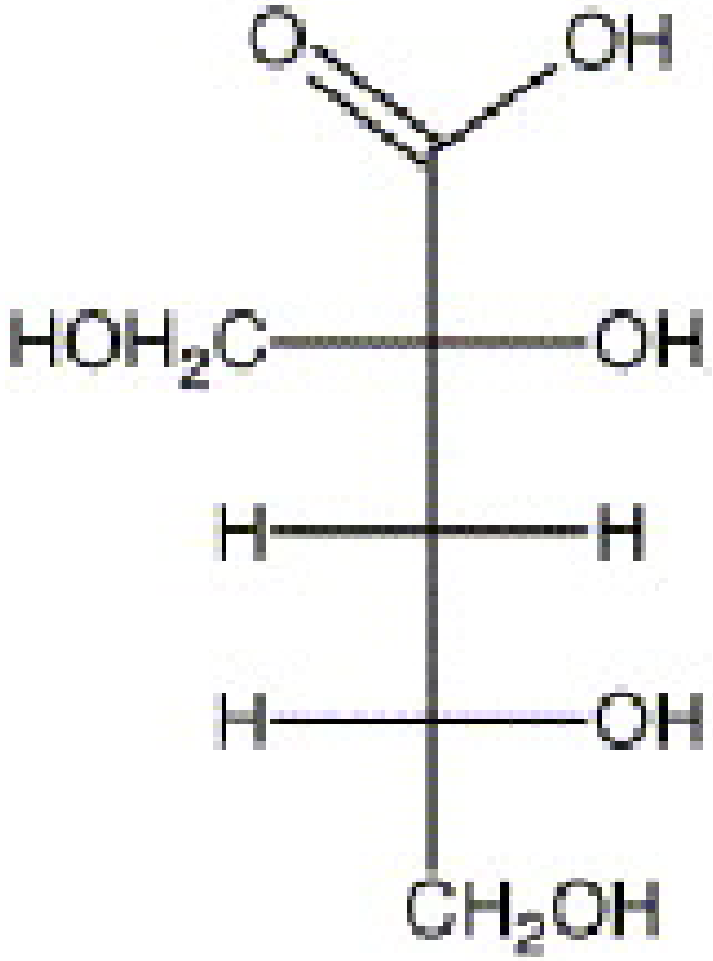
وعلى هذا الأساس أمكن الحصول على Paicose أو allulose بتأثير الأمونيا على الجلوكوز. وأمكن كذلك الحصول على السربوز والألوز من الفركتوز.

٢- تكوين أحماض السكارنيك Saccharinic acids:

تتحول السكريات الأحادية وبعض السكريات الثنائية بتأثير القلويات إلى مركبات ذات تأثير حامضي تعرف بأحماض السكارنيك Saccharinic.

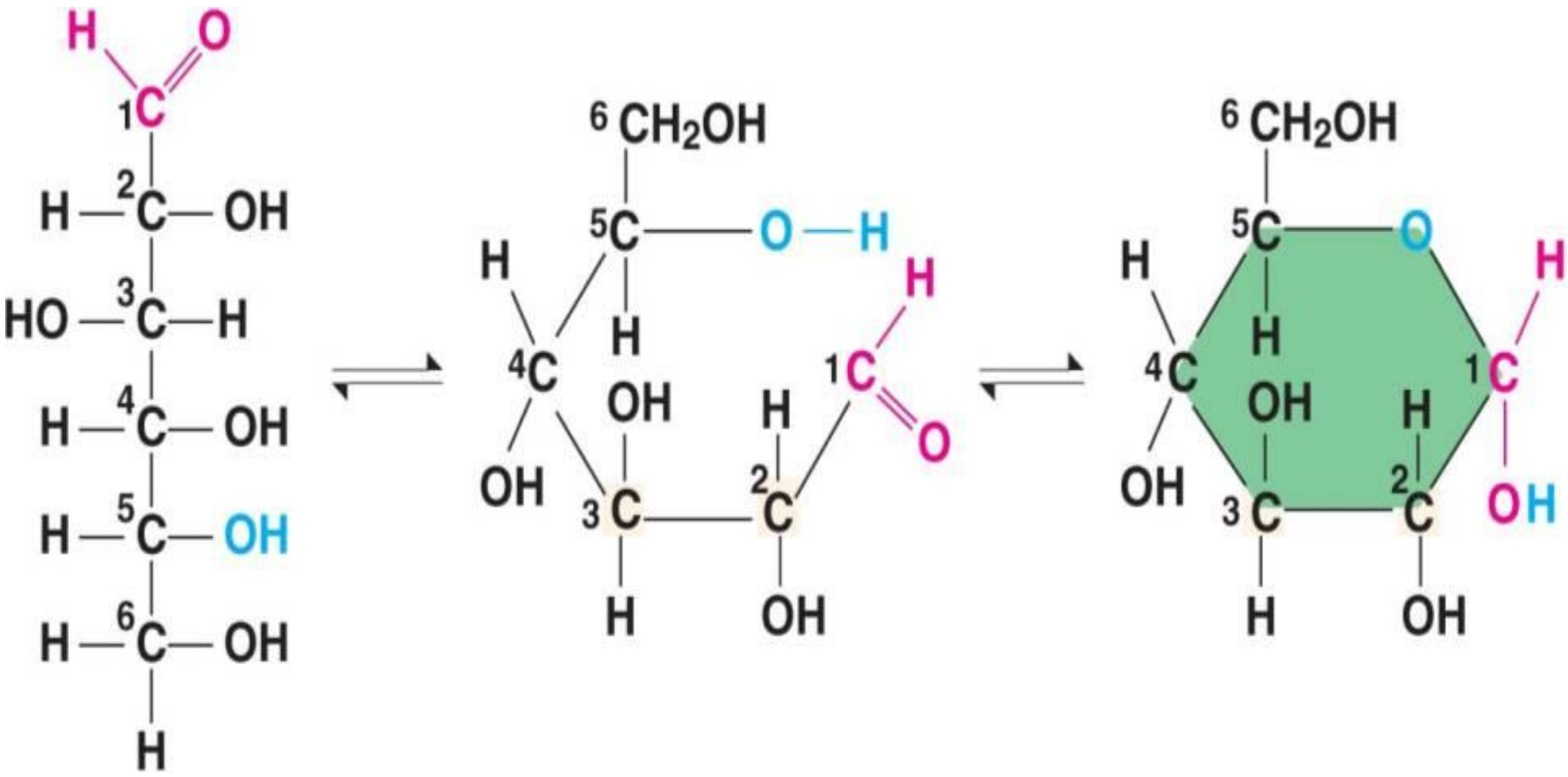


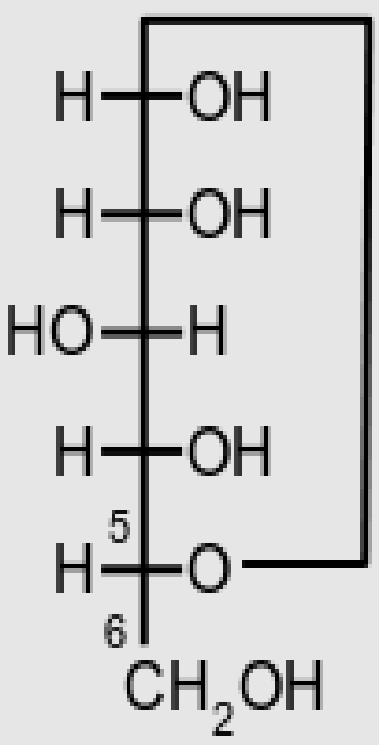
Saccharinic acid



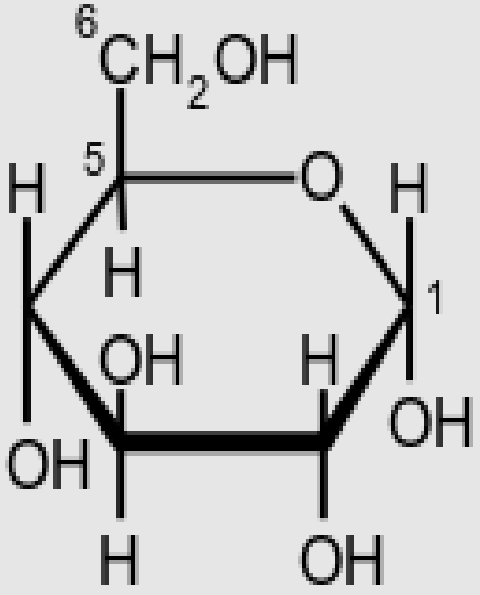
Isosaccharinic acid

التركيب الحلقى لسكر الجلوكوز

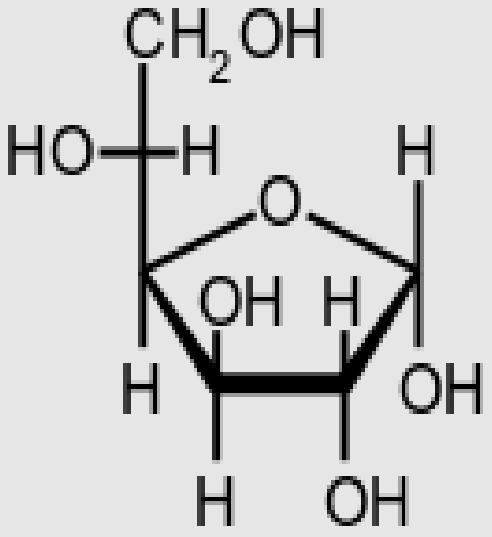




(A)



(B)



(C)

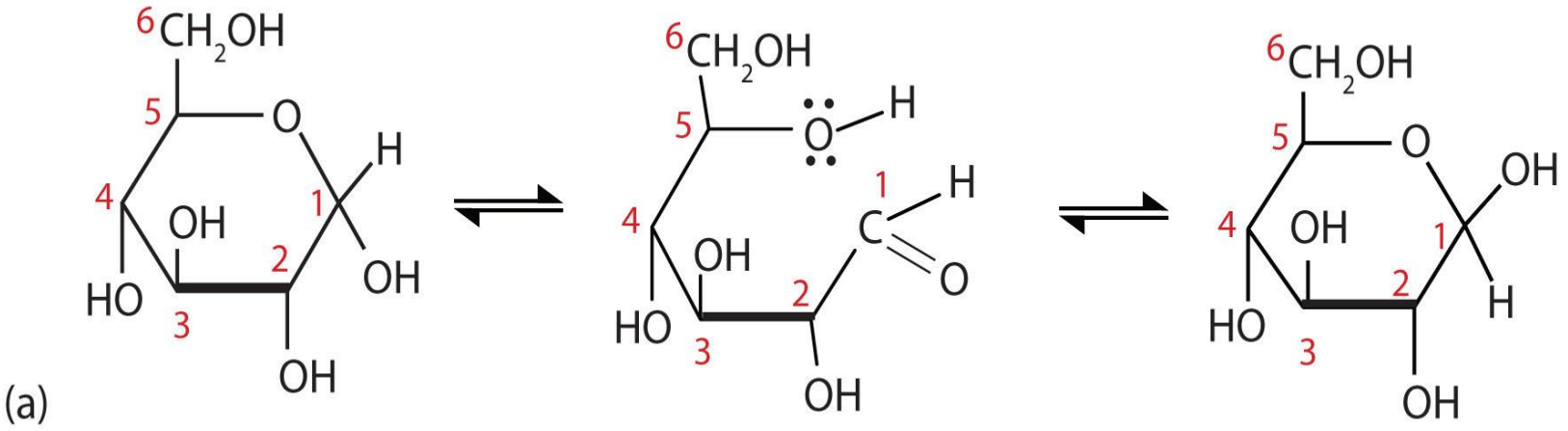
α-D-glucopyranose

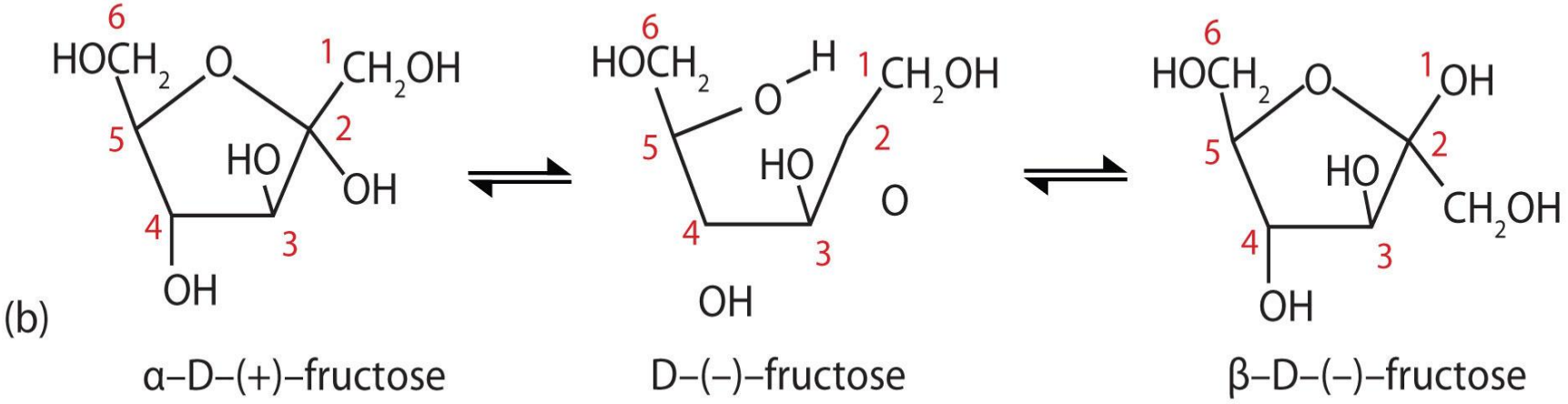
(Fischer)

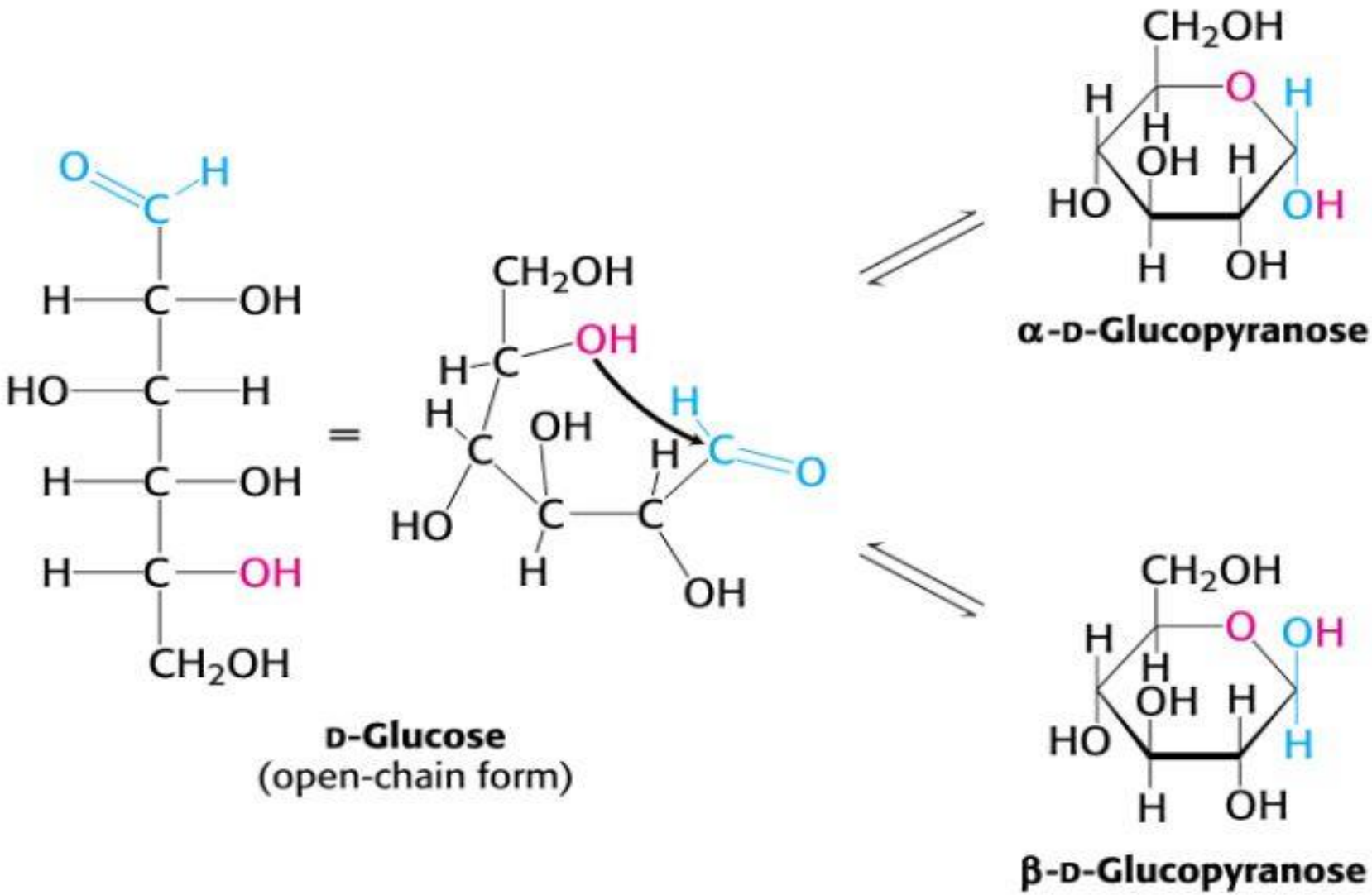
(Haworth)

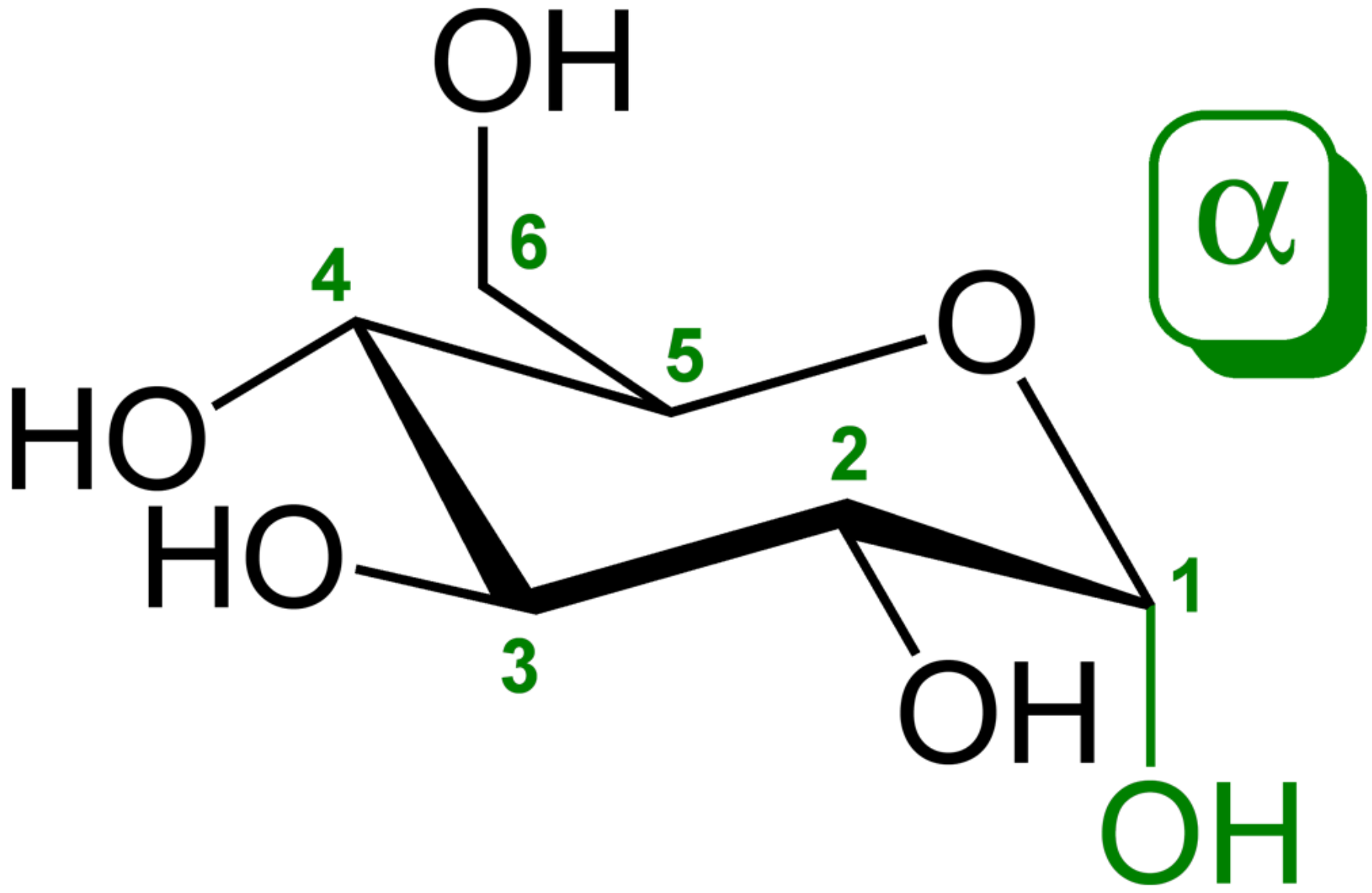
α-D-glucofuranose

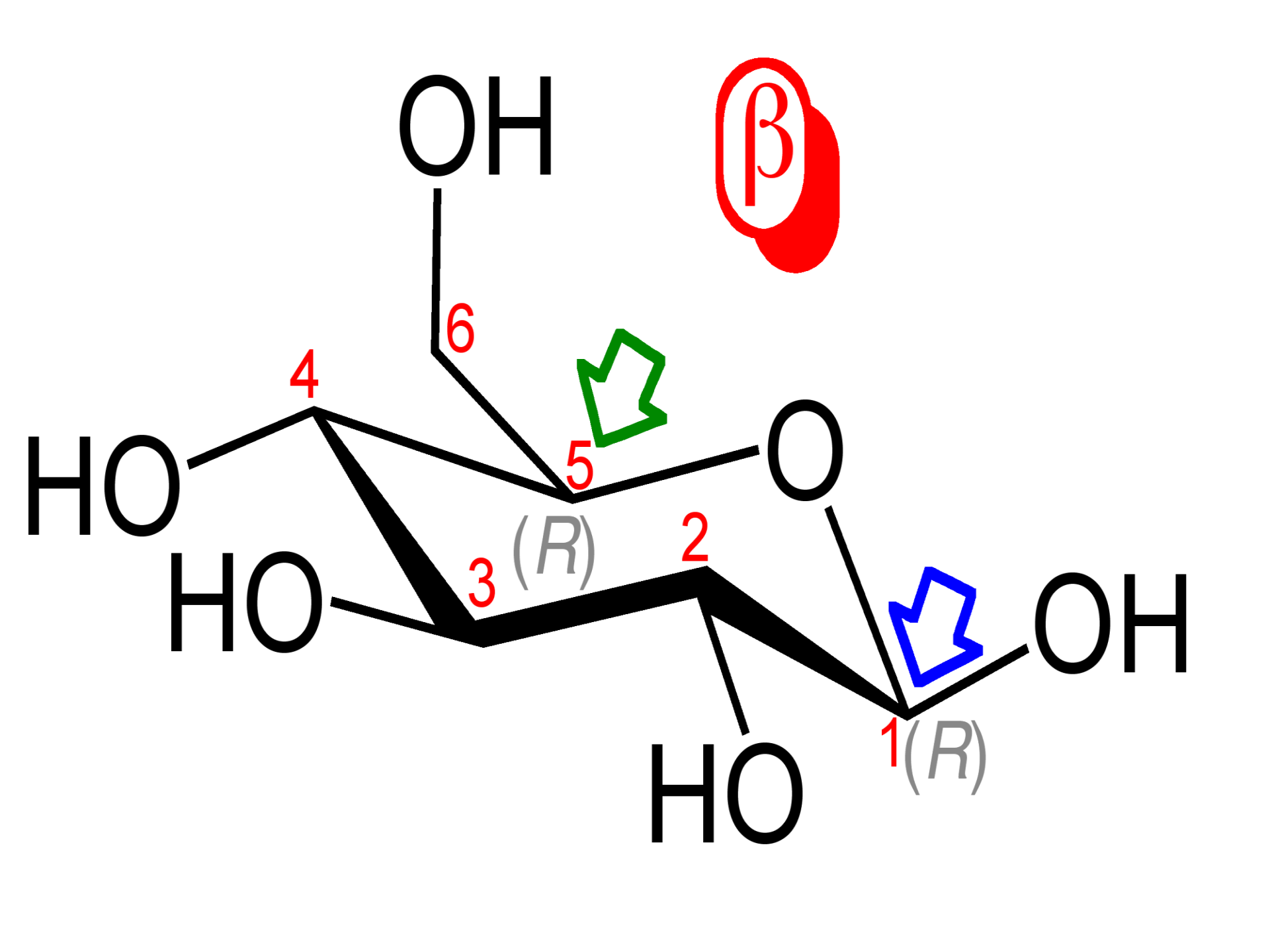
(Haworth)

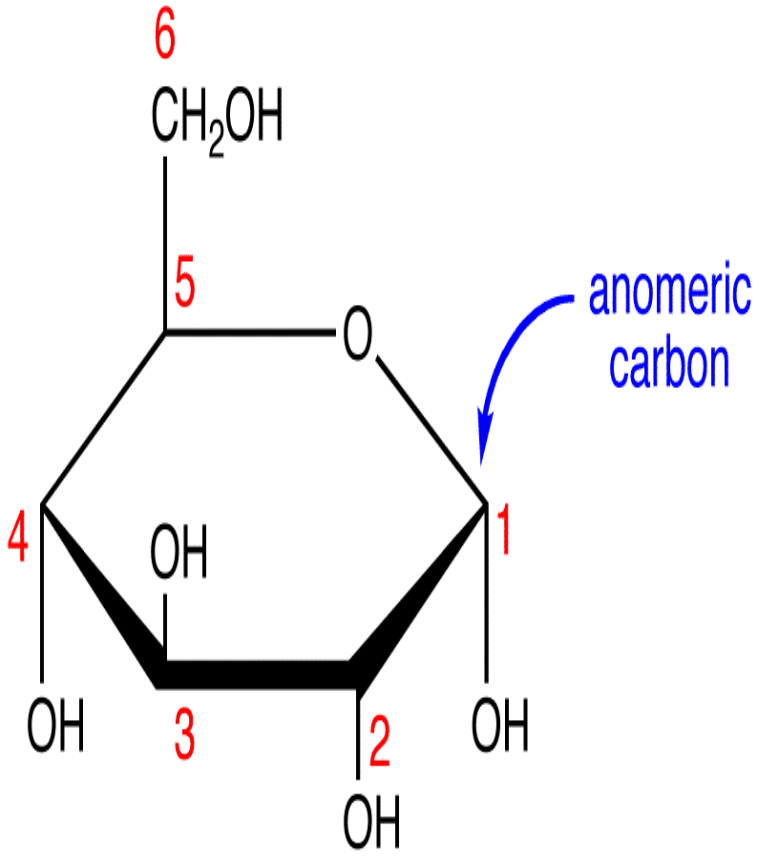

(a)
α–D–(+)–glucose
D–(+)–glucose
β–D–(+)–glucose


(b)
α–D–(+)–fructose
D–(–)–fructose
β–D–(–)–fructose

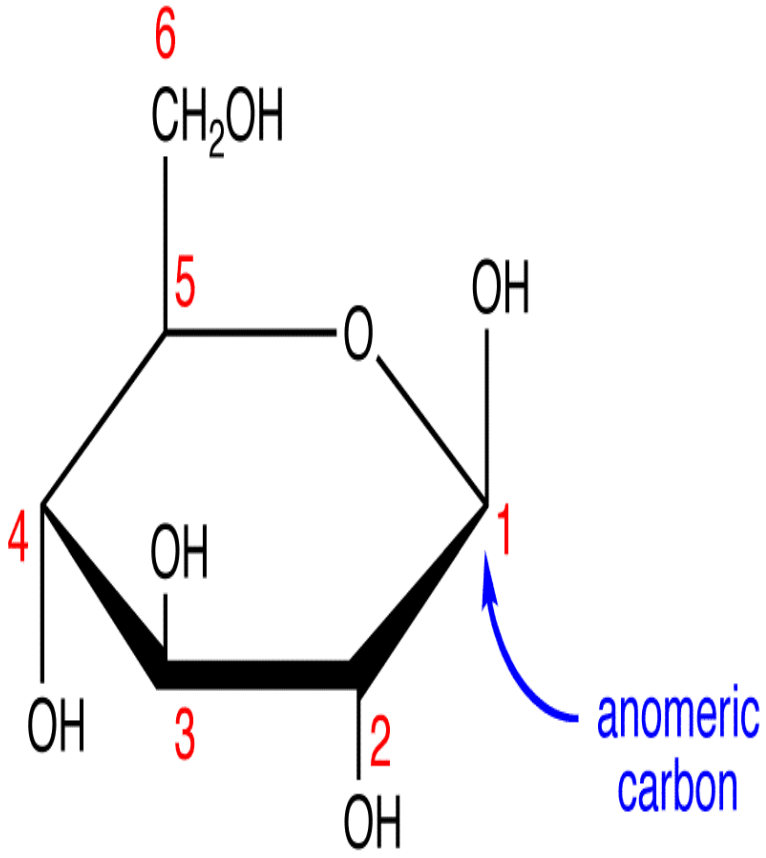

D-Glucose
(open-chain form)
α-D-Glucopyranose
β-D-Glucopyranose


OH
6
4
5
O
α
HO
2
HO
1
3
OH
OH


OH
β
6
4
5
O
HO
HO
3
(R)
2
OH
HO
1
(R)

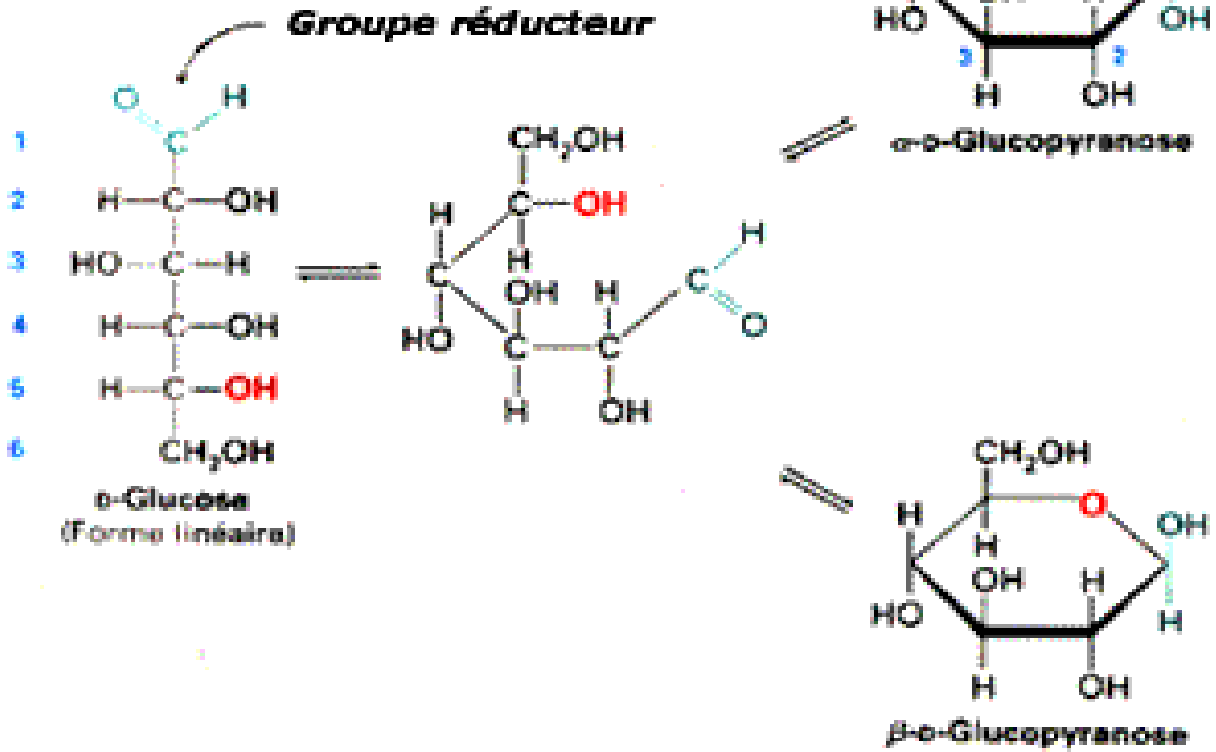


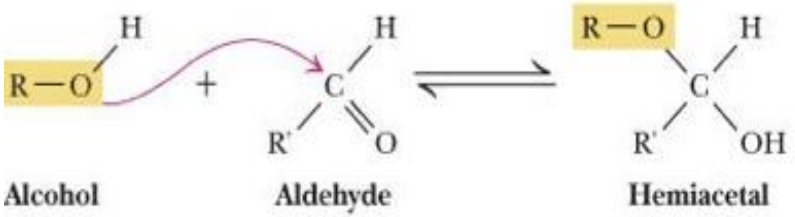
α-D-glucopyranose



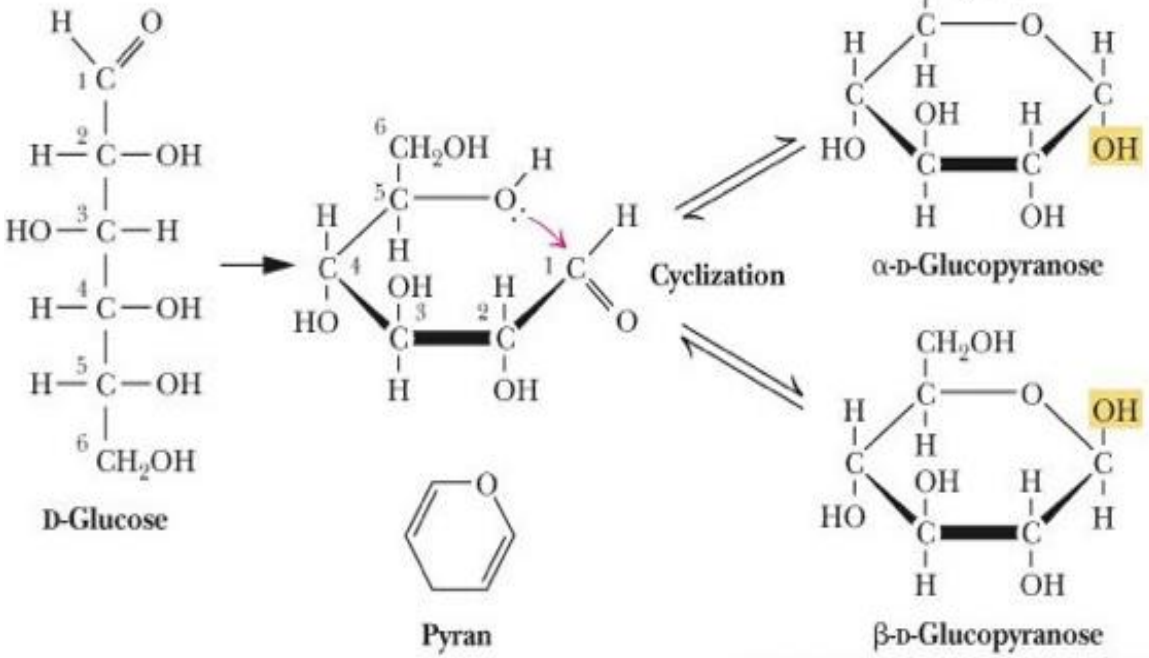
β-D-glucopyranose

Projection de Haworth

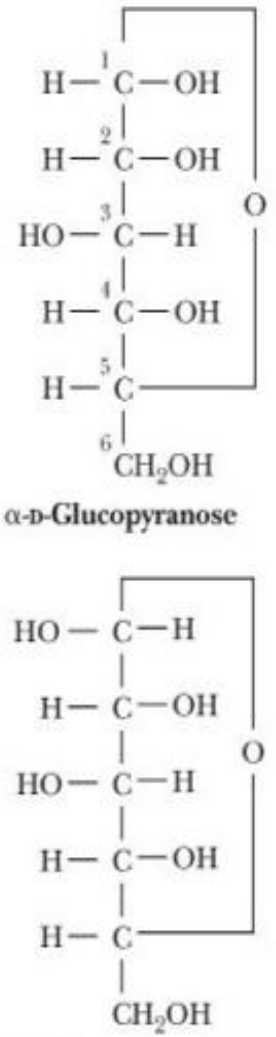




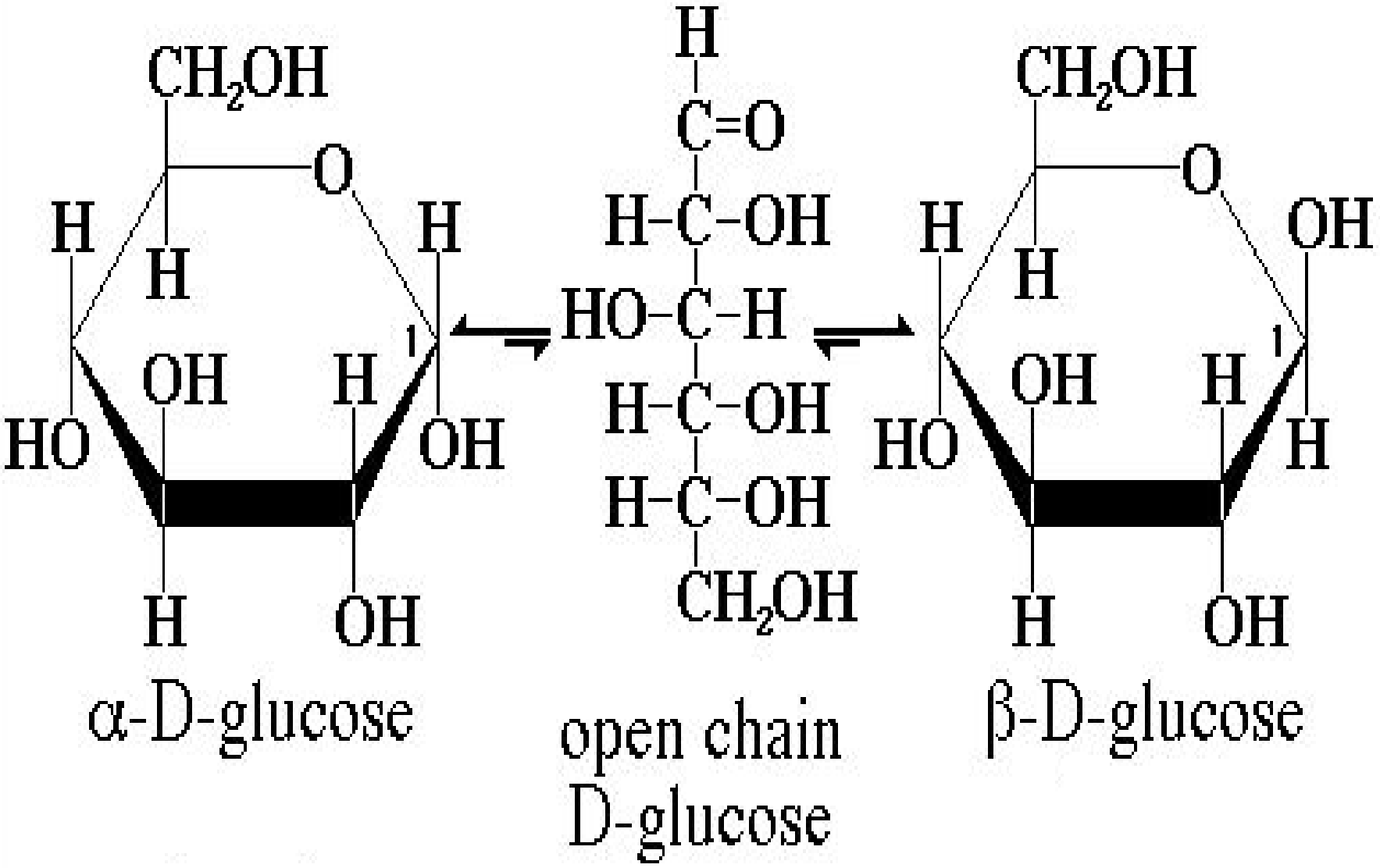
Alcohol Aldehyde Hemiacetal

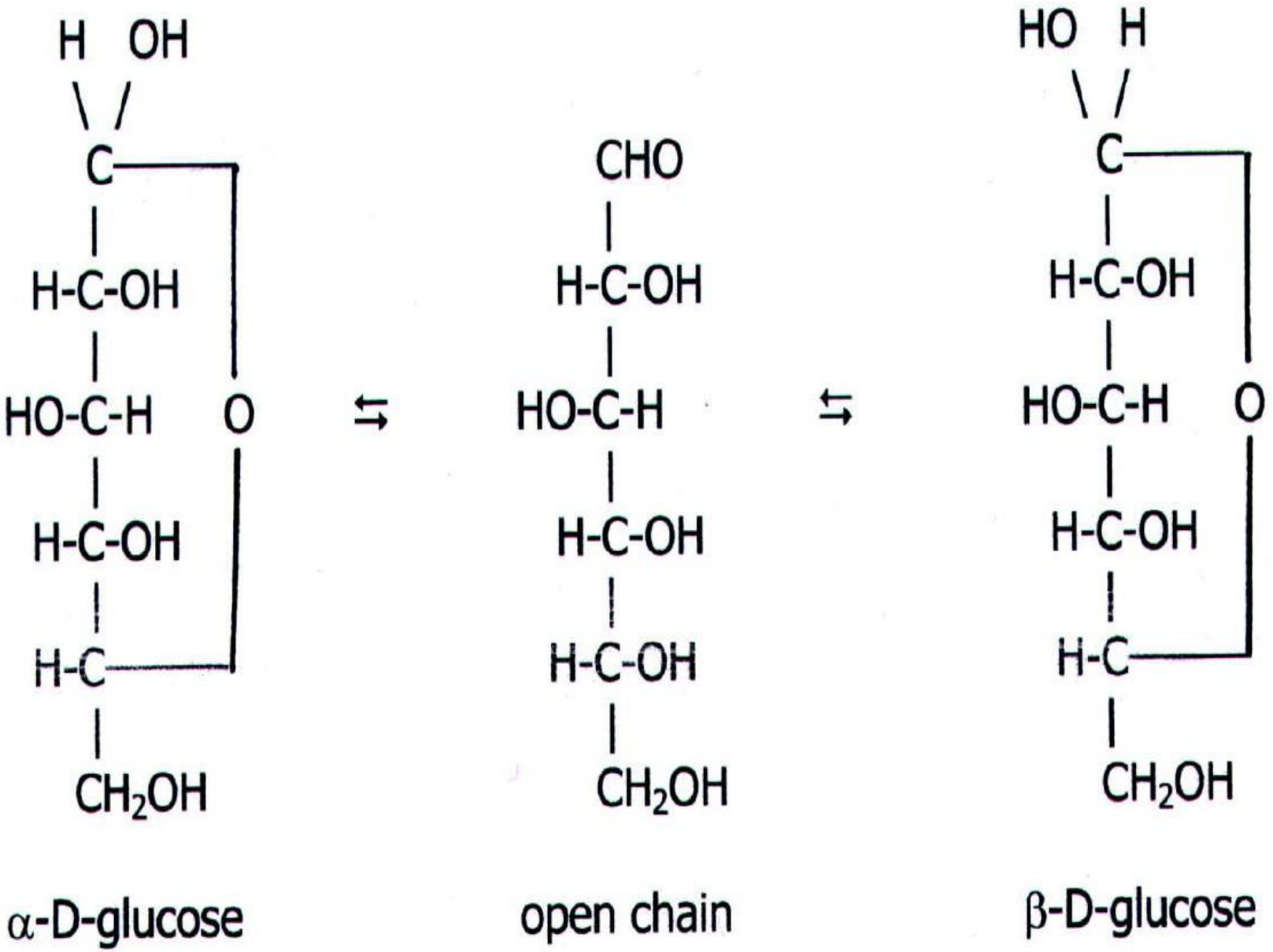


HAWORTH PROJECTION FORMULAS



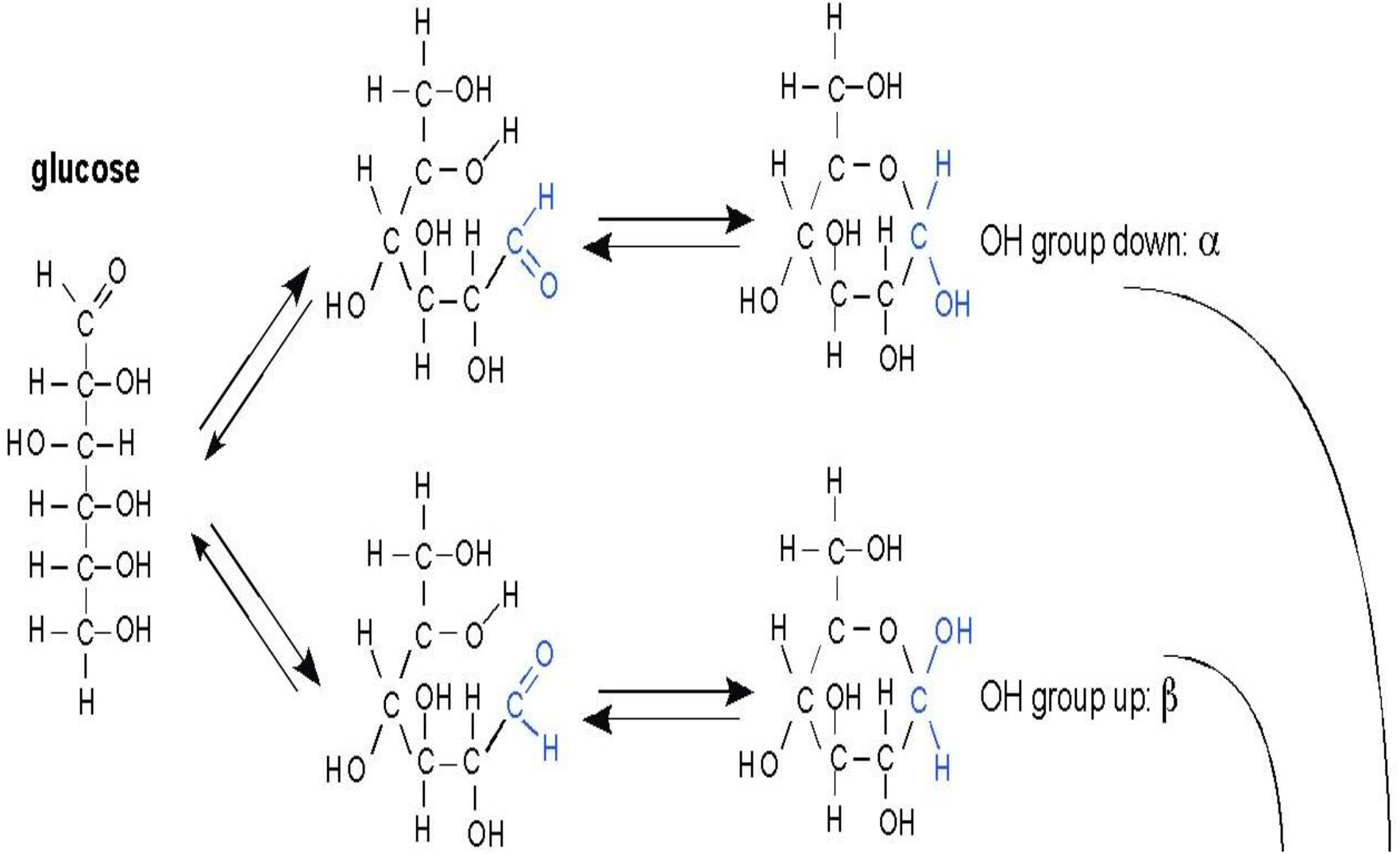
FISCHER PROJECTION FORMULAS


CH2OH
O
H
H
OH
H
HO
OH
H
OH
α-D-glucose
H
C=O
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
open chain
D-glucose
CH2OH
O
OH
H
H
OH
H
HO
H
H
OH
β-D-glucose

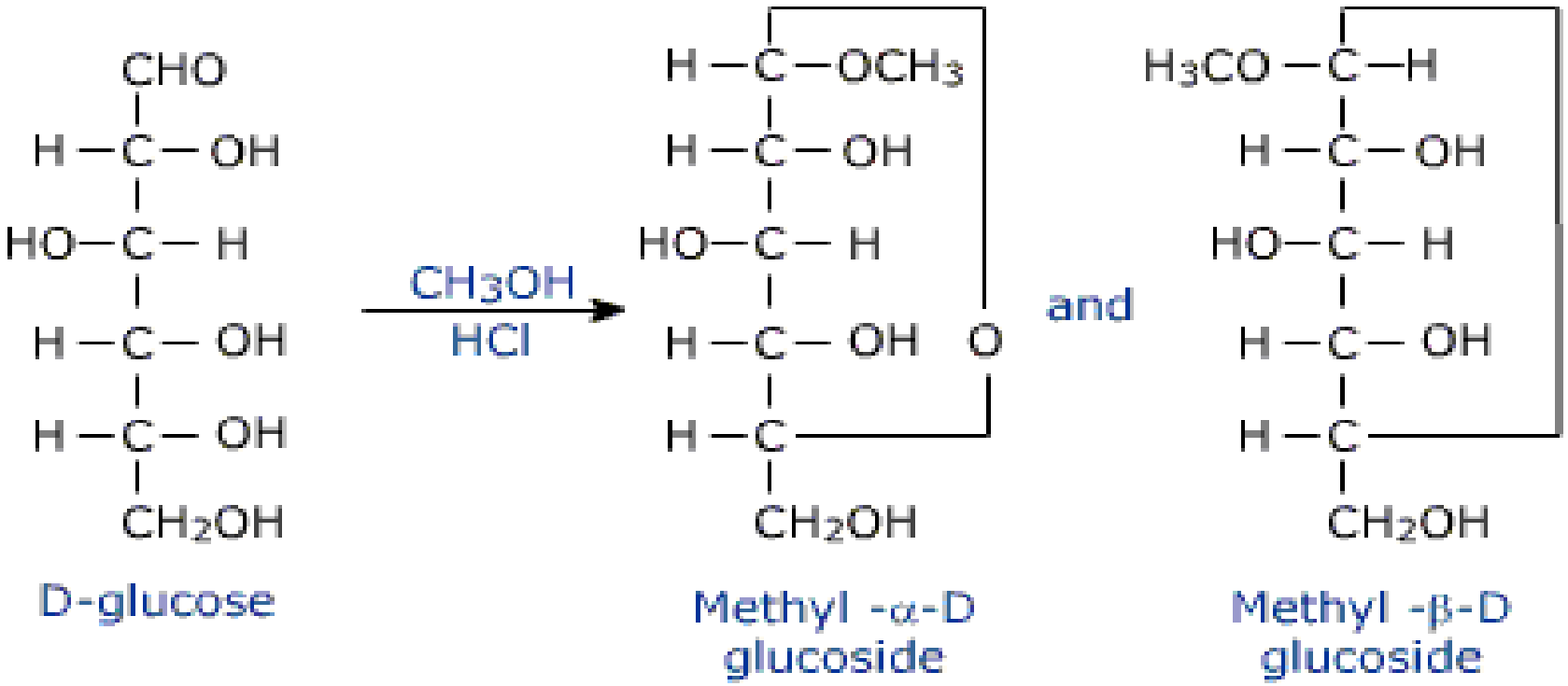


α-D-glucose open chain β-D-glucose

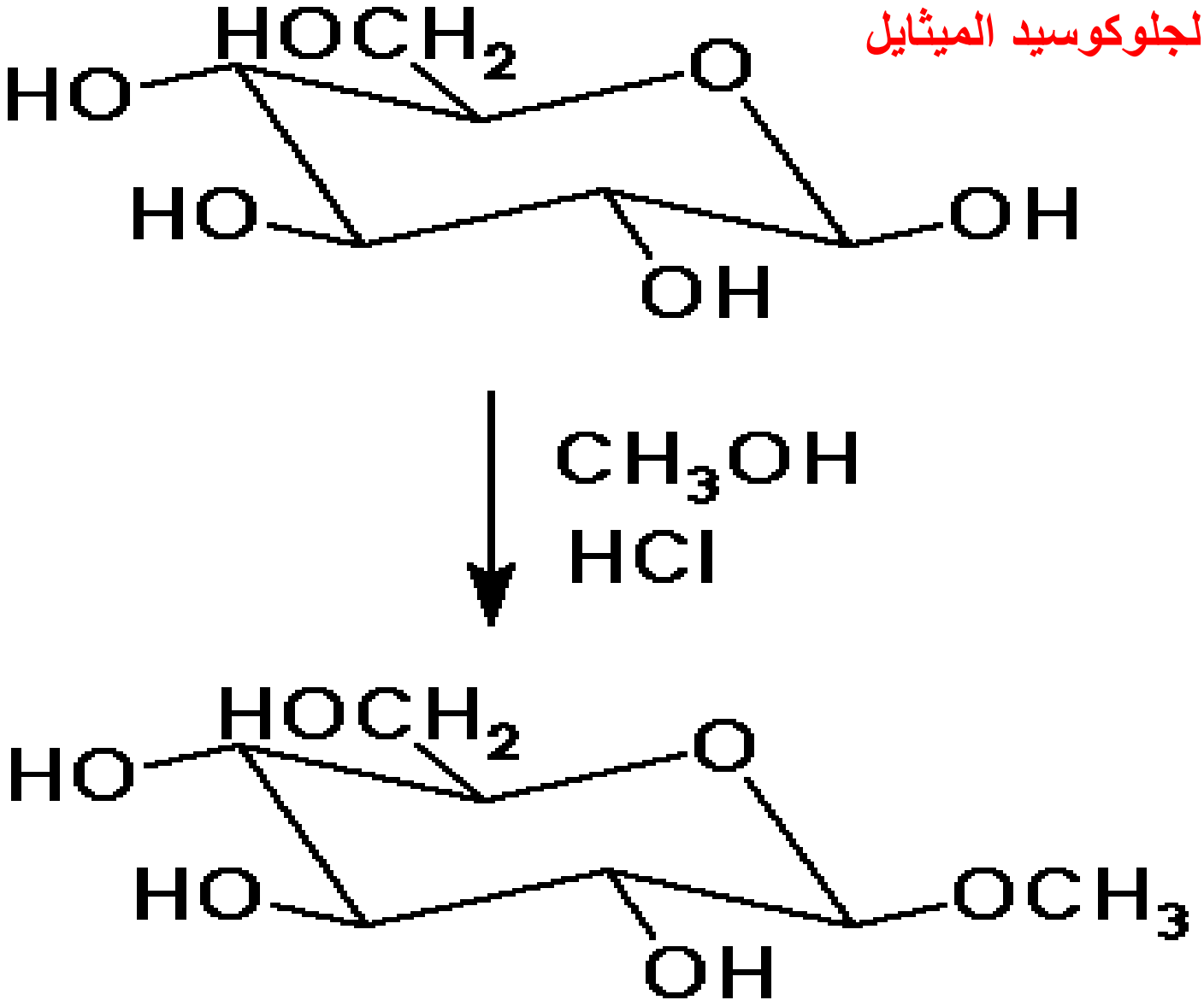
Cyclization can produce two forms called *alpha* and *beta*. A glucose solution is a mixture, containing all three forms at once as molecules switch back and forth spontaneously.



وجد انة عند تسخين سكر الجلوكوز مع كحول الميثايل اللامائى وفى وجود Hcl فان جزيء واحد من الميثانول يتفاعل مع الطرف الالدهيدى للسكر ويتكون جلوكوسيد الميثايل .



التركيب الحلقي لجلوكوسيد الميثايل



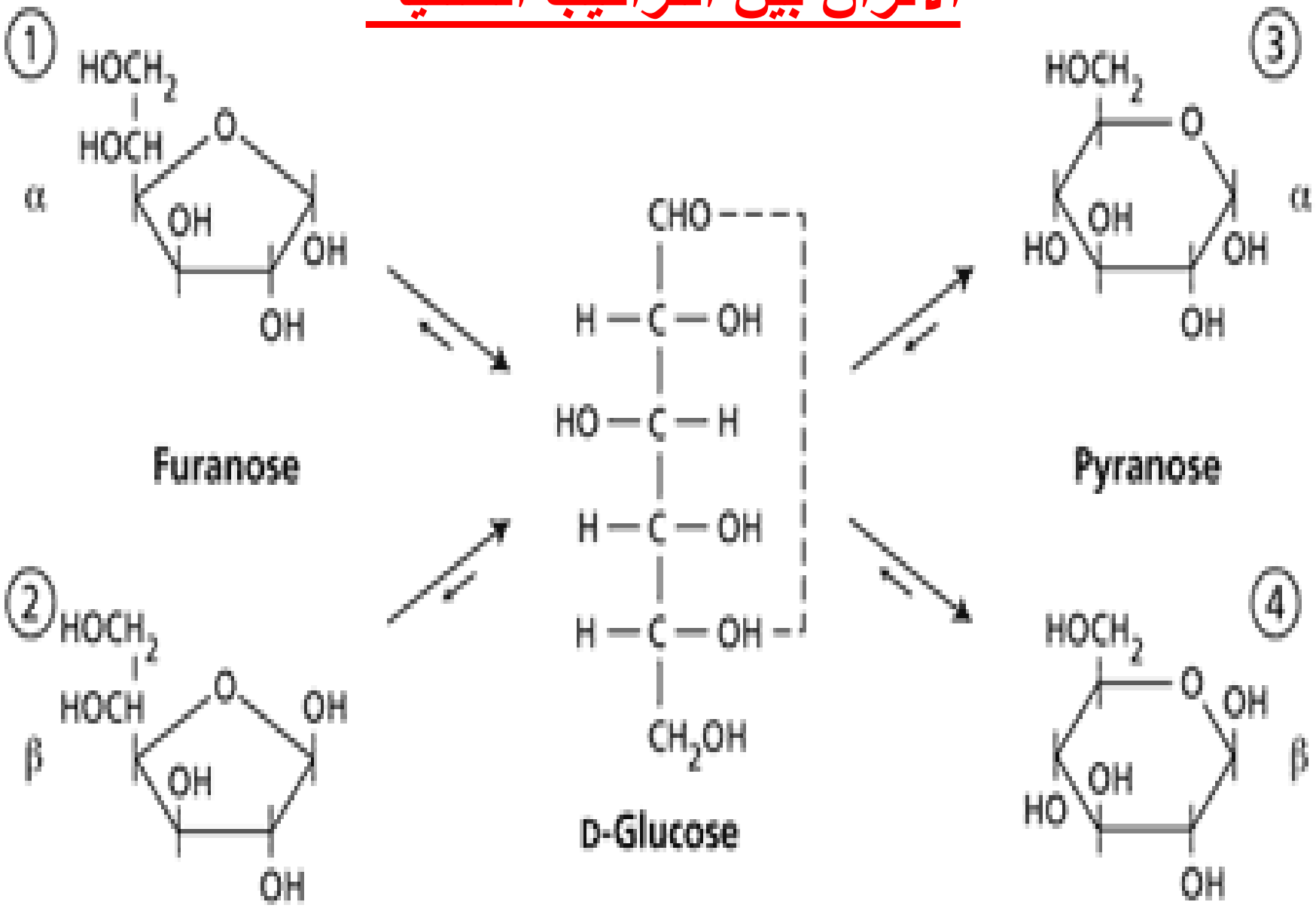
methyl β-D-glucopyranoside

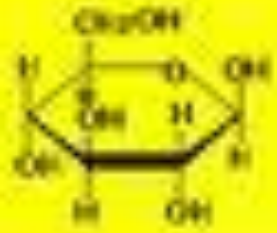
ثم اكسدة المركب الناتج مع هدمة جزئيا ودراسة الحامض الالدونى المتكون واللاكتون . من ذلك يمكن التعرف على موضع مجموعة الايدروكسيل التى كانت مرتبطة مع الذرة الاولى لتكوي الهيم اسيتال Hemiacetal. وكذلك يمكن استعمال الاكسدة بالمؤكسدات المتخصصة مثل حامض البيرايوديك ورابع خلات الرصاص

وجد انة عند اذابة الجلوكوز فى الماء فان درجة التحويل الضوئى النوعى تتغير تدريجيا من +111 الى 5205 ثم تثبت . وترجع ذلك الى هذة الظاهرة

ويمكن توضيح الاتزان بين التراكيب الحلقية (بيرانوز - فيرانوز) والمشابهات الانوميرية (الفا وبيتا) هو السبب الحقيقى لحدوث ظاهرة التغير فى التحويل الضوئ النوعى MUTAROTATION

الاتزان بين التراكيب الحلقية

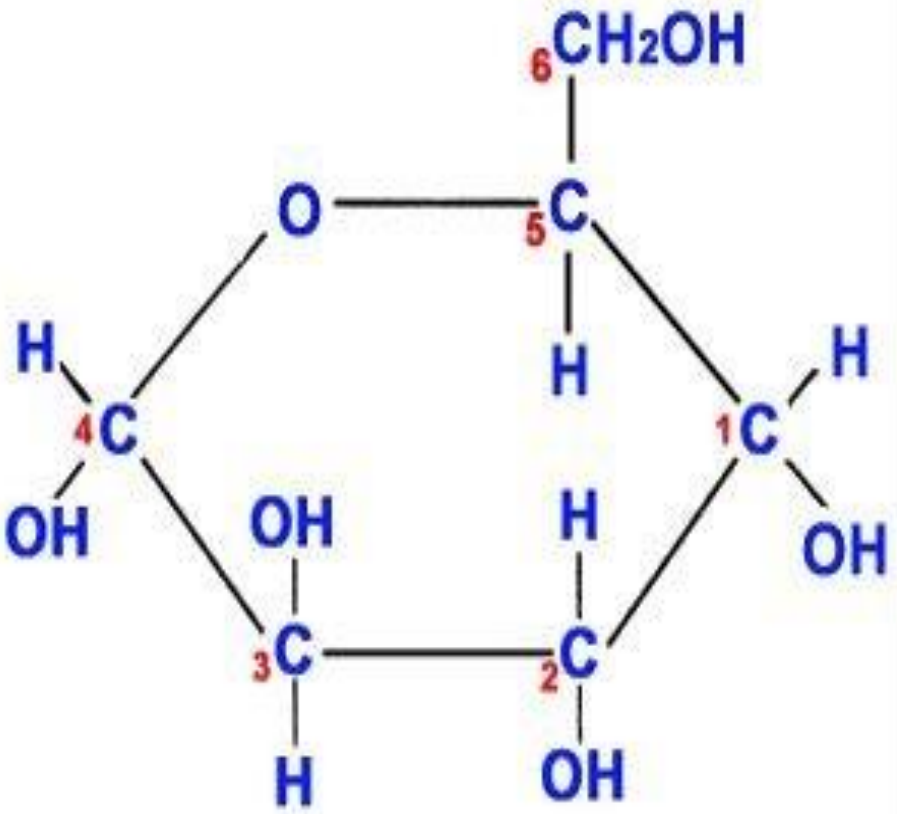




Cyclization of D-glucose

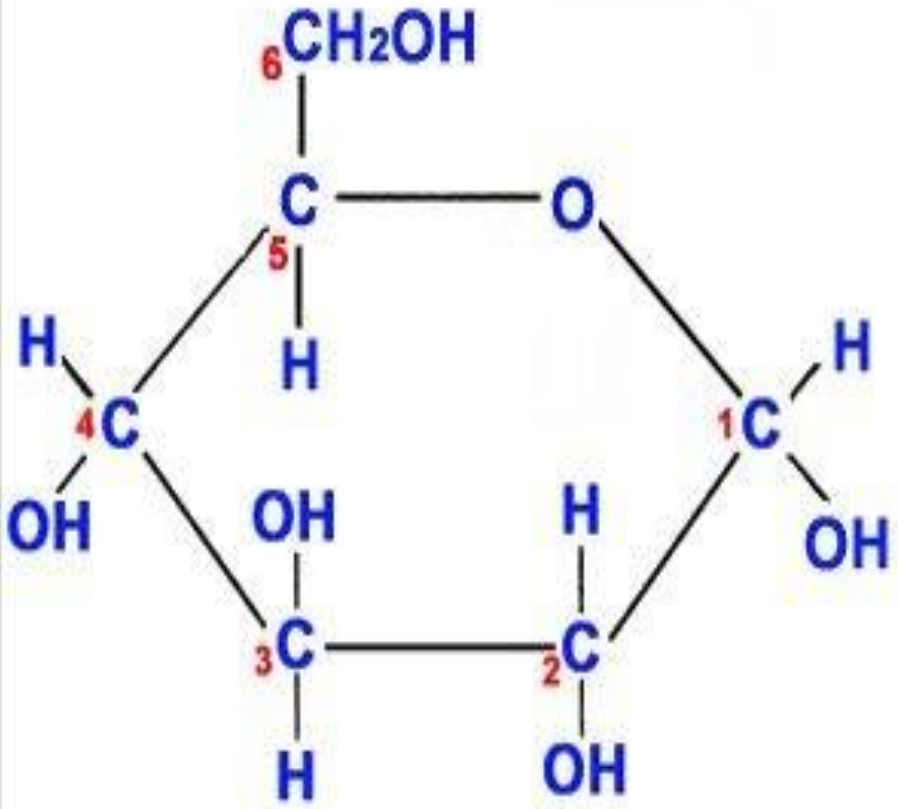
α -D - glucose

β - D - glucose



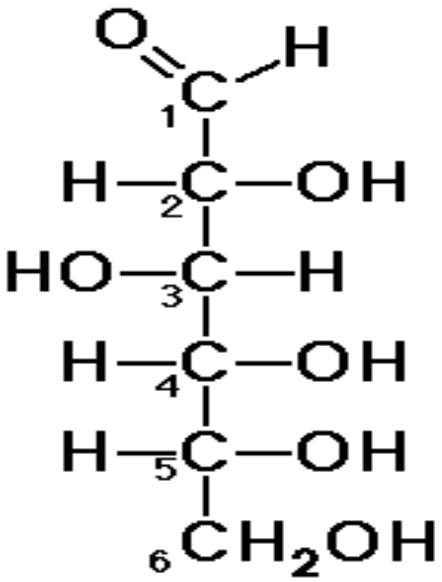
L-glucose

(left-handed sugar)

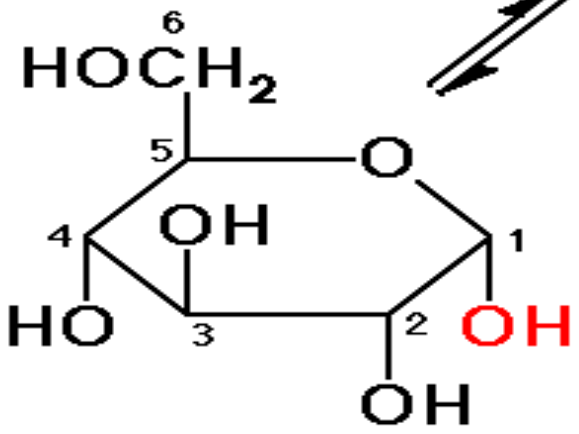


D-glucose

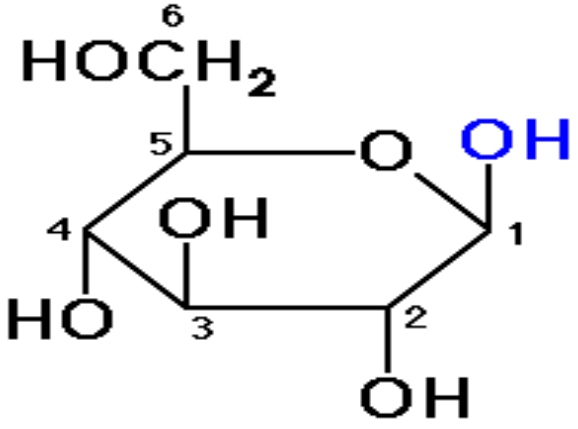
(right-handed sugar)



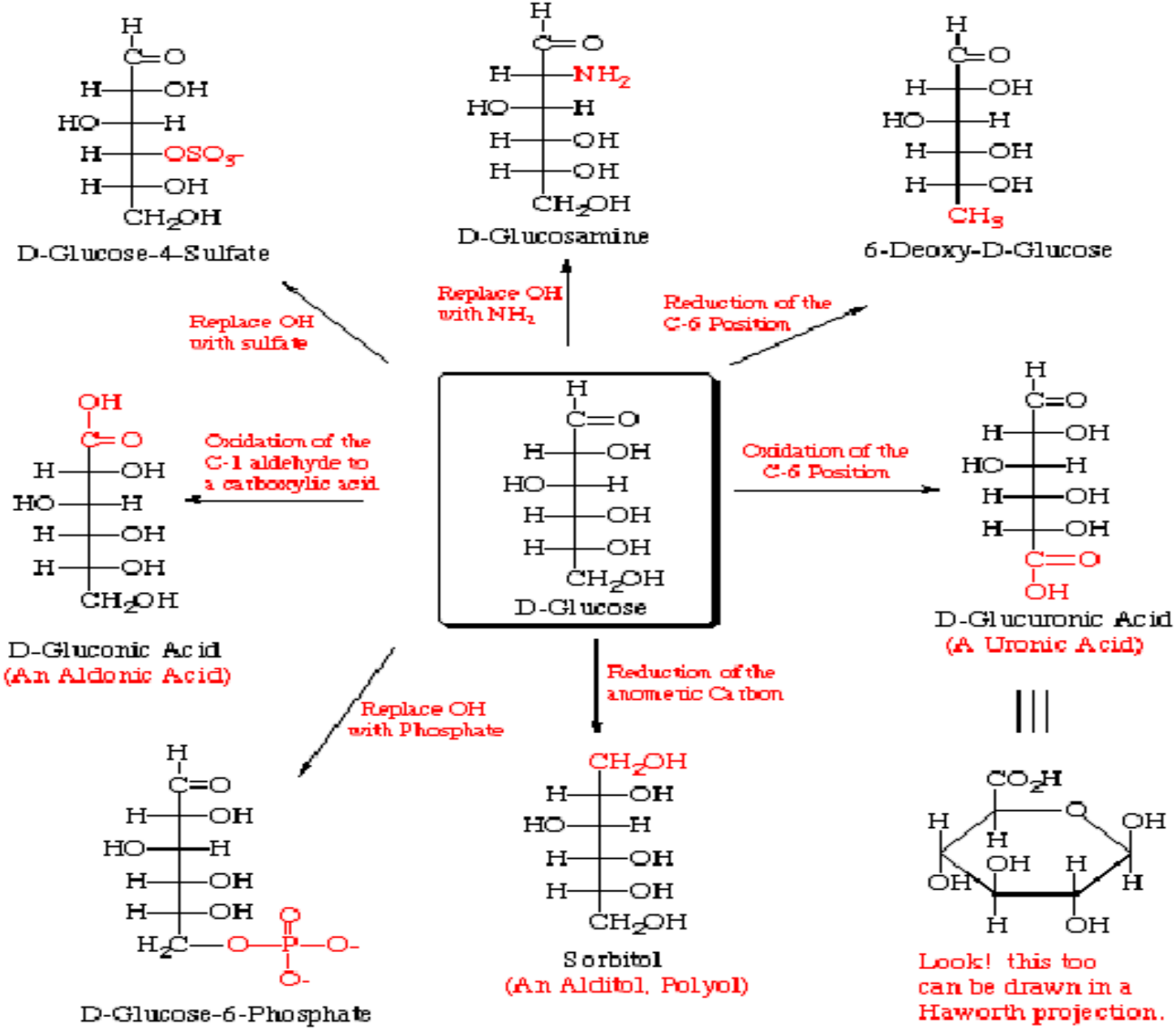
D-glucose

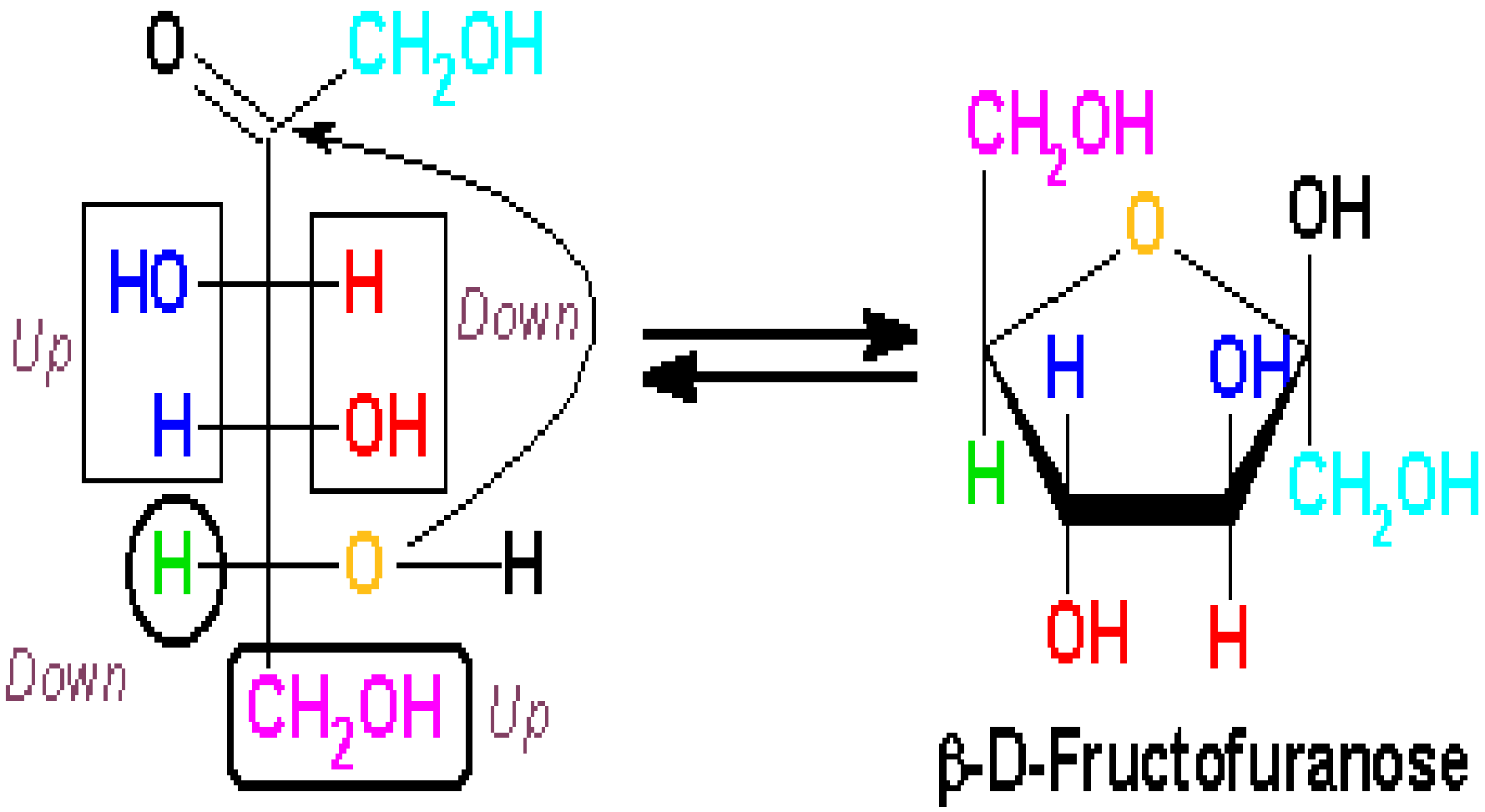


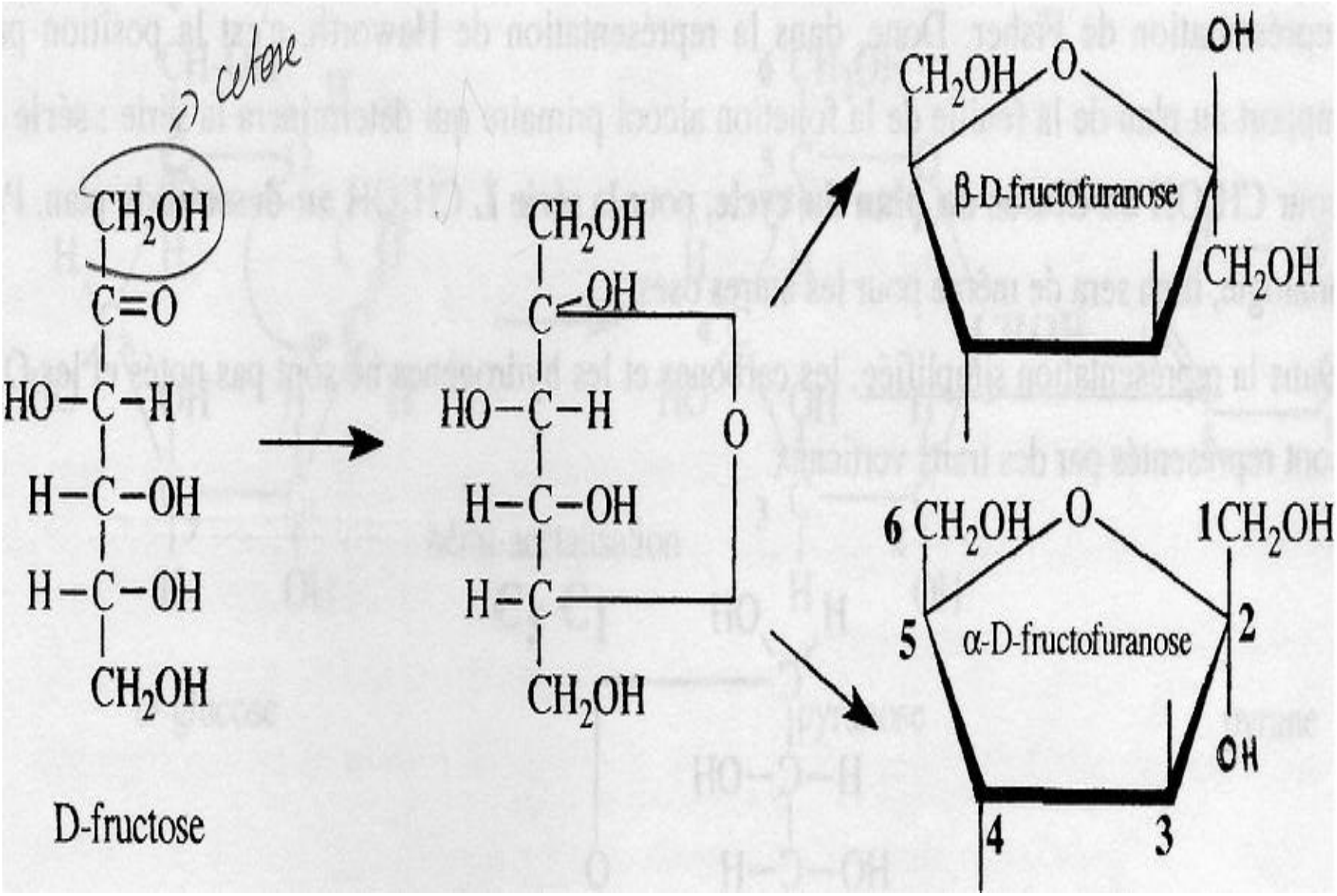
α-D-glucopyranose
(36%)



β-D-glucopyranose
(64%)


D-Glucose-4-Sulfate
D-Glucosamine
6-Deoxy-D-Glucose
Replace OH with sulfate
Replace OH with NH2
Reduction of the C-6 Position
Oxidation of the C-1 aldehyde to a carboxylic acid
D-Glucose
Oxidation of the C-6 Position
D-Gluconic Acid
(An Aldonic Acid)
D-Glucuronic Acid
(A Uronic Acid)
Replace OH with Phosphate
Reduction of the anomeric Carbon
D-Glucose-6-Phosphate
Sorbitol
(An Alditol, Polyol)
Look! this too can be drawn in a Haworth projection.

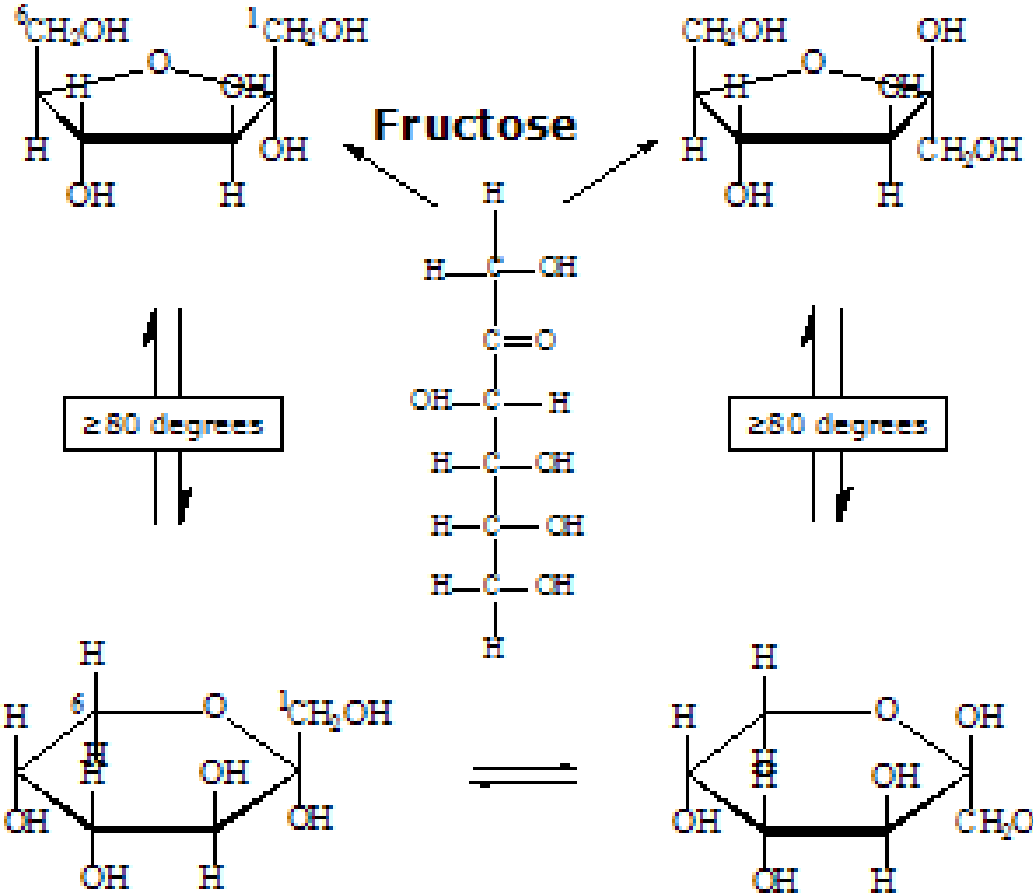

O
CH2OH
HO
H
H
OH
Up
Down
H
O
H
Down
CH2OH
Up
CH2OH
O
OH
H
OH
H
CH2OH
OH
H
β-D-Fructofuranose


cétose
CH2OH
C=O
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
CH2OH
D-fructose
CH2OH
C–OH
HO–C–H
O
H–C–OH
H–C
CH2OH
CH2OH
O
OH
β-D-fructofuranose
CH2OH
6 CH2OH
O
1CH2OH
5
α-D-fructofuranose
2
OH
4
3

Isomeric Forms of Fructose

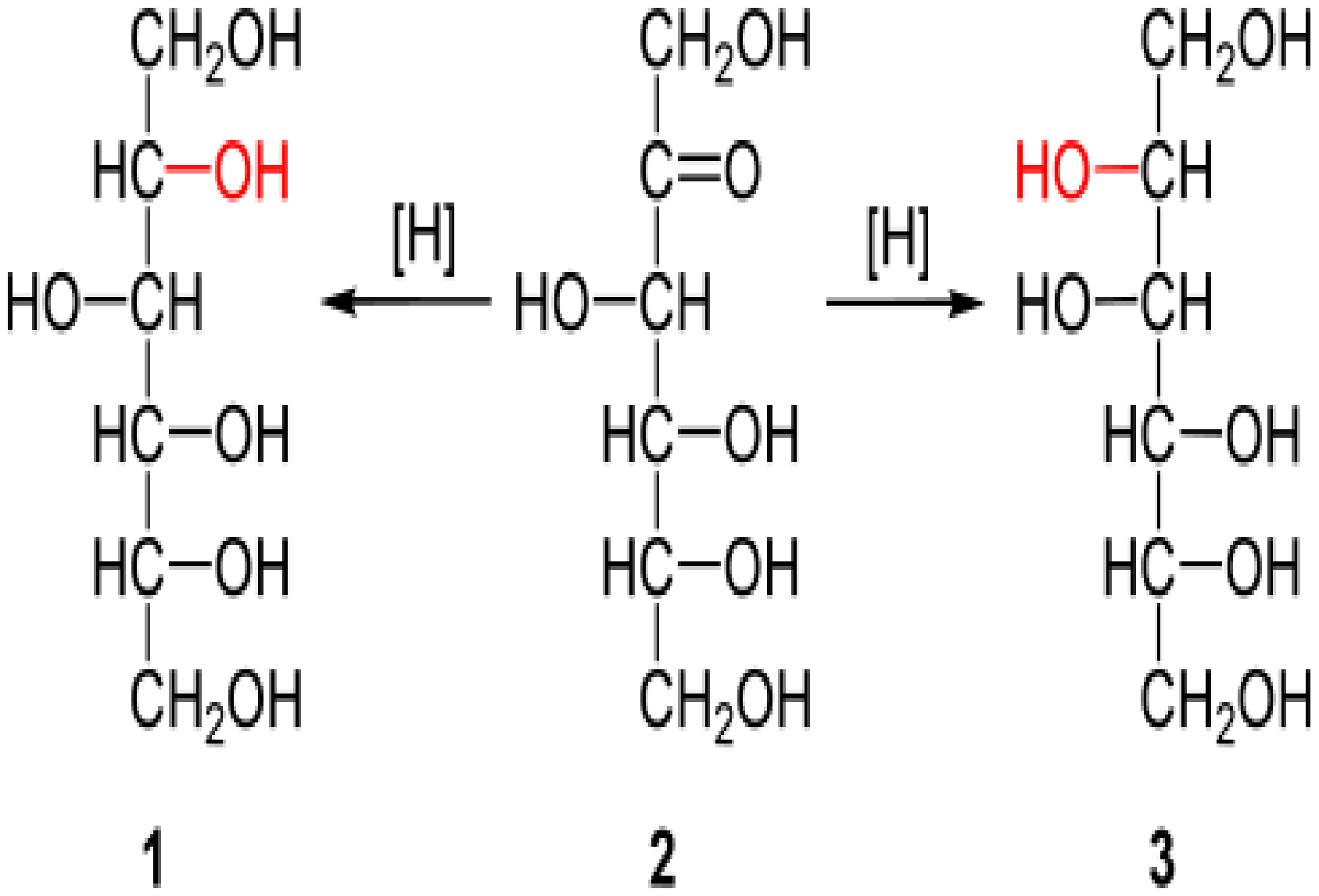
α-D-Fructofuranose

ß-D-Fructofuranose

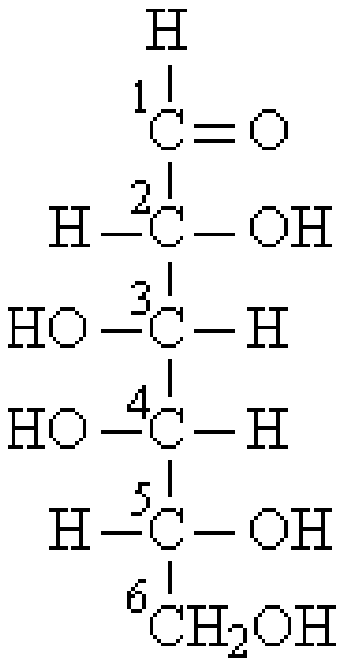


α-D-Fructopyranose

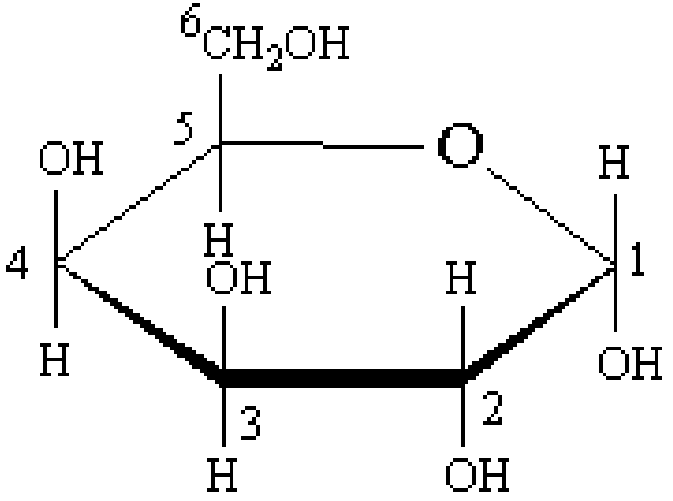
ß-D-Fructopyranose


CH2OH
HC–OH
HO–CH
HC–OH
HC–OH
CH2OH
[H]
CH2OH
C=O
HO–CH
HC–OH
HC–OH
CH2OH
[H]
CH2OH
HO–CH
HO–CH
HC–OH
HC–OH
CH2OH

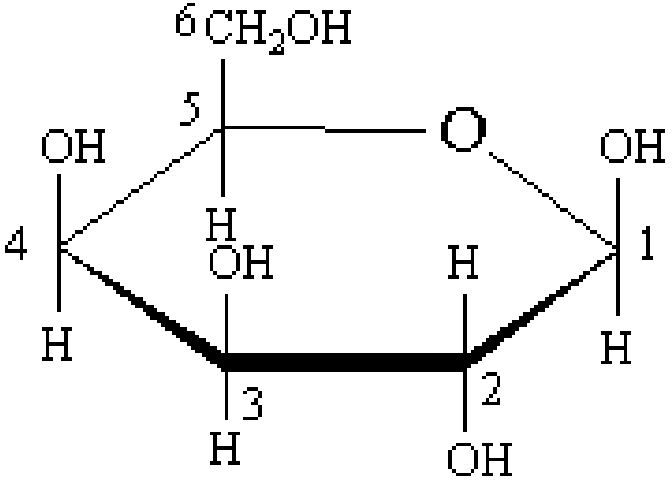
1 2 3



D-Galactose

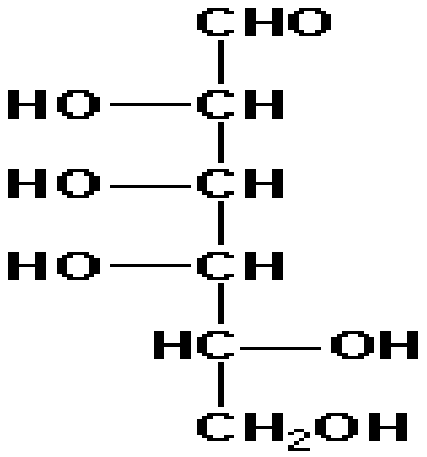


α-D-Galactose

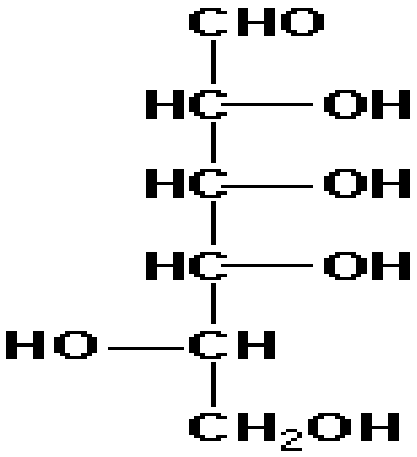


β-D-Galactose

D-talose

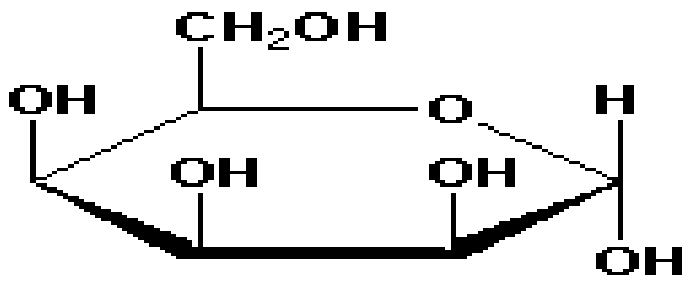


L-talose

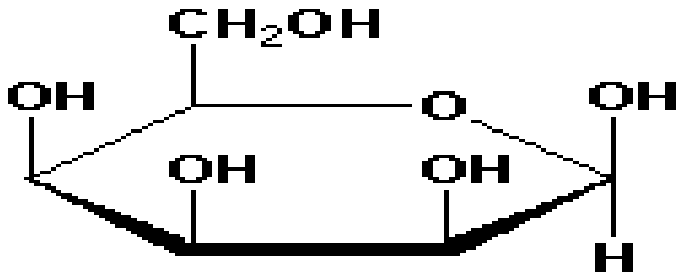


MTJ 8/8.00

α-D-talose

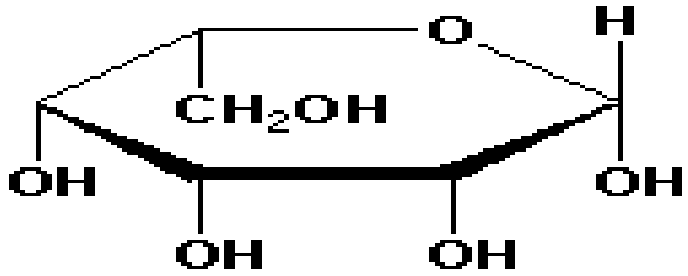


β-D-talose

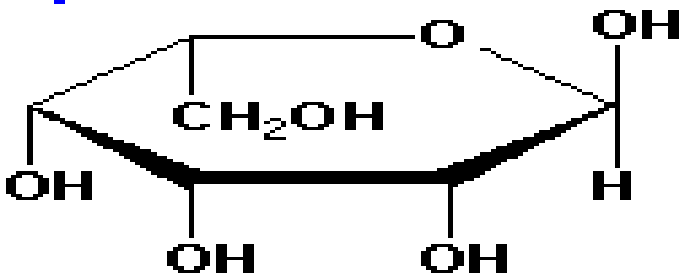


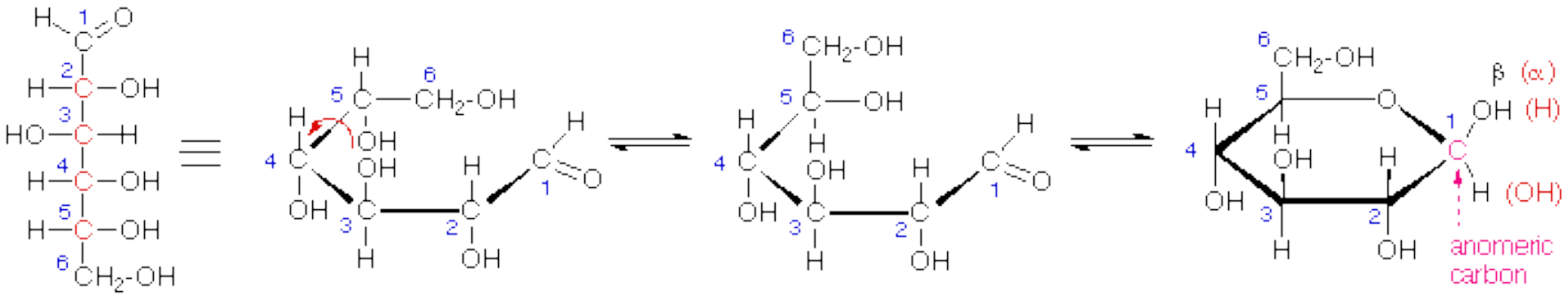
MTJ 8/8.00

α-L-talose



β-L-talose

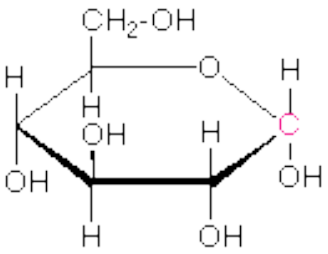




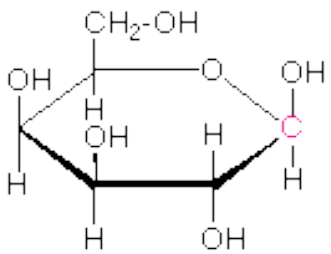
D-(+)-glucose

D-glucopyranose

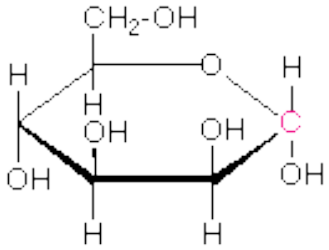
Examples of some Pyranose forms of Hexoses



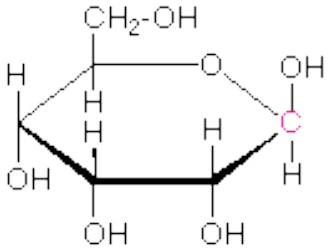
α-D-glucopyranose



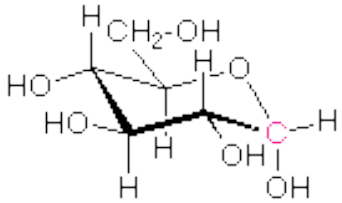
β-D-galactopyranose

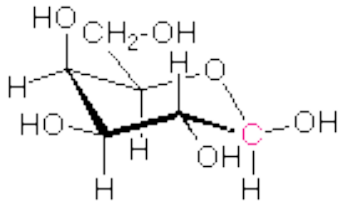


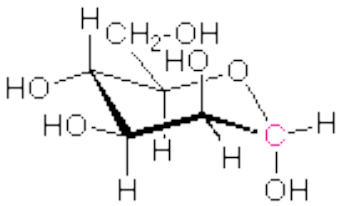
α-D-mannopyranose

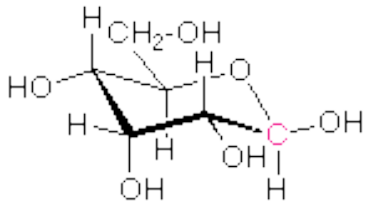


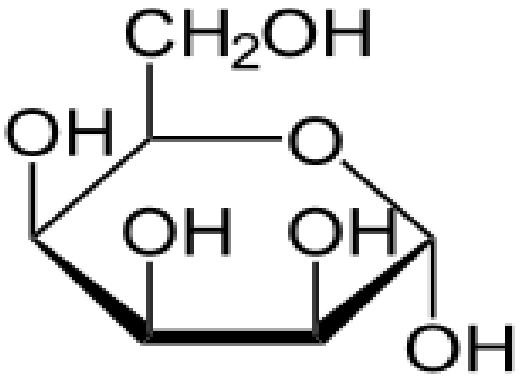
β-D-allopyranose



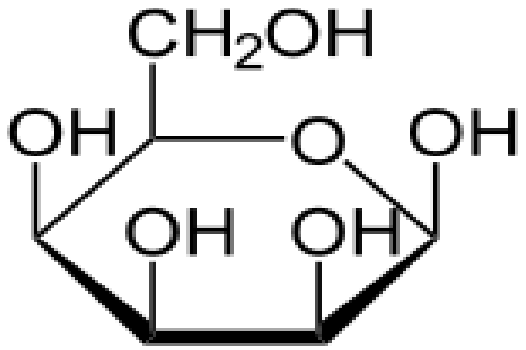




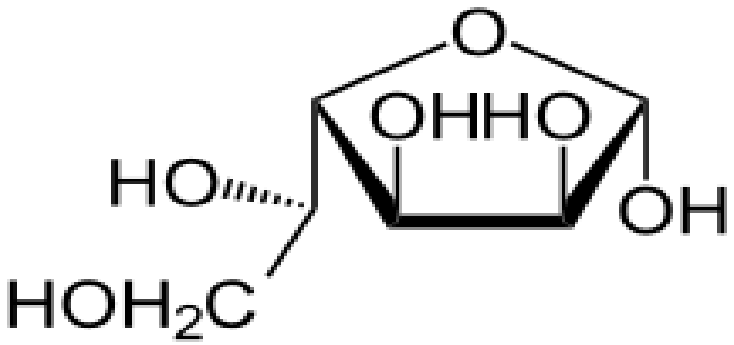




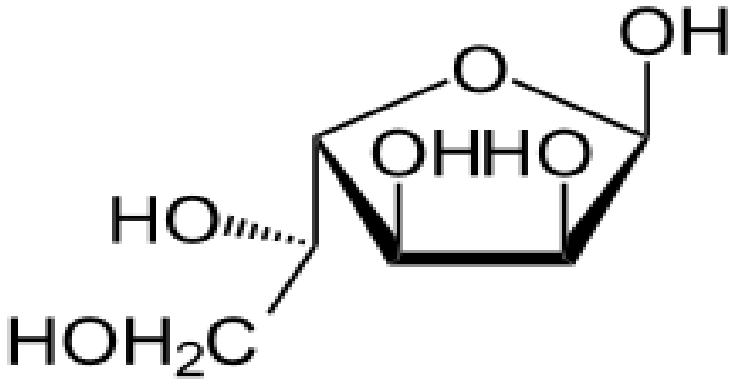
α-D-Talopyranose



β-D-Talopyranose



α-D-Talofuranose



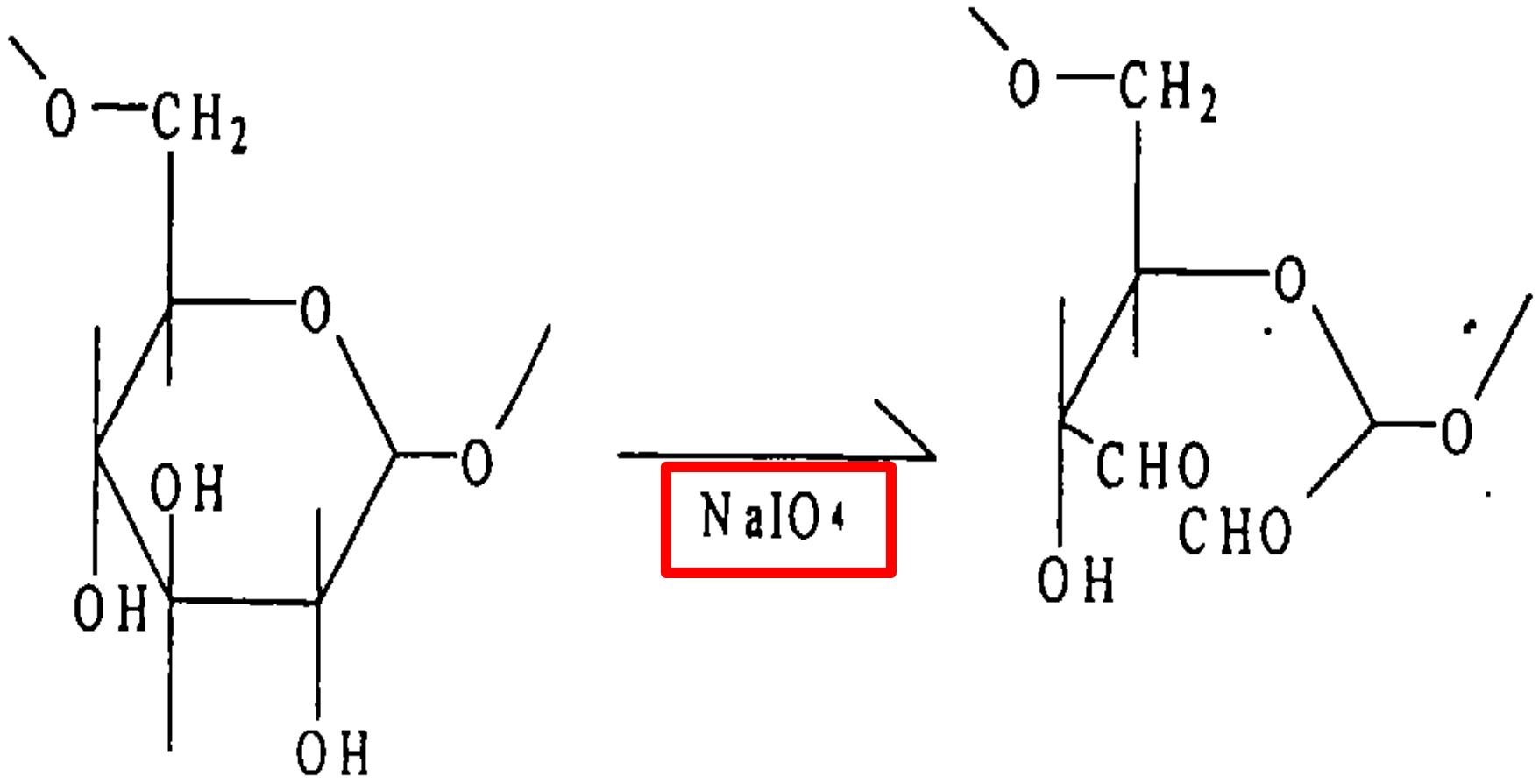
β-D-Talofuranose

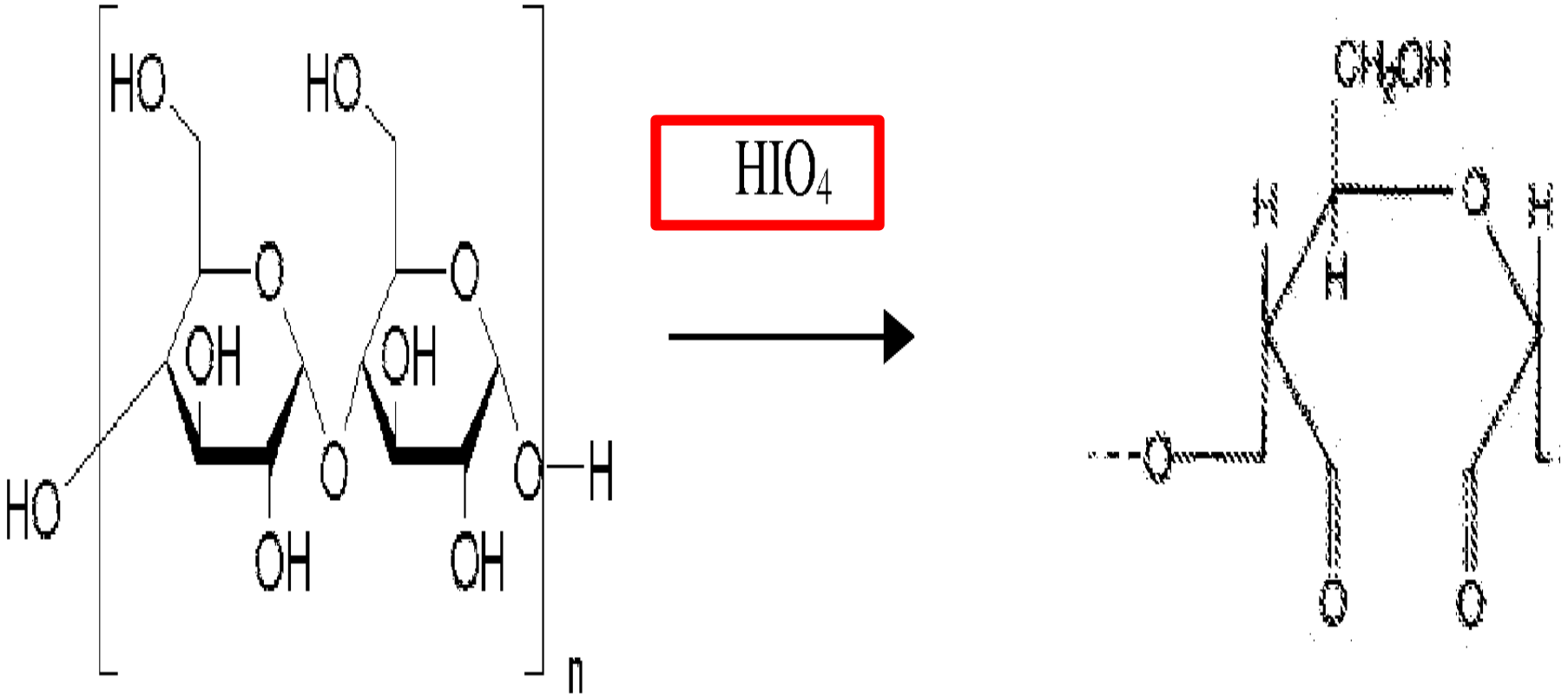
استعمال المؤكسدات المتخصصة فى دراسة التركيب الحلقى للسكريات

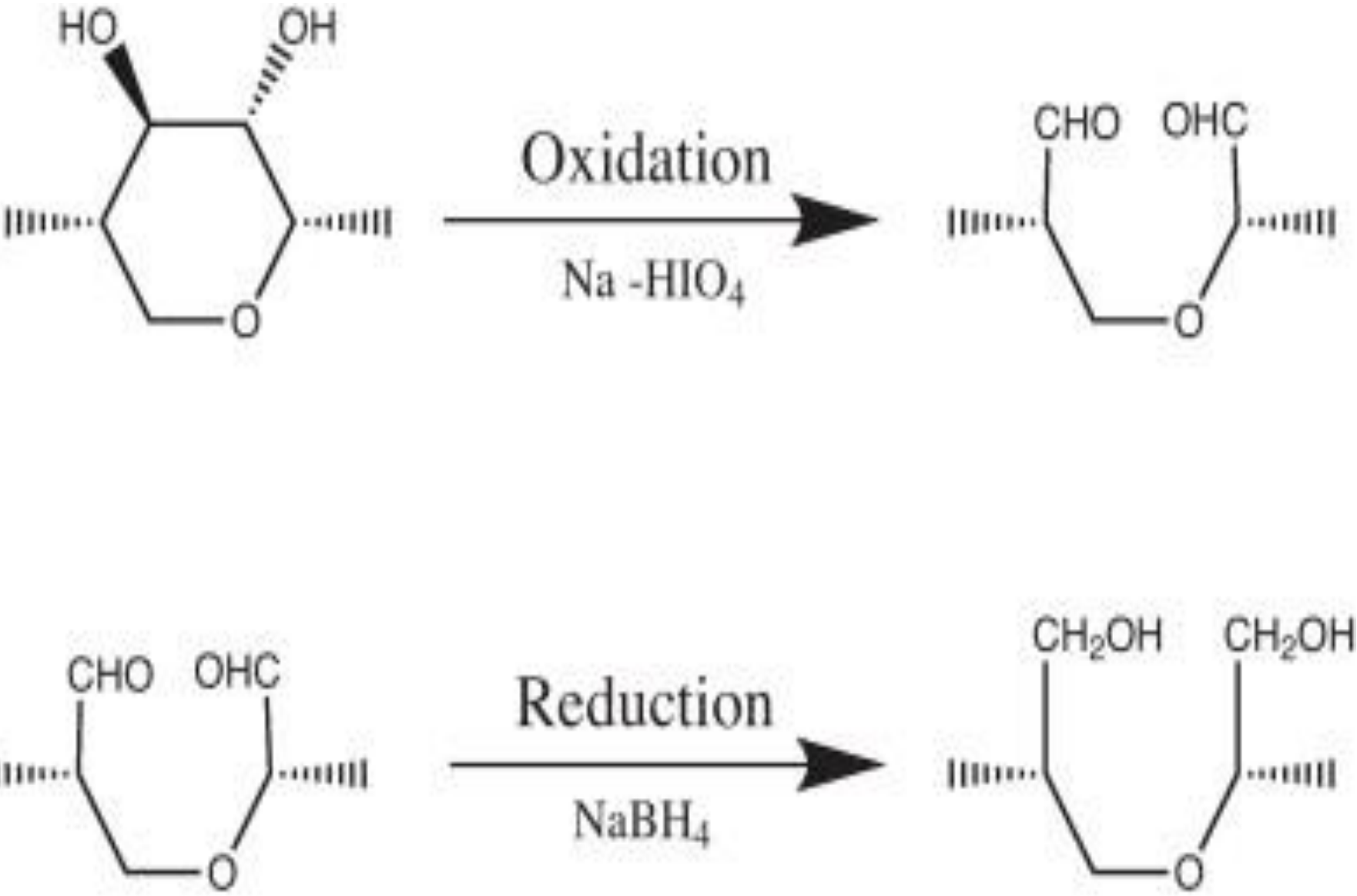
تعتبر الدراسة بهذة المؤكسدات من اهم الطرق الكيميائية لدراسة البناء الكيميائى للمواد الكربوهيدراتية . ويستخدم كل من حامض البيرايوديك واملاحة القلوية وكذلك رابع خلات الرصاص لذلك الغرض . والجدير بالملاحظة انة عند الاكسدة بالبيرايوديت فان كل الفا ميثايل هكسوسيد تعطى نفس النواتج كما سيوضح فيما يلى :-

(١) اكسدة الفا ميثايل جلوكوسيد

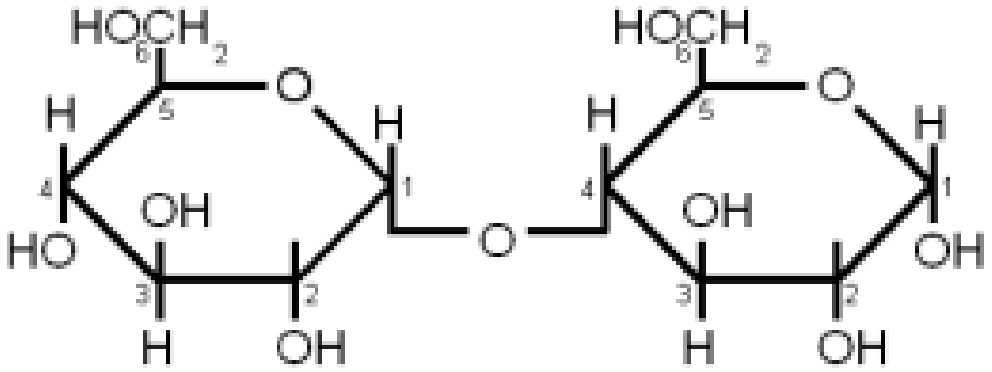
وجد ان هذا المركب يستهلك ٢ مول من المادة المؤكسدة وينتج مول واحد من حمض الفورميك ومركب ثنائى الالدهيد وبالتحليل المائى للمركب الاخير ينتج D-glycerose glycoxal, methanol .,
كما فى المعادلات التالية : -

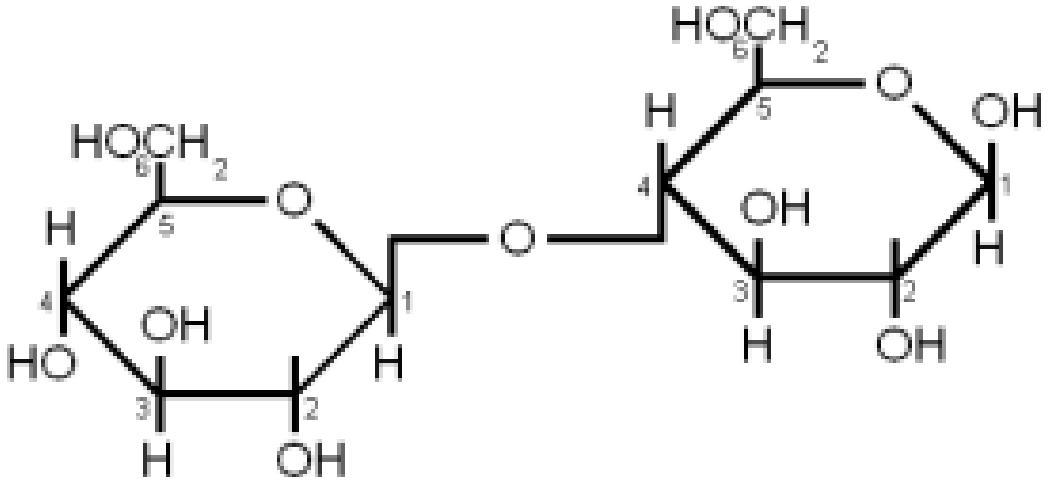

O—CH2
O
OH
O
OH
OH
NaIO4
O—CH2
O
CHO
O
CHO
OH

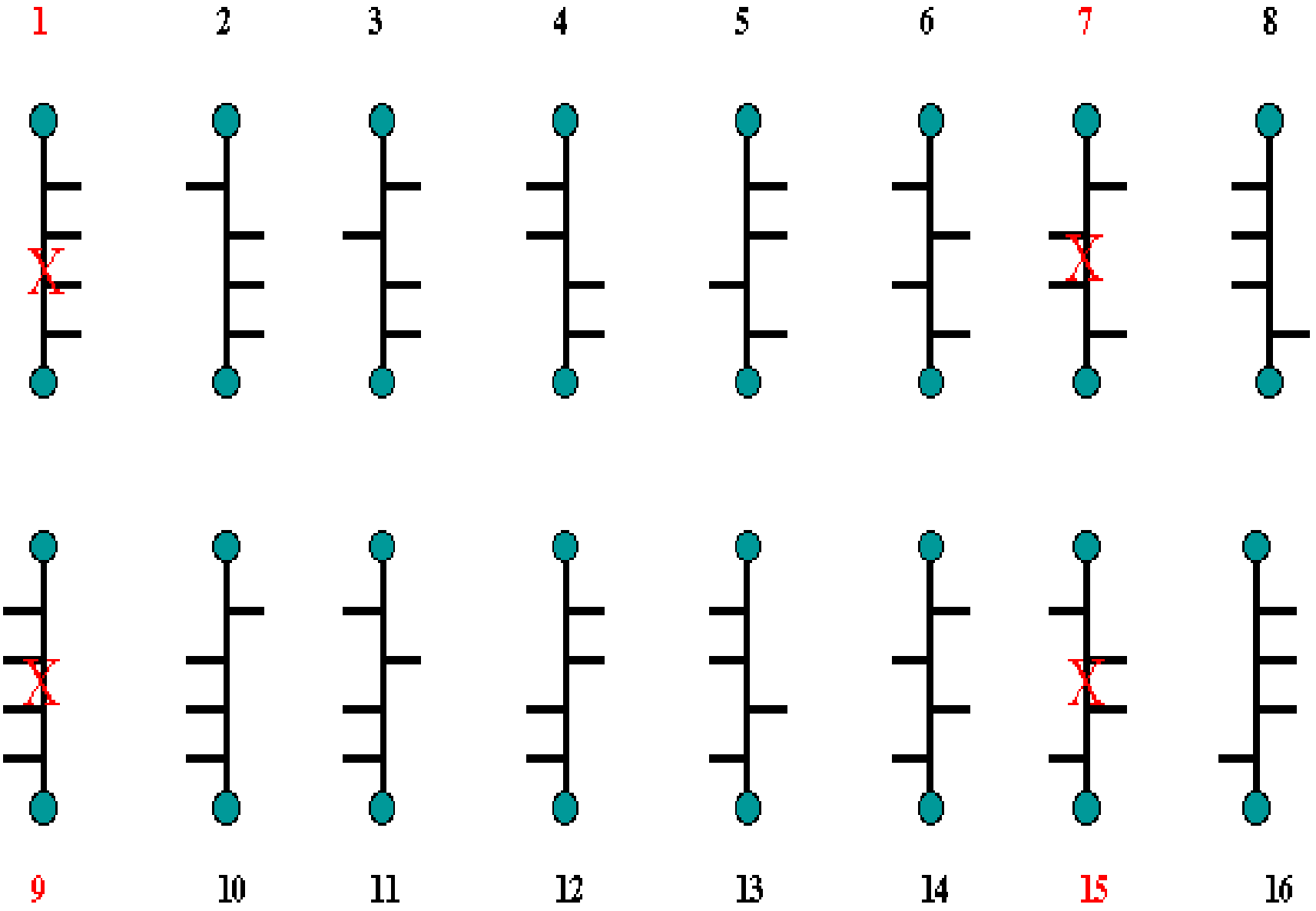

HO
HO
O
OH
OH
O
O
H
HO
OH
OH
n
HIO_4
CH2OH
H
H
O
O
O
O

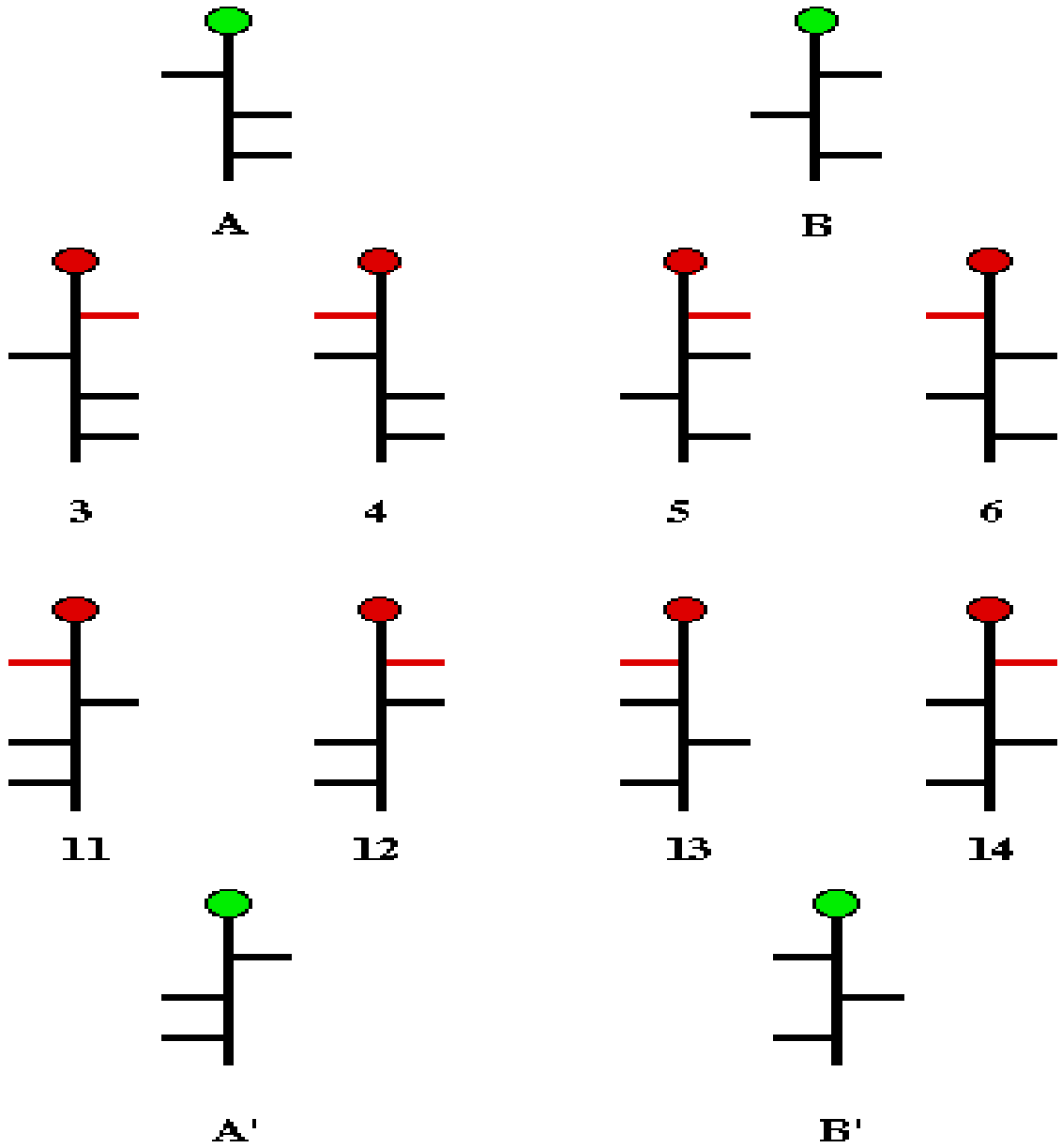

HO
OH
O
Oxidation
Na -HIO4
CHO
OHC
O
CHO
OHC
O
Reduction
NaBH4
CH2OH
CH2OH
O

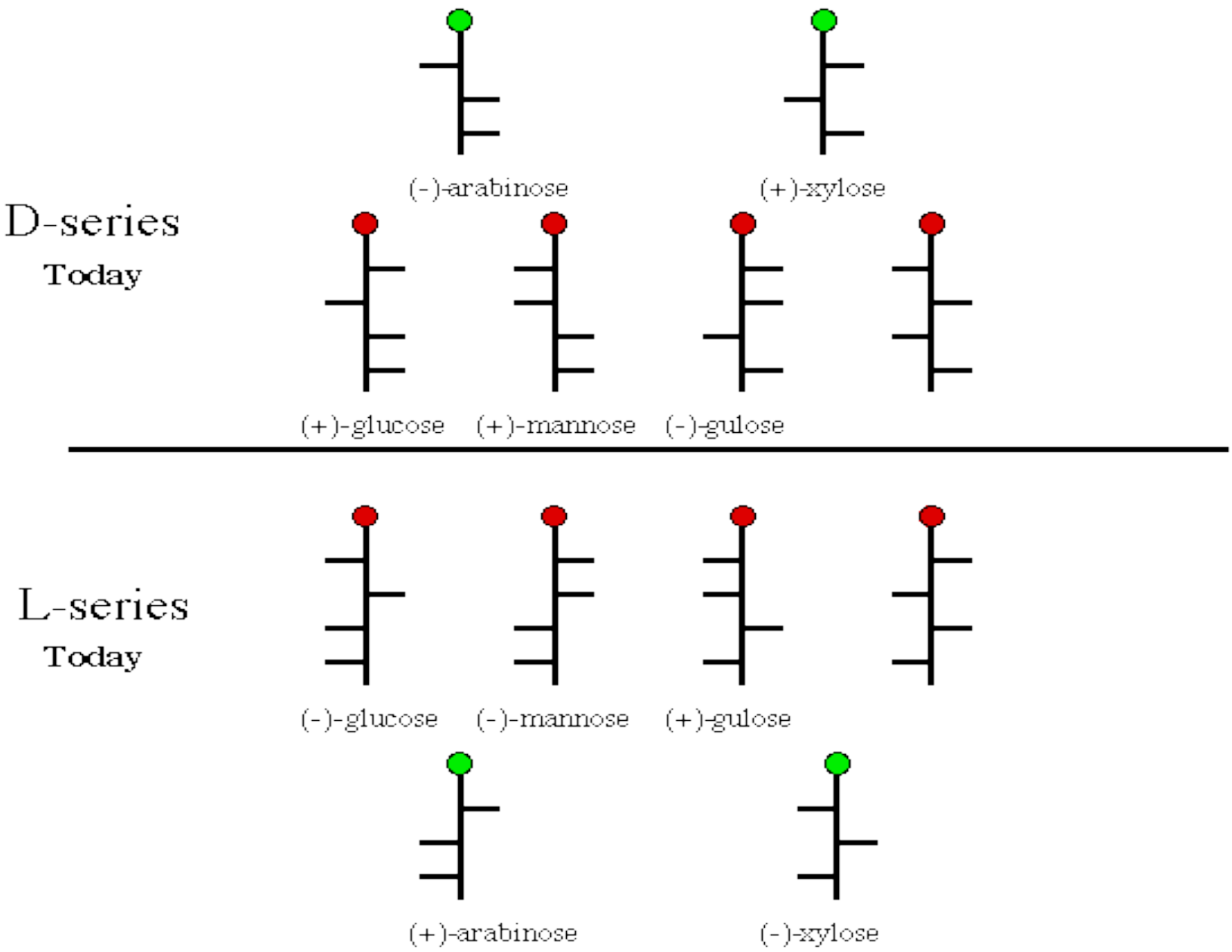
تعرف علي المركبات الحيوية الكربوهيدراتية التالية مع تحديد نوع الرابطة ونوع السكر والعملية الحيوية التي تجري مع اظهارنوع المشابهات الضوئية وعلاقة المركبات بعضها ببعض وذلك فيما يلي:

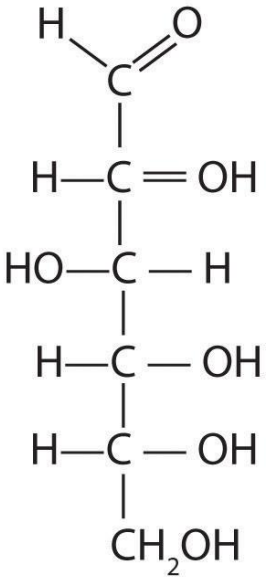
① 

② 

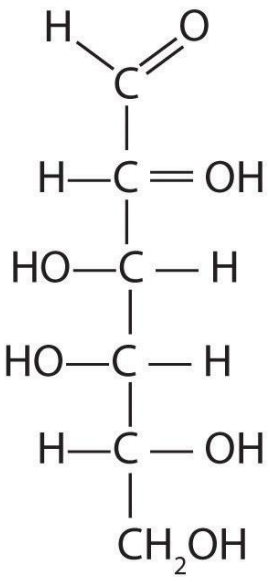

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16


A
B
3
4
5
6
11
12
13
14
A'
B'

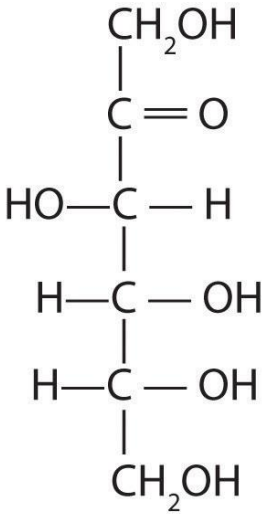

(-)-arabinose
(+)-xylose
D-series
Today
(+)-glucose
(+)-mannose
(-)-gulose
L-series
Today
(-)-glucose
(-)-mannose
(+)-gulose
(+)-arabinose
(-)-xylose



D-(+)-glucose



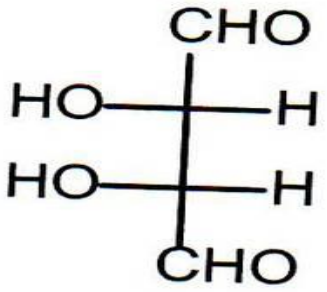
D-(+)-galactose



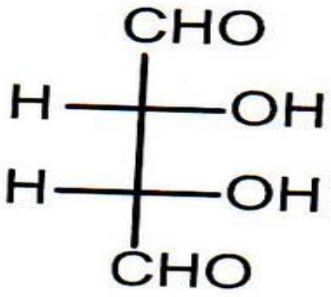
D-(–)-fructose

26. Which of the following compounds form a racemic mixture?

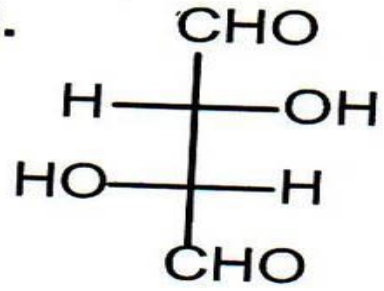
I.



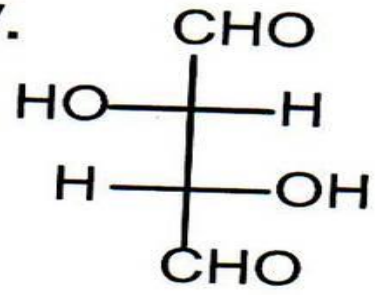
III.



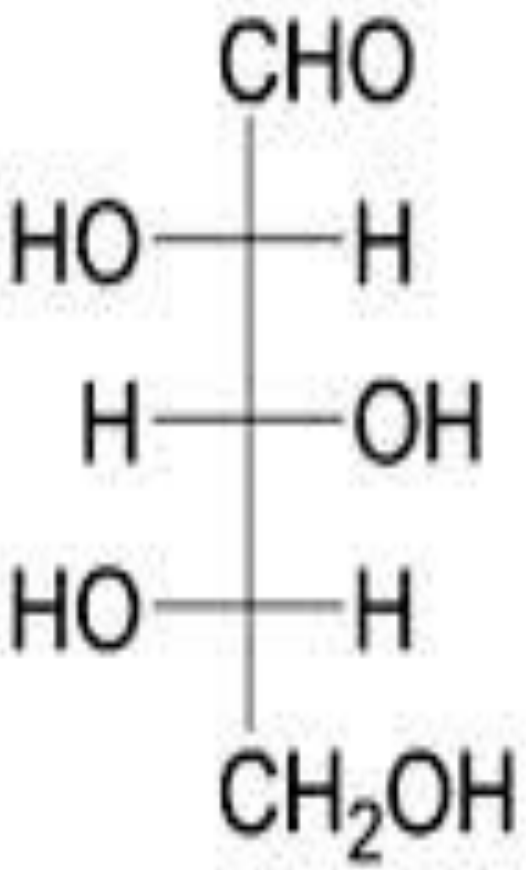
II.



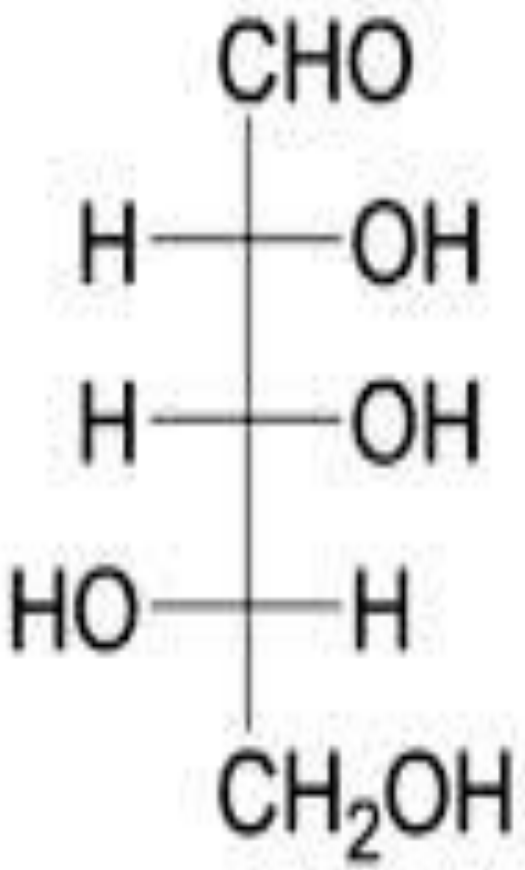
IV.



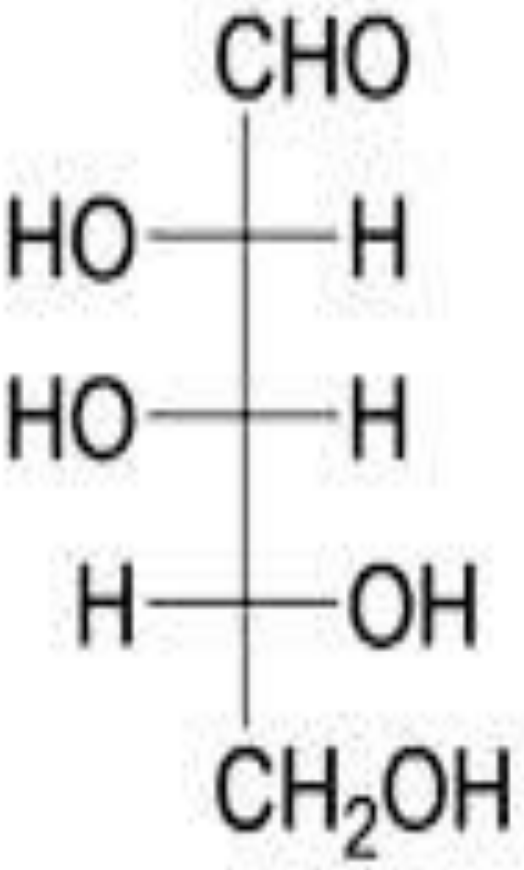
A. I and III
B. I and IV
C. II and III
D. II and IV
E. I and II


CHO
HO
H
H
OH
HO
H
CH2OH

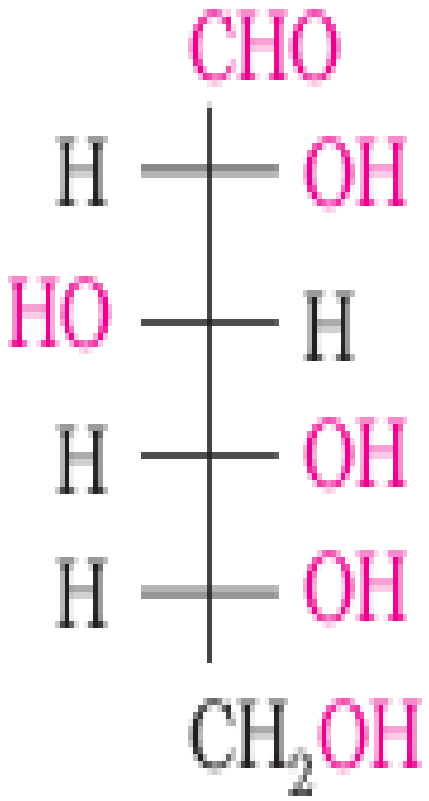
A


CHO
H
OH
H
OH
HO
H
CH2OH

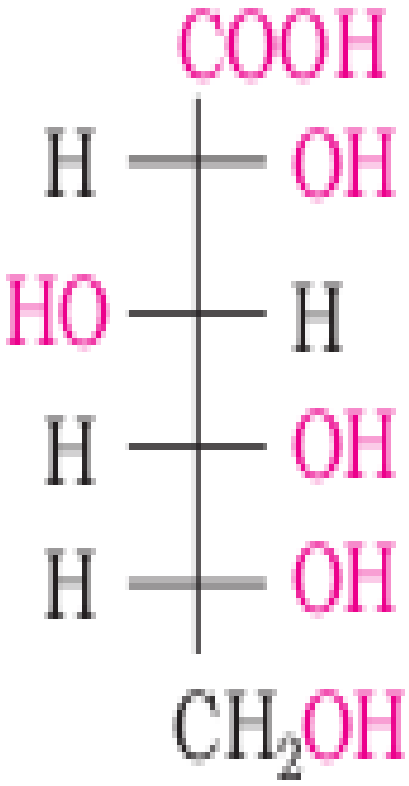
B


CHO
HO
H
HO
H
H
OH
CH2OH

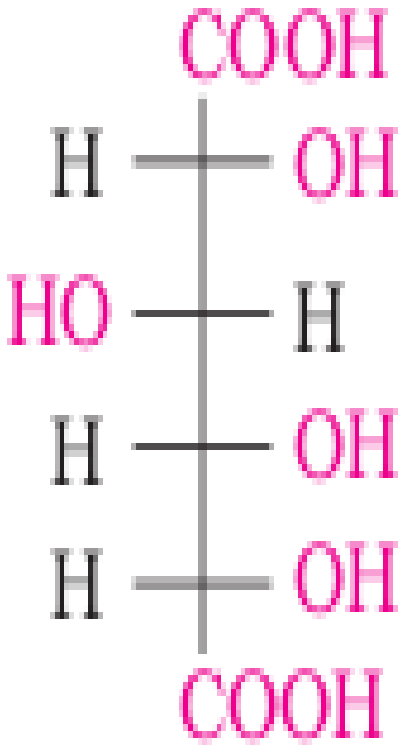
C


CHO
H
OH
HO
H
H
OH
H
OH
CH2OH

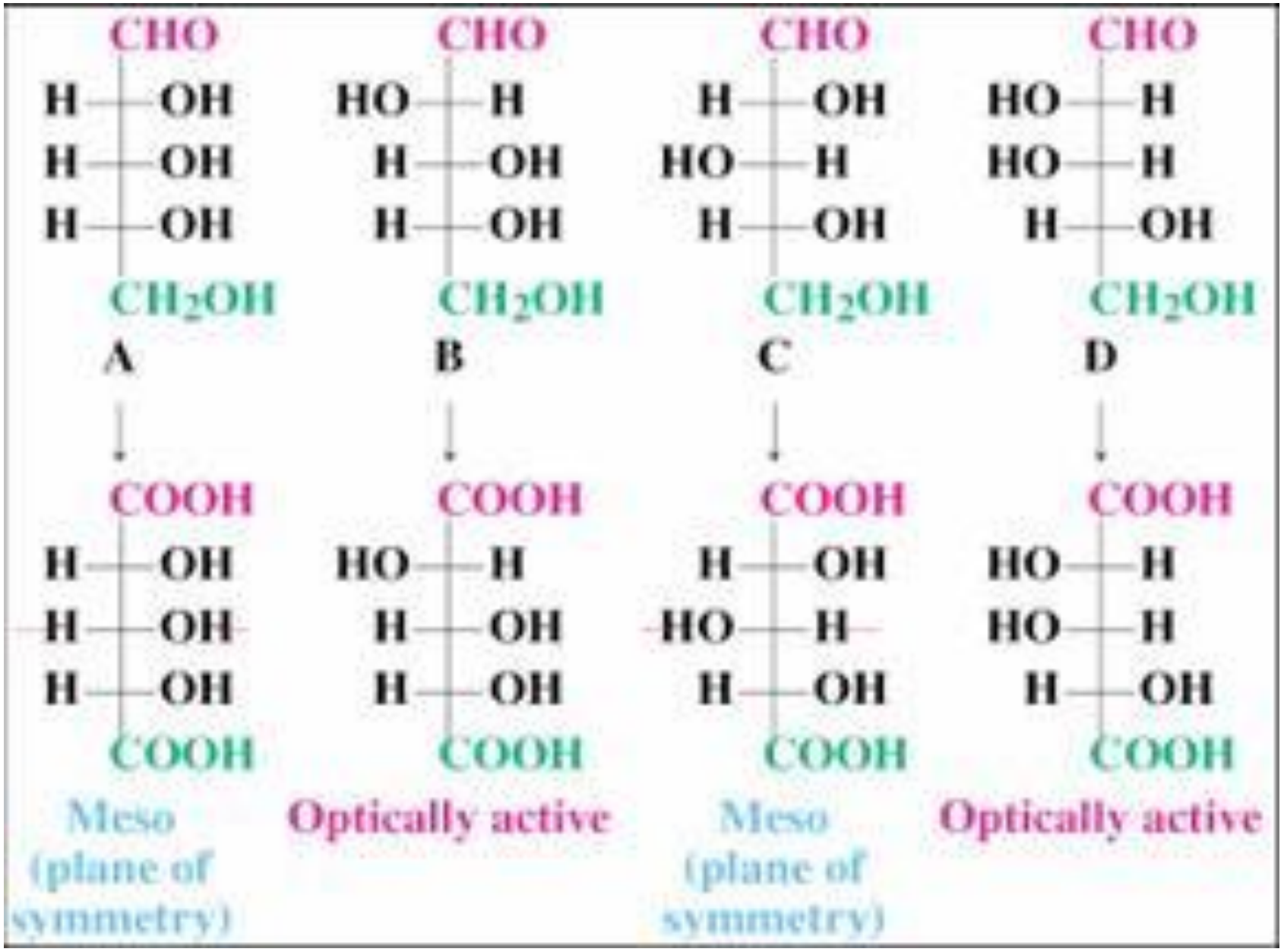
I

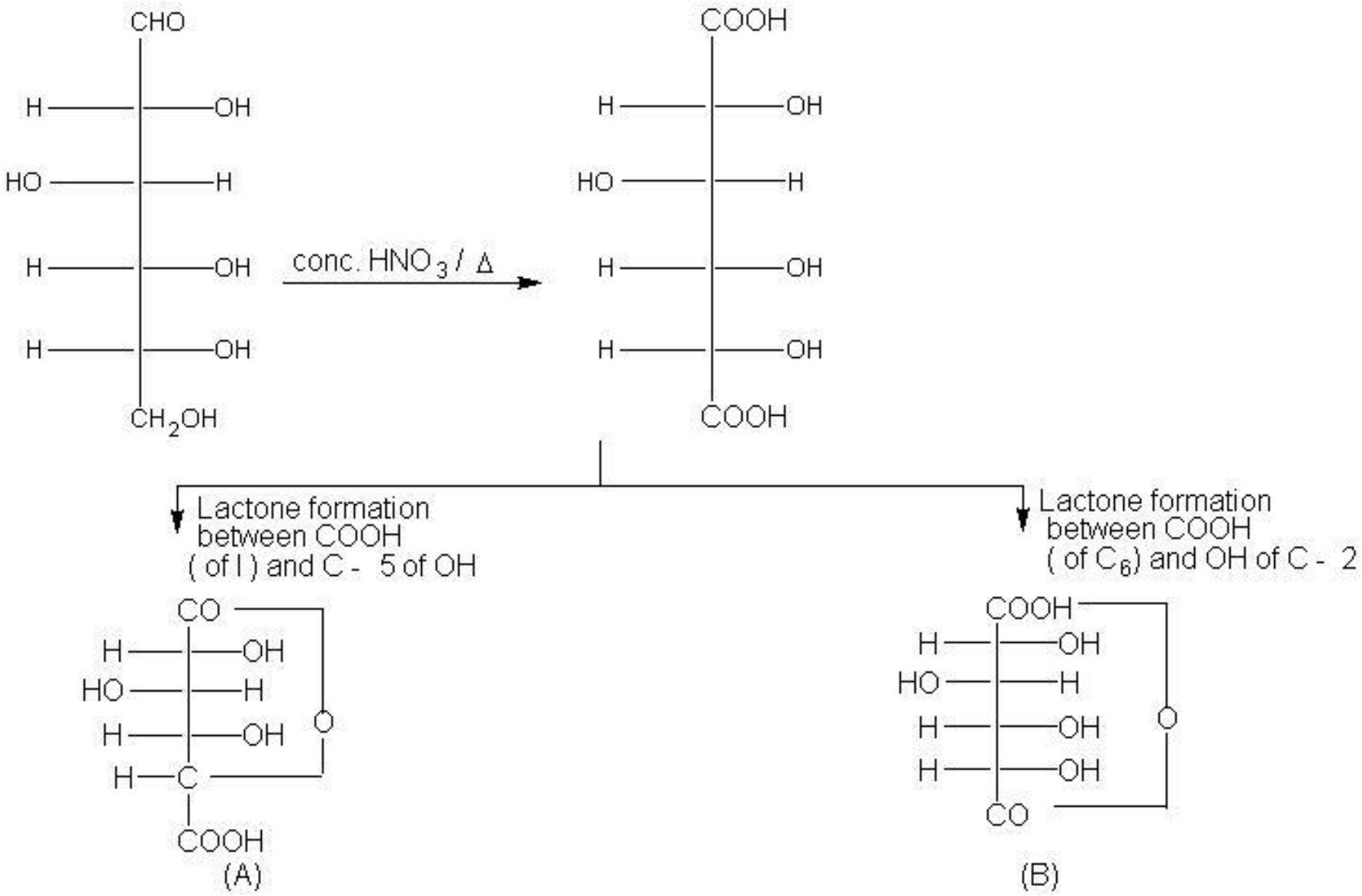

COOH
H
OH
HO
H
H
OH
H
OH
CH2OH

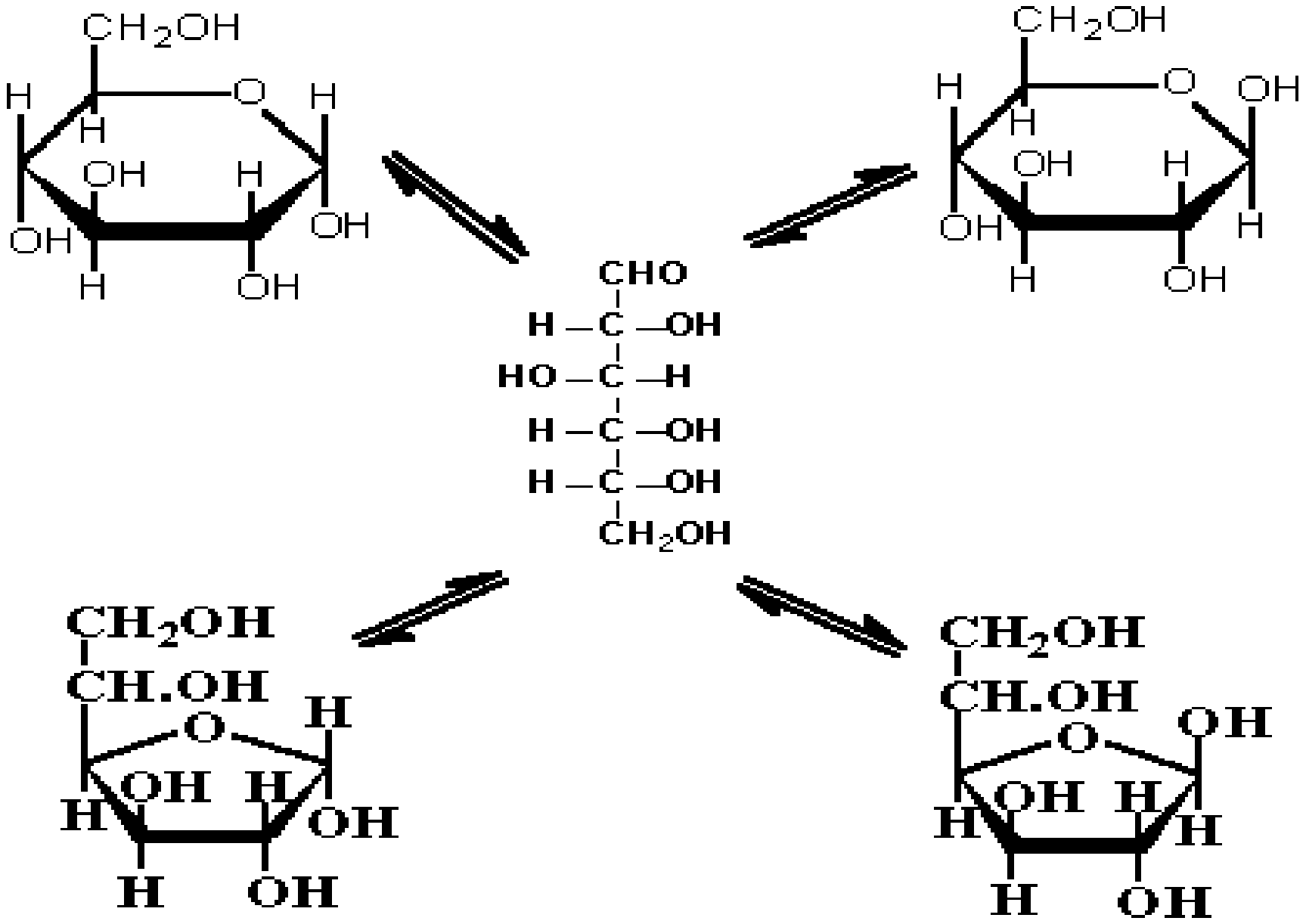
II


COOH
H
OH
HO
H
H
OH
H
OH
COOH

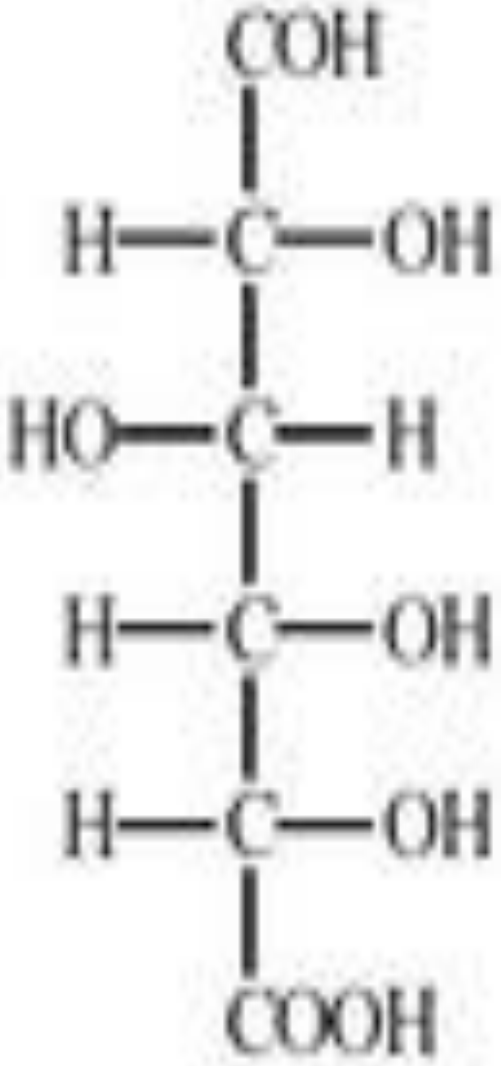
III


CHO
H—OH
H—OH
H—OH
CH2OH
A
COOH
H—OH
H—OH
H—OH
COOH
Meso (plane of symmetry)
CHO
HO—H
H—OH
H—OH
CH2OH
B
COOH
HO—H
H—OH
H—OH
COOH
Optically active
CHO
H—OH
HO—H
H—OH
CH2OH
C
COOH
H—OH
HO—H
H—OH
COOH
Meso (plane of symmetry)
CHO
HO—H
HO—H
H—OH
CH2OH
D
COOH
HO—H
HO—H
H—OH
COOH
Optically active

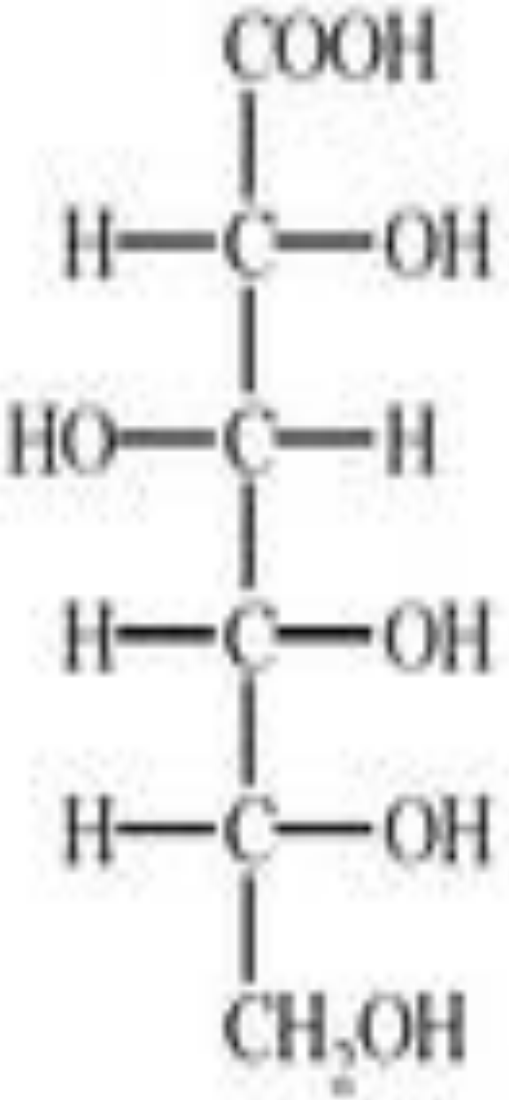

CHO
H — OH
HO — H
H — OH
H — OH
CH2OH
conc. HNO3 / Δ
COOH
H — OH
HO — H
H — OH
H — OH
COOH
Lactone formation between COOH (of I) and C - 5 of OH
CO
H — OH
HO — H
H — OH
H — C
O
COOH
(A)
Lactone formation between COOH (of C6) and OH of C - 2
COOH
H — OH
HO — H
H — OH
H — OH
O
CO
(B)


CH2OH
H
O
H
OH
H
OH
OH
H
OH
CHO
H — C — OH
HO — C — H
H — C — OH
H — C — OH
CH2OH
CH2OH
CH.OH
O
H
OH
H
H
OH
H
OH
CH2OH
CH.OH
O
OH
OH
H
H
H
H
OH

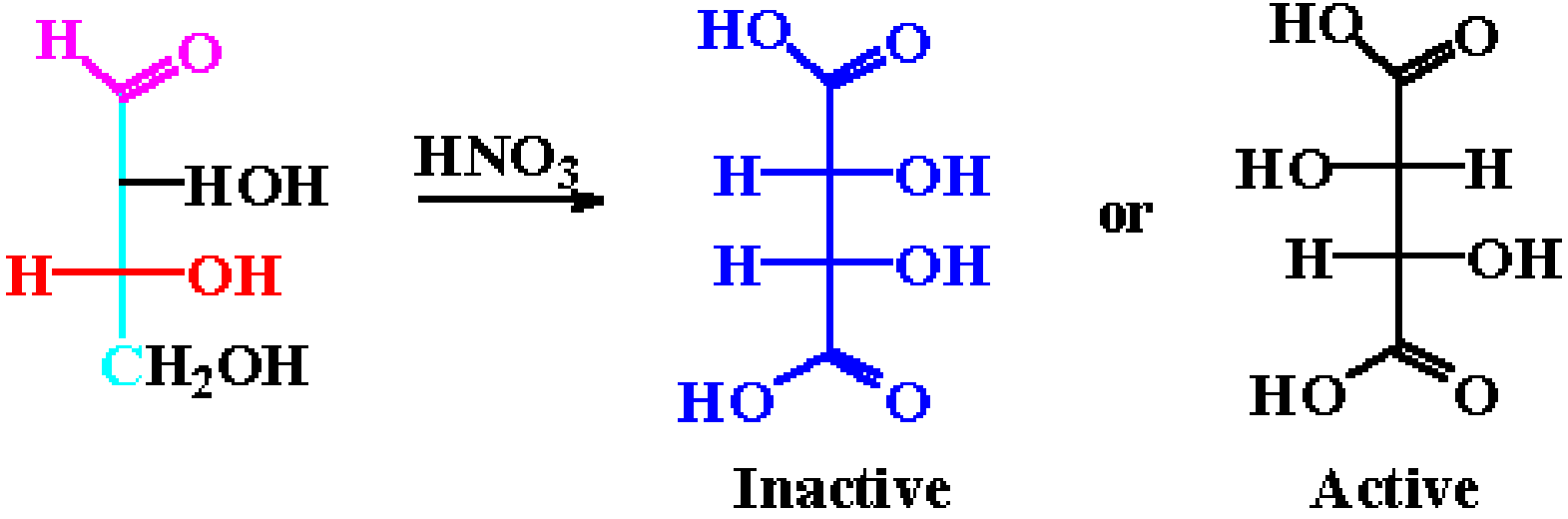
(1)



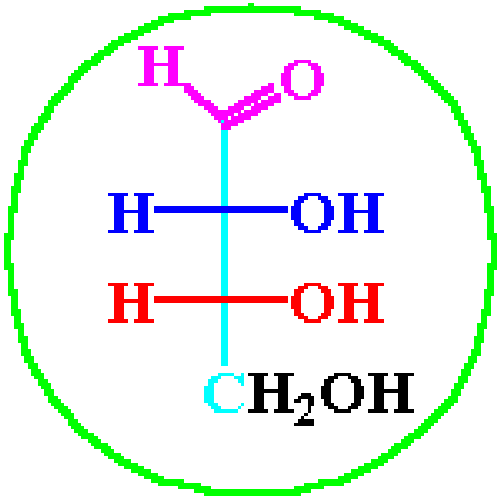
(2)



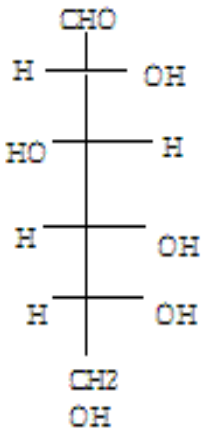
1. Give the Fischer projection of the D-aldotetrose which gives an optically inactive diacid upon nitric acid oxidation.



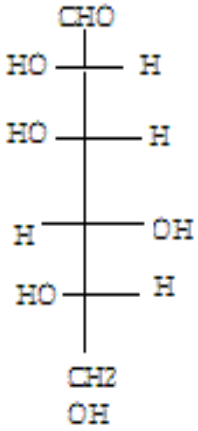
Inactive Active



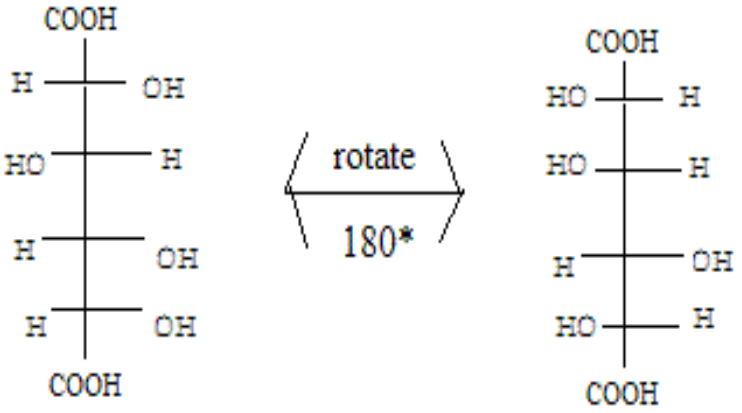
D-glucose



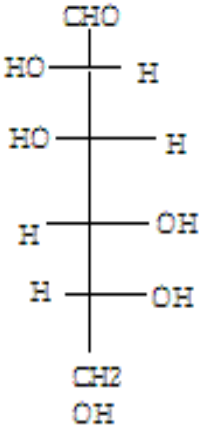
L-gulose



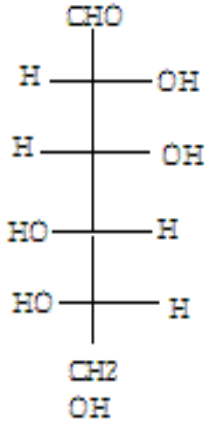
D-glucaric acid is the same as L-gularic acid



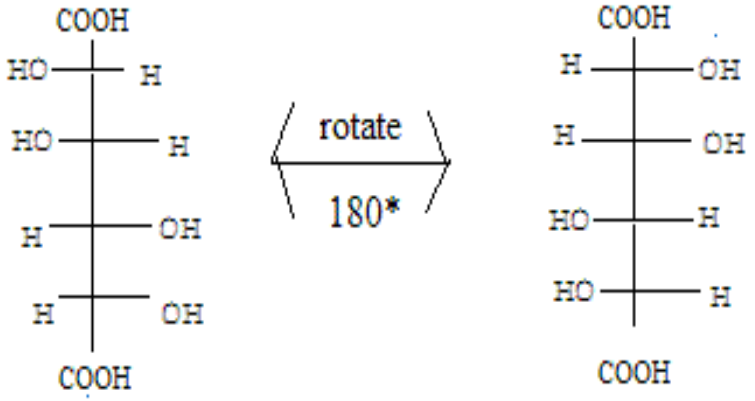
D-Mannose



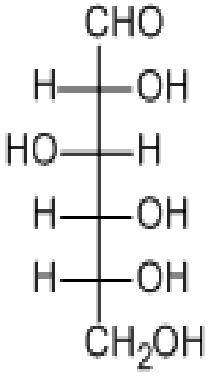
L-Mannose



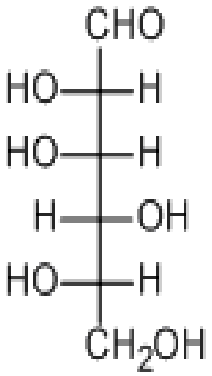
D-Mannaric acid is the same as L-mannaric acid



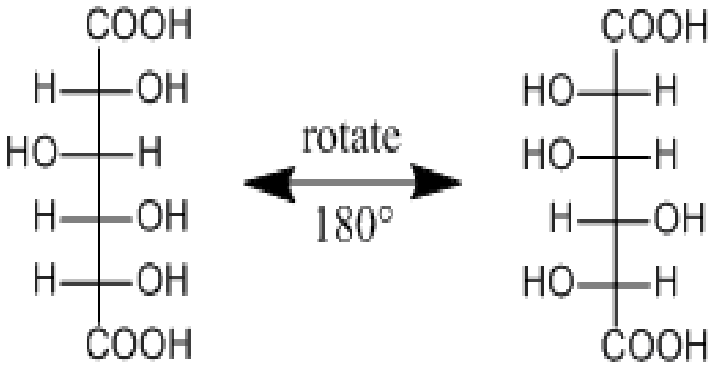
D-glucose



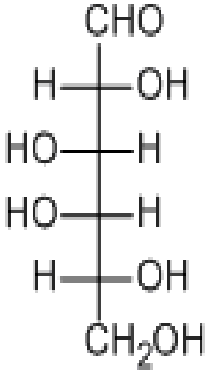
L-gulose



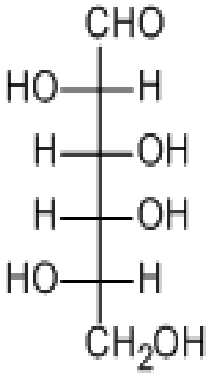
D-glucaric acid is the same as L-gularic acid



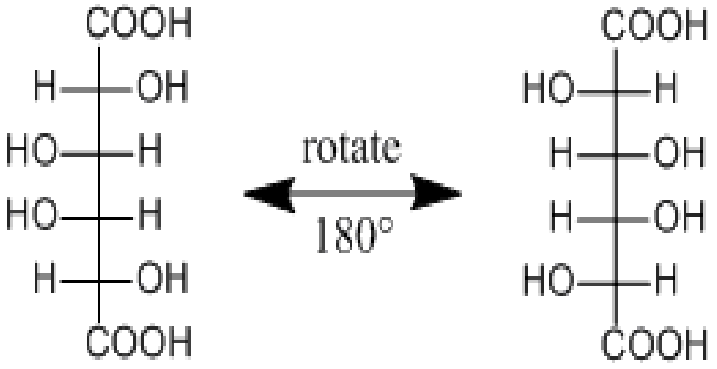
D-galactose

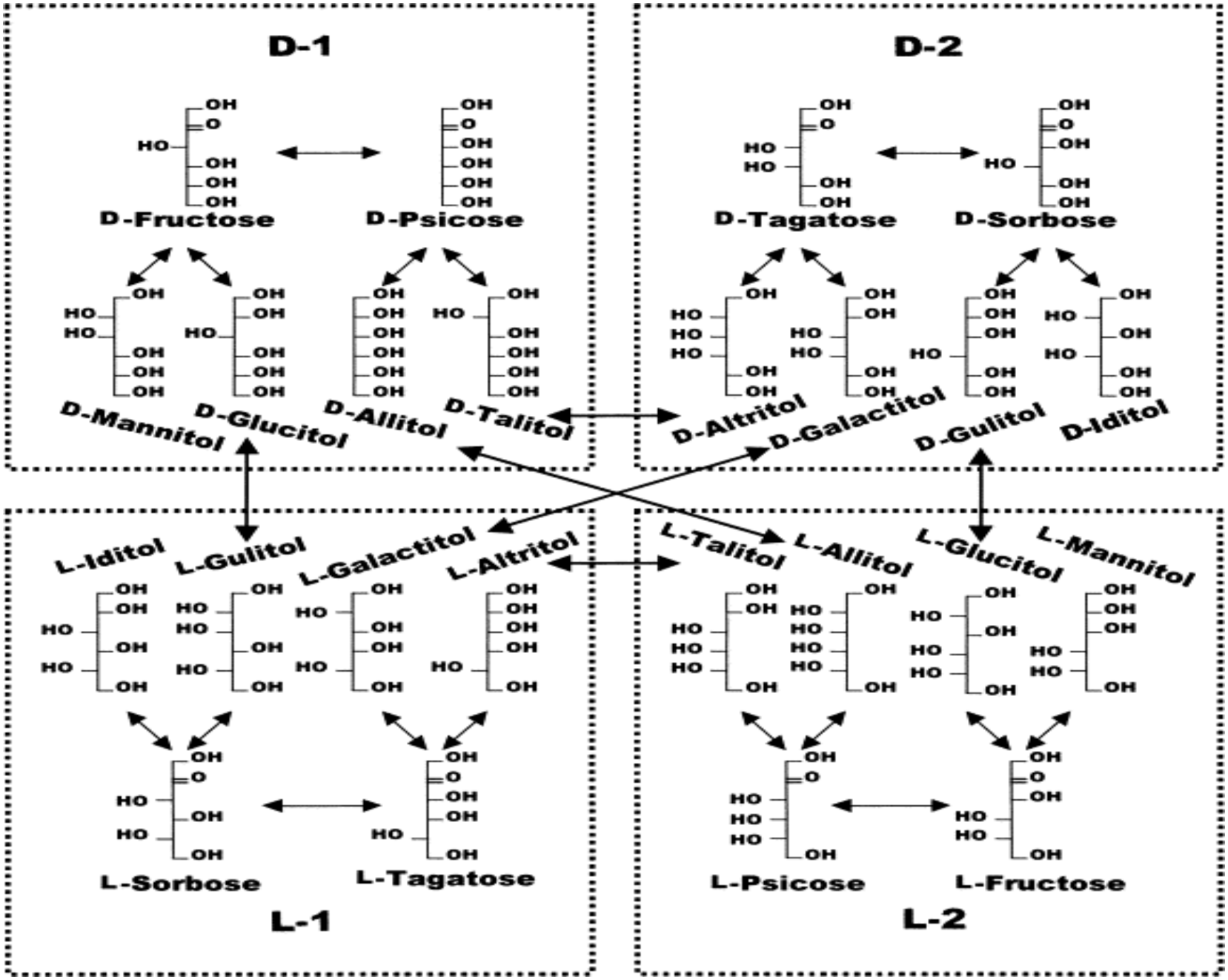


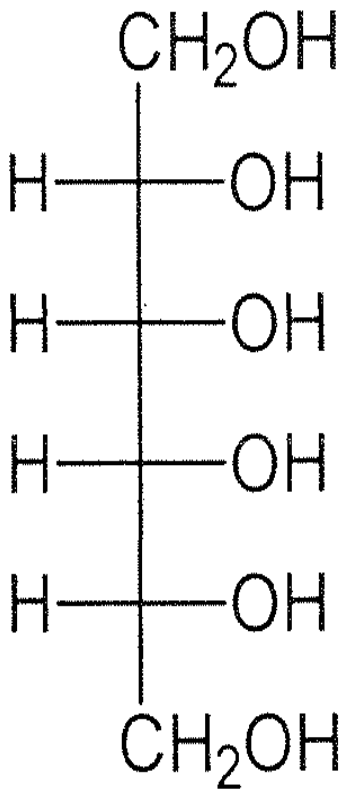
L-galactose



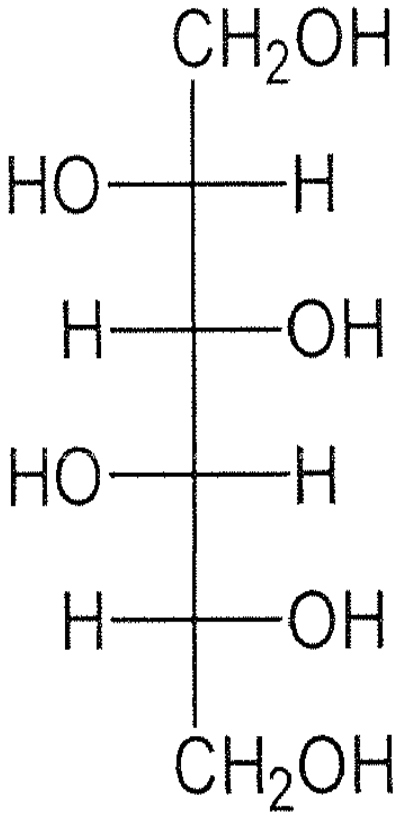
D-galactaric acid is the same as L-galactaric acid



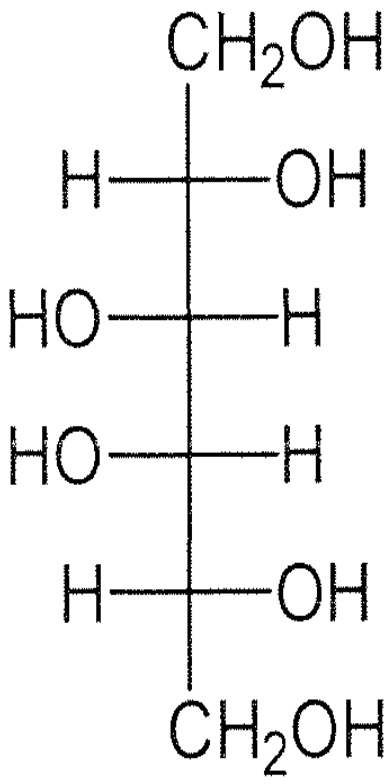

D-1
D-Fructose
D-Psicose
D-Mannitol
D-Glucitol
D-Allitol
D-Talitol
D-2
D-Tagatose
D-Sorbose
D-Altritol
D-Galactitol
D-Gulitol
D-Iditol
L-1
L-Iditol
L-Gulitol
L-Galactitol
L-Altritol
L-Sorbose
L-Tagatose
L-2
L-Talitol
L-Allitol
L-Glucitol
L-Mannitol
L-Psicose
L-Fructose



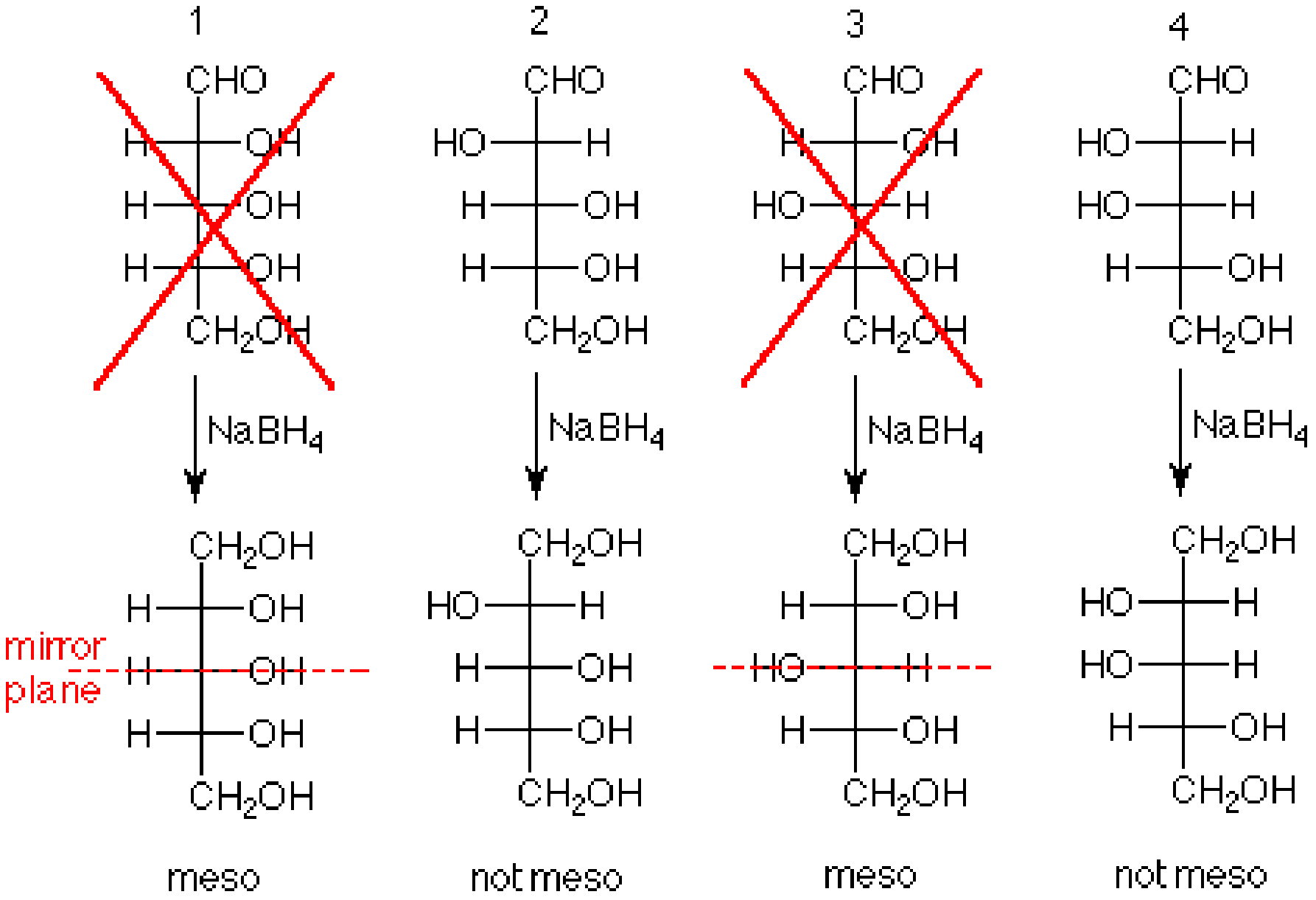
allitol

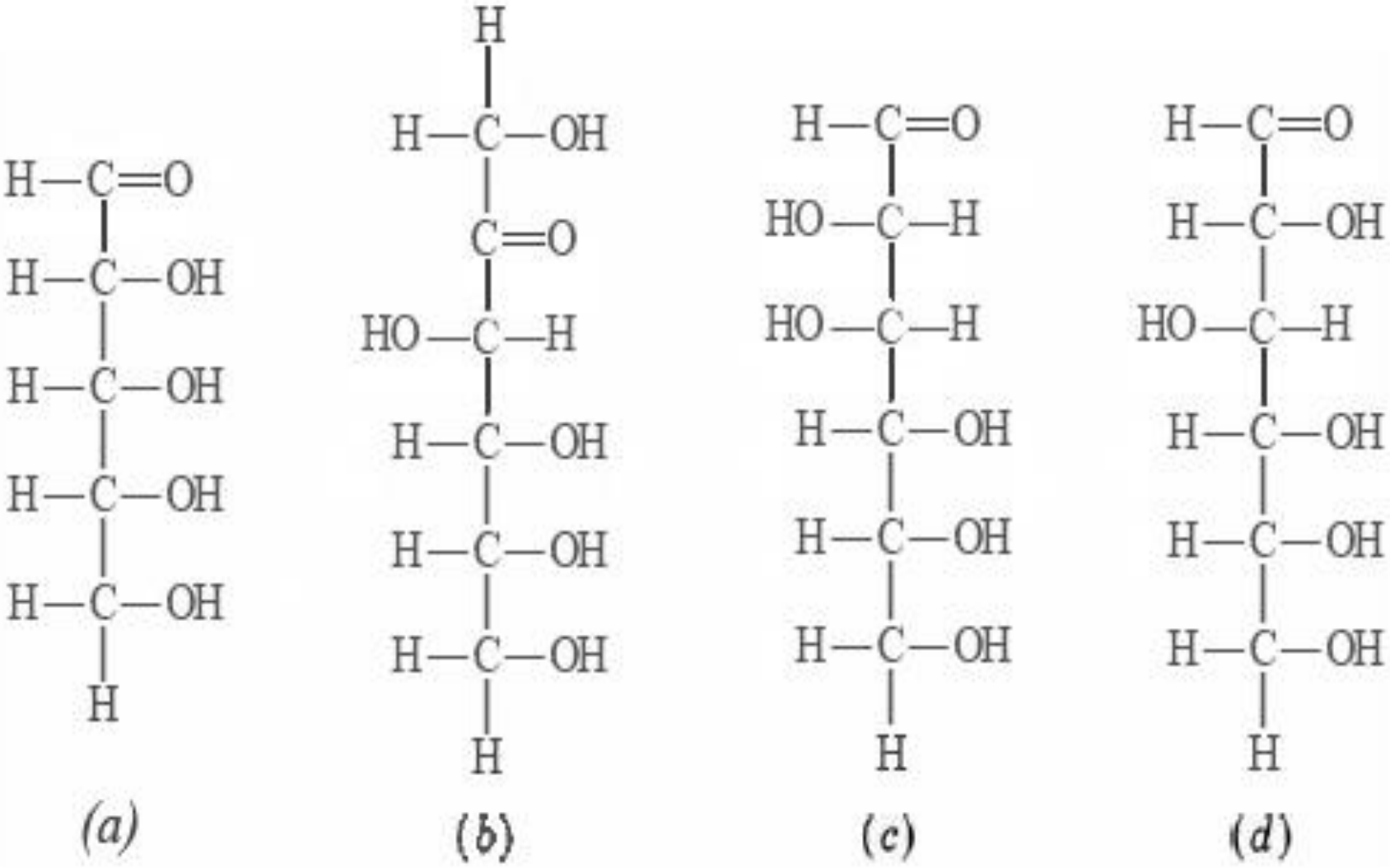


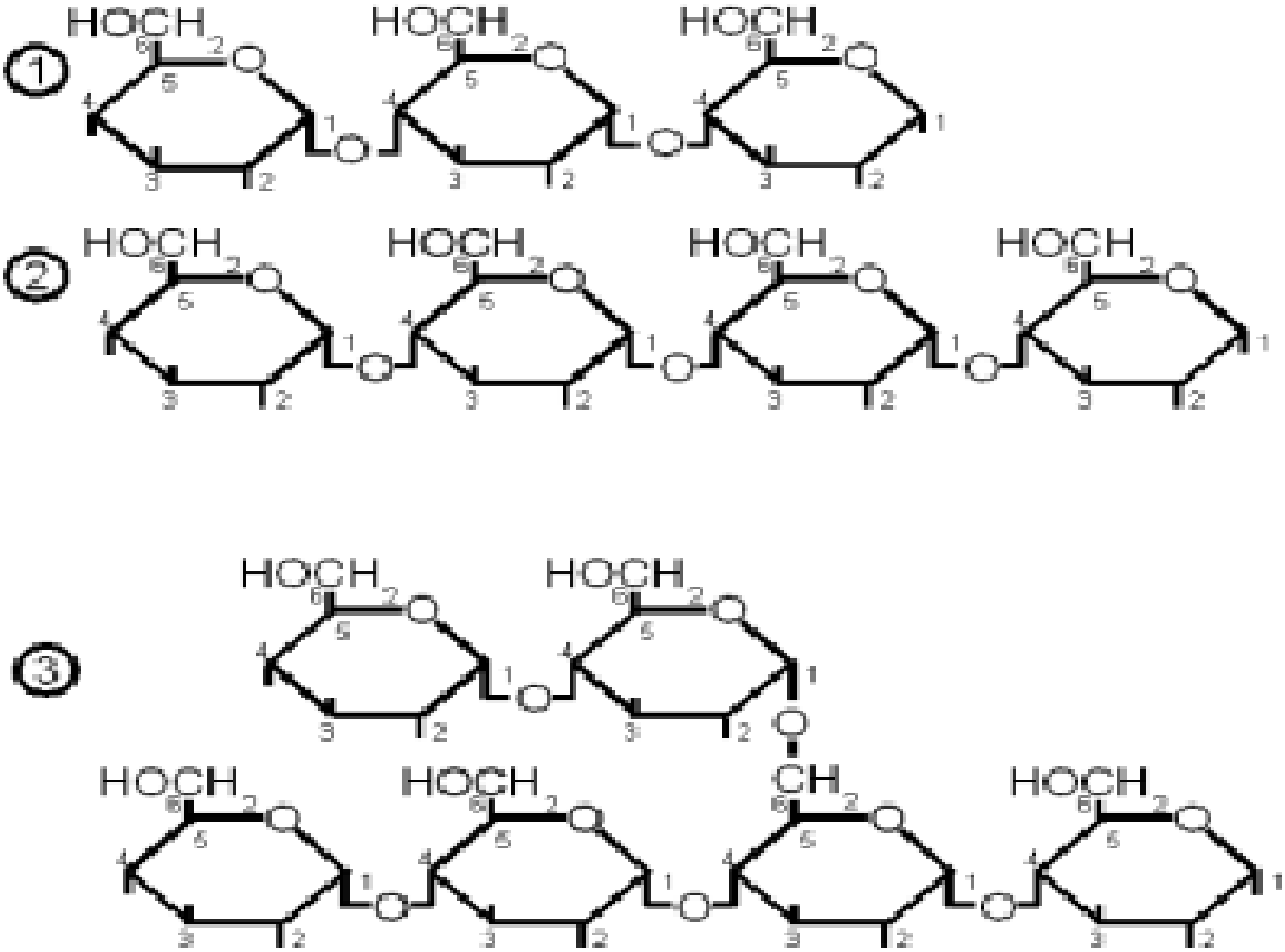
iditol

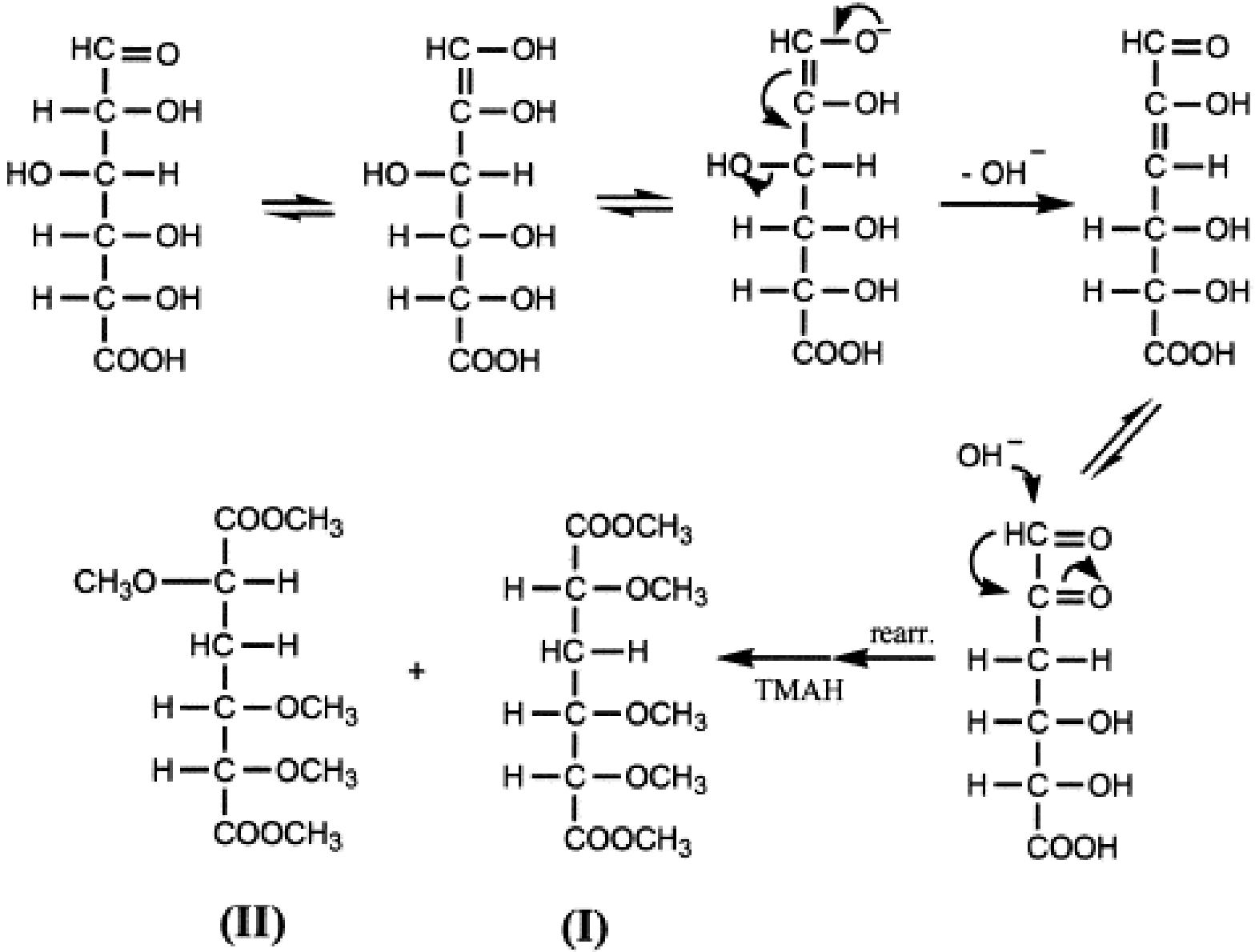


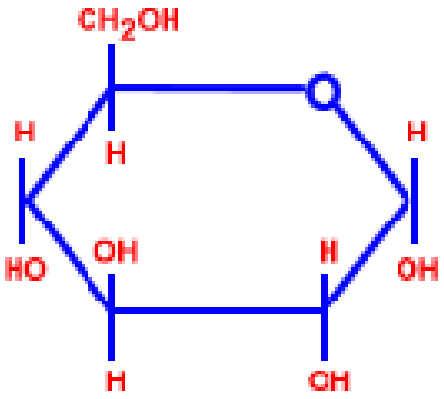
galactitol


1
2
3
4
CHO
HO
H
OH
CH2OH
NaBH4
mirror
plane
meso
not meso
meso
not meso

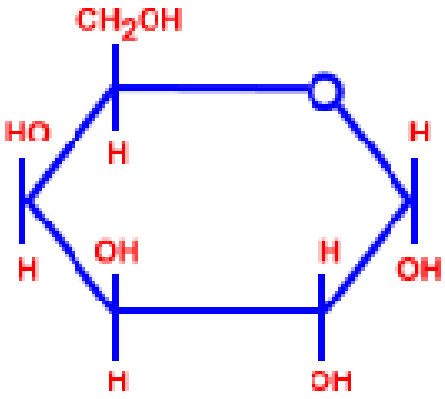

(a)
(b)
(c)
(d)


1
2
3

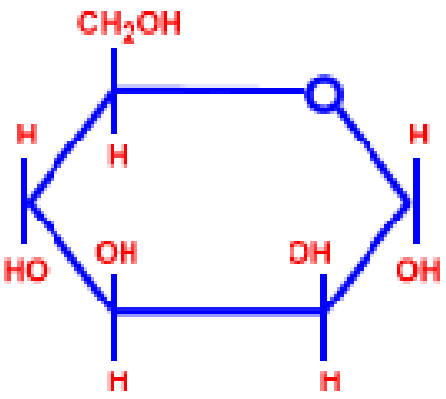

- OH⁻
OH⁻
rearr.
TMAH
+
(II)
(I)



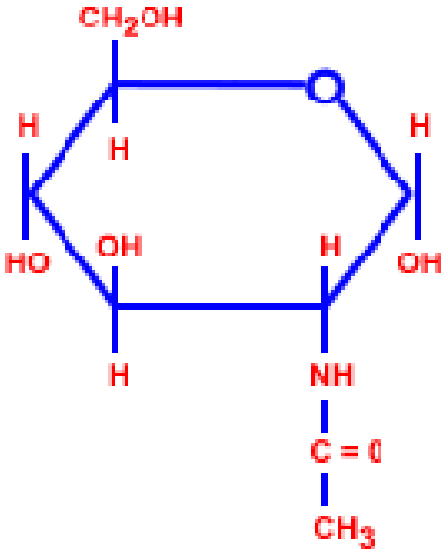
GLUCOSE



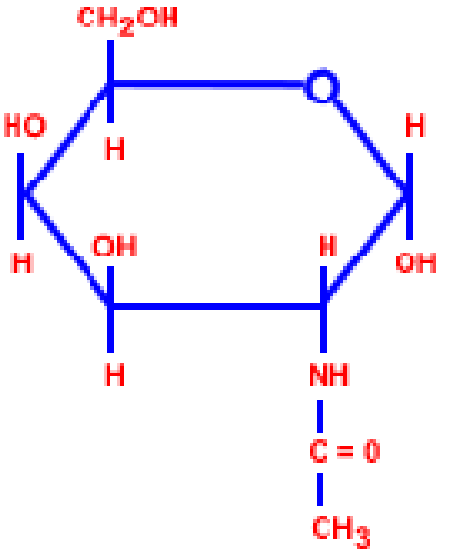
GALACTOSE



MANNOSE



N - ACETYLGLUCOSAMINE



N - ACETYLGALACTOSAMINE

مع تمنياتي لكم بالنجاح والتوفيق

THANK YOU