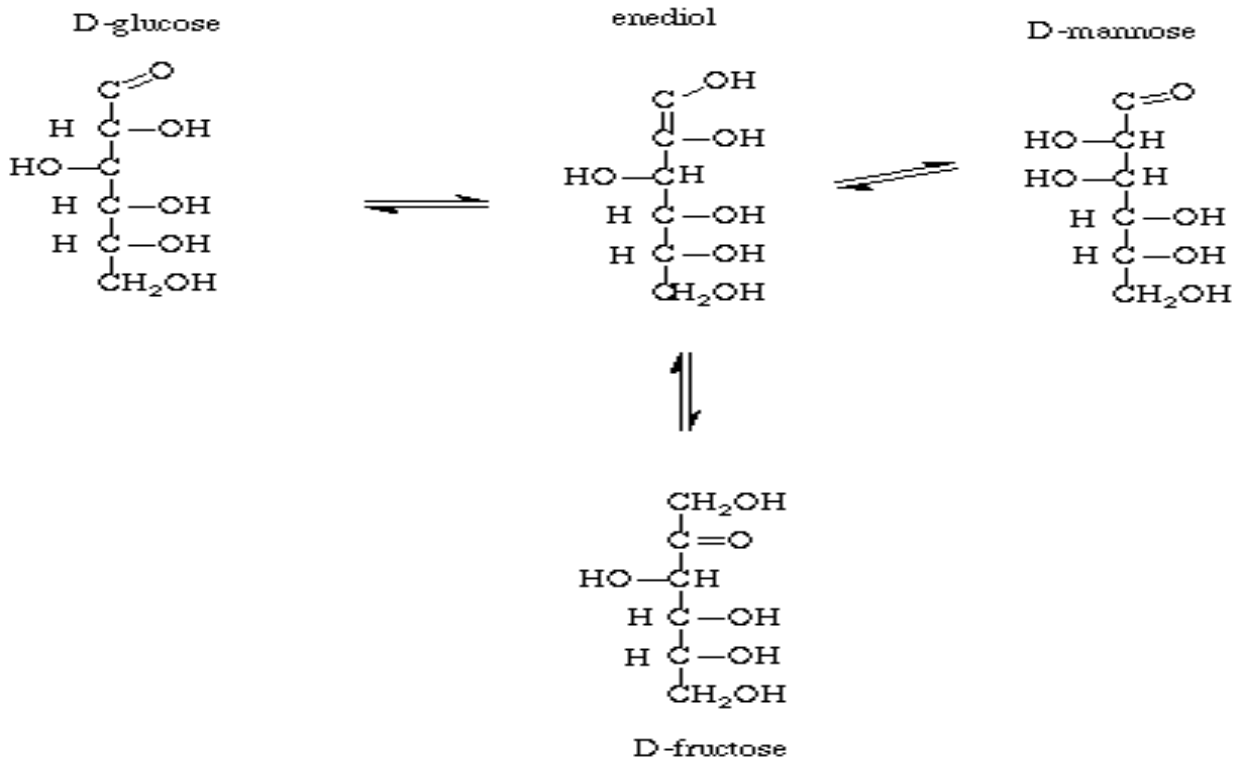
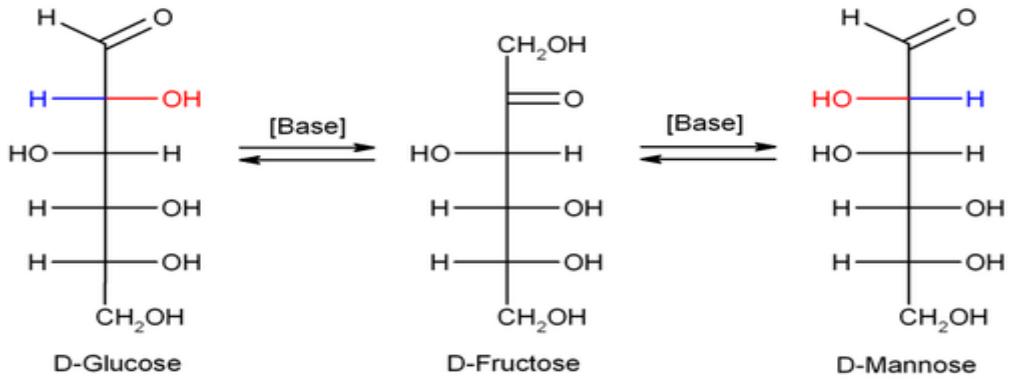
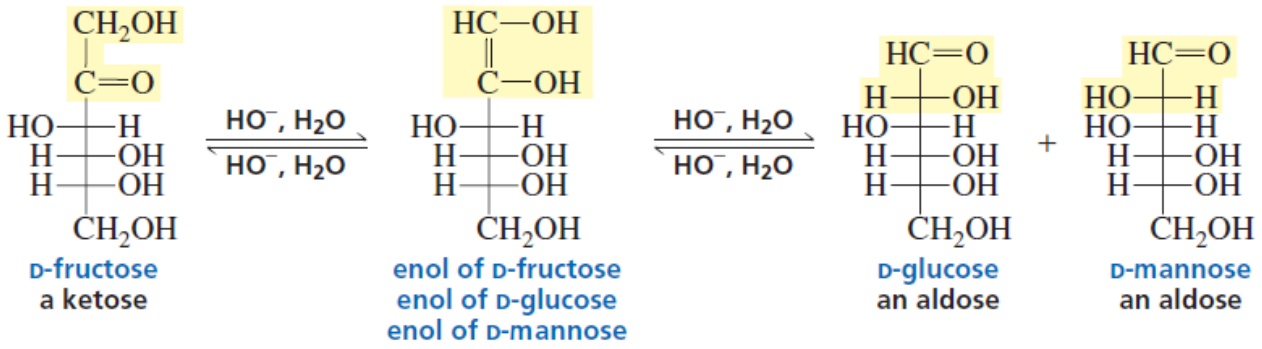






ب- تأثير القاعدة القوية

عند تعرض السكريات الاحادية الى قواعد قوية اعلى من 0.5 N من KOH او NaOH مع التسخين لمدة طويلة عندها يتكون عدد من الاينولات بحيث تنتقل الاصرة المزدوجة على طول السلسلة حيث تتكون مركبات قلقة ويتفكك المركب الى مركبات تحتوي على ذرتين ، 3 ذرات او اربع ذرات كاربون ويسمى الخليط القهوائي بـ (الكراميل) .

تأثير العوامل المؤكسدة على السكريات

عند تعرض السكريات الاحادية الى عامل مؤكسد ، نحصل على نواتج مختلفة باختلاف العامل المؤكسد (نوعه وشدته) بالإضافة الى ظروف عملية الاكسدة .
ويمكن اجمال نواتج الاكسدة بما يلي :-

1- حوامض الدونية Aldonic Acids

عند الأكسدة بعامل مؤكسد ضعيف او معتدل مثل ماء البروم Br_2/H_2O في محيط حامضي أو متعادل .حيث تتأكسد مجموعة الألديهايد فقط الى COOH– ولا تتأكسد الكربونيل الكيتونية اي أن هذا التفاعل خاص بالسكريات الالديهايدية .

$$\text{HOBr Oxidation} \longrightarrow \underset{\text{an Aldonic Acid}}{HOCH_2(CHOH)_nCO_2H}$$

2- حوامض الدارية Aldaric Acids

نحصل على هذه الحوامض والتي هي ثنائية الكربوكسيل dicarboxylic acids عند تعرض السكر الاحادي الألديهايدي (فقط) لعامل مؤكسد قوي مثل حامض النتريك المركز HNO_3 حيث تتأكسد كلا من مجموعة الألديهايد CHO ومجموعة CH_2OH الأولية (اخر كاربون) الى COOH–

$$HNO_3 \text{ Oxidation} \longrightarrow \underset{\text{an Aldaric Acid}}{H_2OC(CHOH)_nCO_2H}$$

3- الاحماض اليورونية Uronic Acids

عند أكسدة السكريات الالديهايدية بوجود عامل مساعد تتحول مجموعة الكحول الاولية (-CH2OH) في C_6 الى COOH- دون أكسدة الألديهايد (الكربونيل) بوقايتها عن طريق تحويلها الى كلايكوسيد Glycoside .

4- مركبات كاربونيل مختلفة اقصر

عند معاملة السكريات مع حمض البيريوديك Periodic acid (*HIO4*) فأن الاواصر التي تربط مجاميع OH على ذرات C_3-C_2، C_4-C_3 حيث تحصل عملية تكسر تأكسدي للسكر .

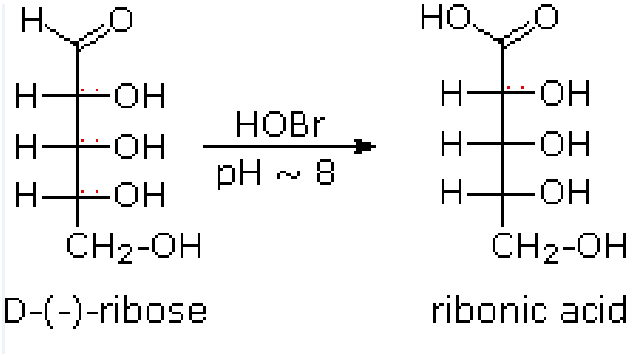
1- الحوامض الألدونية Aldonic Acids

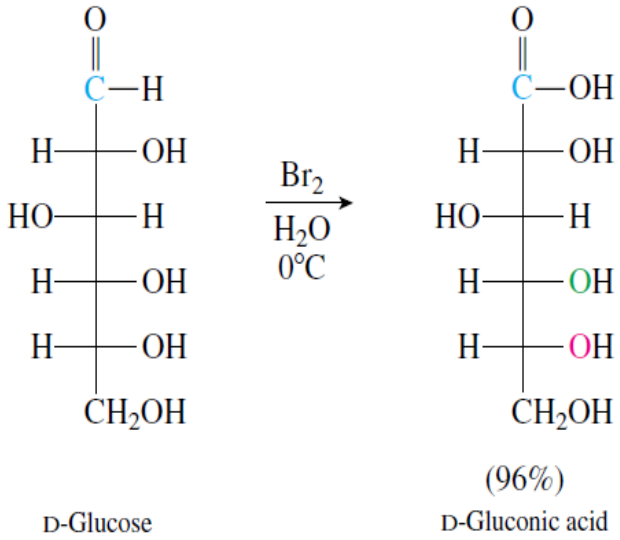
تتأكسد السكريات الاحادية الالديهايدية (Aldoses) في ماء البروم (البروم في وسط حامضي او متعادل) الى حوامض الدونية حيث يتصرف البروم كعامل مؤكسد ضعيف يؤكسد مجموعة الالديهايد الى *COOH*– (هو تفاعل خاص بالسكريات الألديهايد دون الكيتونية ((السكريات الكيتونية لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة الضعيفة)) حيث يتأكسد كلاً من :

Ribose→ Ribonic acid
Glucose → Gluconic acid
Mannose → Mannonic acid
Galactose → Galactonic acid

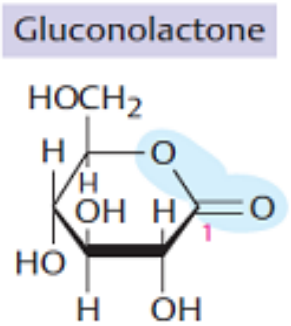
وكما يأتي :

$$Br_2 + H_2O \rightarrow HOBr + HBr$$





≡



س/ اكتب نتائج اكسدة سكريات Mannose ، Galactose بواسطة ماء البروم HOBr (مع كامل الصيغ التركيبية المفتوحة و الحلقية)

س // ما هو السكر الذي له نفس الصيغة التركيبية Haworth لـ D- Glucopyranose ؟

2- الحوامض الألدارية Aldaric Acids

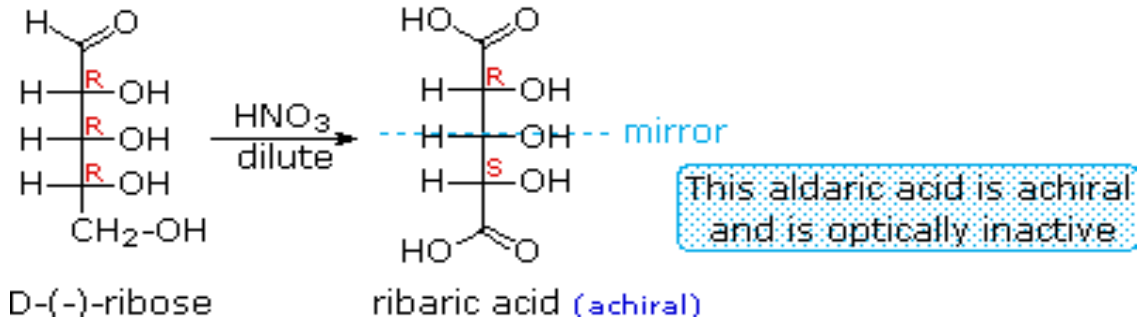
عند معاملة السكريات الالديهايدية (*aldose*) بمحلول مخفف من حامض النتريك HNO_3 سيسلك الحامض كعامل مؤكسد ضعيف يؤكسد الالدوزات الى حوامض الدونية *aldonic Acids* .

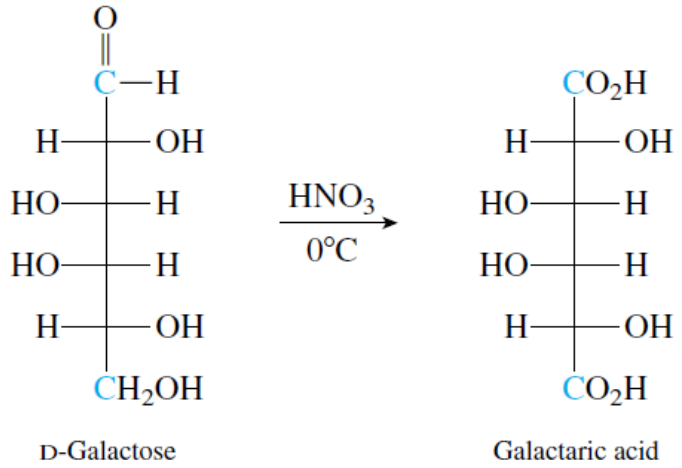
وعند زيادة تركيز حامض الى (50% HNO_3) سيعمل على اكسدة كلا من مجموعة الالديهايدية (*CHO*) ومجموعة الكحول الاولي ($-CH_2OH$) في C_6 الى $-COOH$ فيكون الناتج حامض ثنائي الكاربوكسيل *dicarbxylic acid* او ما تسمى بـالحوامض الالدارية *Aldaric Acids* .

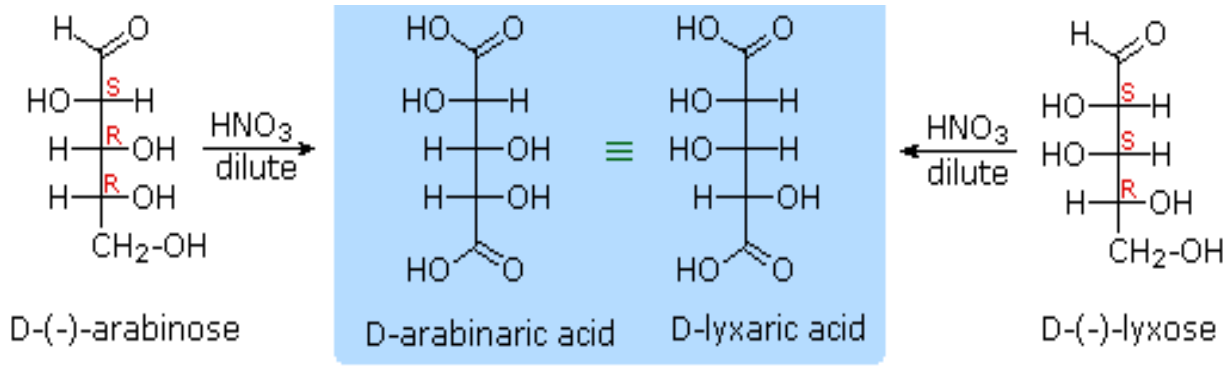
Glucose → *Glucaric acid*

Mannose → *Mannaric acid*

Galactose → *Galactaric acid (Mucic Acid)*





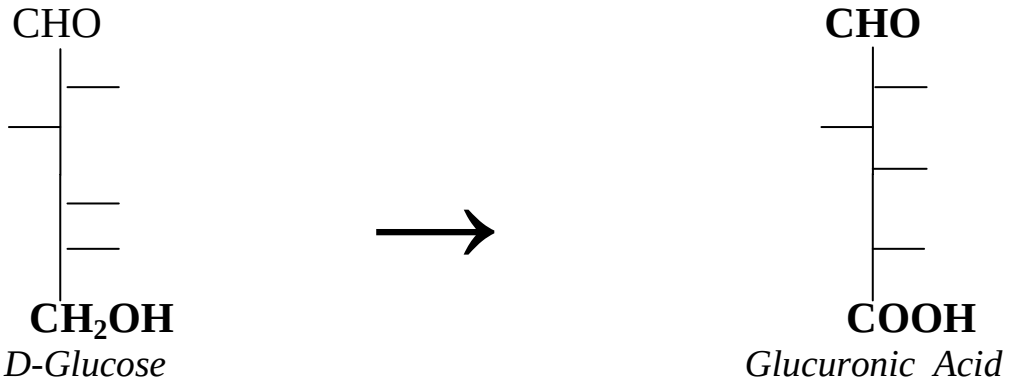


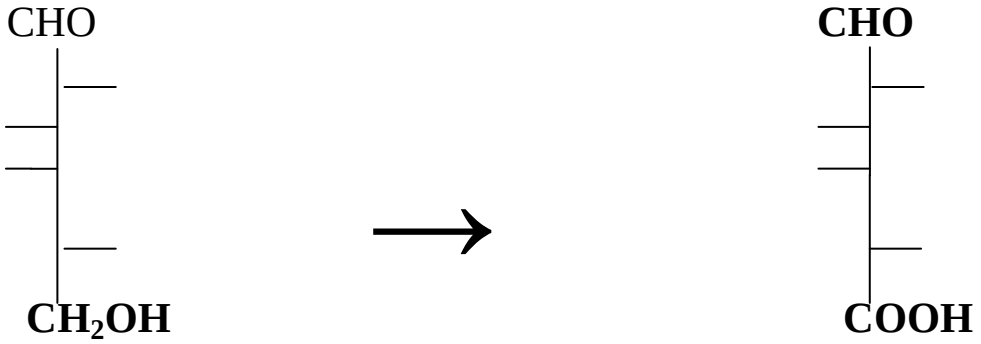
س: وضح بالتراكيب الكيميائية معنى العبارة التالية (عند اكسدة كلاً من **D-Glucose** و **L-Gulose** باستخدام حامض النتريك وبشكل منفصل سنحصل على نفس الناتج في كلا الحالتين)

علل : يعتبر ***D-Galactose*** مركب فعال بصرياً **Optically Active** الا ان ناتج تحويله الى **Aldaric Acid** يكون غير فعال بصرياً **Optically Inactive** .

3- الاحماض اليورونية Uronic Acids

تتكون الاحماض اليورونية من خلال أكسدة مجموعة الكحول الاولية **$-CH_2OH$** (في **C6**) الى **-COOH** فقط بدون اكسدة مجموعة الألديهايد (الكاربونيل في **C1**) لذلك يجب المحافظة على مجموعة الكاربونيل من الاكسدة بوقايتها من خلال تحويلها الى كلايكوسيد **Glycoside** او مشتق أسيتوني ، وتتم هذه العملية بوجود عامل مساعد .

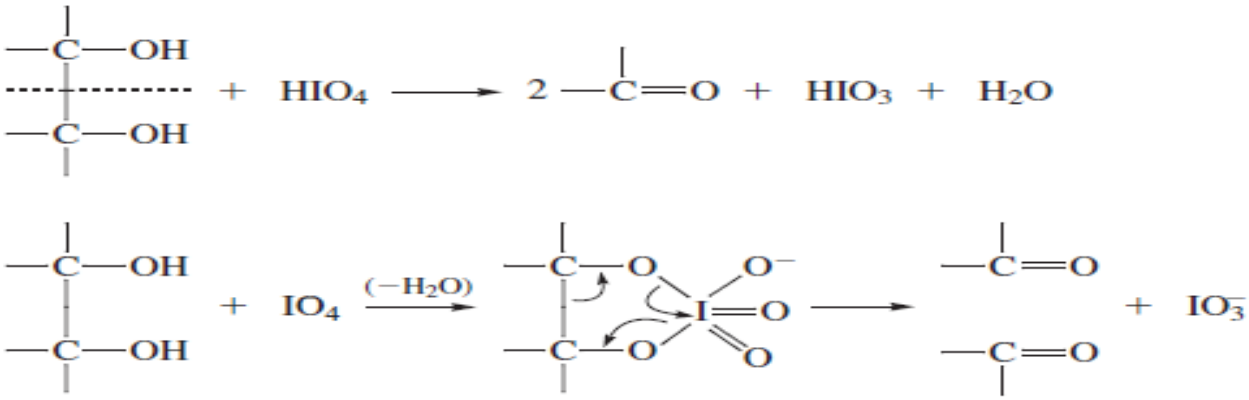




D-Galactose *Galacturonic Acid*

4- الاكسدة بحامض البرايوديك (التكسر التأكسدي)

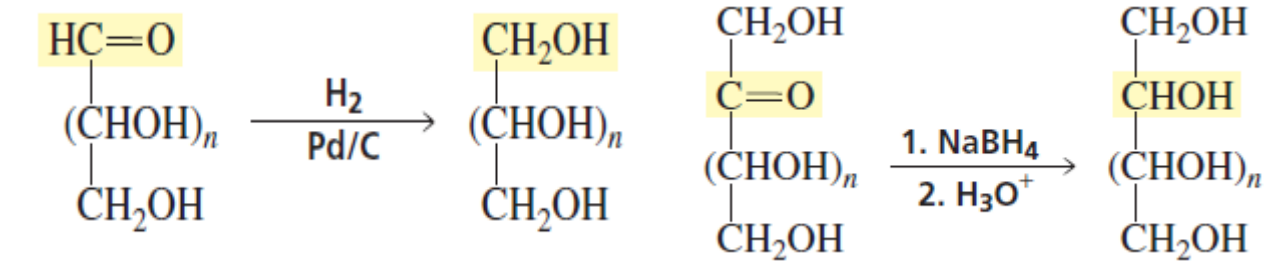
يستعمل حامض البيريوديك HIO_4 لكسر الاصرة التي تربط مجاميع OH المنفردة حيث يتم كسر الاصرة $C_2 – C_3$ او $C_3 – C_4$ واكسدتها بفعل العامل المؤكسد الى مركبات كاربونيل اقصر.



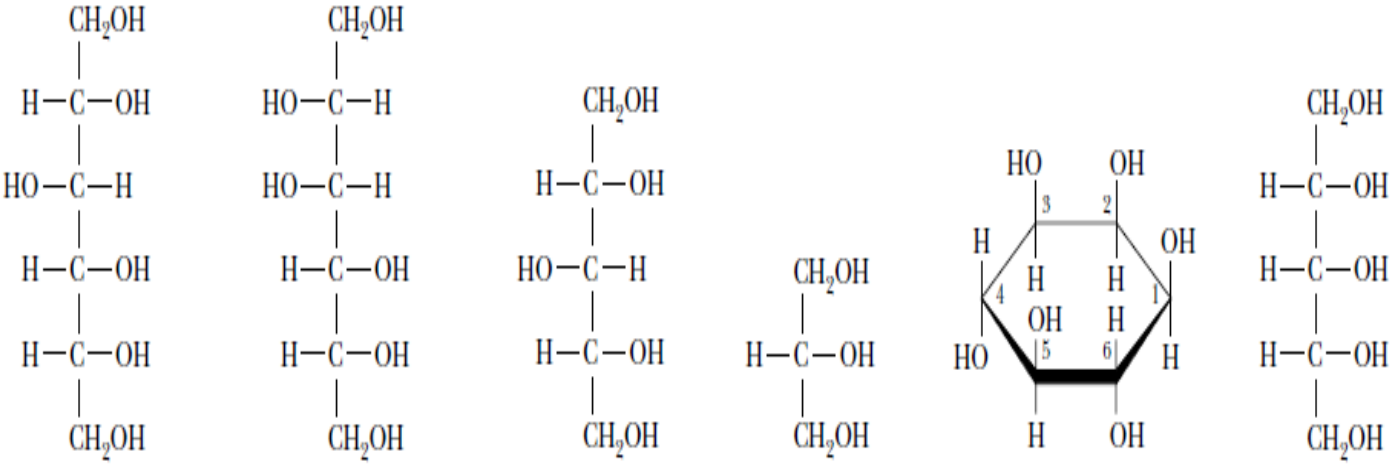
اختزال السكريات (تكوين السكريات الكحولية) *Reduction* of *Monosaccharides*

تتم عملية اختزال السكرات الاحادية Aldoses * Ketoses باستخدام ملغم الصوديوم Sodium Amalgam او بالهدرجة تحت ضغط عالي H_2/ Ni او $NaBH_4$ ، حيث يتم تحويل السكريات الالديهايدية والكيتونية الى كحول المتعددة الهيدروكسيل (تختزل مجموعة الكربونيل الى C-OH) ومن المتوقع ان يتحول كل سكر الديهايدي الى نوع واحد من السكر الكحولي المقابل Alditol وهي سكريات كحولية غير مختزلة (لماذا) .

D-Glucose → Glucitol (Sorbitol)
D-Galactose → Galactitol (Dulcitol)
D-Mannose → Mannitol

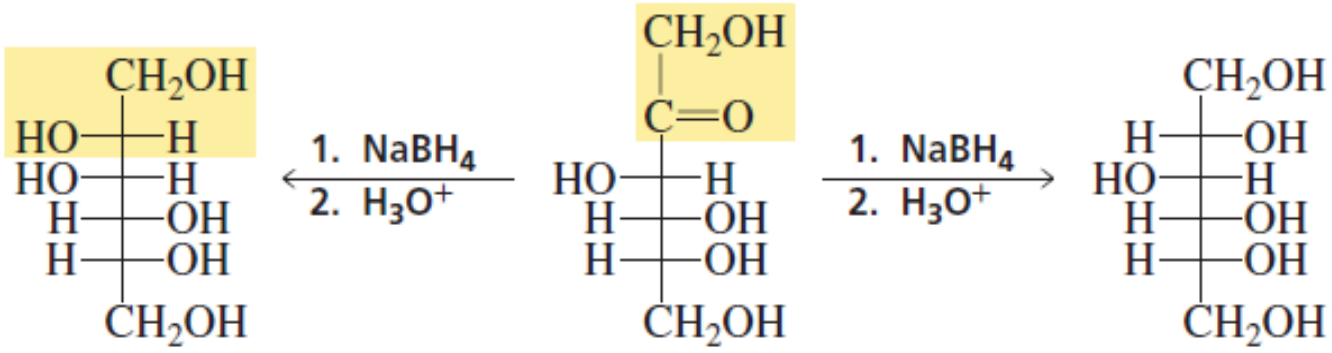


Aldose **Ketose**



D-Glucitol (sorbitol) D-Mannitol D-Xylitol D-Glycerol *myo*-Inositol D-Ribitol

اما عند اختزال سكر الفركتوز D-Fructose فينتج عنه خليط من Sorbitol و Mannitol وكما يأتي :



D-mannitol an alditol D-fructose D-glucitol an alditol

تكوين الكلايكوسيدات Glycoside Formation

الكلايكوسيدات هي مركبات سكرية مشتقة متصلة باصرة ايثرية في C_1 للالدوزات و C_2 للكيتوزات مع مجموعة اخرى كاربوهيدراتية او غير كاربوهيدراتية تسمى بـ الاكليكون Aglycon وتنتج الكلايكوسيدات من تفاعل السكر الاحادي مع الكحول المثيلي (العملية هي تكوين كلايكوسيد ،مثيلة ،او ايثرة) وهو عبارة عن اسيتال (ويعتبر غير مختزل) *Non-Reducing*

(سكر –O- سكر) كلايكوسيد Glycoside

(سكر –O- جزية غير سكري) أكليكون Aglycon