تفاعلات الكاربوهيدرات

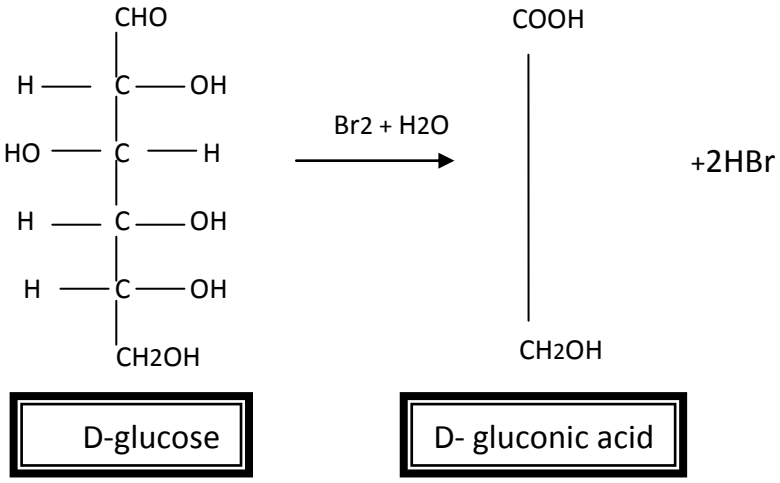
Reaction of carbohydrate

Oxidation :

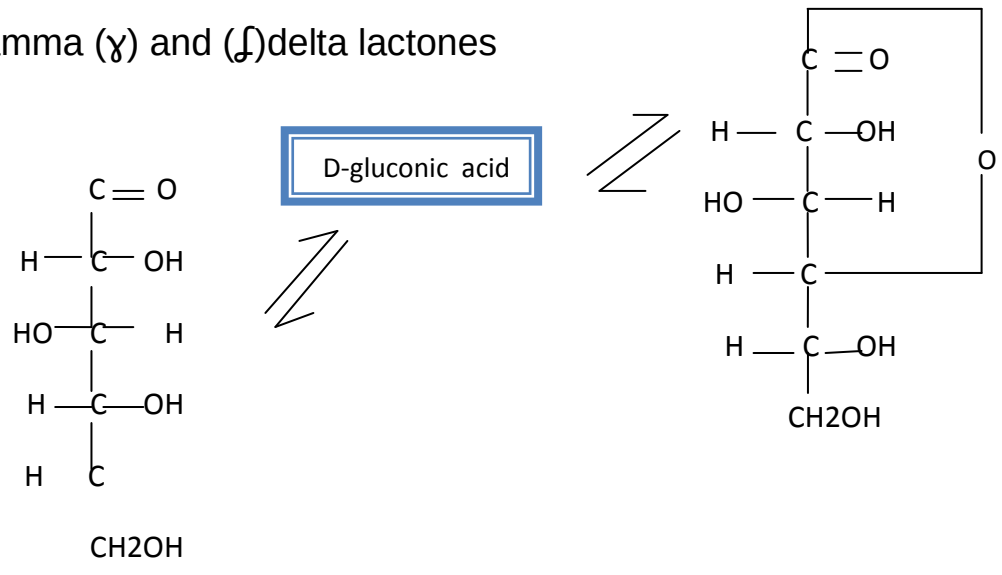
Since sugars contains alcohol groups ,plus an aldehyde or ketone group

لذا فإن أكسدة السكر تحت ظروف مختلفة تعطي نواتج مختلفة وينتج عن الأكسدة التامة CO2 و H2O

The aldehyde group of an aldose may be oxidized to a carboxyl group with bromine water forming an aldonic acid



The aldonic acid ,when heated ,readily lose water to form an equilibrium mixture of gamma (ɣ) and (ᵭ)delta lactones



ʃ- Gluconolactone

γ -Gluconolactone

تعتبر أحماض الالدونك مهمة كعوامل عازلة كاتيو ـ[1] cation sequestering ageı... وذلك لغرض إدخال الايونات المعدنية إلى الجسم في صورة متعادلة وقابلة للتمثيل .وتفيد كلوكونات الكالسيوم المتناول عن طريق الفم كمصدر غذائي مدعم للكالسيوم .

Calcium gluconate is valuable as dietary supplement for the oral administration of calcium .

Another oxidation product of aldoses is uronic acid .it is formed by the oxidation of the primary alcohol group to a carboxyl group .it is very difficult to synthesize uronic acid from aldoses because the aldehyde group readily undergoes oxidation in contrast ,uronic acids are synthesized in significant quantities by enzyme systems.

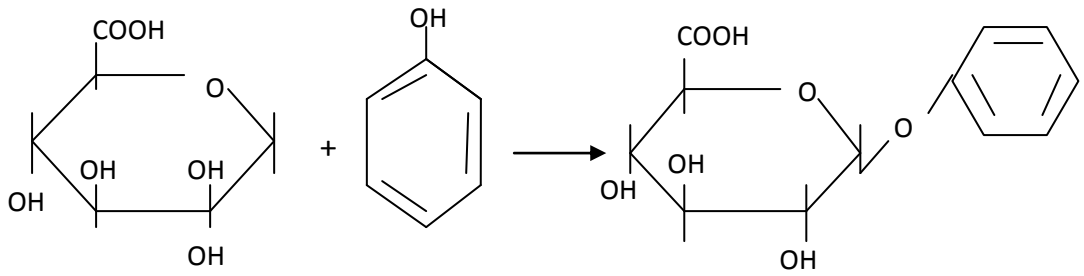
Glucuronic acid is found as a constituent of certain poly saccharides

Mono methyl ether *وهي توجد متحدة كأثيرات أحادية المثيل في المواد النباتية*

كالقش straws والسابونينات saponins والأخشاب المختلفة various woods .

It is importance in the body arises out of the detoxication of substance , such as phenol by formation of glucuronides

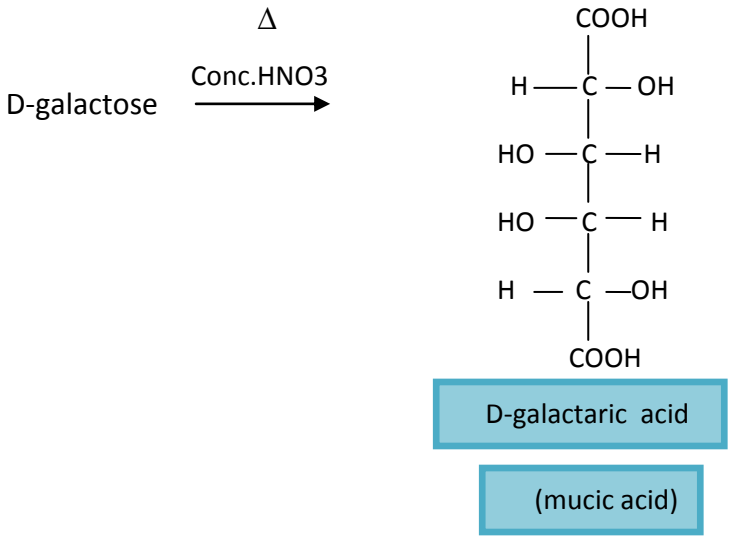
((إزالة سمية المواد كالفينول))



D-glucuronic acid | phenol | α-phenolglucuronide

The oxidation of aldoses with an oxidant such as conc.HNO3 produces a dicarboxylic acid with the same number of carbon atoms .

ويشار لهذه الأحماض كأحماض سكاريك saccharic *أو الداريك* aldaric acid *.ويمكن استخدام التفاعل الأخير لتميز الـ* galactose *عن ايزومراته* isomers *وذلك لكون حامض الميوسيك* mucic acid *غير ذائب في المحاليل الحامضية بينما تكون الأحماض الناتجة من الهكسوزات الأخرى ذائبة .*



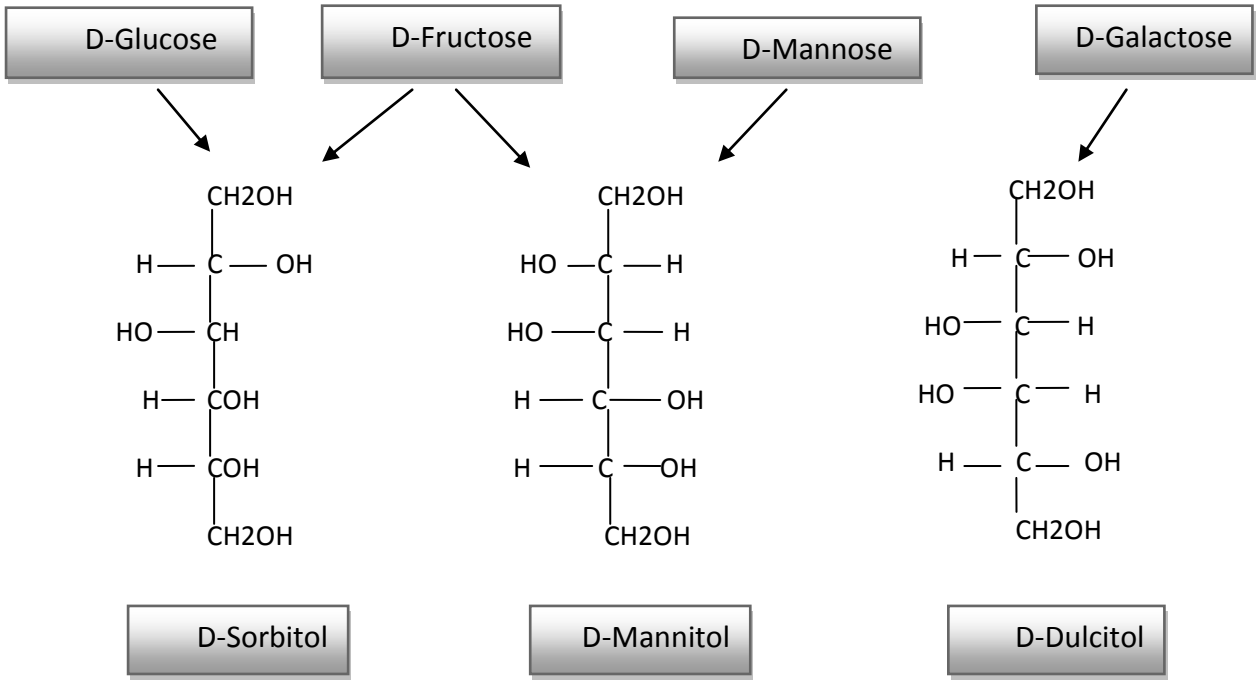
Mucic acid occurs naturally in ripe peaches and pears . Similarly ,L-tartaric acid occurs as the mono potassium salt in the juice of grapes .the sodium potassium salt is know as Rochelle salt .

The ketoses ,when oxidized , break at the carbonyl group to form two acid ; fructose for example ,yields glycolic and trihydroxy butyric acid.

Reduction

The reduction of the carbonyl group of mono saccharide leads to the corresponding polyol . this may be accomplished by electrolysis يتم بالتحليل الكهربائي

Of an acidified solution of the sugar or with sodium amalgam and water the polyols formed from the hexoses are :



Fructose forms both sorbitol and Mannitol because of the formation of an additional asymmetric carbon atom ذرة كاربون غير متماثلة إضافية *during the reduction process . Thus , sorbitol and Mannitol or epimers .*

بمعنى أنهما ايسومران ضوئيان لهما ترتيبان مختلفان على ذرة الكاربون الثانية

The polyols are :

- crystalline solids

- soluble in water

- ranging in taste from faintly باهت *sweet to very sweet .*

Their distribution in nature is limited to plants and they occur in both free and combined form . Glyeerol occurs in fats and other lipids . Erythritol occurs combined as esters in algae and grasses .Ribitol occurs universally in the form of its derivatives ribotlavin , flavin mononucleotide and flavin adenine dinucleotide . D-Sorbitol(glucitol) is one of the most widespread of the naturally occurring polyols . it is found in many fruits including apples ,pear كمثرى *,cherry* كرز *, plum* برقوق *, and peach* خوخ *D-mannitol is widely distributed in plant tissues but rarely occurs in fruit .*

Dulcitol is found in Madagascar manna المنّ المدغشقري

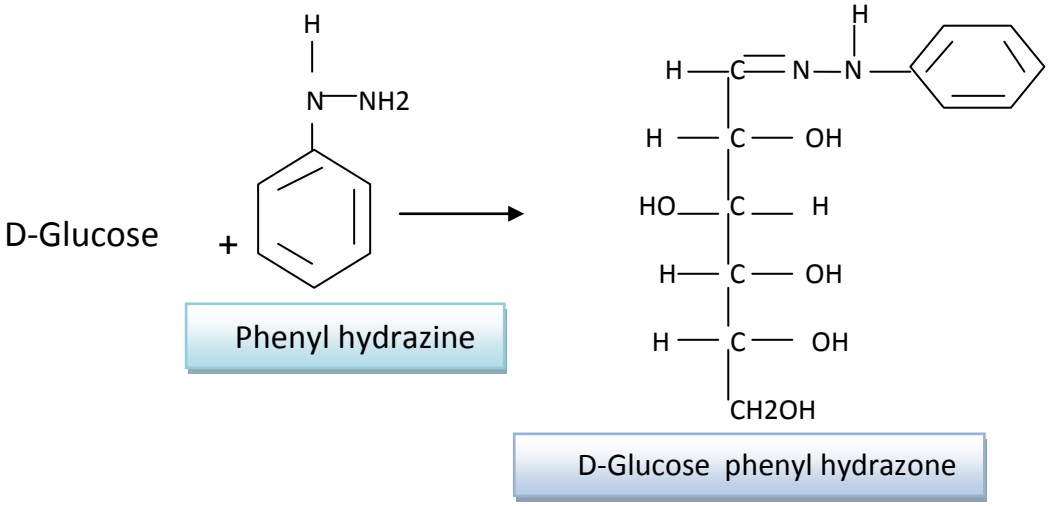
Sorbitol and mannitol are prepared in large quantities and have widespread commercial applications.

فالسوربيتول يستخدم في صناعة السوريوز وحامض الاسكوربيك والمنظفات detergent مثل (, spans tweens) كما يستخدم لـ humectants في الأغذية وصناعة الكاندي ، كما يستخدم طبياً كمدرر للبول diuretic وكمسهل cathartic وكبديل للسكر للمصابين بالسكر diabetic ويعد المانتيول مهماً كمستحضر صيدلاني pharma ceutical وخاصه أسترات النترات

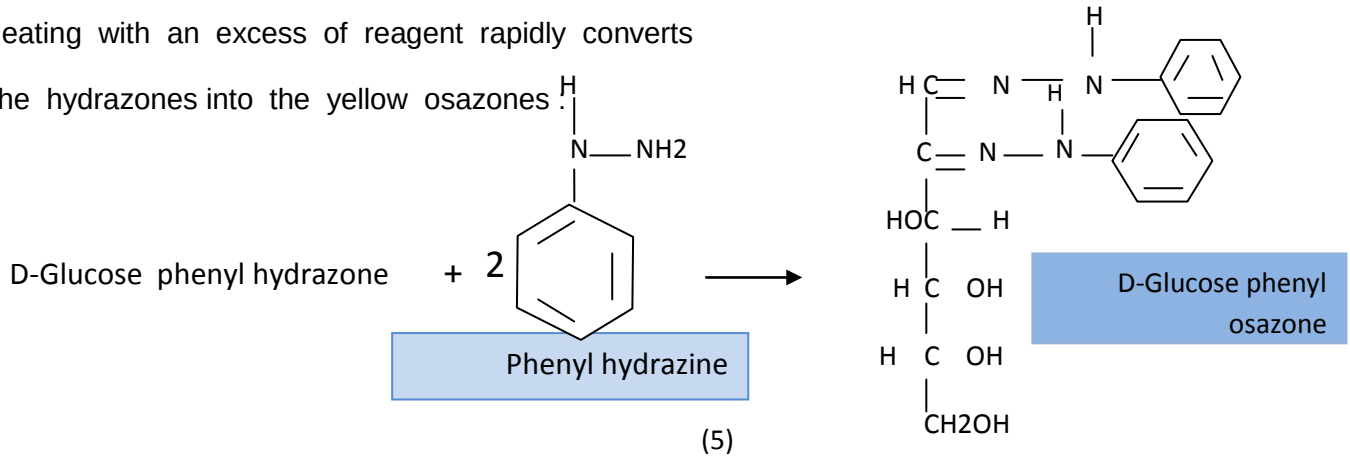
تتشابه الاينوسيتولات الحلقية cyclic inositol كثيراً مع الكلايسيتولات glycitols والمركب الأكثر أهمية في هذه المجموعة هو مايو-اينوسيتول myo-inositol والذي يكون منتشراً في النباتات والحيوانات وغالباً مايوجد في البذور كأستر سداسي حامض الفوسفريك hexaphosphoric acid ester (phytate).

Condensation with phenyl hydrazine

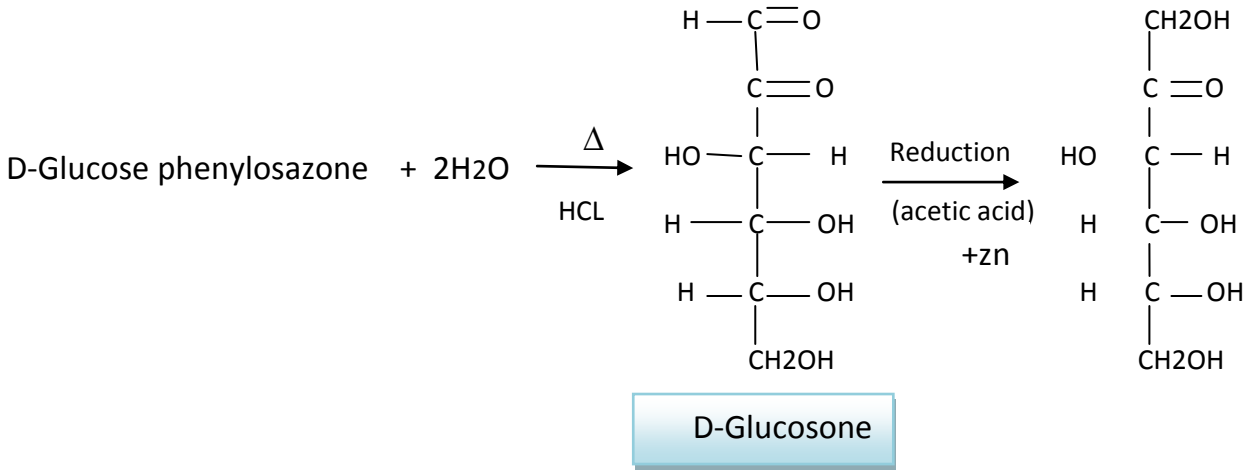
Aldoses and ketoses react with phenyl hydrazine in two steps ,the first step being a condensation with the carbonyl group to form a phenyl hydrazine :



Heating with an excess of reagent rapidly converts the hydrazones into the yellow osazones :



The conversion of an aldose to a ketose is a synthetic reaction of some importace . this conversion is effected by hydrolysis of the osazones to yield an osone with subsequent reduction of the aldehyde group to form ketose the conversion of D-glucose osazone to D-fructose is an example of this reaction .



يشترك في تكوين الاوسازون ذرتا الكربون الأول فقط من السكر .وتكوّن اوسازونان D-كلوكوز و D-مانوز و D-فركتوز متماثلة ،وهذا يدل على إن لهذه السكريات نفس الترتيب على ذرات الكاربون الأربعة الأخيرة ويختلف اوسازون D-كالاكتوز عن تلك السكريات الثلاثة السابقة .

If one substitutes methyl phenyl hydrazine for phenyl hydrazine in the preparation of osazones it will be observed that only ketoses will react this reaction often serves to distinguish between an aldose and a ketose.

Action of alkalies upon sugars

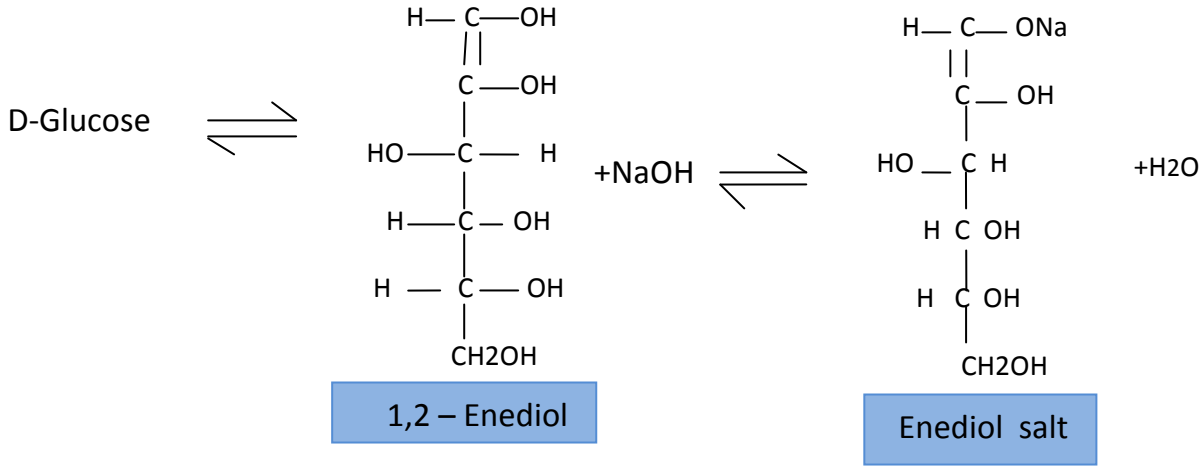
Three types of reaction can take place in alkaline solutions of sugars . they are :

a-isomerization,
b-cleavage into smaller fragment ,and

c-internal oxidation –reaction and rearrangement

A التفاعل الأول

Reducing sugar tautomerize to form an enediol salt when allowed to stand for several hours in a dilute alkaline solution (0.05N)



ومن الملاحظ إن تكوين ايندايول عدم التماثل عند ذرة كربون -٢وعليه فإن الكلوكوز والمانوز والفركتوز سيكونوا نفس ملح ايندايول وذلك لان ذرات الكربون الأربع الأخيرة لها نفس الترتيب .

If the enediol salt is acidified ,a mixture of all three sugars will be obtained .the rearrangement of related sugars in dilute alkaline solution is referred to as the Lobry de Bruyu- van Ekenstein reaction

تفاعل لوبري دي بريان فان ومبين أدناه عملية الـ Epimerization *للكلوكوز إلى المانوز وإعادة الترتيب للـ 1,2 enediol إلى الفركتوز .*