

فصل چهاردهم

کربوهیدرات‌ها

کربوهیدرات‌ها

قندها شامل سه دسته مونوساکاریدها، دی‌ساکاریدها و پلی‌ساکاریدها هستند. مونوساکاریدها به دو دسته آلدوز و کتوز تقسیم می‌شوند:

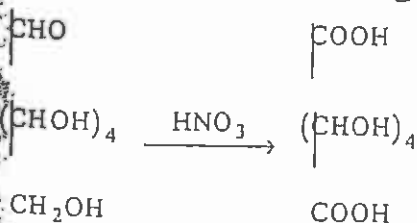
آلدوز: قندهایی هستند که دارای عامل آلدئیدی هستند. مثل گلوکز (آلدوهگوز) (آلدوهگروز)

کتوز: قندهایی هستند که دارای عامل کتونی هستند. مثل فروکتوز (۲-کتوهگروز)

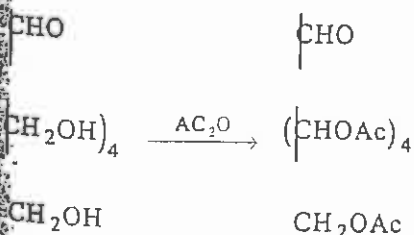
نکته: به قندهای با 5 کربن پنتوز و به قندهای با 6 کربن هگوز گفته می‌شود.

واکنش‌های قندها

۱- اثر نیتریک اسید: نیتریک اسید عامل آلدئیدی و الکل نوع اول قندها را اکسید می‌کند.

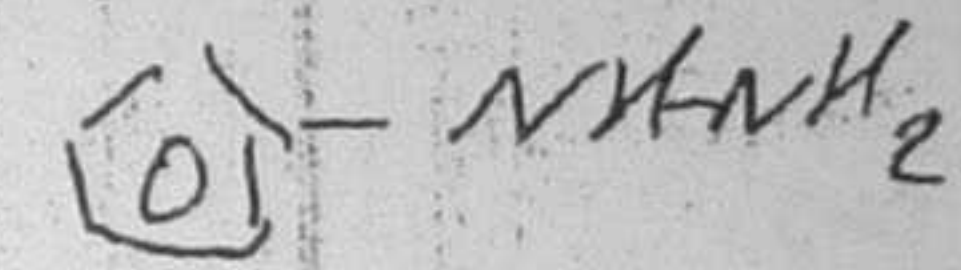
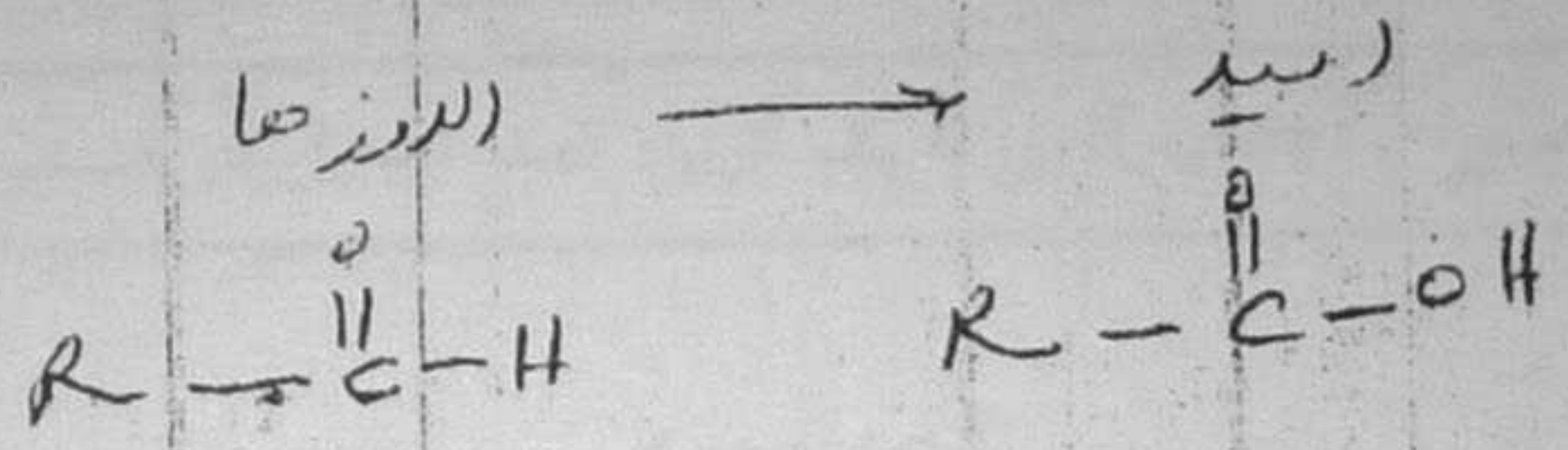
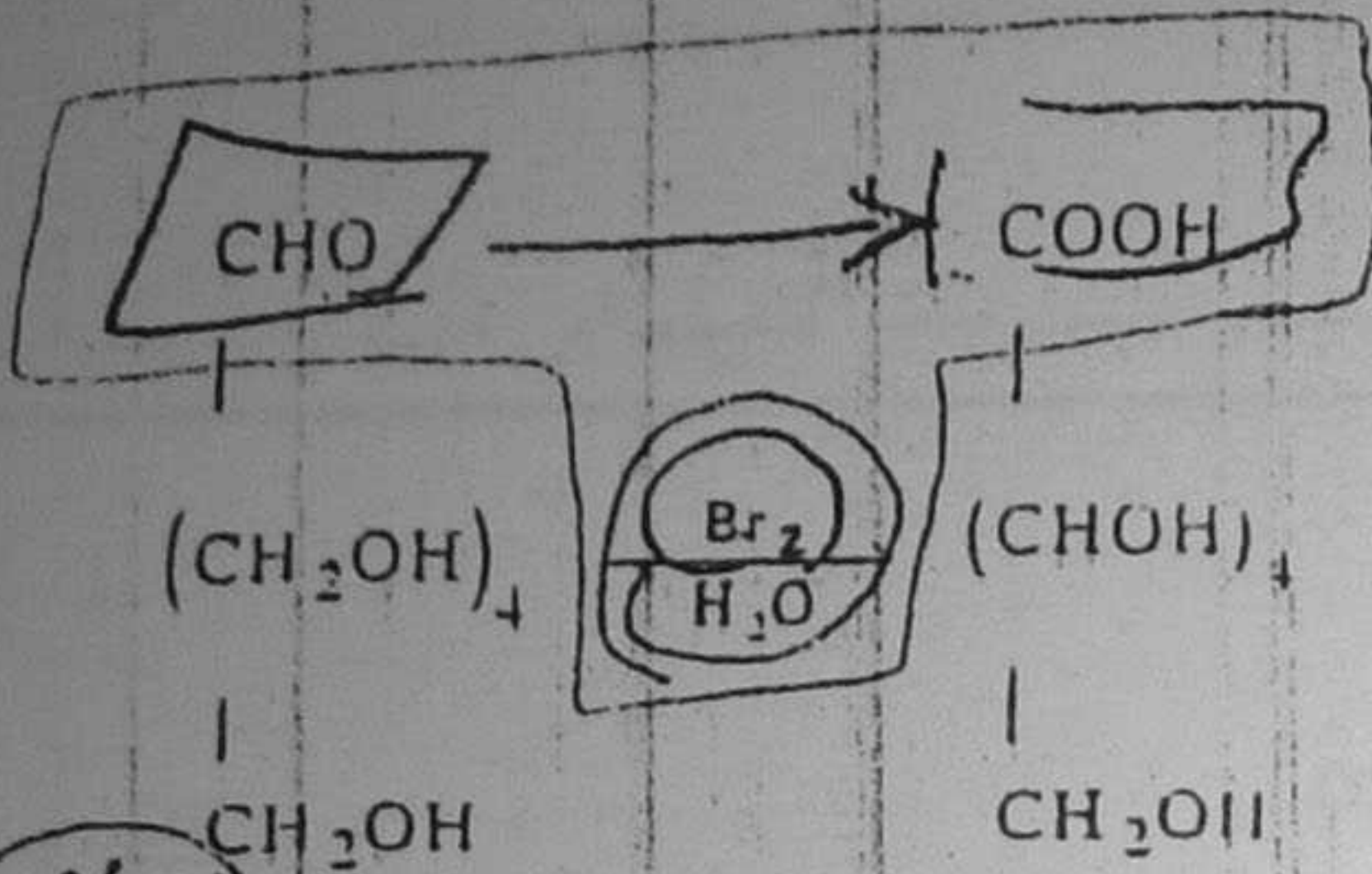


۲- افزایش استیک انیدرید: با افزایش انیدرید استیک تمام OH های قند آسید دار می‌شوند.



۳- اثر آب برم: آب برم (آب برم) آلدوزها را به اسید اکسید می‌کند ولی برکتوزها بی‌اثر است. با این روش می‌توان آلدوزها را از کتوزها

تشخیص داد. Br_2/H_2O



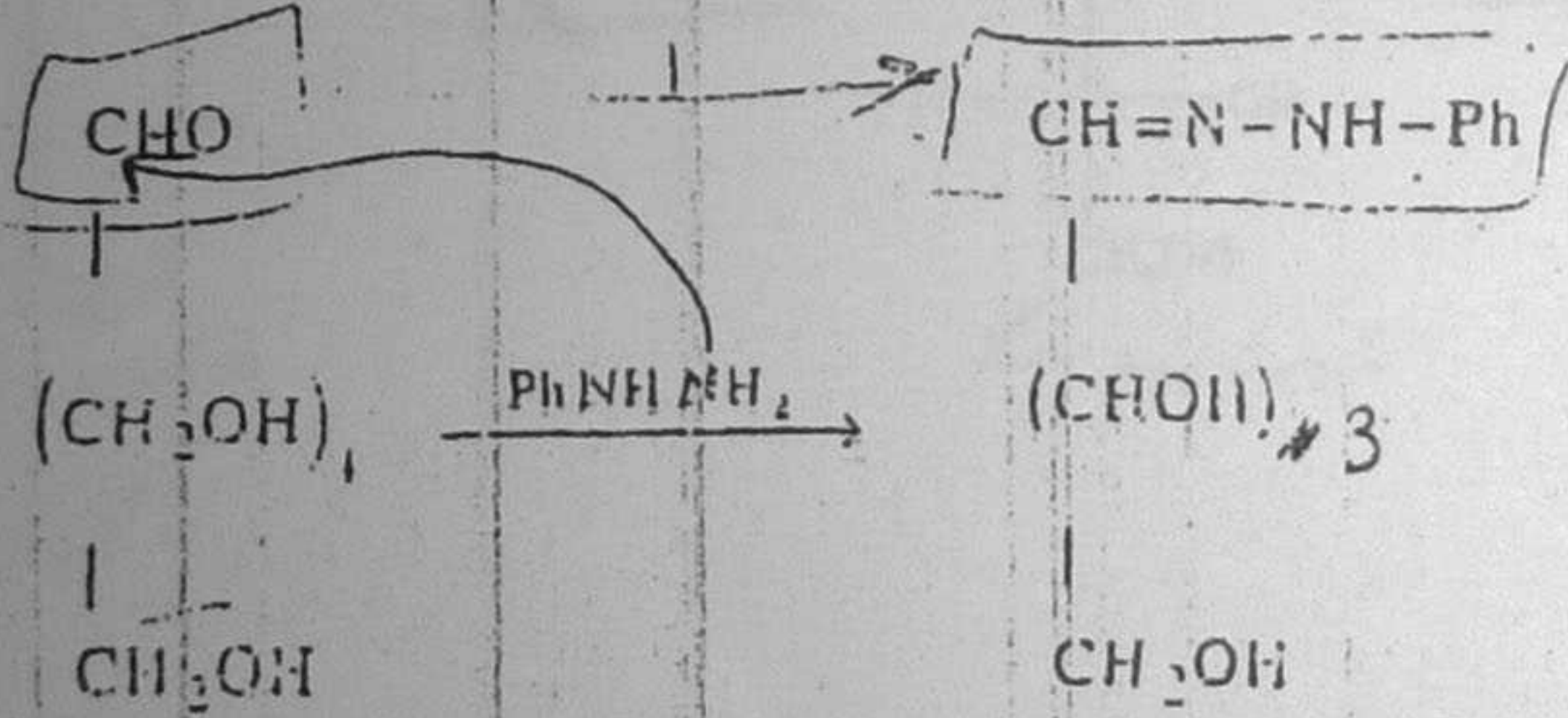
۴- واکنش با فنیل هیدرازین:

اگر از یک مول فنیل هیدرازین استفاده کنیم فقط با عامل آلدیدی واکنش داده و فنیل هیدرازون مربوطه را می‌دهد.

یادآوری: برای تشکیل پیونده دوگانه $C=N$

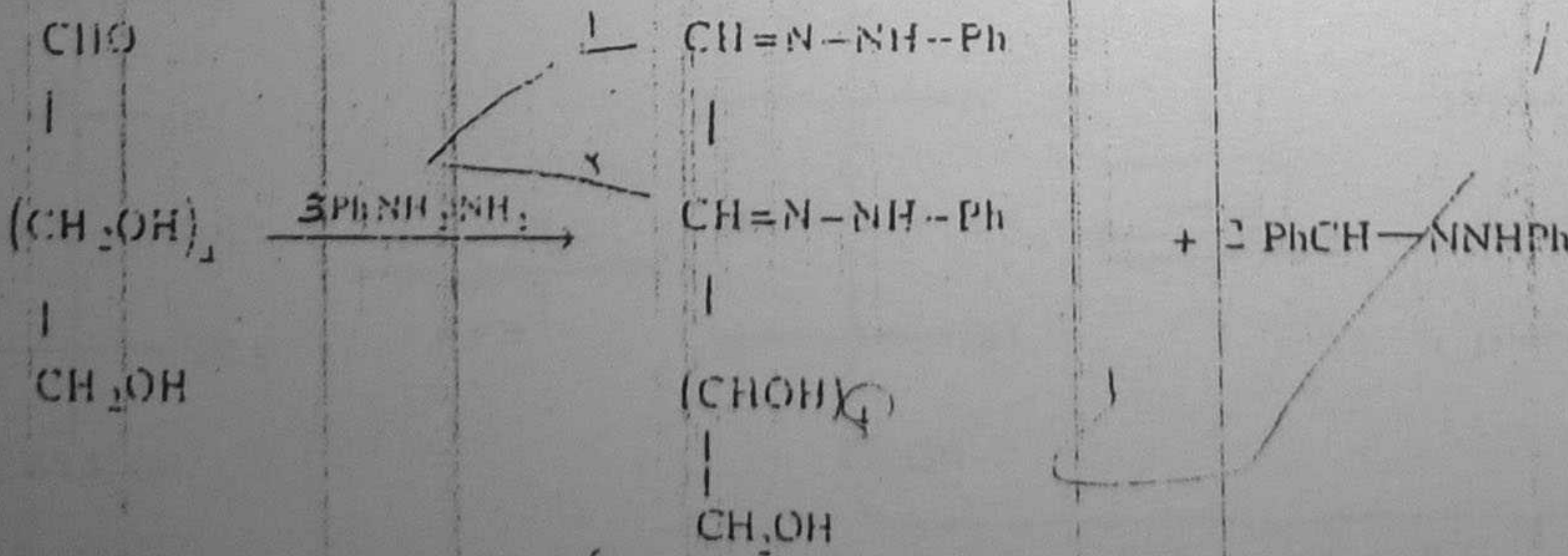
N که هم در کاندیدها با C و H بسته باشد

مثال: اگر یکی با $C=N^+$



فنیل هیدرازون

ولی اگر از فنیل هیدرازین اضافی استفاده شود، واکنش مرحله دیگر نیز پیش رفته و آسازون را تولید می‌کند.

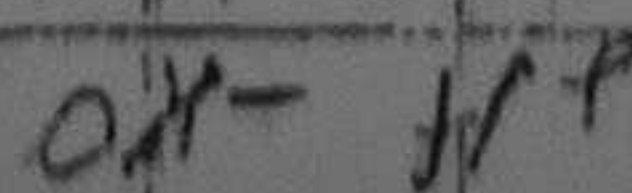


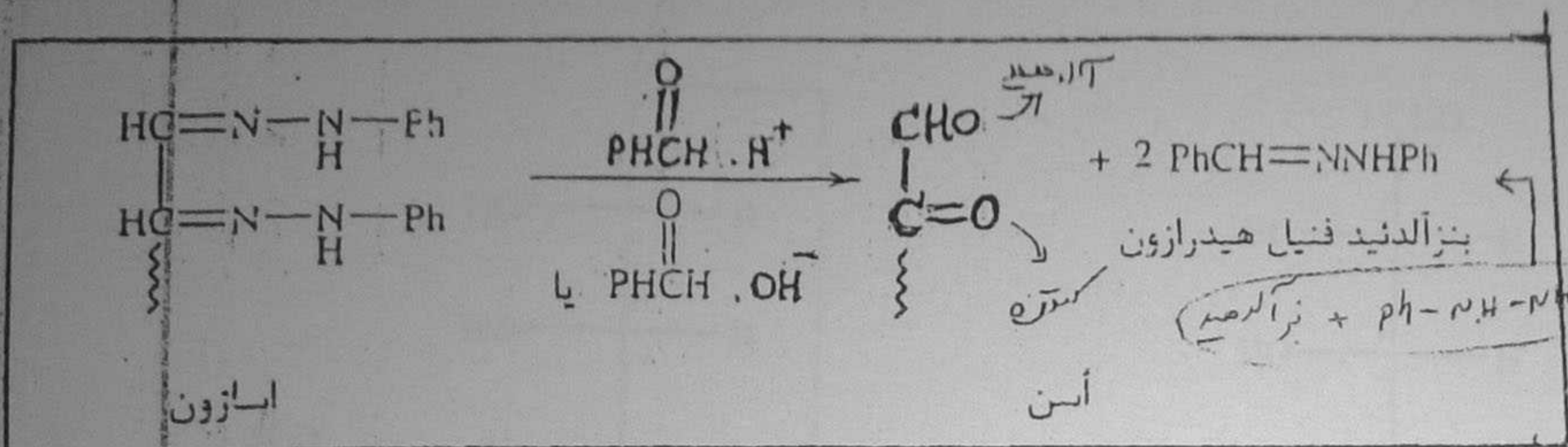
آسازون

در واقع دومین مول فنیل هیدرازین عامل الکلی کنار عامل آلدیدی را به‌طور نامطلوبی اکسید می‌کند و سومین مول فنیل هیدرازین

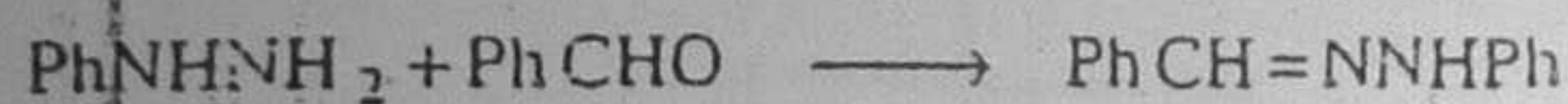
با گروه کربونیل حاصل واکنش می‌دهد.

با خارج کردن گروه‌های فنیل هیدرازین در محیط اسیدی یا بازی در حضور بنز آلدید ترکیبی به نام این حاصل می‌شود.





در اثر هیدرولیز آزون، فنیل هیدرازین تولید می شود که با بنزآلدئید واکنش می دهد.

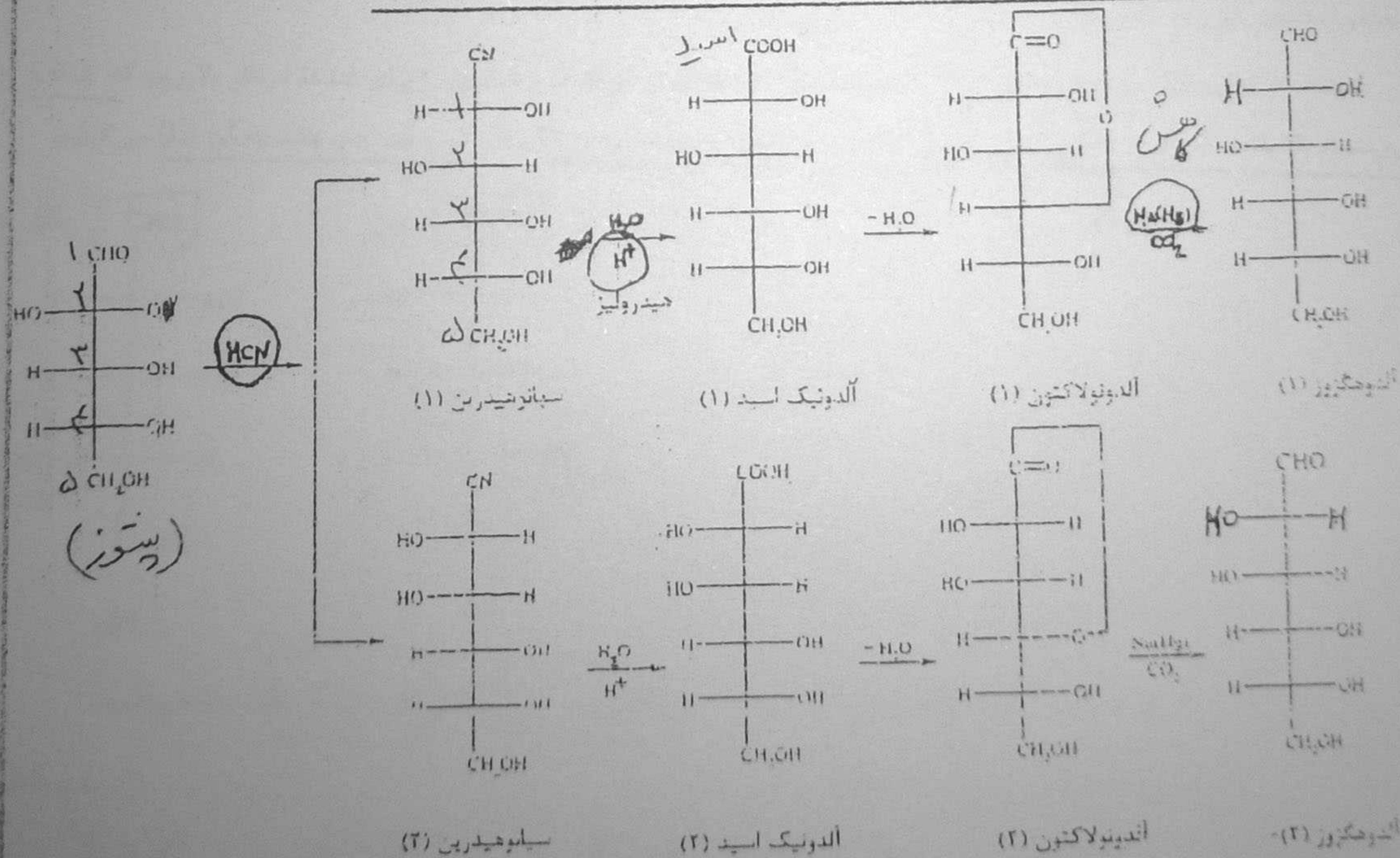


در نتیجه واکنش کاملاً به سمت راست پیش می رود. زیرا فنیل هیدرازین تولید شده متصرف می شود.

به طویل کردن زنجیر کربنی قندهای آلدوز، سنتز کلیانی - فیشر:

در این روش، یک آلدوز به آلدوز دیگری تبدیل می شود که در زنجیر کربنی یک کربن بیشتر دارد. این واکنش با افزایش HCN و

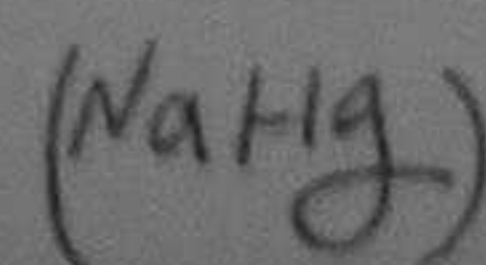
هیدرولیز سیانویدرین ایجاد شده به اسید و سپس کاعش اسیدها به آلدوز مربوطه، انجام می شود.



نکات:

۱- سیانویدرین (۱) و (۲) و همچنین آلدوگلوکز (۱) و (۲) نسبت به هم دیاسترنومر هستند. این دیاسترنومرها اختلافان در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ است و کنفیگوراسیون بقیه کربن های کایرال یکسان است. به دیاسترنومرهایی که اختلافان در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ باشد اپیمر می گویند. یعنی آلدوز (۱) و (۲) با هم اپیمر هستند.

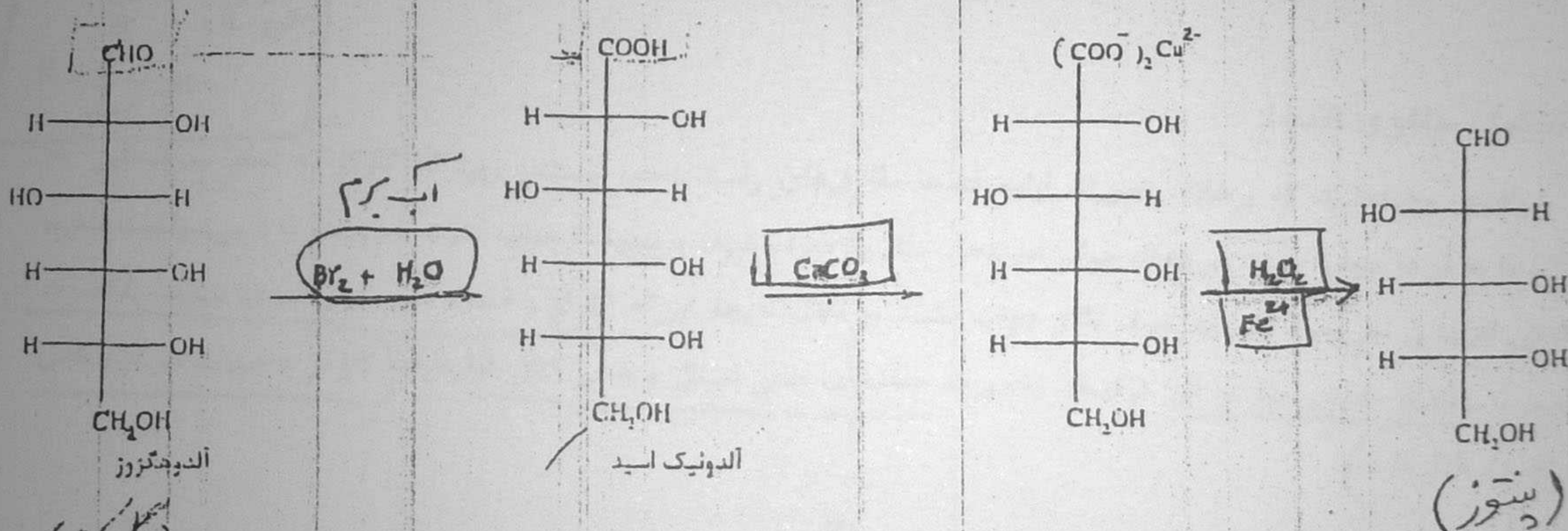
۲- فیشر از ملغمه سدیم و جیوه برای کاهش لاکتون ها به آلدوز استفاده می کرد. امروزه از افزودن NaBH_4 به محلول آبی، آن را به آلدوز کاهش می دهند.



۲- قندهای به دست آمده دیاسترئومر (اپیمر) هستند. پس خصوصیات فیزیکی متفاوتی دارند و قابل جداسازی هستند.

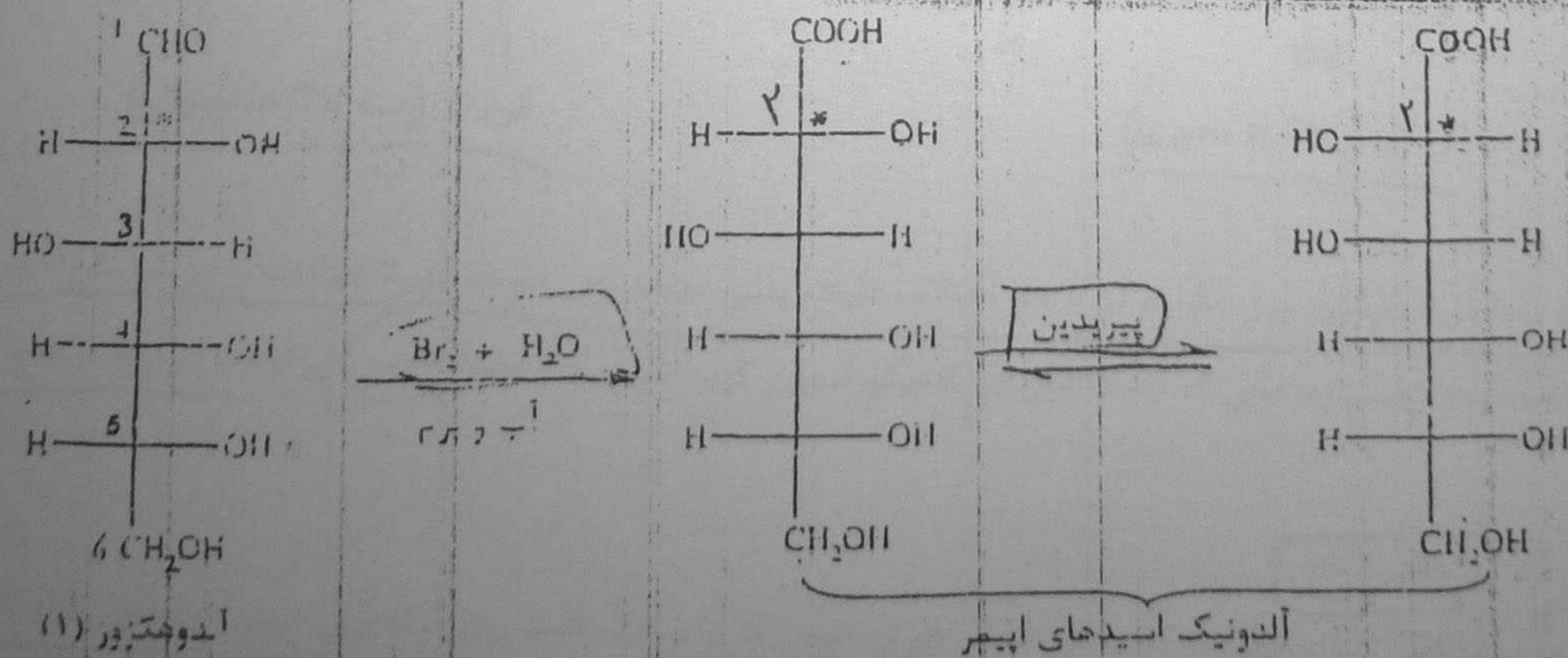
۶- کوتاه کردن زنجیر کربنی آلدوزها - تنزل راف:

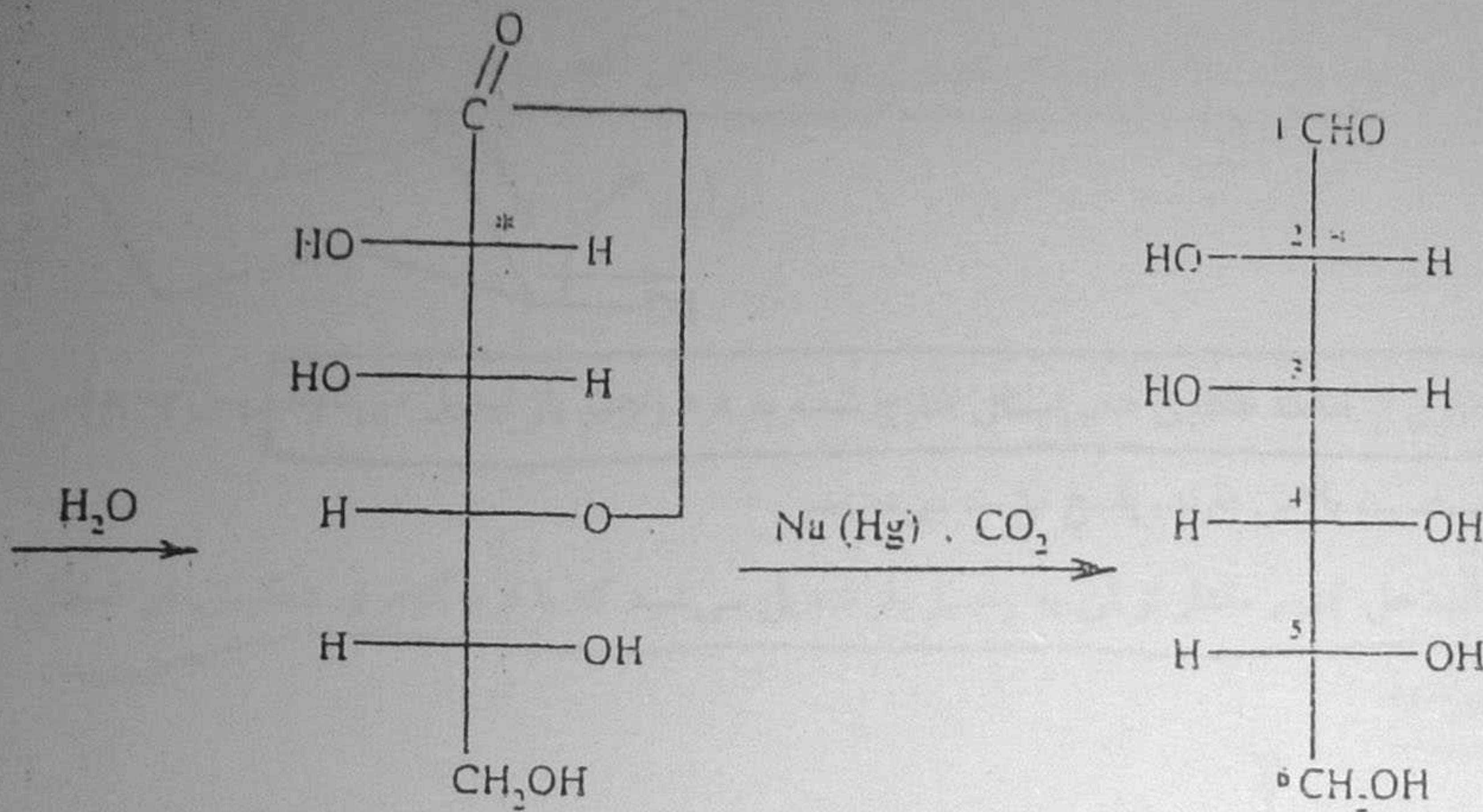
در این روش ابتدا آلدوز را با استفاده از آب برم به اسید مربوطه اکسید می‌کنند و سپس نمک کلسیم این اسید را توسط آب اکسیژنه در حضور Fe^{+3} به آلدوز با یک کربن کمتر تبدیل می‌کنند.



۷- تبدیل یک آلدوز به اپیمرش:

در حضور یک آمین نوع سوم به ویژه پیریدین، بین یک آلدونیک اسید و اپیمرش با هم تعادل برقرار می‌شود و یک آلدوز به اپیمرش تبدیل می‌شود. زیرا تنها کانیفئورایون C_2 تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

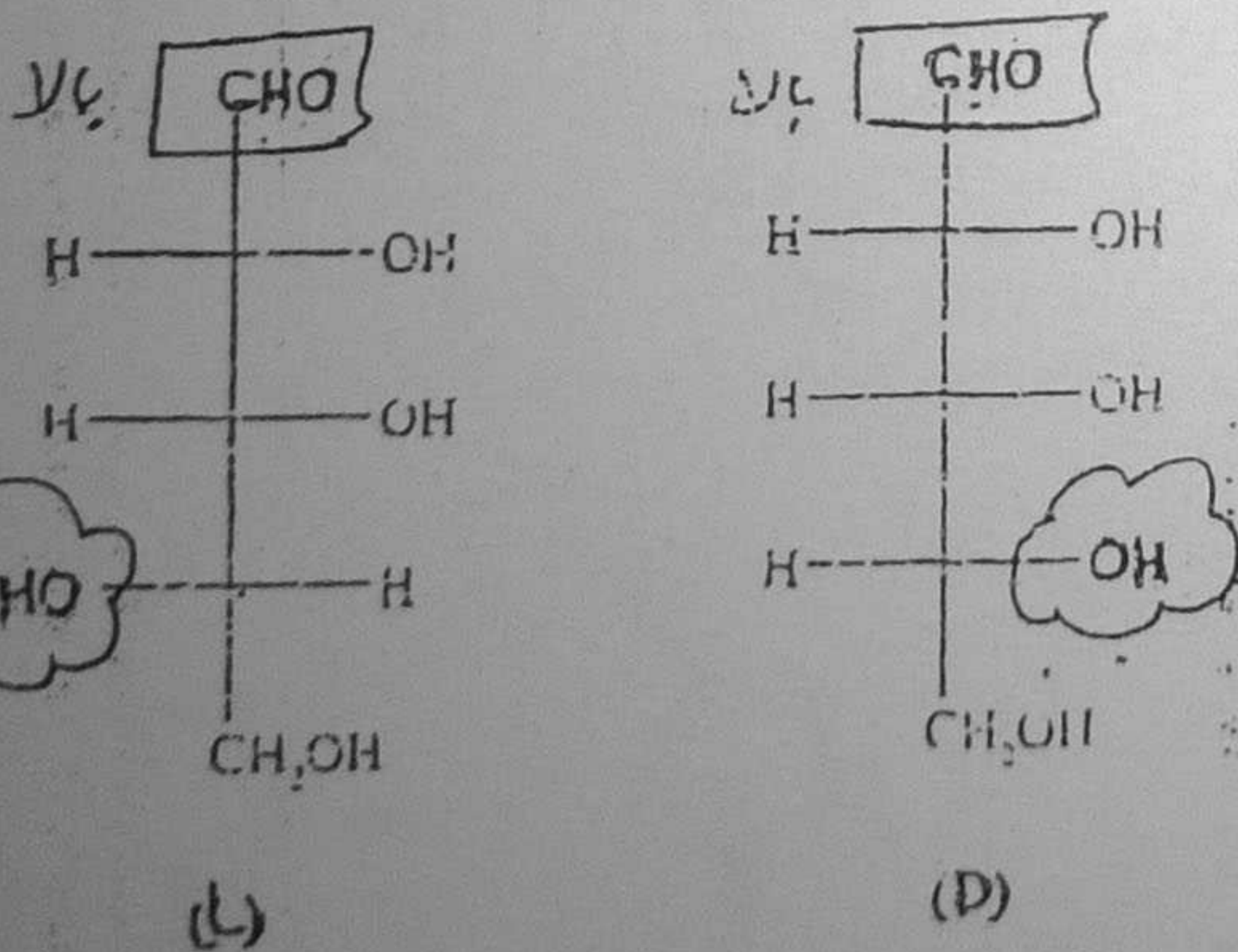




نکته: آلدوگلوکز (۱) و (۲) تنها در کنفیگوراسیون کربن شماره (۲) با هم اختلاف دارند یعنی اپیمرند.
 آلدوگلوکز (۲)
 آلدونولاکتون

خانواده‌های نوری D و L:

استفاده از علائم D, L روشی برای تعیین کنفیگوراسیون قندها است. هرگاه فرم فیشری را برای قندما در نظر بگیریم که CHO در سمت بالا باشد. اگر گروه عاملی آخرین مرکز کایرال در سمت راست باشد به آن D و اگر در سمت چپ باشد به آن (L) می‌گویند.



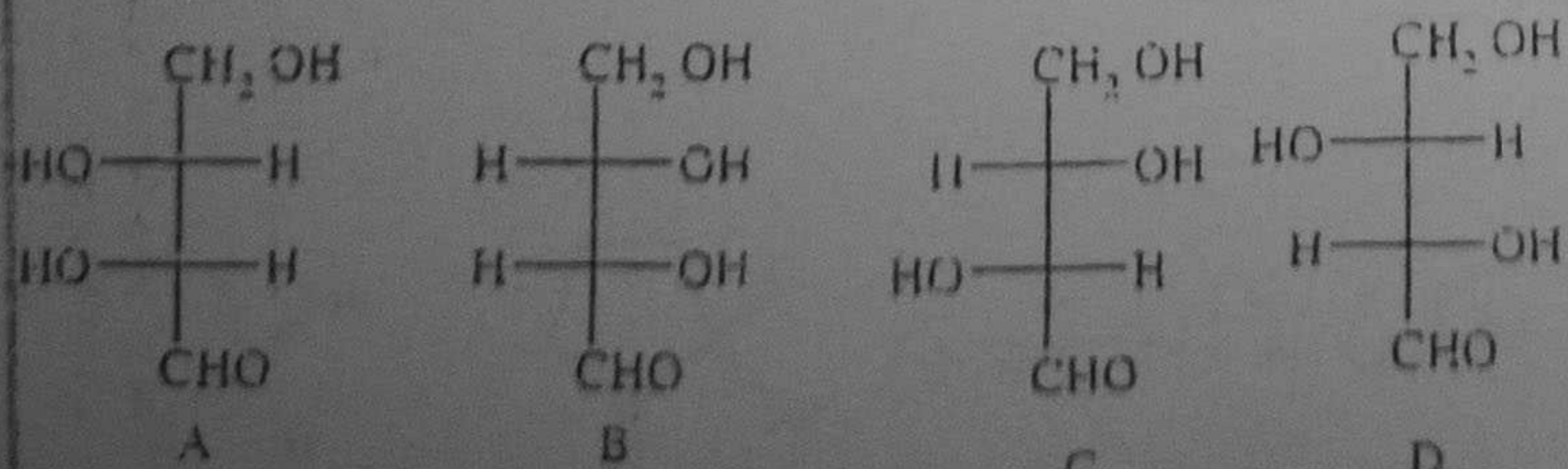
(L)

(D)

نکته: دهن آسان است که اگر کنفیگوراسیون آخرین مرکز کایرال R بود به آن D و اگر S بود به آن L نسبت می‌دهیم.

تمرین ۱: از ترکیب‌های زیر کدام پیکربندی D دارند؟

(ورودی A)



C, A (X)

D, A (✓)

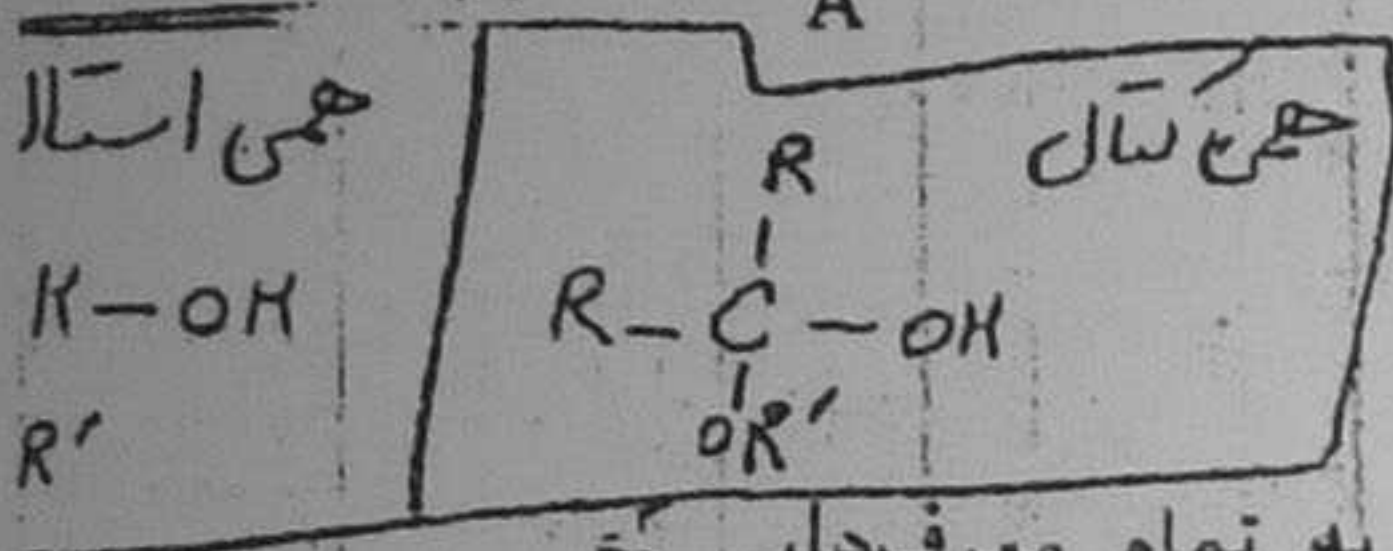
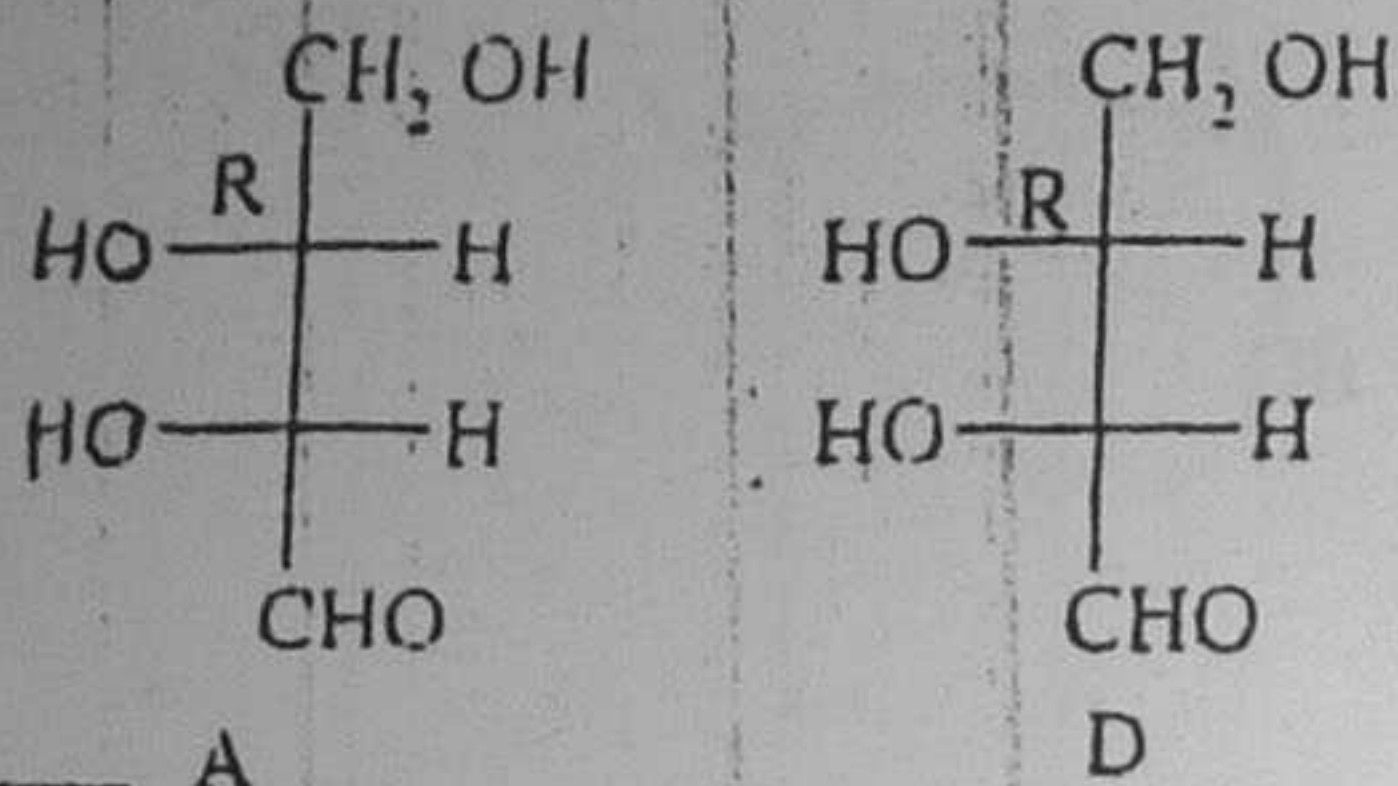
C, B (X)

D, B (X)

سوال ۲
۱۰

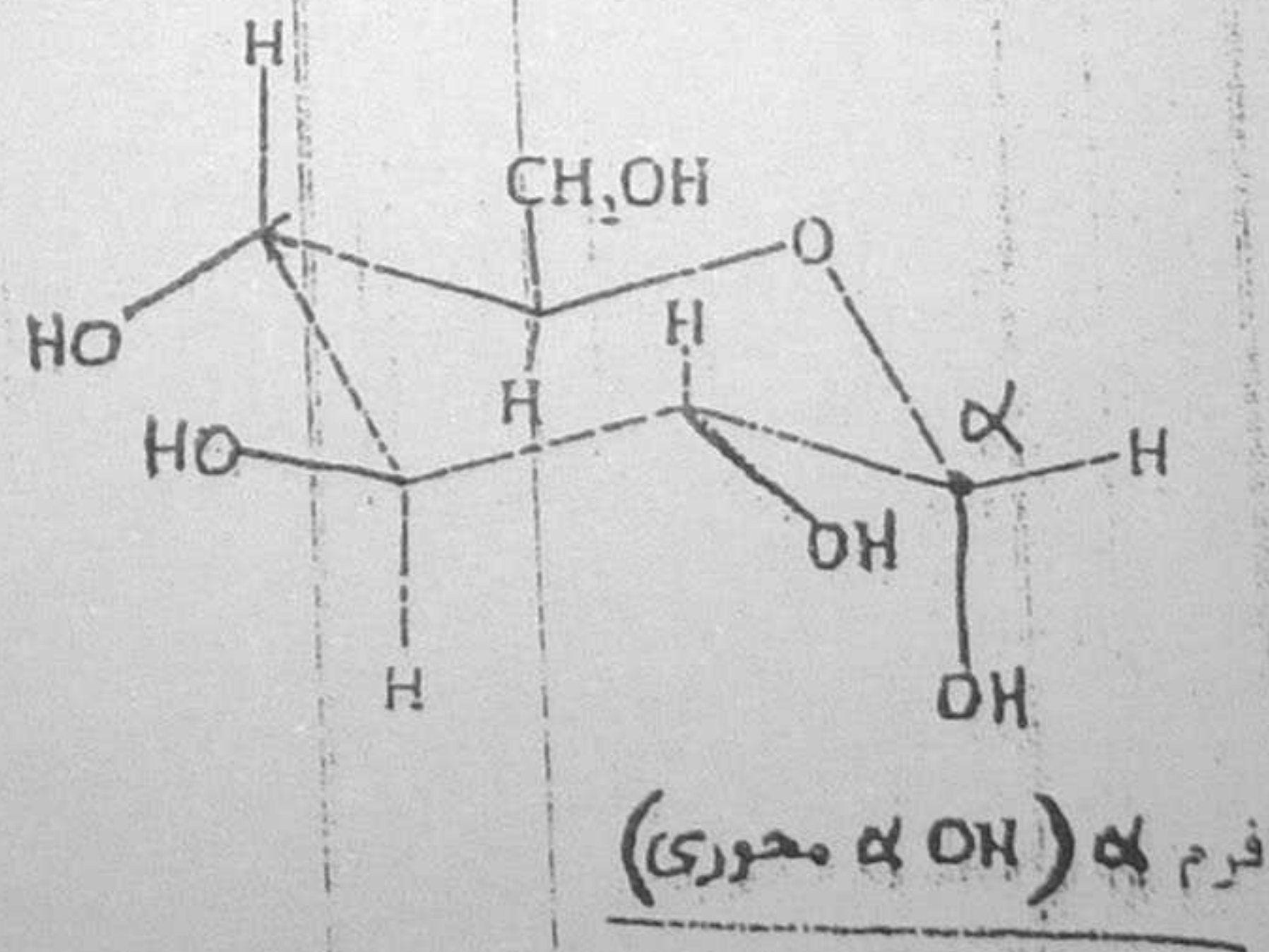
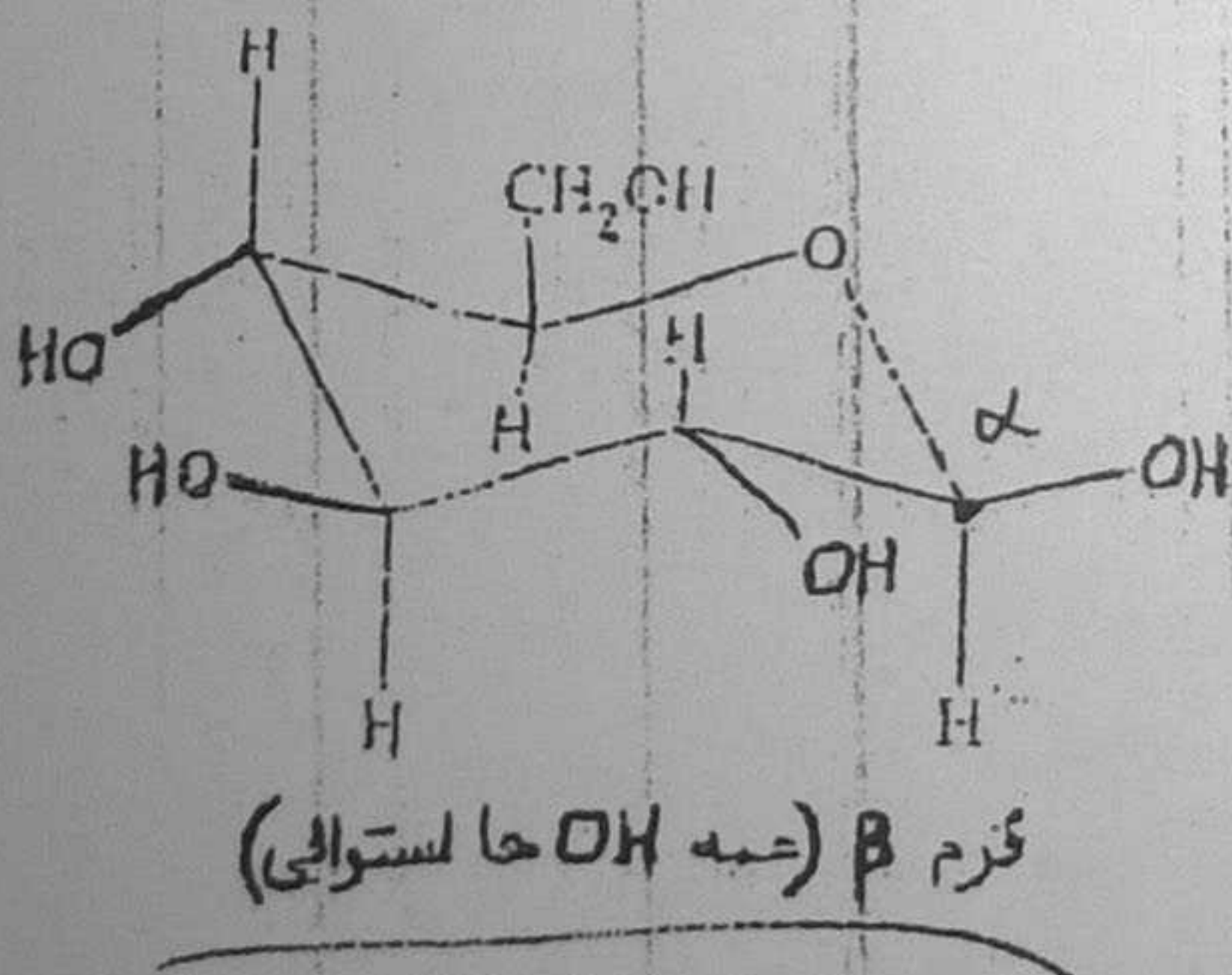
حل ۱ گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

اگر فرم فیشر برای مولکول قند را در نظر بگیریم و سپس از طرف عامل آلدئیدی مراکز کایرال را در نظر بگیریم آخرین مرکز کایرال R به آن D و اگر S بود به آن L می‌گوییم.



ساختمان حلقوی قندها:

شواهدی وجود دارند که برخلاف تصورات اولیه قندها ملکول‌های راست زنجیر هستند. زیرا که گلوکز به تمام معرف‌هایی که آلدئیدها به آن‌ها جواب مثبت می‌دهند جواب نمی‌دهد. مثلاً به معرف شیف و بندیکت جواب مثبت نمی‌دهد یا با بی‌سولفیت سدیم واکنش افزایشی نمی‌دهد، ولی به معرف تانز جواب مثبت می‌دهد. نتیجه این‌که گلوکز و قندها سیستم زنجیری ندارند، بلکه باید به صورت ساختار حلقوی باشند. این ترکیبات به صورت حلقه‌های همی استال و همی کتال قرار دارند (گلوکز به صورت دو فرم همی استال زیر قرار دارد).



تکات

۱- فرم β ، α تنها در کنفیگوراسیون یک مرکز با هم اختلاف دارند، یعنی دیاسترئومر هستند. زیرا اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره (۱) است. به دیاسترئومرهایی که اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره (۱) باشد **آتومر** می‌گویند آنومرها یا α و β هستند.

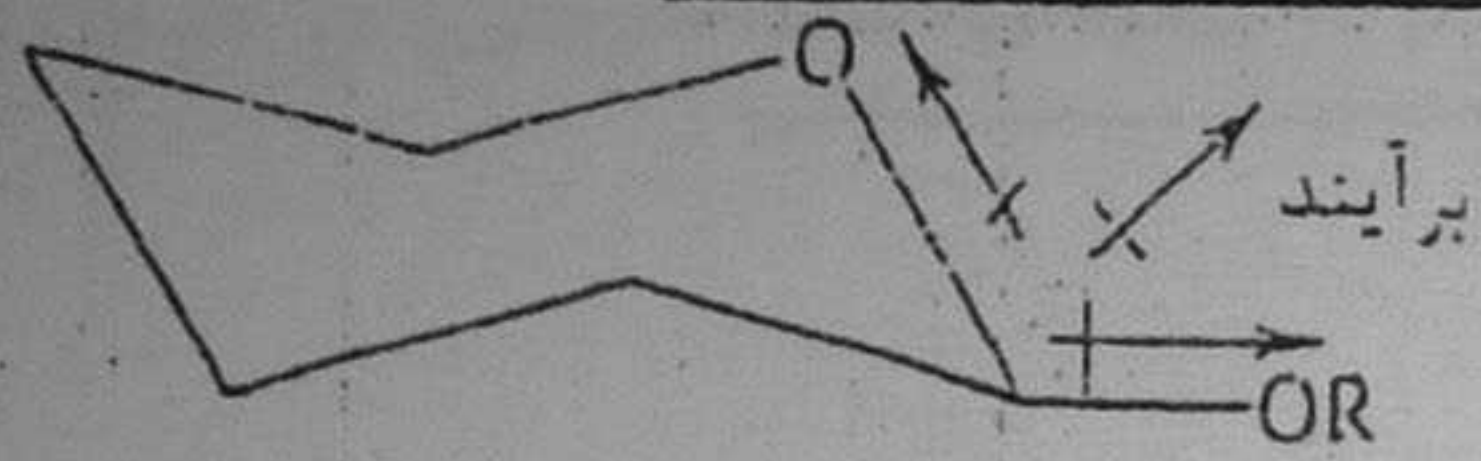
۲- در گلوکز فرم β غالب است.

۳- در جلال‌های غیرقطبی یا با قطبیت کم یا در حالت بلوری آنومر α فرم عمده است. زیرا کمترین همان دو قطبی را دارد که مناسب جلال‌های غیرقطبی است.



جهت همان‌های دو قطبی همدیگر را خنثی می‌کنند.

این در حلال‌های قطبی به خصوص حلال‌های پروتیک آنومر β ، آنومر عنده است. زیرا قطبیت این آنومر بیشتر است.

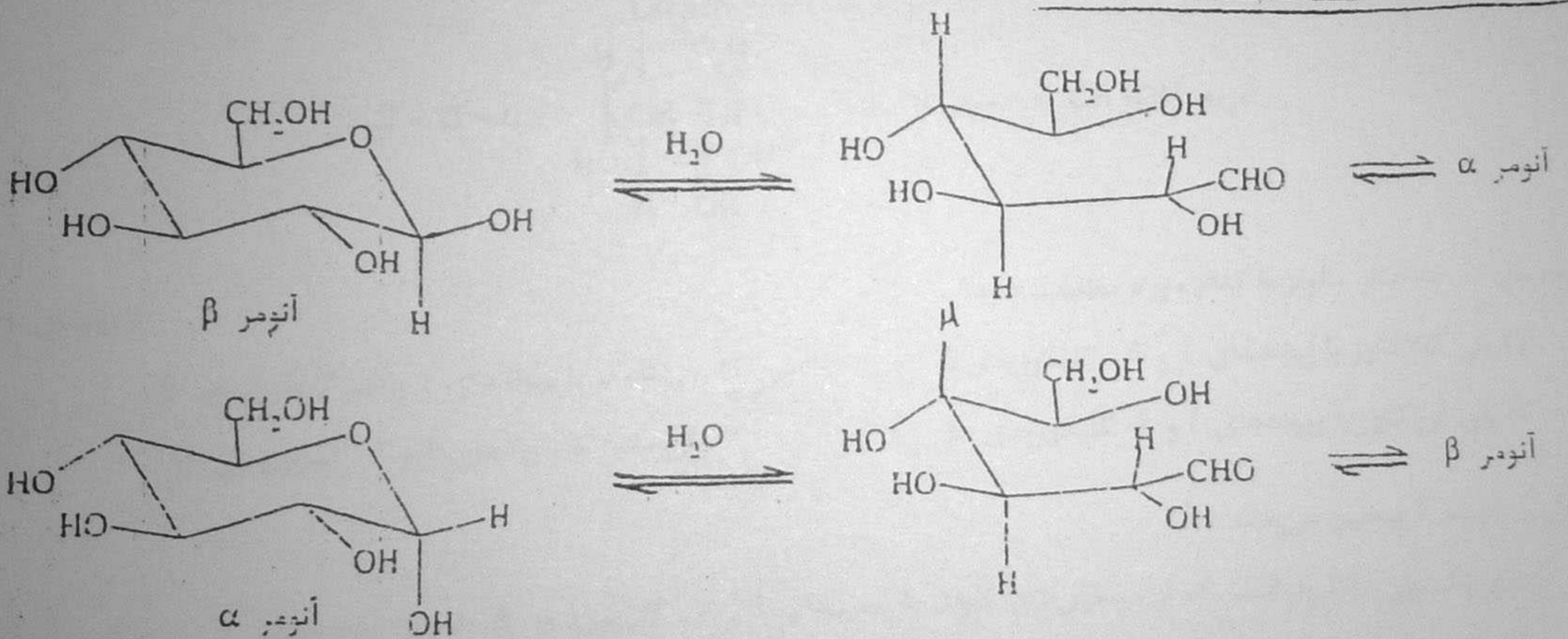


۴- وقتی قندها در آب حل می‌شود مقداری از حالت حلقوی همی‌استال خارج شده به فرم زنجیر باز تبدیل می‌شوند پس به بعضی

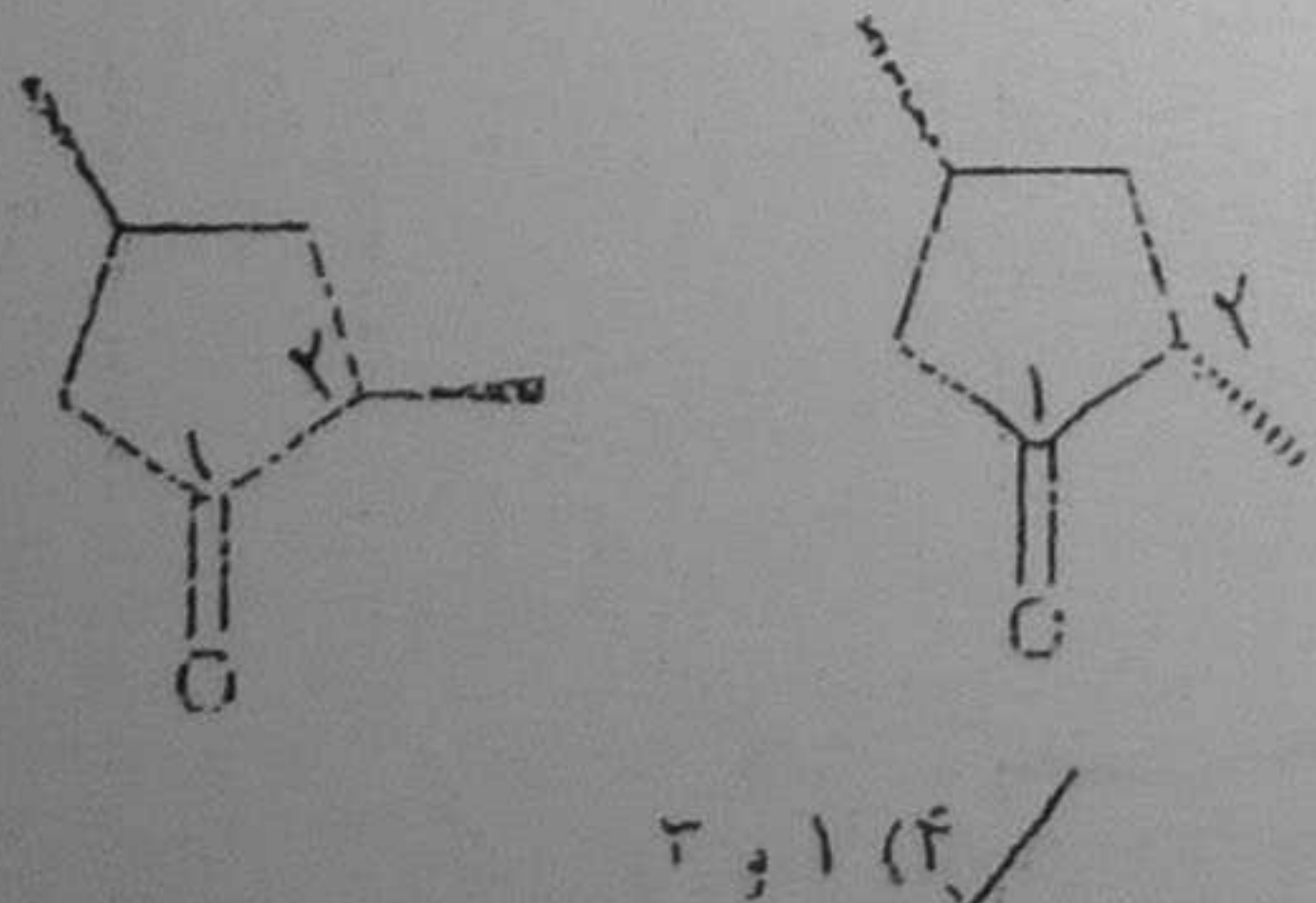
از تست‌های آلدئیدها مثل تست تالتر که حساسیت بالایی دارند، پاسخ مثبت می‌دهند.

پس اگر یکی از آنومرهای گلوکز را در آب حل کنیم مقدار از آن به زنجیر باز تبدیل می‌شود که با فرم آنومری دیگرش در تعادل

می‌باشد. به این عمل موتاروتاسیون گفته می‌شود.



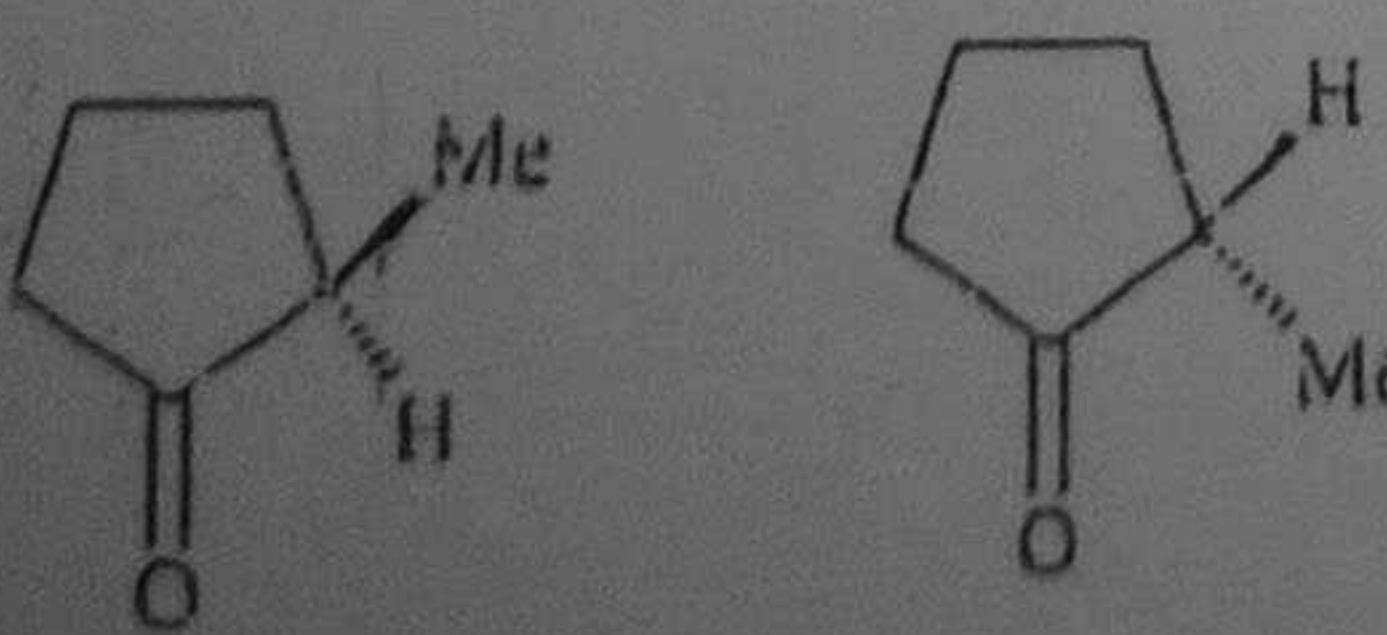
تمرین ۱: دو ترکیب زیر چه نسبتی باهم دارند؟



- (۱) اپی‌مرند.
- (۲) انانتیومرند.
- (۳) دیاسترنومرند.
- (۴) ۱ و ۲

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد. در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ متفاوتند.

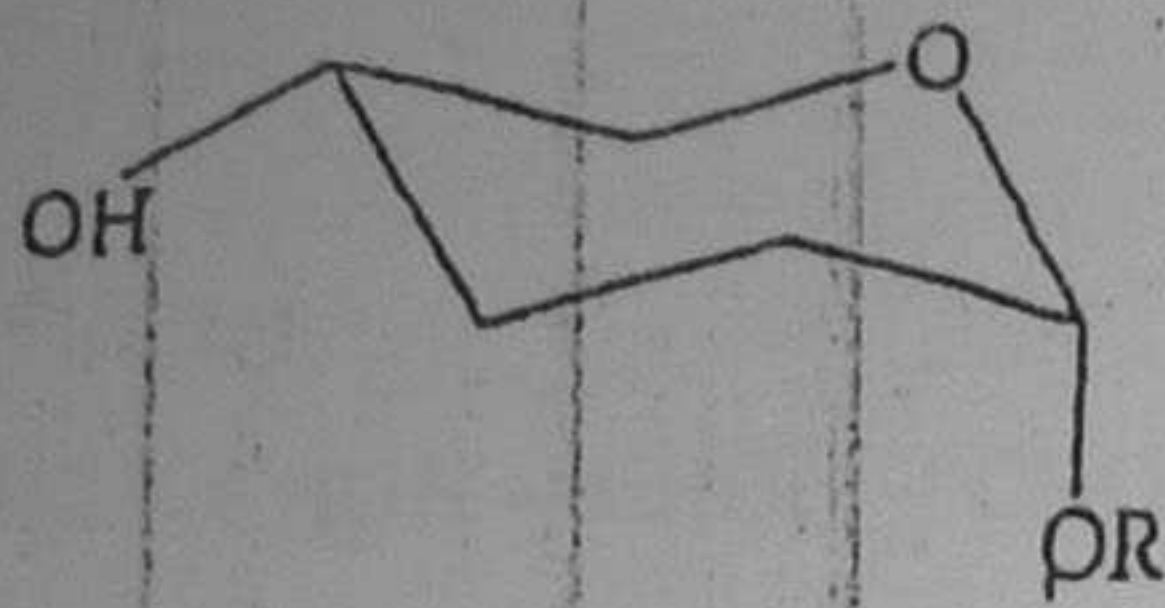
تمرین ۱: در ترکیب زیر چه نسبتی باهم دارند؟



- (۱) انانتیومرند.
 - (۲) اپی‌مرند.
 - (۳) دیاسترنومرند.
 - (۴) آنومرند.
- تفسیر در کنفیگوراسیون کربن ۲ (دیاسترنومرند)
- تفسیر در کنفیگوراسیون کربن ۱ (اپی‌مرند)

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تمرین ۱ : دو ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند؟



(۱) آنومرند.

(۲) ایمرند.

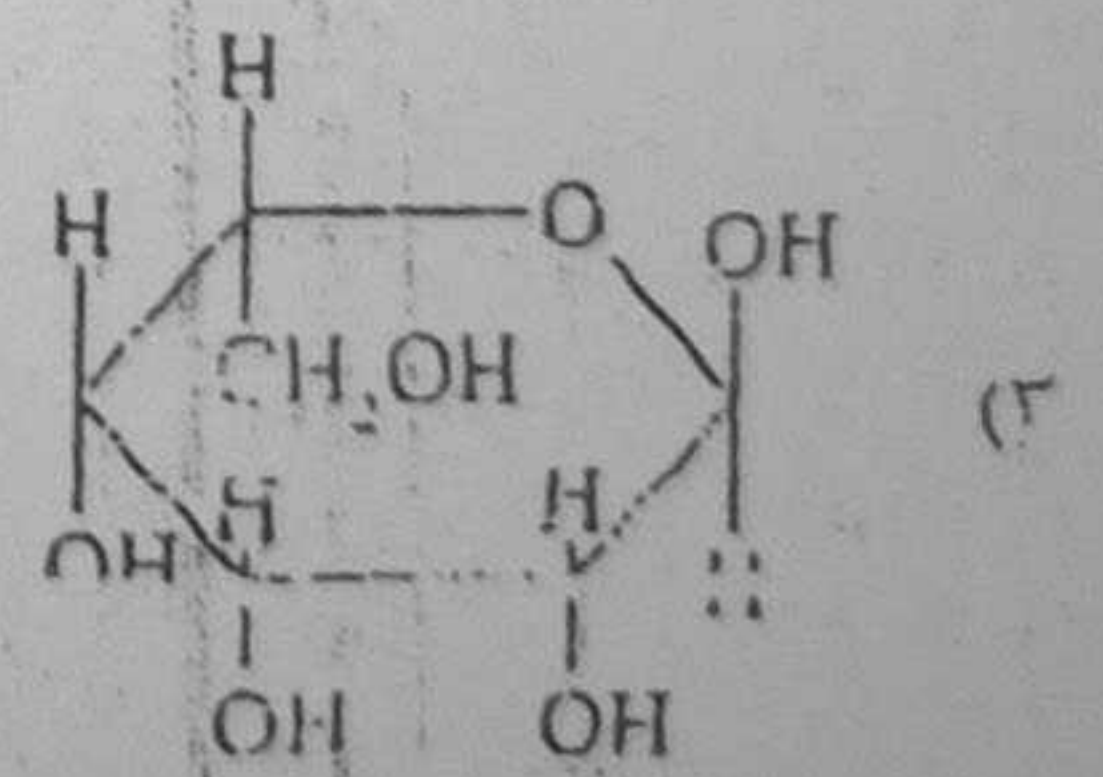
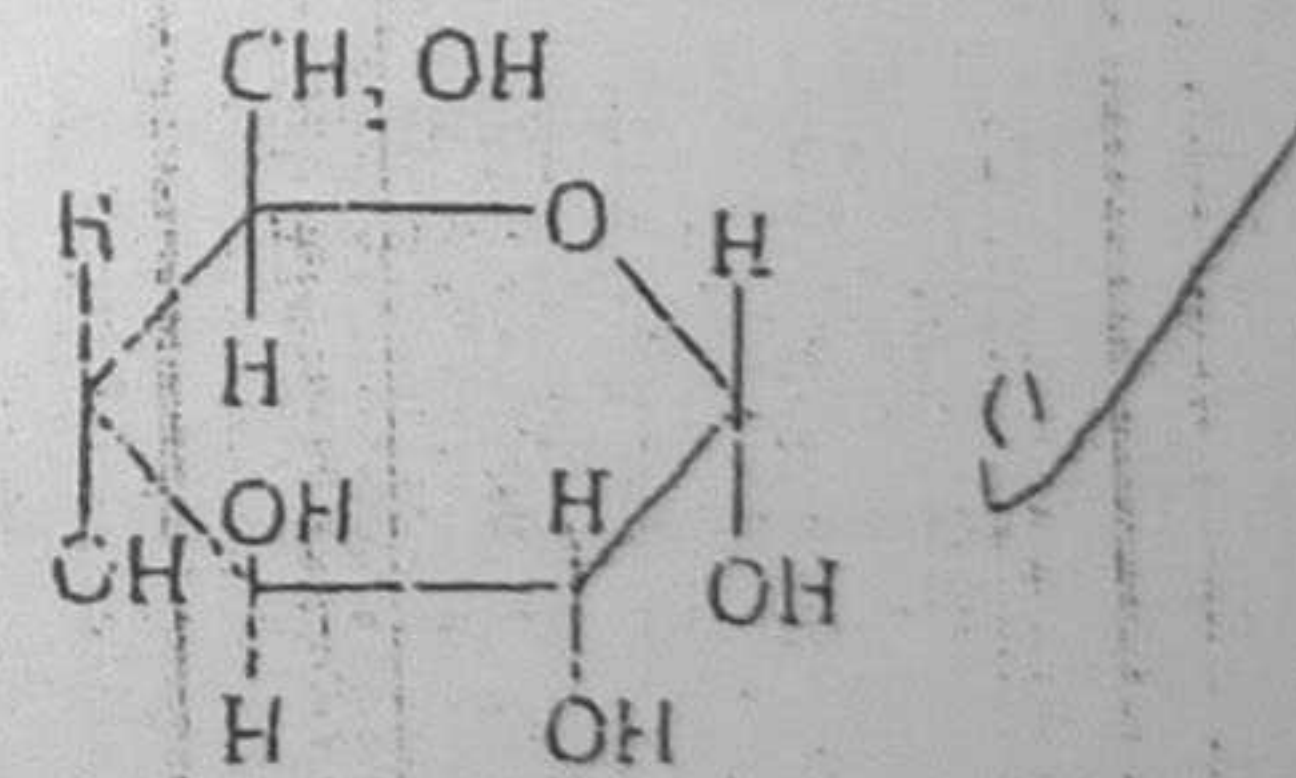
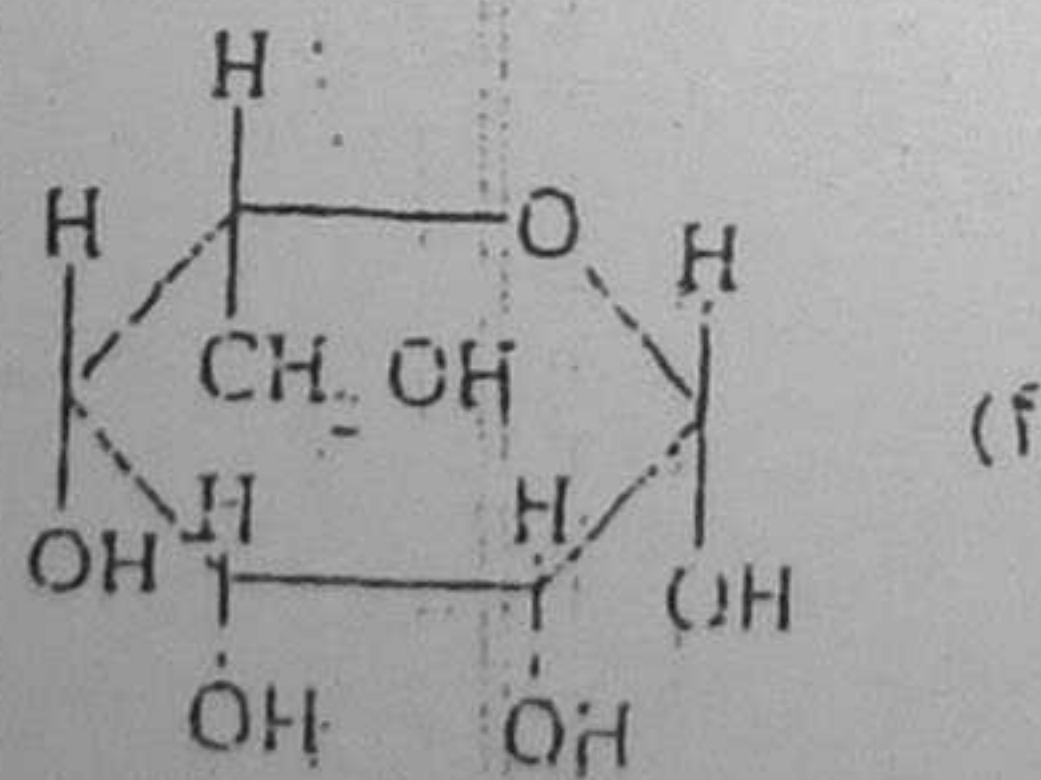
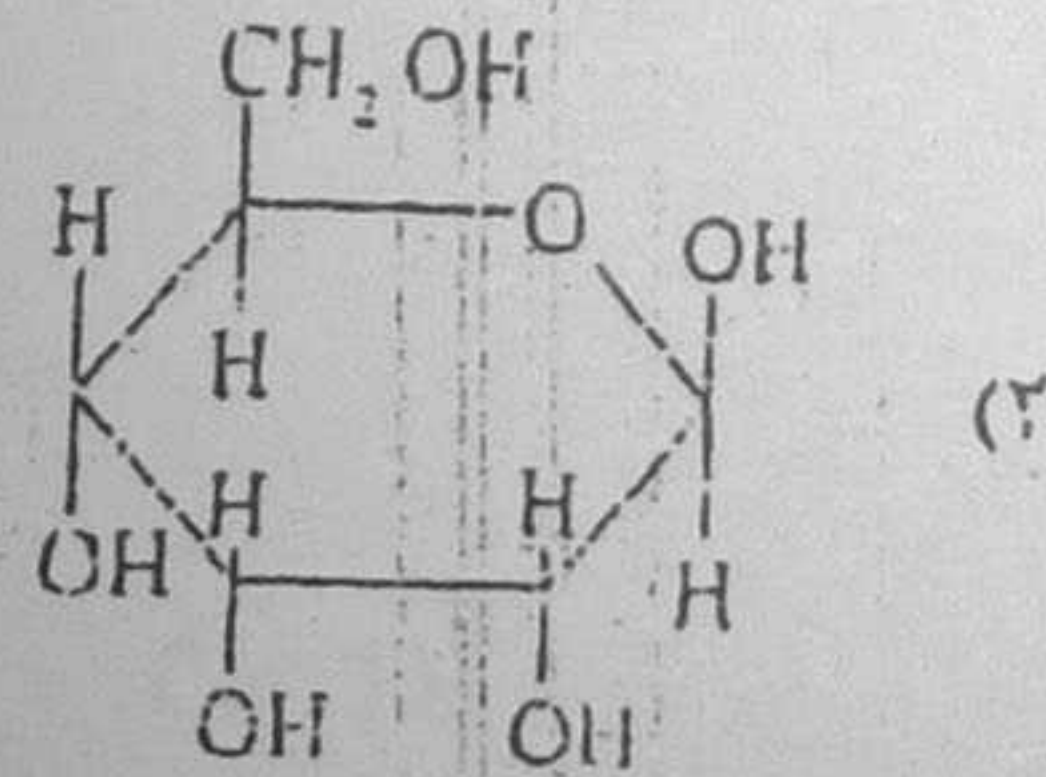
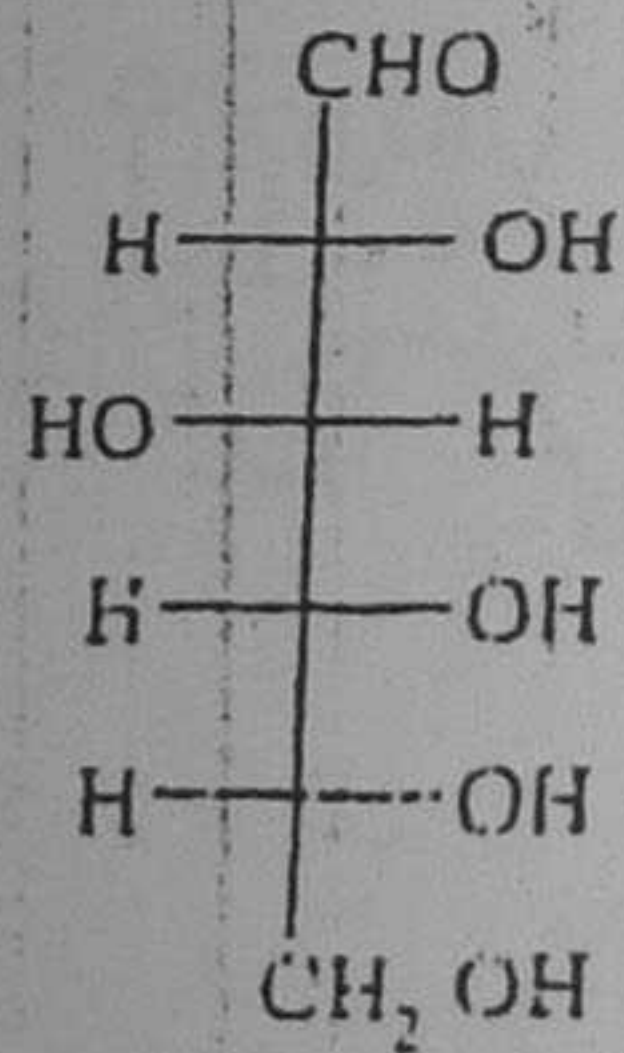
(۲) دیاسترنومرند.

(۴) ۱ و ۲ ✓

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد. در کنفیگوراسیون کربن ۱ اختلاف دارند در نتیجه آنومر و دیاسترنومر هستند.

تمرین ۲ : ساختمان هاورث α - D - گلوکز کدام است؟

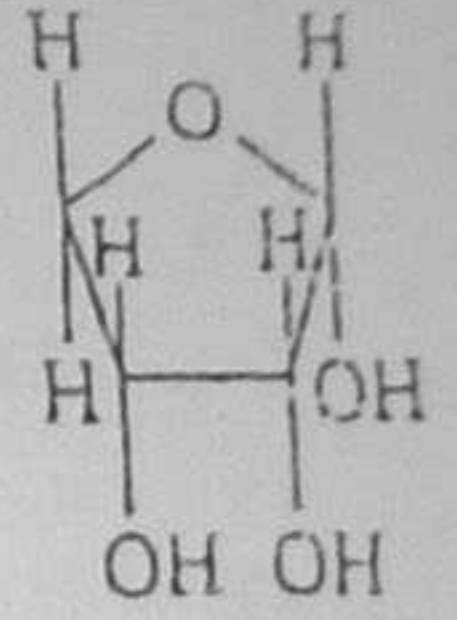
(ورودی ۷۲)



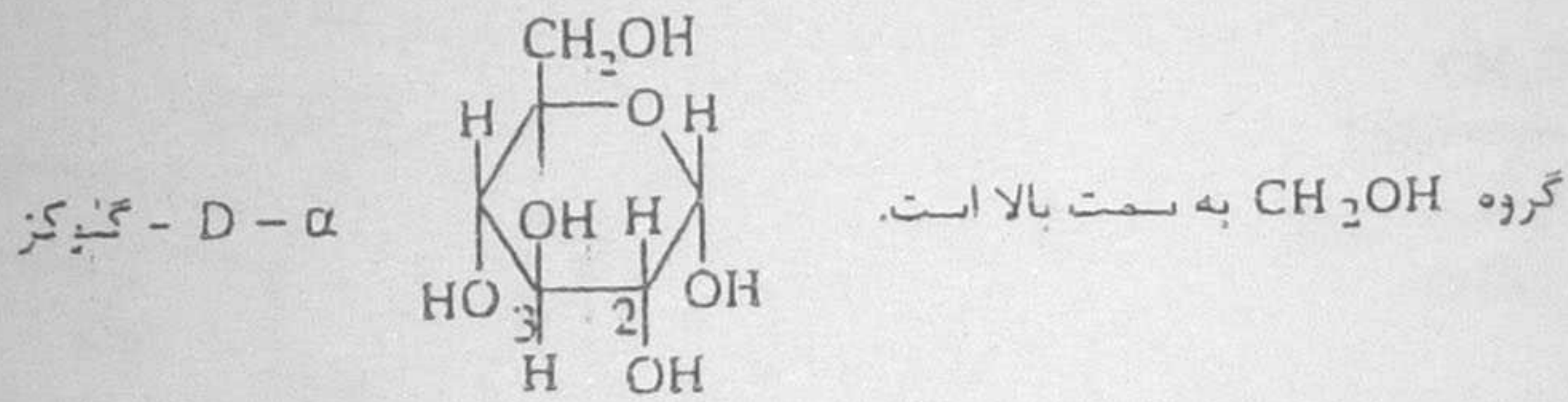
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در طرح هاورث ساختار سه بعدی واقعی مولکول قند نشان داده می‌شود. در این طرح اتر حلقوی با رسم خطوط به صورت یک پنج یا شش ضلعی رسم می‌شود. کربن آنومری در سمت راست و اکسیژن اتری در بالا قرار می‌گیرد. استخلاف‌های بالا و پایین حلقه به خطوط افقی متصل می‌شوند. برای نسبت دادن طرح هاورث به یک ساختار سه بعدی، پیوند حلقه در پایین (بین C_2 و C_3) در جلوی صفحه قرار داده می‌شود. در جالی که پیوندهای حاوی اکسیژن در پشت در نظر گرفته می‌شوند. در یک طرح هاورث برای آنومر

α . گروه OH در کربن آنومری به سمت پایین متمایل است، در حالی که در آنومر β در سمت بالا است. همچنین در طرح هاورث گروه CH_2OH به سمت بالا است.



آنومر α



تمرین ۱ ساختار سلولز با کدام مورد مطابقت دارد؟

- (۱) پلی گالاکتوز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β
- (۲) پلی گلوکز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β
- (۳) پلی فروکتوز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β

حل: گزینه ۲ صحیح می باشد.

سلولز یک پلی ساکارید است که از مولکول های گلوکز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β تشکیل شده است.

(ورودی ۷۳)

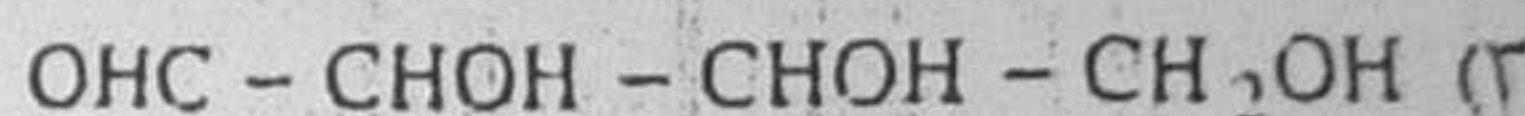
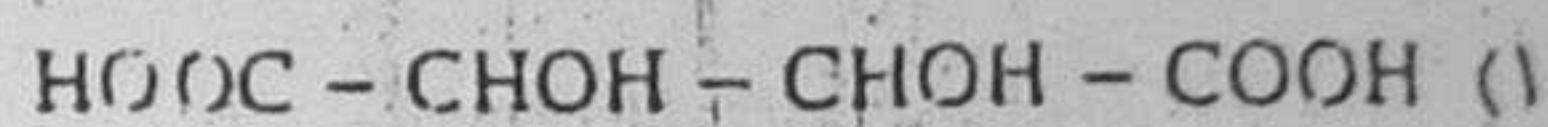
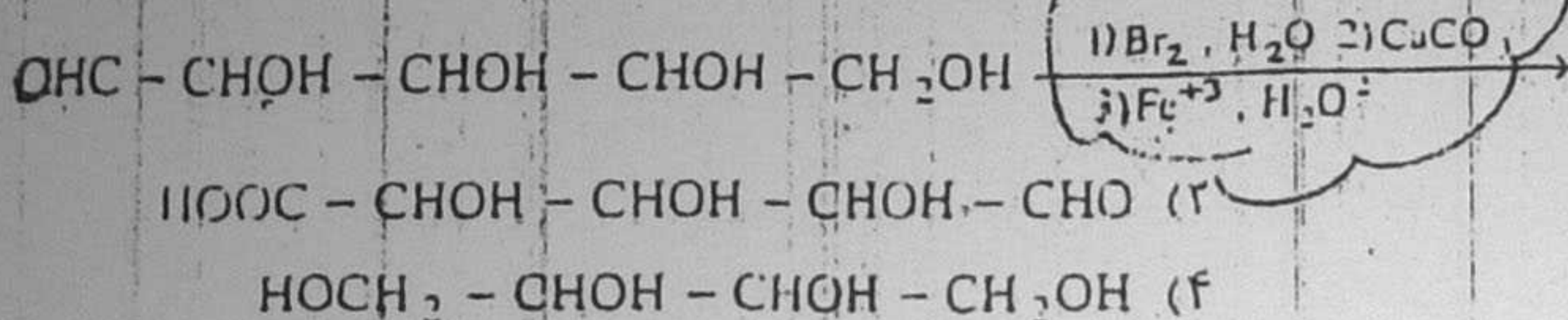
- (۲) پلی گلوکز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β ✓
- (۴) پلی مانوز با پیوندهای ۱ و ۴ - گلیکوزیدی β

سودن آلدوزها اکسید شده اند ، HNO_3 *

سؤال‌های پایان فصل چهاردهم

۱- محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۸)

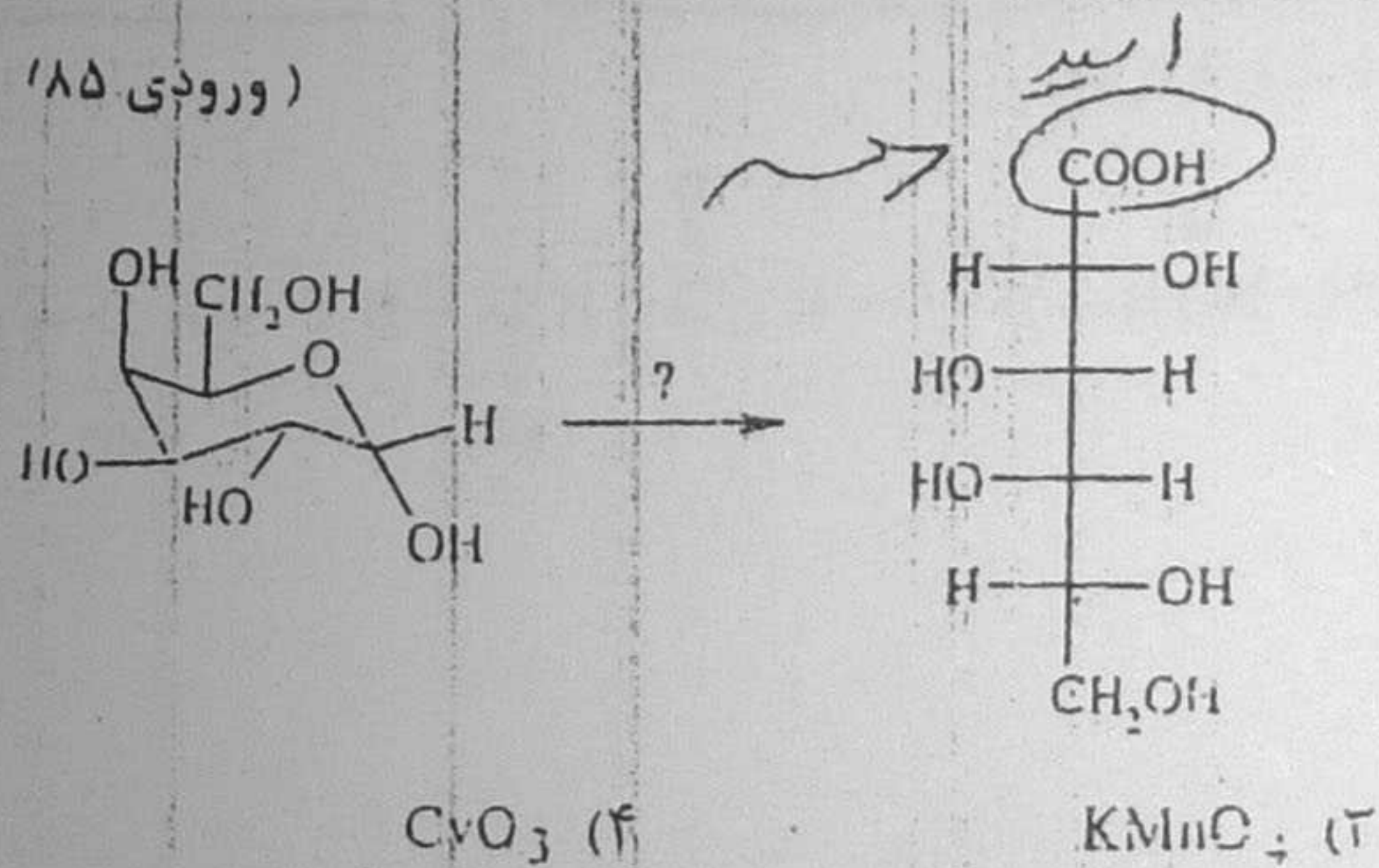


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تنزل راف را نشان می‌دهد که آلدوزها را به آلدوزی با یک کربن کمتر تبدیل می‌کند.

۲- واکنش‌گر مناسب تبدیل زیر چیست؟

(ورودی ۸۵)

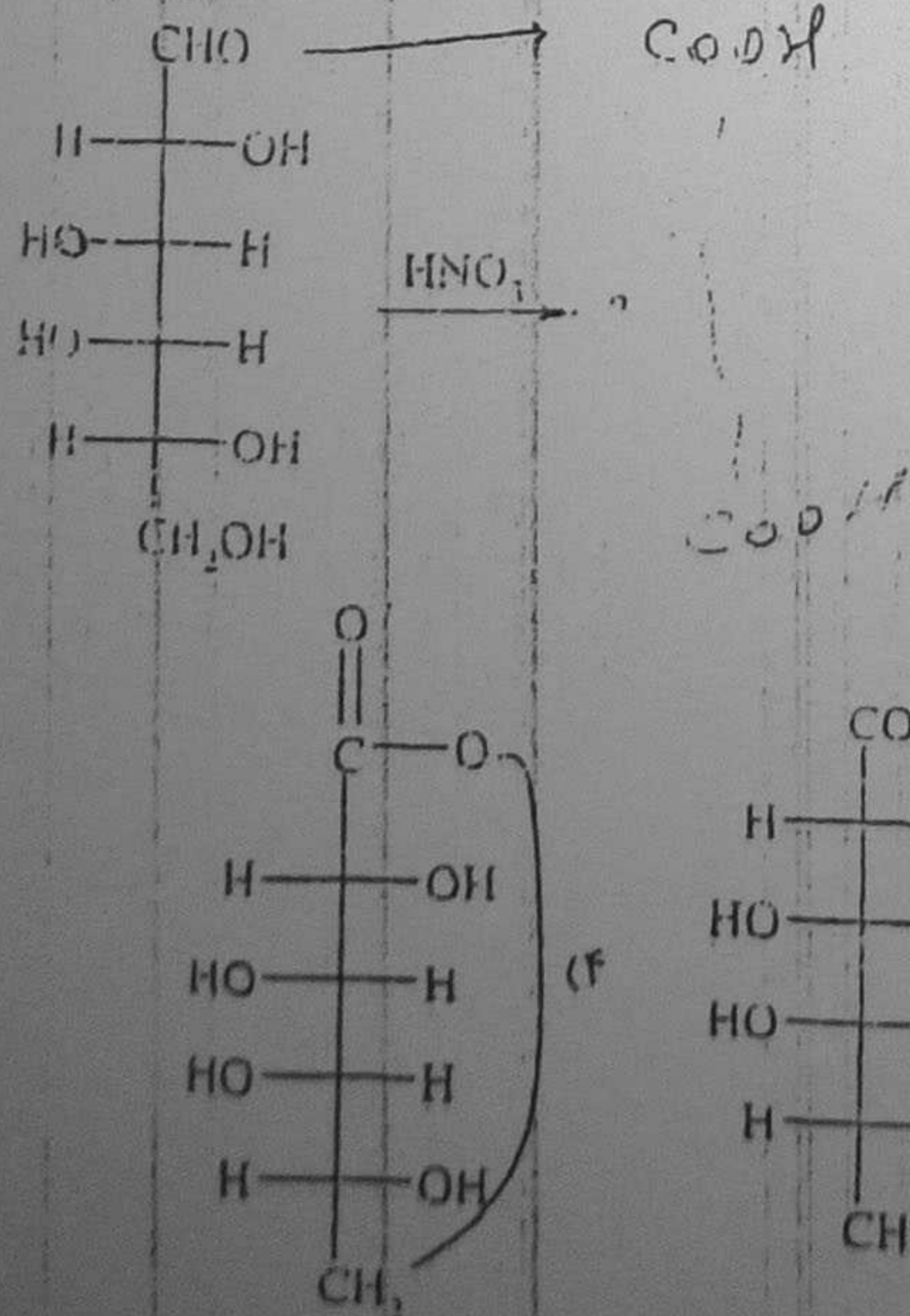


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

متن درس

۳- محصول واکنش کدام است؟

(ورودی ۸۴)

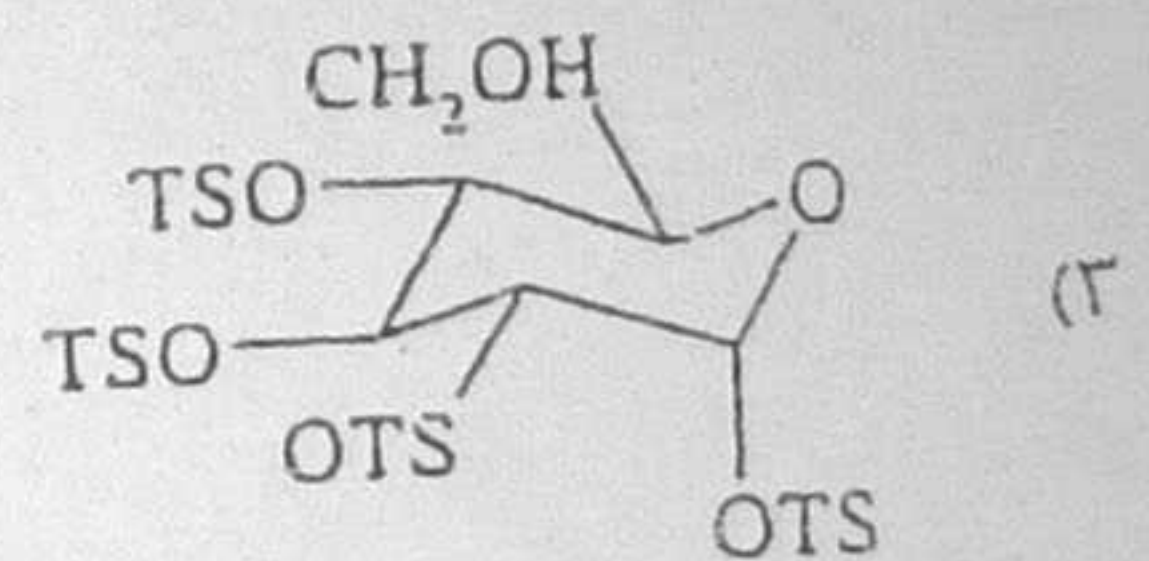
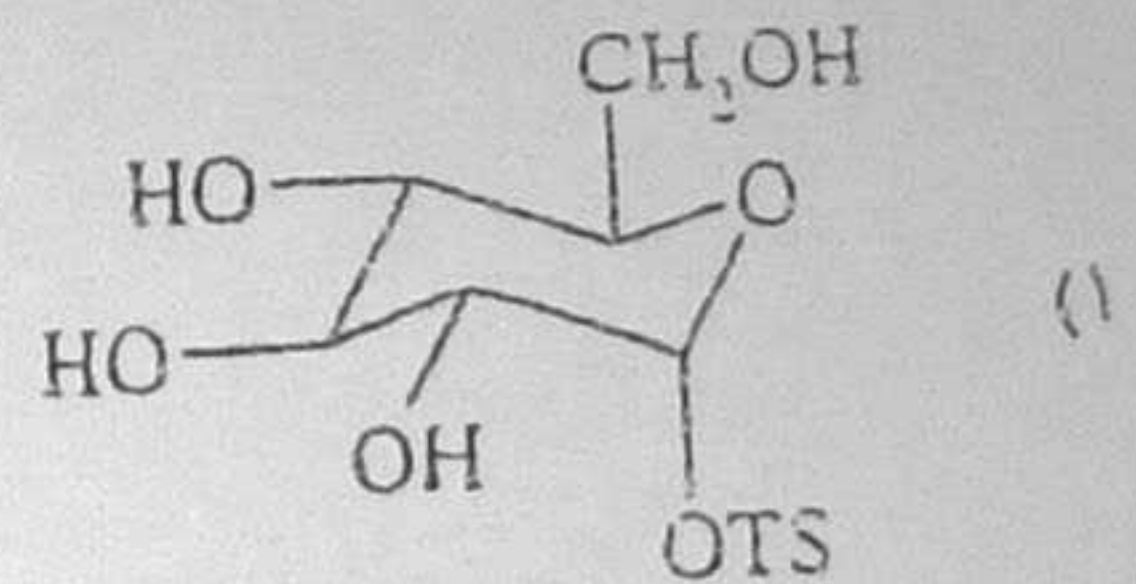
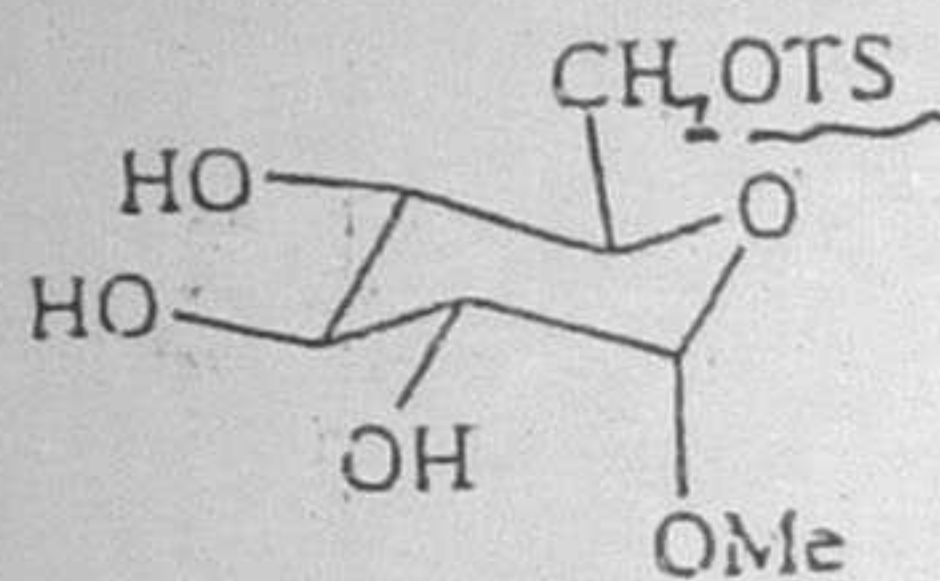
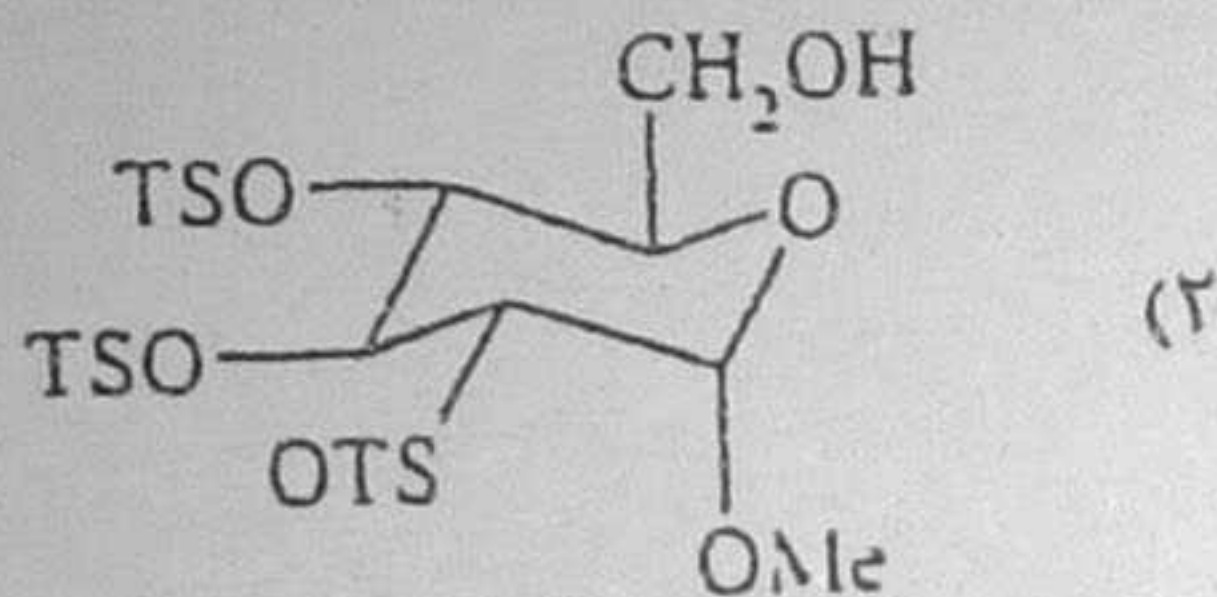
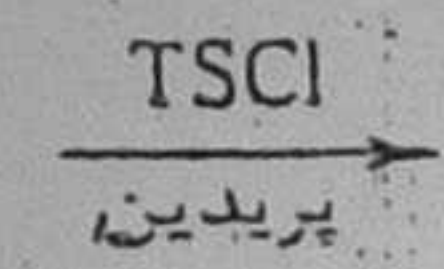
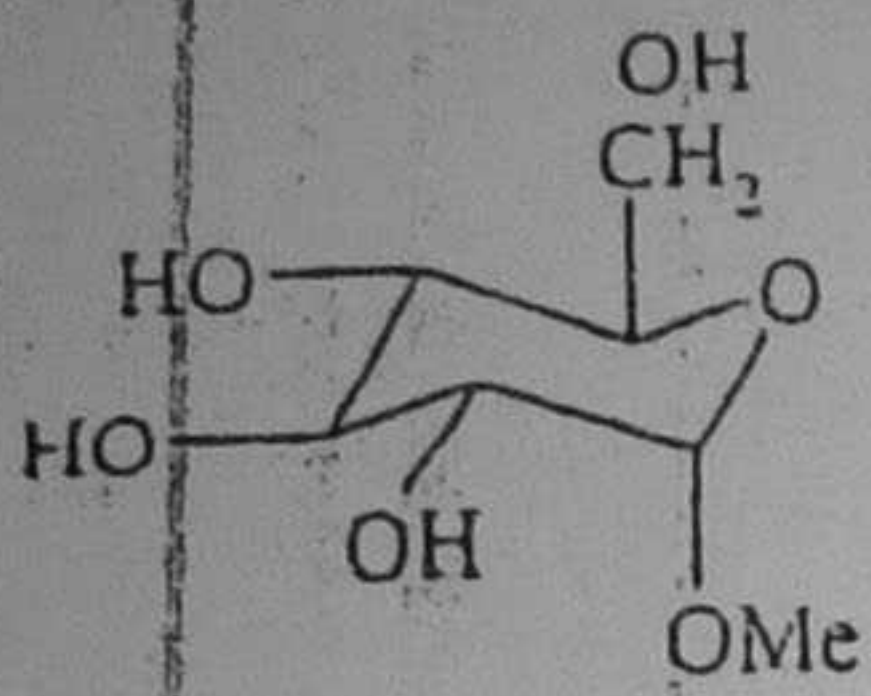


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

متن درس

۴ - محصول واکنش قند زیر با TsCl کدام است؟

(ورودی ۸۵)

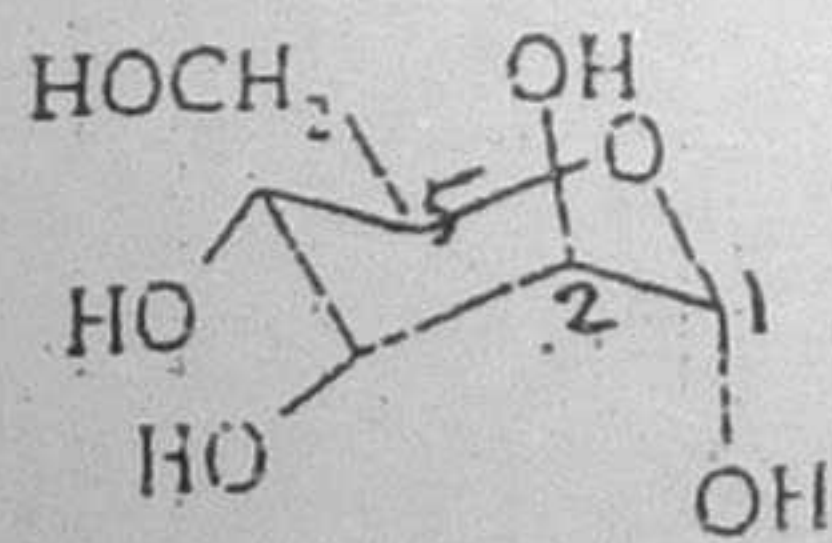
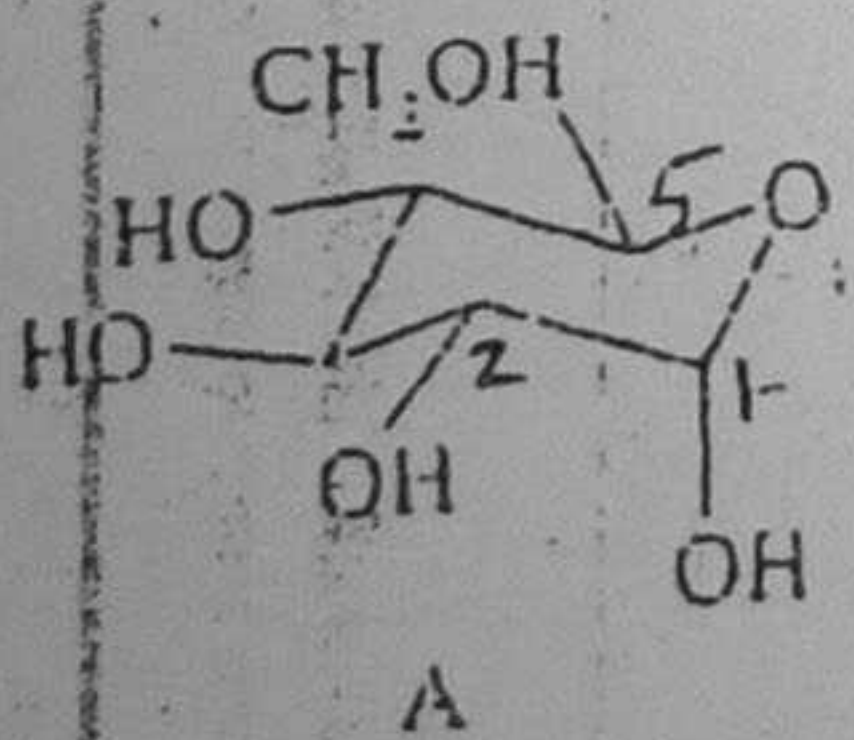


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

گروه الکل با کمترین مزاحمت فضایی راحت تر توسیل دار می شود.

۵ - دو مولکول قند زیر نسبت به هم؟

(ورودی ۶۸ و ۷۲)



(۲) دیاستریومرند.

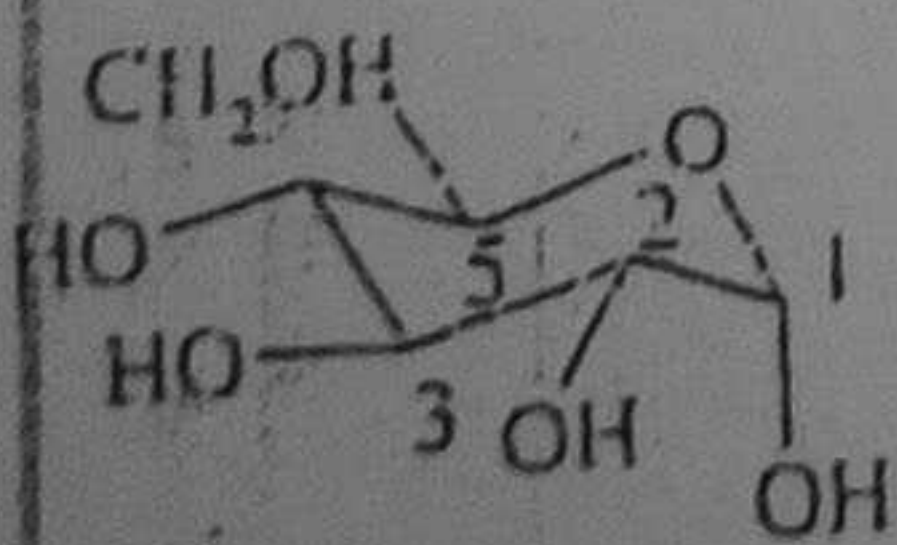
(۴) گزینه ۲ و ۳

(۱) آننتیومرند.

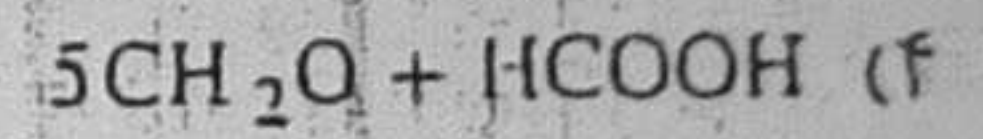
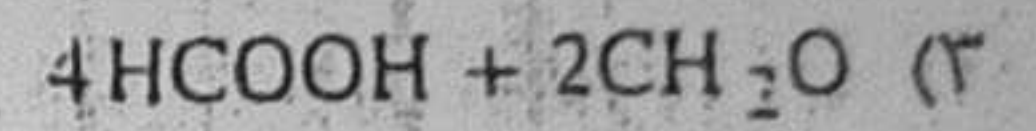
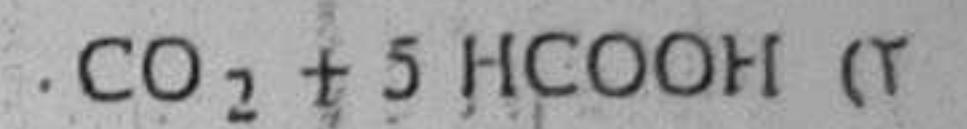
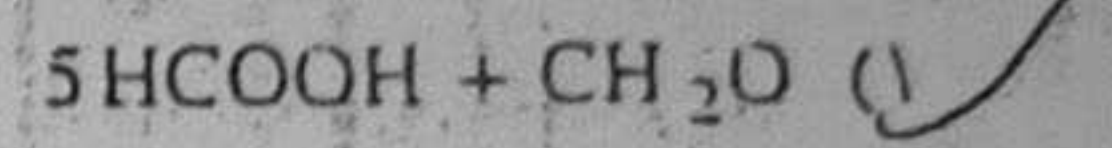
(۳) اپی مرنند.

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

اختلاف دو قند در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ است که اپی مرن و دیاستریومرند.



۶ - محصولات حاصل از اکسیداسیون D-گلوکز در محلول آبی HIO_4 کدامند؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

از محل‌های نشان داده شده می‌شکنیم و به جای هر پیوند شکسته شده یک HO قرار می‌دهیم. اگر روی یک کربن ۲ یا ۳ گروه

OH باشد ناپایدار است و به علت ناپایداری آب حذف می‌شود. (فصل الکل‌ها)

