



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در گرایش شیمی آلی

عنوان:

سنتز و شناسایی $S-\beta-D$ -گالاکتوزیدها با مشتقات

۱،۳،۴-اکسادی آزول- $(H^3)_2$ -تیون

پژوهشگر:

مجید محمدپور

استاد راهنما:

دکتر کریم اکبری دیلمقانی

بهمن ماه ۱۳۹۰

حق چاپ و تکثیر برای دانشگاه ارومیه محفوظ است



تقدیم به

پدر دلسوز

مادر مهربان و

خانواده ام

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نسبیم ساخته تا در سایه
درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در
راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و
نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده
اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.
آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

تقدیر و تشکر

وظیفه‌ی خود میدانم که از راهنمایی‌های پربها و مساعدت‌های بی‌دریغ استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر اکبری دیلمقانی که با پشتکار فداکارانه‌ی خود مرا در انجام این پروژه با صبر و بردباری همراهی کردند بی‌نهایت تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از اساتید ارجمند جناب آقای پروفیسور خلفی به عنوان داور خارجی و جناب آقای پروفیسور زینی زاده به عنوان داور داخلی که زحمت بازخوانی و ویرایش این پایان‌نامه را تقبل فرمودند قدردانی می‌نمایم.

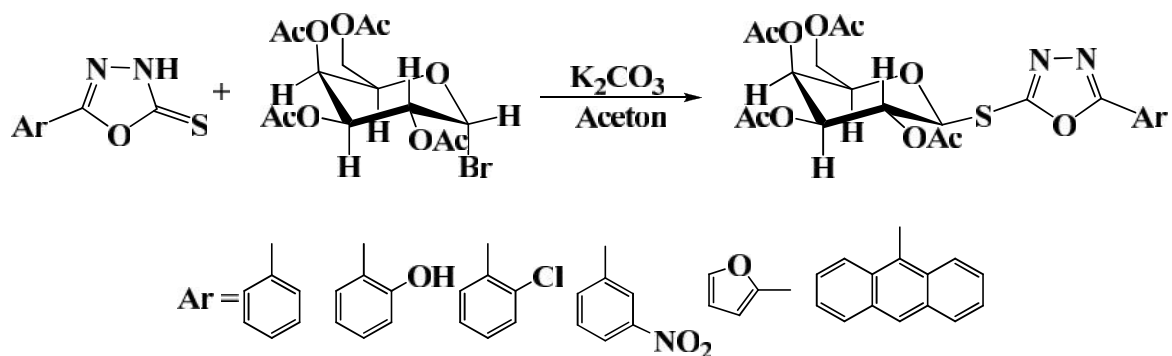
از پدر و مادر دلسوزم که در این راه من را حمایت کردند تشکر می‌کنم.

از برادر و دوست عزیزم آقای دکتر نیکو که همواره در سختی‌ها در کنارم بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از هم‌آزمایشگاهی‌هایم که به یادماندنی‌ترین خاطرات روزهای دوران تحصیلم را برایم رقم زدند و سختی‌های کار را با صمیمیت و دلگرمی خود برایم آسان نمودند بی‌نهایت ممنونم و بهترین‌ها را برایشان آرزو مندم.

چکیده

هیدرازیدها و مشتقات آن‌ها به عنوان بلوک‌های ساختمانی مناسب برای سنتز حلقه‌های هتروسیکل مختلف بکار رفته‌اند. بنابراین کربوهیدرازیدهای مختلف به عنوان ترکیبات دارویی شناخته شده‌اند. سنتز ترکیبات دارای حلقه ۴،۳،۱-اکسادی آزول به علت داشتن اثرات دارویی وسیع مانند ضد میکروبی، ضدالتهاب، مسکن، ضدتومور مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. بسیاری از *N*-نوکلئوزیدهای حلقوی اثرات بیولوژیکی قوی دارند. *S*-نوکلئوزیدهای کمتر شناخته شده نیز اثرات دارویی مانند ضد ویروس، ضدسرطان و ضد ایدز از خود نشان می‌دهند. یک روش برای تهیه *S*-نوکلئوزیدها، جایگزینی هالوژن در موقعیت آنومری قند به عنوان یک گروه ترک‌کننده توسط مشتقات ۴،۳،۱-اکسادی آزول-۲-تیون‌ها در محیط بازی به عنوان نوکلئوفیل می‌باشد.



فهرست مطالب

فصل اول.....	۱
مقدمه.....	۱
۱-۱) اُکسادی آزول ها.....	۱
۱-۱-۱) ویژگی های شیمیایی اُکسادی آزول ها.....	۲
۱-۱-۲) شرح مختصری از واکنشهای ۱،۳،۴- اُکسادی آزول ها.....	۳
۱-۲-۱) واکنش با الکترون دوست ها.....	۳
۱-۲-۲) واکنش با هسته دوست ها.....	۳
۱-۳-۱) بررسی اُکسادی آزول های استخلاف دار شده.....	۴
۱-۳-۱-۱) ترکیبات ۲و۵- استخلاف شده- ۱،۳،۴- اُکسادی آزول ها.....	۴
۱-۳-۱-۲) ترکیبات ۲ و ۵- استخلاف شده- ۲- مرکاپتو- ۱،۳،۴- اُکسادی آزول ها.....	۴
۱-۴-۱) واکنشهای انجام شده توسط مشتقات ۵- استخلاف شده- ۱،۳،۴- اُکسادی آزول- ۲- تیون.....	۵
۱-۴-۱-۱) اتصال از طریق نیتروژن.....	۵
۱-۴-۱-۲) اتصال از طریق سولفور.....	۶
۱-۵-۱) اهمیت بیولوژی اُکسادی آزول ها.....	۷
۱-۶-۱) کاربردهای اُکسادی آزول ها.....	۹
۱-۶-۱-۱) کاربردهای دارویی.....	۹
۱-۶-۱-۲) کاربرد صنعتی.....	۹
۱-۲) کربوهیدراتها.....	۱۰
۱-۲-۱) طبقه بندی کربوهیدرات ها.....	۱۰
۱-۲-۲) تصویر فیشر و علامت گذاری قندهای L و D.....	۱۰
۱-۳-۲) پیکربندی آلدوزها.....	۱۱
۱-۴-۲-۱) ساختار حلقوی منوساکاریدها: تشکیل همی استال.....	۱۱

- ۱۲-۲-۵) آنومرهای منوساکارید: تغییر چرخش نوری..... ۱۲
- ۱۳-۲-۶) تشکیل استر واتر..... ۱۳
- ۱۴-۲-۷) تشکیل گلیکوزید..... ۱۴
- ۱۶-۲-۸) تبدیل متقابل کربوهیدراتها..... ۱۶
- ۱۹-۲-۹) گلیکوزیلاسیون شیمیایی..... ۱۹
- ۲۰-۲-۱) شیمی فضایی گلیکوزیلاسیون..... ۲۰
- ۲۰-۲-۲) روش های سنتز گلیکوزید..... ۲۰
- ۲۲-۳-۱) واکنش های انجام شده توسط ۱،۳،۴-اکسادی آزول-۲-تیون با کربوهیدرات ها..... ۲۲
- ۲۲-۳-۱) سنتز هترو آروماتیک S- و N-β-گلیکوزیدها از استیل گلیکوز آمین، تحت شرایط انتقال فاز..... ۲۲
- ۲-۳-۲) سنتز و ارزیابی ضد ویروس بعضی از ۵-N-آریل آمینو متیل -۲-گلیکوزیل سولفونیل ۳،۱،۴-اکسادی آزول ها..... ۲۳
- ۳-۳-۱) کوپل کردن اکسادی آزول ها و تری آزول ها با تتراستیل-D-α-گلوکوپیرانوزیل برمید در حضور سیانید جیوه (سنتز N-گلیکوزید)..... ۲۳
- ۲۴-۳-۴) سنتز و فعالیت ضد تومری اکسادی آزول S-گلیکوزیدها..... ۲۴
- ۲۵-۴-۱) هدف از این کار پژوهشی..... ۲۵
- ۲۶- فصل دوم..... ۲۶
- ۲۶- بخش تجربی..... ۲۶
- ۲۶-۱-۲) دستورالعمل کلی برای سنتز ۵-استخلاف شده-۱،۳،۴-اکسادی آزول-۲-تیون..... ۲۶
- ۲-۲) تهیه ۱،۲،۳،۴-پنتا-O-استیل-D-β-گالاکتوپیرانوز(D-β-گالاکتوپیرانوز پنتااستات)..... ۳۰
- ۳-۲) تهیه ۱،۲،۳،۴-تترا-O-استیل-D-α-گالاکتوپیرانوزیل برمید (α-استو برمواگالاکتوز)..... ۳۰
- ۴-۲) روش کلی سنتز ۵-استخلاف شده-۱،۳،۴-اکسادی آزول-۲-ایل ۲،۳،۴-تترا-O-استیل-۱-تیو- D-گلیکو پیرانوزیدها..... ۳۱

فصل سوم.....	۳۵
بحث و نتیجه گیری.....	۳۵
۱-۳) تهیه ۵-استخلاف شده-۴،۳،۱-اکسادی آزول -۲- تیون.....	۳۵
۲-۳) تهیه ۶،۴،۳،۲،۱- پنتا-O-استیل-D-β-گالاکتوپیرانوز(D-β-گالاکتوپیرانوز پنتااستات).....	۳۶
۳-۳) تهیه ۶،۴،۳،۲-تترا-O-استیل-D-α-گالاکتوپیرانوزیل برمید (α-استو برمگالاکتوز).....	۳۷
۴-۳) سنتز ۵- استخلاف شده -۴،۳،۱- اکسادی آزول -۲- ایل -۶،۴،۳،۲- تترا-O- استیل-	
۱- تیو-D- گالاکتو پیرانوزیدها.....	۳۸
۴) طیف ها.....	۴۰
منابع.....	۸۲

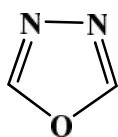
فصل اول

مقدمه

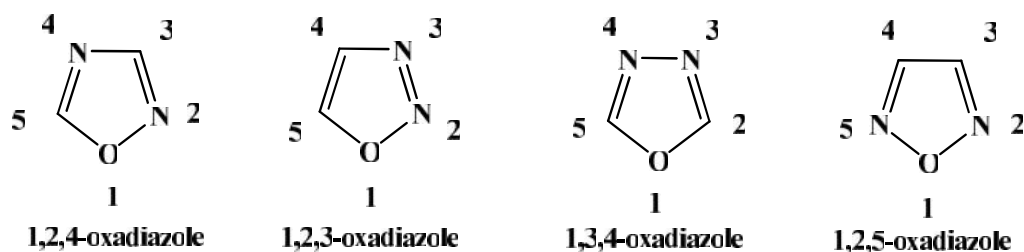
ترکیبات هتروسیکلی کاربرد وسیعی در فعالیت دارو شناسی دارند. حضور ساختار هتروسیکل در ترکیبات مختلف دارویی، فعالیت فارماکولوژی را نشان می دهد. برخی اکسادی آزولها با استخلاف های متفاوت در موقعیت های مختلف به عنوان داروهای معتبر شناخته شده اند [۲ و ۱]. در شیمی کربوهیدرات های سنتزی، تیوگلیکوزید های هتروسیکل تحت شرایط متنوع واکنش، به اندازه کافی پایدار می باشند و همچنین توانایی این را دارند که به سهولت به عوامل متنوع دیگر تبدیل شوند [۳-۵]. برخی از مشتقات اکسادی آزول تیوگلیکوزیدها فعالیت های ضد تومور و ضد سرطان از خود نشان داده اند [۶ و ۷].

۱-۱) اکسادی آزولها

اکسادی آزولها، هتروسیکل پنج عضوی با دو اتم نیتروژن و دو اتم کربن و یک اتم اکسیژن و دو پیوند دو گانه می باشند [۱].



اکسادی آزول از فوران مشتق شده و بجای دو گروه کربن ($-CH=$) دو نیتروژن پیریدینی ($-N=$) جای گرفته است، بنابراین نوع ایزومر اکسادی آزول با تغییر موقعیت اتم نیتروژن وجود دارد شمای (۱-۱) [۸].

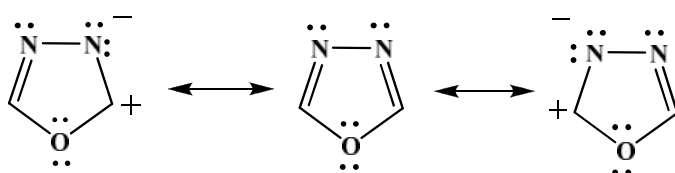


شمای (۱-۱): ایزومرهای اکسادی آزول

اکسادی آزولها داری کاربردهای مختلفی در زمینه رنگ، پلیمر، فتوگرافی [۹ و ۱۰] و صنایع دارویی دارند. از بین این چهار نوع ایزومر اکسادی آزولها، ۱،۳،۴-اکسادی آزولها از اهمیت بیشتری برخوردار است. علت آن هم بخاطر اثرات دارویی در زمینه های مختلف از جمله فعالیت ضد سرطان، ضدالتهاب، قندخون، ضد تشنج، ضد میکروبی می باشد [۱۱].

گرچه حلقه ۴،۳،۱-اکسادی‌آزول در سال ۱۸۸۰ شناخته شد ولی مطالعات مناسب در مورد شیمی، ساختار آن، ویژگی فیزیکی و کاربرد مشتقات آن توسط Rhone-Poulenc [۱۲]، در سال ۱۹۵۰ شروع شد. پس از آن مشتقات اکسادی‌آزول توسط Zareef و همکارانش [۱۳]، بصورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفت و تنوع واکنش‌های شیمیایی و طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی پیدا شد. در سال‌های اخیر مشتقات ۴،۳،۱-اکسادی‌آزول‌ها بخاطر نشان دادن فعالیت ضد ایدز (HIV) آنتی تومور، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد فشارخون و ضد التهاب [۱۶-۱۴] بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۴،۳،۱-اکسادی‌آزول دارای فرم‌های رزونانسی می‌باشد، شمای (۲-۱).

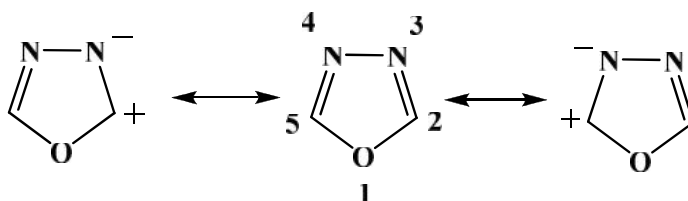


شمای (۲-۱)

نیترोजن حلقه براحتی پروتون دار شده و ۴،۳،۱-اکسادی‌آزول پروتون دار شده در برابر حملات بیشتر الکتروفیل مقاوم می‌باشد. بخاطر اینکه هر سه هترو اتم دارای جفت الکترونهای غیر پیوندی می‌باشد هرگونه حمله نوکلئوفیلی به حلقه دشوار می‌باشد [۱۷].

۱-۱-۱) ویژگی‌های شیمیایی اکسادی‌آزول‌ها:

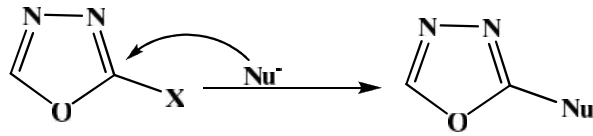
اکسادی‌آزول‌ها بخاطر وجود هترو اتم‌های اضافی، باز خیلی ضعیفی هستند. اکسادی‌آزول‌ها متشکل از دو نوع اتم نیترोजن پیریدینی ($-N=$) می‌باشند، از این رو آرماتیسیته حلقه اکسادی‌آزول کاهش می‌یابد. با توجه به کمتر بودن دانسیته الکترون در اتم کربن حلقه اکسادی‌آزول، جایگزینی الکترون دوستی (E^+)، در اتم کربن انجام نمی‌شود، یا بسیار کم اتفاق می‌افتد. بنابراین حمله الکترون دوستی توسط اتم نیترोजن انجام می‌گیرد.



شمای (۳-۱)

در حالیکه برای جایگزینی هسته دوستی (Nu^-) در مشتقات هالوژندار، اتم هالوژن توسط هسته دوست (Nu^-)

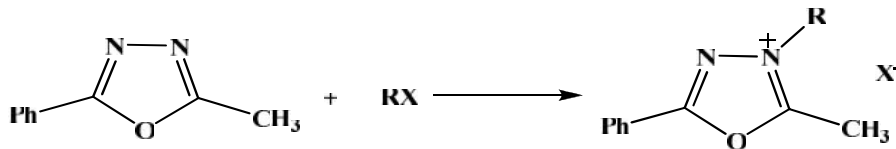
جایگزین می شود، شمای (۲-۴).



شمای (۴-۱)

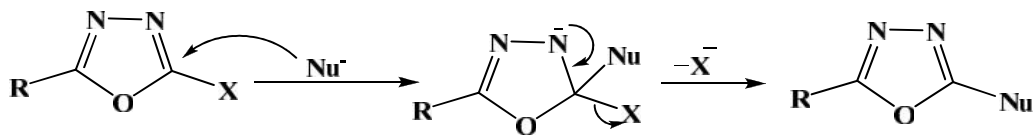
۲-۱-۱) شرح مختصری از واکنشهای ۱،۳،۴-اکسادی آزولها:

۱-۲-۱-۱) واکنش با الکترون دوست ها (E^+): به خاطر کم بودن دانسیته الکترونیهای π روی اتم کربن، حملات الکترون دوستی در موقعیت ۳ مناسب تر است و در نتیجه نمک های ۱ و ۳ و ۴-اکسادی آزولیوم حاصل می شود شمای (۵-۱).

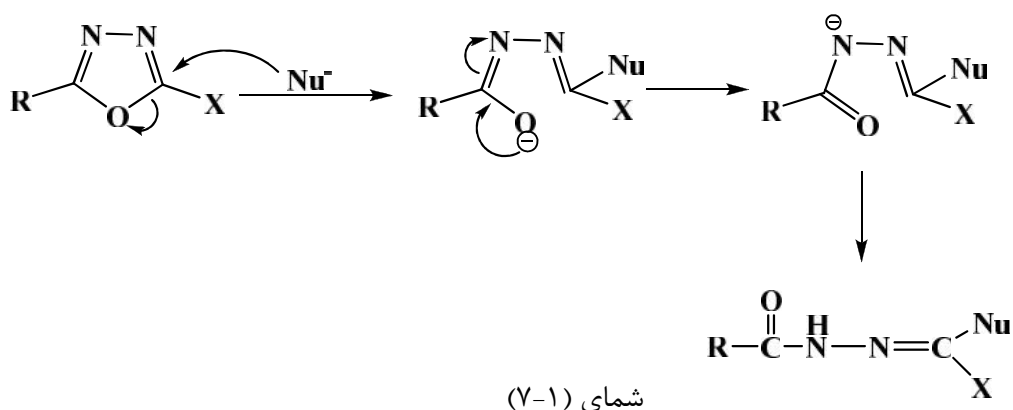


شمای (۵-۱)

۱-۲-۱-۲) واکنش با هسته دوست ها (Nu^-): در مورد هسته دوست ها، اتم های کربن در حلقه ۱،۳،۴-اکسادی-آزولها دارای دانسیته الکترون π کمتری هستند، بنابراین حملات هسته دوست در اتم کربن رخ می دهد. پیشرفت واکنش یا با جایگزینی هسته دوستی انجام می گیرد شمای (۶-۱)، یا با شکافتگی حلقه رخ می دهد شمای (۷-۱). گروه سولفونیل جایگزین شده با هالوژن، به راحتی واکنش جایگزینی هسته دوستی را در موقعیت ۲ از ۱،۳،۴-اکسادی آزولها را انجام می دهد [۸].



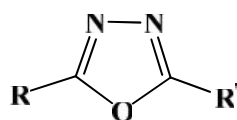
شمای (۶-۱)



به طور کلی مشتقات ۵و۲-استخلاف شده ۴،۳،۱-اکسادی آزول، تمایل به پایدار شدن دارند، بخصوص ۵و۲-دی آریل-۴،۳،۱-اکسادی آزول پایدارتر از مشتقات ۵و۲-دی الکیل هستند.

۱-۱-۳) بررسی اکسادی آزول‌های استخلاف دار:

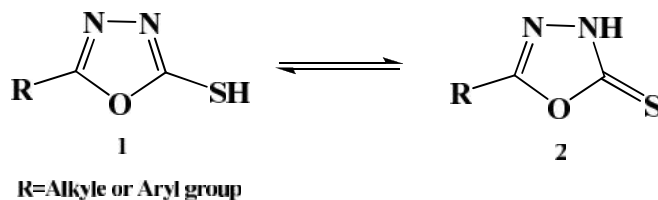
۱-۱-۳-۱) ترکیبات ۵و۲- استخلاف دار-۴،۳،۱-اکسادی آزول‌ها: ترکیب ۵و۲- استخلاف دار-۱و۳و۴-اکسادی آزول و مشتقات آن سری مهمی از ترکیبات هتروسیکل را تشکیل می دهند. با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ۴،۳،۱-اکسادی آزول‌ها و مشتقات آن، غالباً در صنایع مختلف و در سنتز دارو کاربرد دارد. در واقع حلقه ۴،۳،۱-اکسادی آزول در موقعیت های مناسب استخلاف دار شده و این ترکیبات، پیش سازهای مناسبی برای سنتز سایر ترکیبات هتروسیکلی هستند.



R,R'-Alkyl or Aryl group

۱-۱-۳-۲) ترکیبات ۲ و ۵- استخلاف دار-۲- مرکاپتو-۴،۳،۱-اکسادی آزول‌ها: ترکیبات ۵- استخلاف شده

۲- مرکاپتو-۴،۳،۱-اکسادی آزول‌ها سری ترکیبات جالب و مهم هستند. فرمول عمومی آنها بصورت زیر است :



شمای (۸-۱)

۴،۳،۱-اکسادی آزول-۲-تیول در مقایسه با نمونه های ۴،۳،۱-اکسادی آزولها اسیدی تر هستند. این نوع ترکیبات بصورت توتومری تیول (۱) و تیون (۲) شناخته شده اند. که در واقع یونیزاسیون این ترکیبات از فرم تیون (۲) رخ می دهد. برخی مطالعات و محاسبات انجام شده نشان می دهد که فرم تیون پایدارتر از فرم تیول می باشد. در فاز گازی

Table(2-1): Relative energies, solvation energies (kcal/mole) and dipole moments (Debye) for 1,3,4-oxadiazole-2-thione and its thiol tautomer

	Relative energy			
	In gas phase	In solution	Solvation energy	Dipole moment
Thione	0.000	0.000	-13.603	4.397
Thiol	9.616	12.123	-11.095	2.266

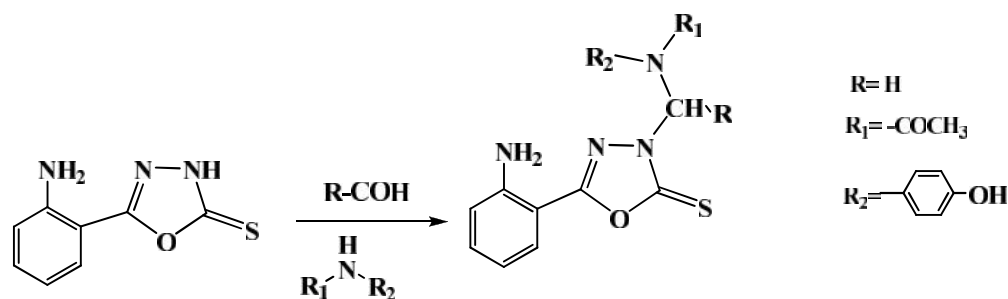
توتومری تیون 9.616kcal/mol پایدارتر از فرم تیول می باشد. در محلول آبی نیز تعادل بیشتر به سمت تیون می باشد، که آن نیز به خاطر حلال پوشی بهتر فرم تیون می باشد جدول(۱-۲) [۱۸].

از دلایل دیگر برای پایداری فرم تیون می توان به پیوند هیدروژنی بین مولکولی (N-H.....S) اشاره کرد که در حالت تیون پایدارتر است. مشتقات ۱ و ۳ و ۴-اکسادی آزول-۲-تیول ها به دلیل شیمی درمانی، جالب توجه بوده است [۱۹-۲۳] و تشکیل سری مهمی از داروها، با اثرات مختلف دارویی همانند، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد التهاب و ضد میکروبی که منجر به گستردگی این دسته از ترکیبات شده است [۲۴-۲۸].

۱-۱-۴) واکنشهای انجام شده توسط مشتقات ۵-استخلاف دار-۴،۳،۱-اکسادی آزول-۲-تیون :

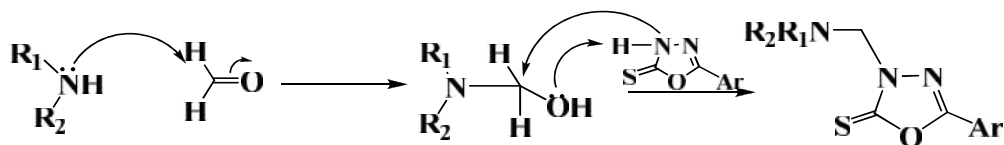
۱-۴-۱) اتصال از طریق نیتروژن: این واکنش معروف به واکنش مانیچ می باشد که در حضور گروه های عاملی

(آلدهیدها و کتونها) و آمین انجام می شود. به عنوان مثال واکنش انجام شده در شمای (۱-۹) را در نظر می گیریم:



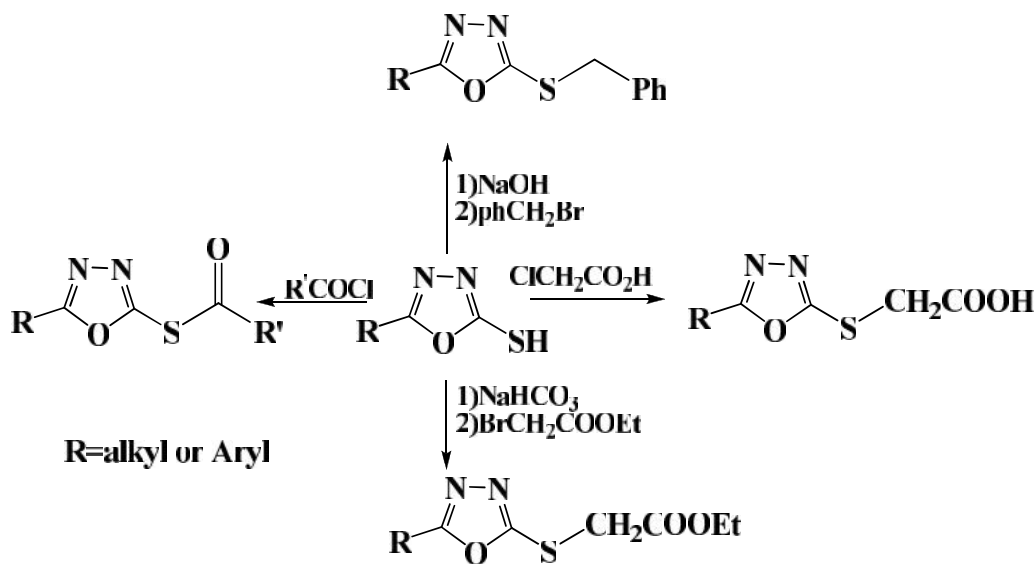
شمای (۱-۹)

مکانیسم واکنش بصورت زیر می باشد:



شمای (۱۰-۱)

۱-۴-۲) اتصال از طریق سولفور: تیول ها واکنش های خاصی از نوع نوکلئوفیل را نشان می دهند و افزایش به آلکن و یا آلکین با کمبود الکترون را انجام می دهند. شمای (۱۱-۱) یک سری از فعالیت نوکلئوفیلی ۱،۳،۴-اکسادی-آزول-۲- تیول را که از قسمت گروه تیول (SH) وارد واکنش می شود را نشان می دهد.



شمای (۱۱-۱)

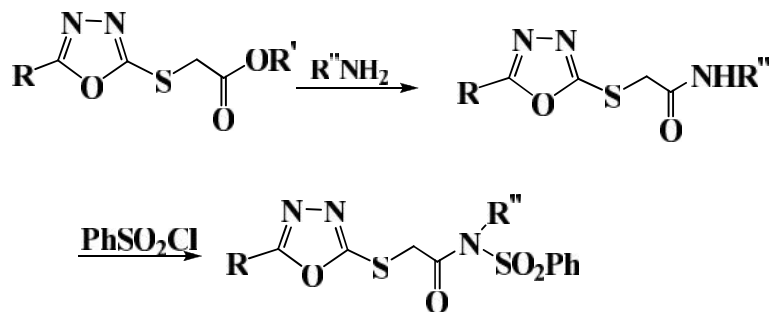
اکسید شدن با پرمنگنات پتاسیم و تبدیل به سولفوریک اسید مشابه از واکنشهای مفید دیگر گروه تیول می باشد [۲۹]. که سولفون هالید حاصل، پیش ماده ای برای تهیه سولفون آمید می باشد شمای (۱۲-۱).



شمای (۱۲-۱)

ضمناً، استر تشکیل شده می تواند با آمین واکنش داده و تبدیل به آمید شود و آمید حاصله با سولفونیل کلراید وارد

واکنش شده و تبدیل به سولفون آمید می گردد شمای (۱۳-۱).



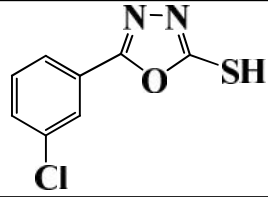
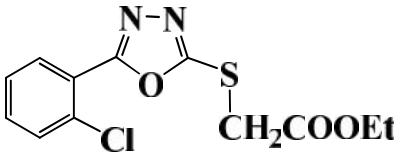
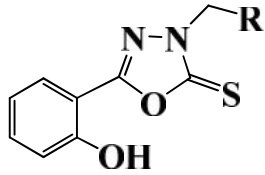
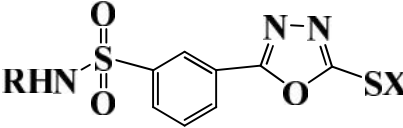
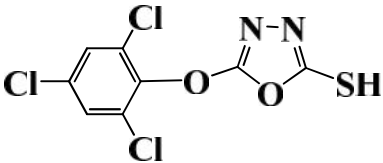
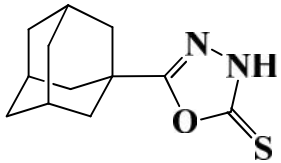
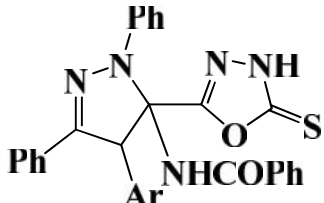
شمای (۱۳-۱)

۱-۱-۵) اهمیت بیولوژیکی اکسادی آزولها:

در سال های اخیر اکسادی آزولهای استخلاف دار شده در موقعیت ۲ و ۵ از حلقه ۴،۳،۱-اکسادی آزول سنتز شده اند که اثرات دارویی از جمله ضد مالاریا [۳۰]، ضد تشنج [۳۱]، ضد التهاب [۳۲]، ضد سل [۳۳]، ضد باکتری [۳۴] و ضد قارچ [۳۵] را از خود نشان داده اند. فعالیت بیولوژیکی برخی از اکسادی آزولهای استخلاف شده بصورت جداگانه در جدول (۲-۲) داده شده است.

Sr.No	Structure	Activity	Ref
1		Anti bacterial	68
2		Anti microbial Activity	69
3		Anti microbial Activity	70

جدول (۲-۲)

Sr.No	Structure	Activity	Ref
4		Antifungal	71
5		Antifungal	71
6	 R=-NHC ₆ H ₄ (2-Cl) R=-NHC ₆ H ₄ (2-COOH) R=-NHC ₆ H ₄ (4-COOH)	Antitumour	17
7	 R=3-CH ₃ -C ₆ H ₄ , X=H / CH ₂ COOH R=3-Cl-C ₆ H ₄ , X=H / CH ₂ COOH R=CH ₂ -C ₆ H ₄ , X=H / CH ₂ COOH	Anti microbial	72
8		Anti-inflammatory	17
9		Anti-HIV	73
10		Anti cancer	74

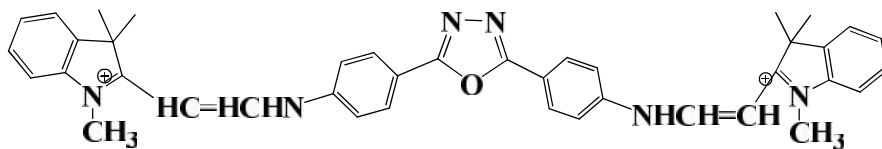
ادامہ جدول (۲-۲)

۱-۱-۶) کاربردهای اکسادی آزولها:

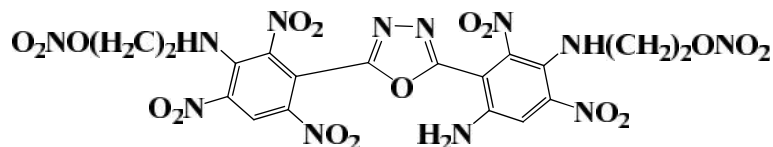
۱-۱-۶-۱) کاربردهای دارویی: اخیراً کاربردهای اکسادی آزولها در داروسازی توسعه و مورد استفاده قرار گرفته است همانند ضد ایدز، انتی تومورآنتی باکتری، قارچ کش، ضد فشار خون، ضد التهاب، ضد درد، ضد تشنج و گیاه کش [۱۴-۱۶].

۱-۱-۶-۲) کاربرد صنعتی: ۱،۳،۴-اکسادی آزولها جایگاه مهمی را در صنایع پلیمر، فتوگرافی (عکس)، مواد منفجره و رنگرزی به خود اختصاص داده است [۳۶].

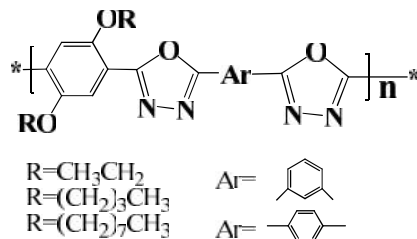
رنگرزی: یک بیس-کاتیون انامین زرد رنگ تهیه شده که مناسب برای رنگرزی الیاف اکریلیت می باشد [۳۷].



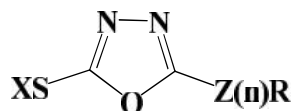
مواد منفجره: استرهای نیترات بوجود آمده از ۱،۳،۴-اکسادی آزول به عنوان مواد منفجره گزارش شده است [۳۸].



صنایع پلیمر: چندین مشتق آروماتیک ۱،۳،۴-اکسادی آزول به عنوان تثبیت کننده های حرارتی برای سفت و سختی پلیمر در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به کار رفته است. که در حالت کلی به عنوان پایدار کننده های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد [۳۹ و ۴۰].



مواد فتوگرافی: مشتقات ۲- مرکاپتو - ۱،۳،۴-اکسادی آزول در اثر آمیختن با AgCl به عنوان مواد فتوگرافی مورد استفاده قرار گرفته است. ۱،۳،۴-اکسادی آزولهای مختلف برای بهتر کردن رنگ مورد استفاده قرار می گیرد.



$R = \text{Amino, ammonia, heterocyclyl}$
 $Z = \text{Linear or branched alkylene, alkenylene, arylene}$
 $X = \text{H, Alkanetal, NH}_4$

۲-۱) کربوهیدراتها

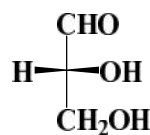
واژه کربوهیدرات از نظر تاریخی ریشه در این واقعیت تجربی دارد که فرمول مولکولی $C_6H_{12}O_6$ گلوکز، اولین کربوهیدراتی که به صورت خالص تهیه شده است. اگرچه این دیدگاه چندان دوام نیاورد، اما نام کربوهیدرات بر این دسته از ترکیبات آلی باقی ماند. امروزه واژه کربوهیدرات به دسته بزرگی از پلی هیدروکسی آلدئیدها و کتون ها که به قندها مشهورند اطلاق می شود.

۱-۲-۱) طبقه بندی کربوهیدراتها:

کربوهیدراتها به دو گروه ساده و پیچیده تقسیم می شوند. قندهای ساده، یا مونو ساکاریدها، کربوهیدرات هایی مانند گلوکز و فروکتوز هستند که در اثر هیدرولیز به قندهای کوچکتر تبدیل نمی شوند. کربوهیدراتهای پیچیده از دو یا چند قند ساده متصل به یکدیگر تشکیل شده اند. مثلا، ساکارز (قند معمولی) یک دی ساکارید حاصل از یک گلوکز متصل به یک فروکتوز است. همین طور، سلولز یک پلی ساکارید متشکل از هزاران واحد گلوکز متصل به یکدیگر است.

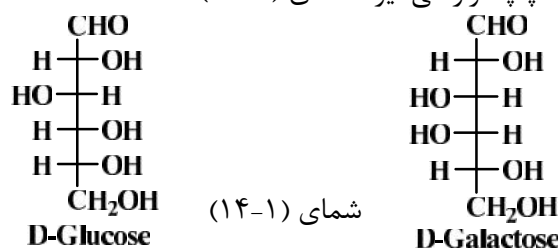
۱-۲-۲) تصویر فیشر و علامت گذاری قندهای D و L

گلیسرآلدئید، ساده ترین آلدوز، فقط یک مرکز کایرال دارد با قرار دادن نمونه ای از گلیسر آلدئید در یک دستگاه قطبش سنج، اگر نور قطبیده ی مستوی در جهت عقربه ساعت بچرخد با نشانه (+) نمایش داده می شود. و اگر در خلاف عقربه های ساعت بچرخد با نشانه (-) نمایش داده می شود.



D-گلیسرآلدئید

D و L چیزی درباره پیکربندی ترکیبات بیان نمی کند فقط بیانگر پیکربندی در یک مرکز کایرال است. به این صورت که در نمایش فیشر دورترین مرکز کایرال از گروه کربونیل، اگر گروه هیدروکسیل در سمت راست قرار بگیرد، به قند D مشهور است و پیکر بندی پایین ترین مرکز کایرال در قندهای L، بر خلاف قندهای D است و گروه -OH در نمایش فیشری در سمت چپ قرار می گیرد شمای (۱۴-۱).



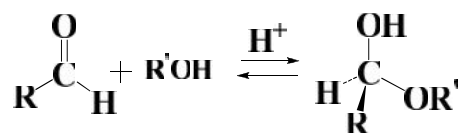
باید توجه داشت که نمادهای L و D ربطی به جهت چرخش نور قطبیده مستوی بوسیله قند ندارد، یک قند D می-تواند چپ گردان یا راست گردان باشد.

۱-۲-۳) پیکربندی آلدوزها:

آلدوزها دارای چهار مرکز کایرال و $2^4 = 16$ استریوایزومر هستند که بصورت هشت زوج انانتیومری D و L وجود دارند. نامهای این هشت زوج عبارت اند از، آلوز، آلتوز، گلوکز، مانوز، گولوز، آیدزو، گالاکتوز و تالوز، از ۱۶ ایزمر فضایی، فقط یکی (+) - گلوکز است که فراوانترین منوساکارید است. ایزومر دوم یعنی (-) - گلوکز، انانتیومر ترکیب طبیعی است. ۱۴ ایزومر دیگر همگی دیاسترومرهای (+) گلوکز می باشند. همان طور که انتظار می رود، این آلدوهگوزهای دیگر، دارای همان واکنش هایی هستند که در مورد گلوکز توصیف می شود، گر چه آن ها به عنوان دیاسترومر، در این واکنش ها سرعت های متفاوتی دارند، و بازده واکنش در هر مورد متفاوت است، شیمی آنها اساسا یکسان است. D-(+) - گالاکتوز یکی از اجزاء سازنده بسیاری از پلی ساکاریدهاست. بهترین روش تهیه آن هیدرولیز اسیدی لاکتوز (قند شیر)، دی ساکاریدی متشکل از D-گلوکز و D-گالاکتوز است. L-(-) - گالاکتوز نیز بطور طبیعی یافت می شود و می توان آن را از هیدرولیز صمغ فلاکس (Flaxseed) و آگار (agar) بدست آورد.

۱-۲-۴) ساختار حلقوی منوساکاریدها: تشکیل همی استال

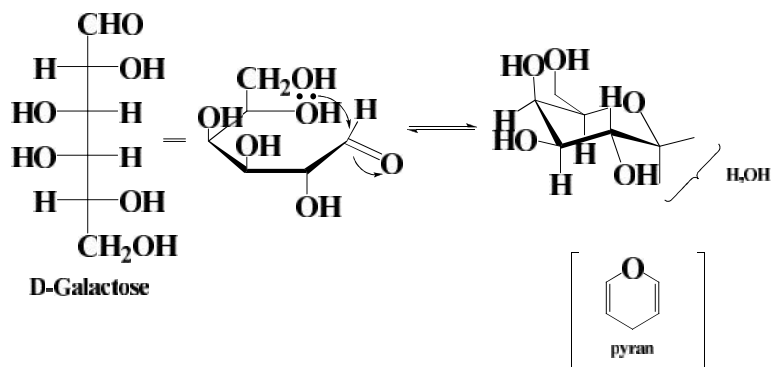
گروه های کربونیل (آلدهیدها و کتون ها) در مجاورت الکل ها، درگیر یک واکنش افزایش هسته دوستی برگشت پذیر و سریع می شوند و همی استال تشکیل می دهند شمای (۱-۱۵).



شمای (۱-۱۵)

اگر گروه های کربونیل و هیدرکسیل در یک مولکول باشند، با وقوع افزایش هسته دوستی درون مولکولی، یک همی استال حلقوی تشکیل خواهد شد. همی استال های حلقوی دارای حلقه های پنج عضوی و شش عضوی از پایداری ویژه برخوردار هستند. در نتیجه بسیاری از کربوهیدراتها بصورت تعادلی بین فرم های حلقوی و زنجیری وجود دارند. مثلا، گالاکتوز در محلول بصورت حلقه ی شش عضوی یا پیرانوز وجود دارد که حاصل افزایش هسته دوستی درون مولکولی گروه -OH واقع در C5 به گروه کربونیل C1 می باشد شمای (۱-۱۶). واژه ی پیرانوز برای حلقه ی شش عضوی از نام اترهای حلقوی پیران گرفته شده است. در شمای (۱-۱۶) نحوه حلقوی شدن گالاکتوز نمایش داده شده

است.

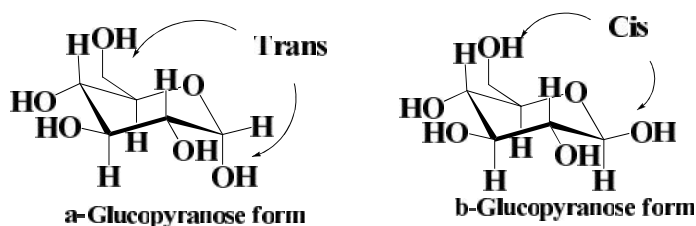


شمای (۱-۱۶)

حلقه‌های پیرانوز مانند حلقه‌های سیکلوهگزان دارای وضعیت هندسی صندلی با استخلاف‌های محوری و استوایی هستند. طبق قرارداد، حلقه‌ها چنان رسم می‌شوند که اتم اکسیژن همی استال در سمت راست و در پشت قرار گیرد

۱-۲-۵) آنومرهای منوساکارید: تغییر چرخش نوری

باتشکیل حلقه پیرانوز بوسیله ی یک مونو ساکارید زنجیری، مرکز کایرال جدیدی در کربن کربونیل قبلی بوجود می‌آید. دو دیاستریومر حاصل را آنومر می‌نامند و اتم کربن همی استال را مرکز آنومری می‌گویند. مثلاً گلوکز در محلول آبی بصورت مخلوطی ۳۶ و ۶۴ از دو آنومر، حلقوی می‌شود. آنومر کمتر، با گروه -OH (C1) ترانس نسبت به استخلاف -CH₂OH در C5 به آنومر آلفا مشهور است و نام کامل آن D- α -گلوکوپیرانوز می‌باشد. آنومر عمده، با گروه -OH (C1) سیس نسبت به استخلاف -CH₂OH در C5 به آنومر β موسوم است و نام D- β -گلوکوپیرانوز دارد، شمای (۱-۱۷). در D- β -گلوکوپیرانوز تمام استخلاف‌های حلقه در موقعیت استوایی قرار دارند. به این ترتیب D- β -گلوکوپیرانوز کم ازدحام‌ترین و پایدارترین D آلدوهگروز از بین هشت D آلدوهگروز است [۴۱].



شمای (۱-۱۷)

گالاکتوز در پیکربندی C-4 با گلوکز تفاوت دارد. گروه هیدروکسی در C-4 در D- β -گالاکتوز پیرانوز در موقعیت محوری، ولی در D- β -گلوکو پیرانوز در موقعیت استوایی قرار دارد.