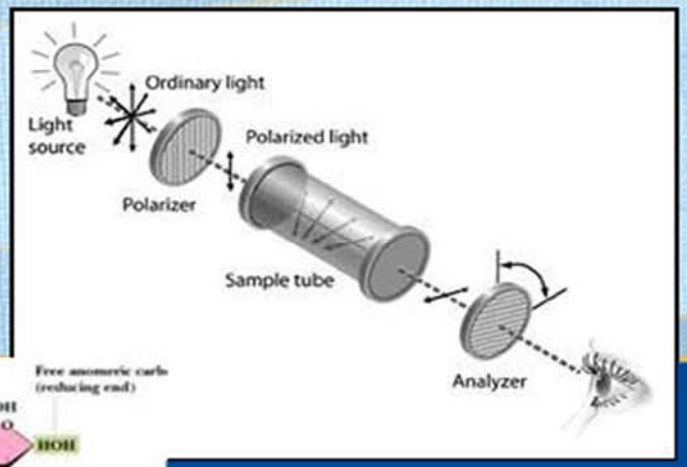
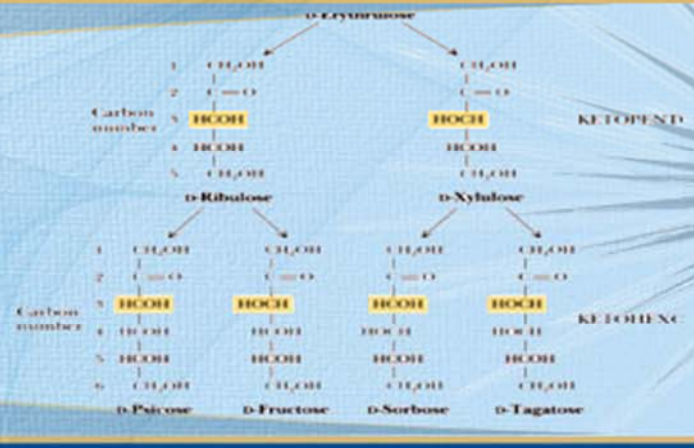
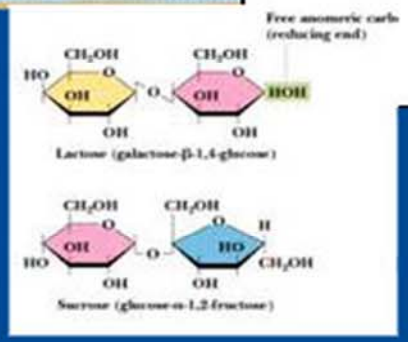
คาร์โบไฮเดรท







ดร. อนรรฆอร ศรีไสยเพชร
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

-คาร์โบไฮเดรทเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก และมีหลายชนิดในธรรมชาติ ส่วนใหญ่อยู่ในรูป macromolecule เช่น แป้ง glycogen cellulose

-ชนิดที่อยู่ในรูปโมเลกุลเล็ก เช่น น้ำตาลชนิดต่าง ๆ

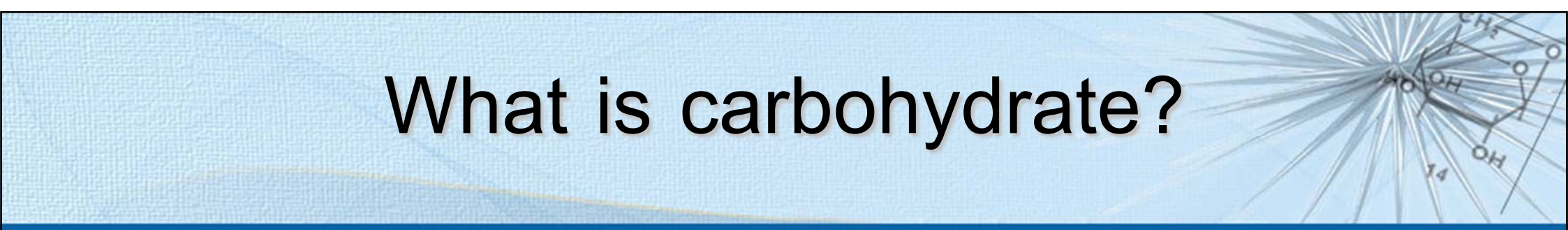
-ทำหน้าที่สำคัญหลายอย่างในสิ่งมีชีวิต

- แป้งและไกลโคเจนเป็นเหมือนเสบียง

- คาร์โบไฮเดตรทชนิดที่ไม่ละลายน้ำ เป็นโครงสร้างของผนังเซลล์และเนื้อเยื่อยึดเหนี่ยว

- หล่อลื่นข้อกระดูก ยึดเซลล์ในเนื้อเยื่อต่าง ๆ

What is carbohydrate?



- Carbon + H_2O

- Polyhydroxy aldehydes, ketones and their derivatives, and the polymer derived from these compounds

การจำแนกคาร์โบไฮเดรท

คาร์โบไฮเดรทอาจจำแนกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ ตามขนาดโมเลกุลดังนี้

1. **โมโนแซคคาไรด์** (monosaccharides) **เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของคาร์โบไฮเดรท มีสูตรอย่างง่าย** (empirical formula) **คือ** $(CH_2O)_n$ **โดย** n **มีจำนวนตั้งแต่ 3 ขึ้นไป (ที่พบมากคือ 5 และ 6 แต่อาจมีค่าได้ถึง 9)**

2. **โอลิโกแซคคาไรด์** (oligosaccharides) **เป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยโมโนแซคคาไรด์ในช่วง 2-20 หน่วย ที่รู้จักกันดีคือ พวกที่ประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์ 2 หน่วย เช่น น้ำตาลซูโครส น้ำตาลมอลโตส เป็นต้น**

3.**โพลิแซคคาไรด์** (polysaccharides) **เป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์มากกว่า 20 หน่วย**

ชื่อเรียกอื่นที่หมายถึงคาร์โบไฮเดรท

Glycan โดยทั่วไปเรียกสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่เป็นโพลิเมอร์ว่าไกลแคน

Homoglycan หมายถึงโพลิเมอร์ที่อาจประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์ชนิดเดียว

Heteroglycan ประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์หลาย ๆ ชนิด

Glycoconjugates หมายถึง อนุพันธ์ของคาร์โบไฮเดรทซึ่งมีโมเลกุลของคาร์โบไฮเดรทไปจับกับเปปไทด์ โปรตีน หรือไขมันด้วยพันธะโควาเลนท์ ตัวอย่างอนุพันธ์เหล่านี้ เช่น โปรติโอไกลแคน เปปติโดไกลแคน ไกลโคโปรตีนและไกลโคไลปิด เป็นต้น

โมโนแซคคาไรด์

(Monosaccharide)

“โมโนแซคคาไรด์” เป็นสารประกอบจำพวกอัลดีไฮด์หรือคีโตนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตั้งแต่ 2 ขึ้นไป

(polyhydroxy Idehydes/ketones)

โมโนแซคคาไรด์แบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่คือ

1. กลุ่มอัลโดส (aldoses) ซึ่งเป็น polyhydroxy aldehydes
2. กลุ่มคีโตส (ketoses) ซึ่งเป็น polyhydroxy ketones

Monosaccharide แบ่งออกเป็นสองประเภท

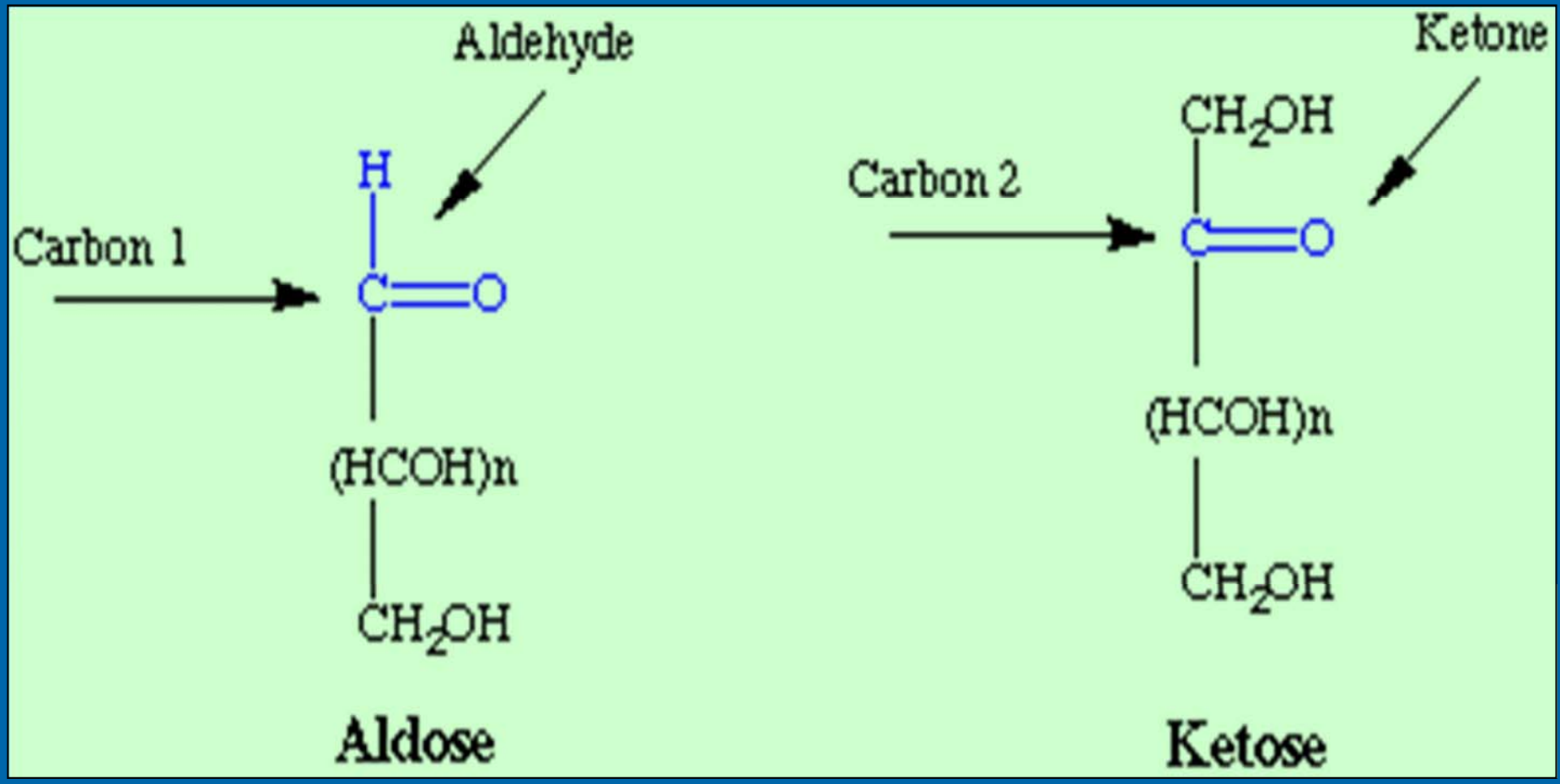
- กลุ่ม aldoses ซึ่งเป็น polyhydroxy aldehyde

  C ที่มีความเป็น oxidized carbon atom มากที่สุดจะนับเป็น C-1 ถ้าเขียน fisher projection จะอยู่บนสุด

- กลุ่ม ketose ซึ่งเป็น polyhydroxy ketones

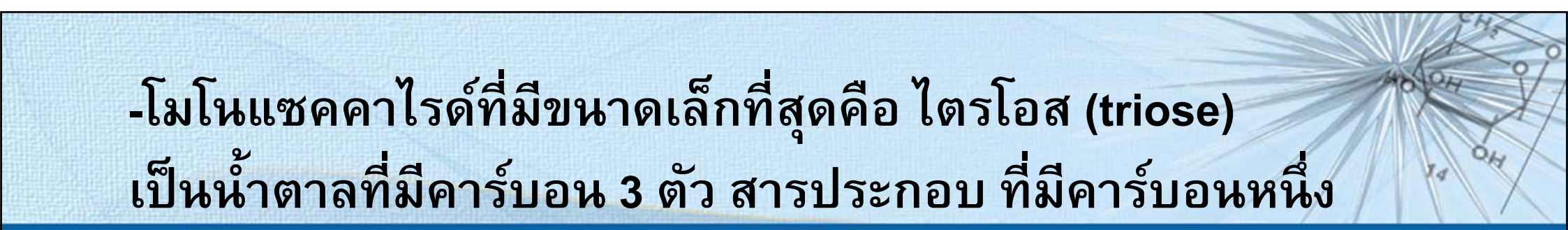
  C ที่มีความเป็น oxidized carbon atom มากที่สุดปกติจะอยู่ที่ตำแหน่ง C-2

Aldose & Ketose



ตัวอย่าง Aldose & Ketose

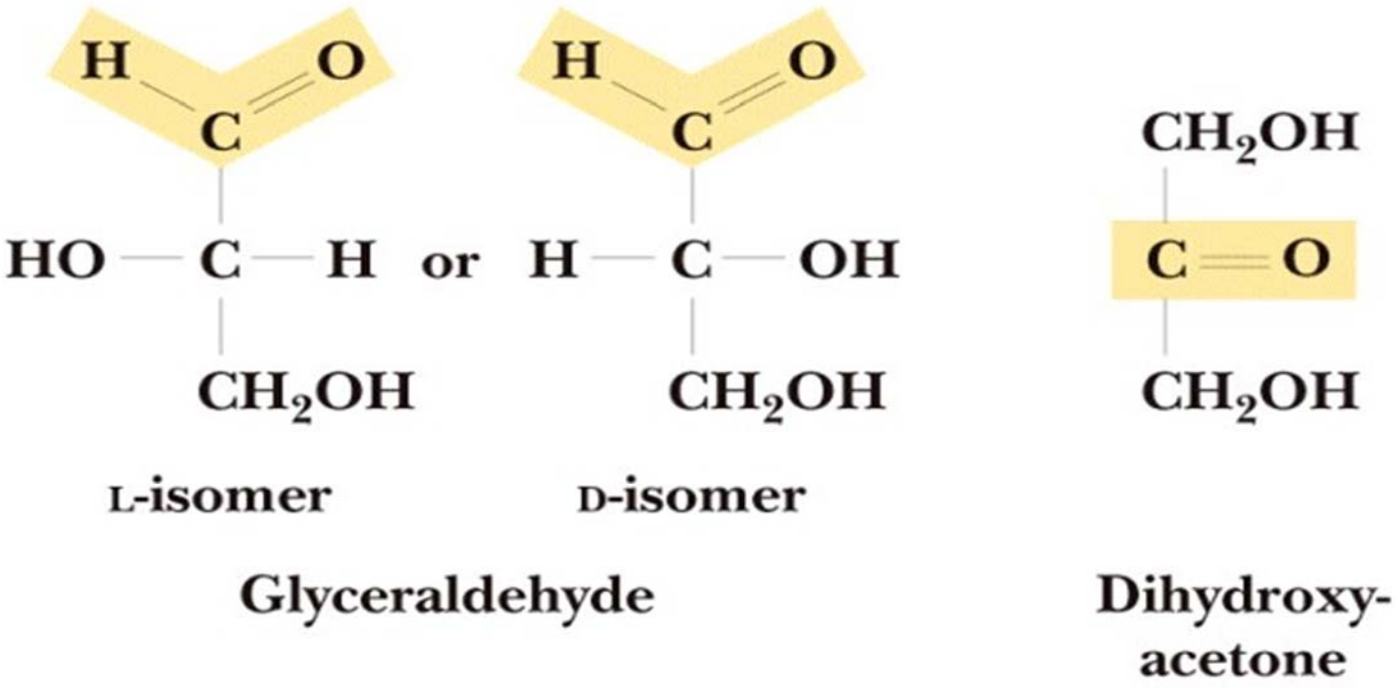
Carbon	Formula/name	aldose	ketose
3	$C_3H_6O_3$	Glyceraldehydes	Dihydroxyacetone
4	$C_4H_8O_4$	Erythrose	Erythrulose
5	$C_5H_{10}O_5$	Ribose xylose	Ribulose Xylulose
6	$C_6H_{12}O_6$	Glucose Galactose	Fructose Tagatose
7	$C_7H_{14}O_6$	-	Sedoheptulose



-โมโนแซคคาไรด์ที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ ไตรโอส (triose) เป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 3 ตัว สารประกอบ ที่มีคาร์บอนหนึ่งหรือสองอะตอมและมีสูตรทั่วไปเป็น $(CH_2O)_n$ จะไม่มีคุณสมบัติของคาร์โบไฮเดรท เช่น มีรสหวาน มีความสามารถในการเกิดผลึก สารประกอบอัลโดไตรโอสที่รู้จักกันดีคือ กลีเซอรอลดีไฮด์ ซึ่งมีความเป็นไครัล โดยตำแหน่ง C-2 มีหมู่ที่แตกต่างกัน 4 หมู่มายึดจับอยู่

-ส่วนคีโตโตรโอสได้แก่ สารประกอบไดไฮดรอกซีอะซีโตน ไม่เป็นไครัลเนื่องจากไม่มี asymmetric carbon โมโนแซคคาไรด์ตัวอื่น ๆ ที่มีคาร์บอนมากกว่า 3 ทุกตัว มีความเป็นไครัล

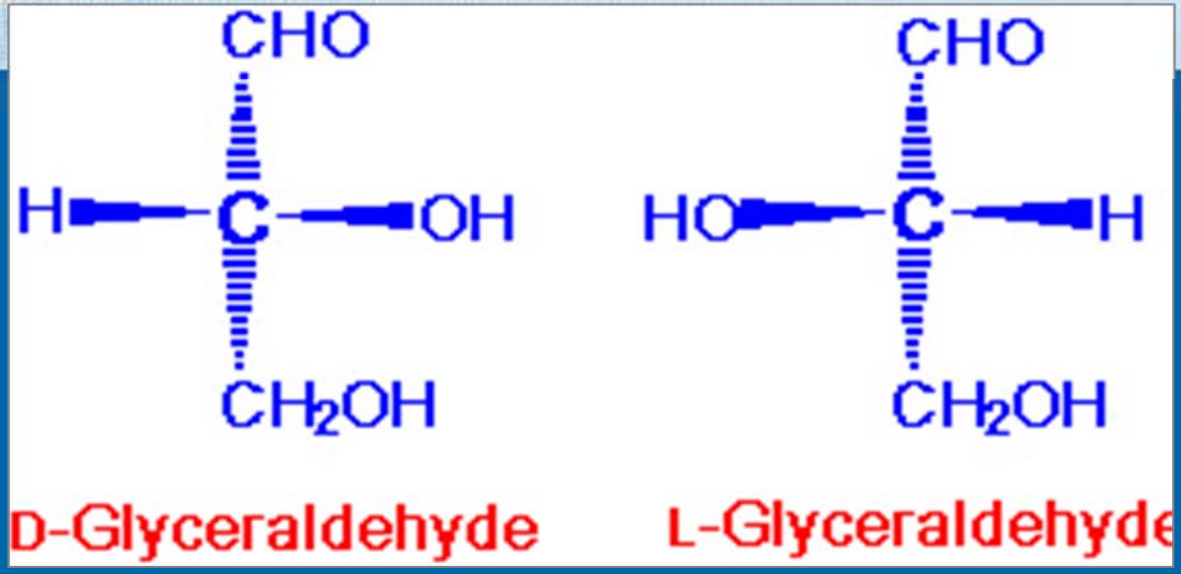
Monosaccharides



โมโนแซคคาไรด์ที่มีขนาดเล็กที่สุด (3 C) คือ

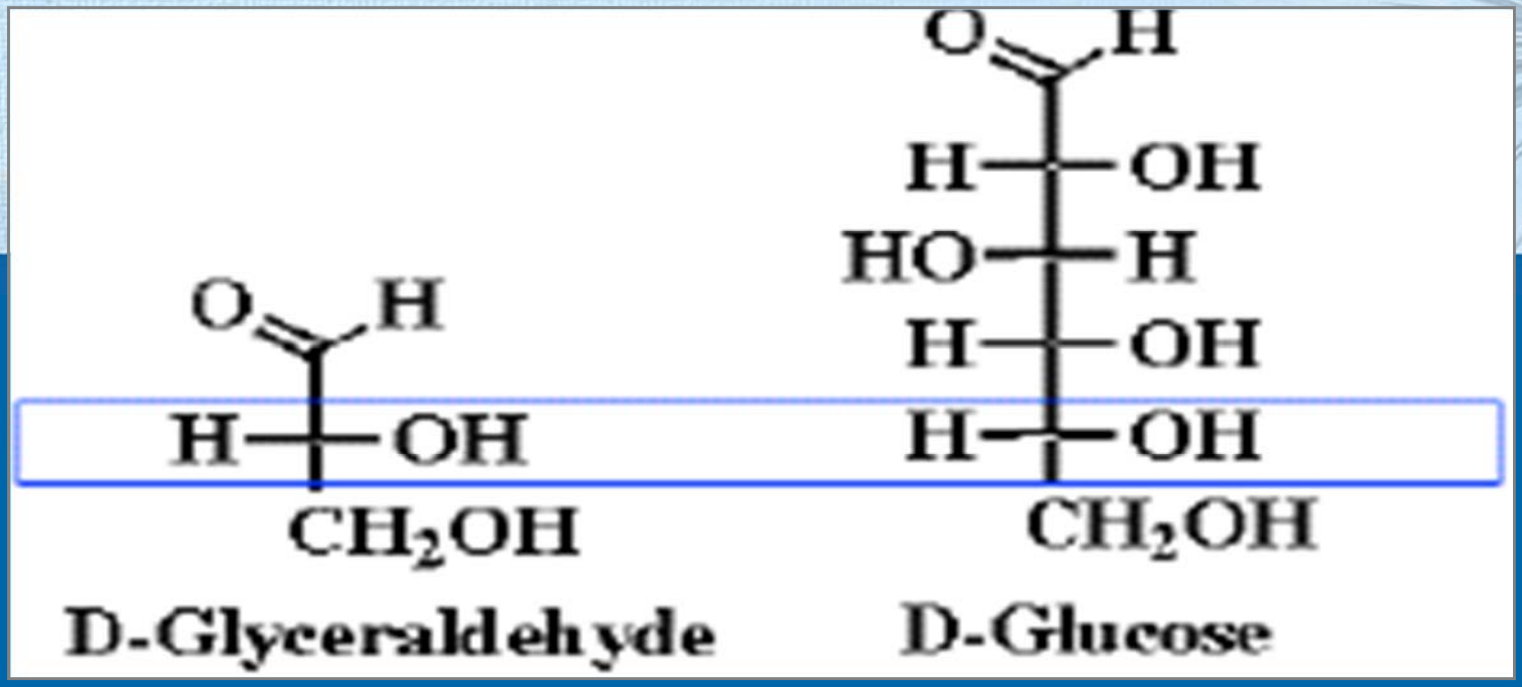
กลีเซอรอลดีไฮด์ และ ไดไฮดรอกซีอะซีโตน

D,L-isomers (stereochemical designation)



กลีเซอรอลดีไฮด์มีสเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) 2 แบบ คือ D- และ L-isomer การกำหนด D- และ L-isomer ของโมโนแซคคาไรด์จะยึดจากสมบัติของกลีเซอรอลดีไฮด์เป็นหลักกลีเซอรอลดีไฮด์ที่สามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางขวามือ (dertrorotatory) จะกำหนดให้เป็น D-isomer ส่วนกลีเซอรอลดีไฮด์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้าย (levorotary) กำหนดให้เป็น L- isomer

http://web.indstate.edu/thcme/mwking/carbohydrates.html



อัลโตสและคีโตสที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอาจมองได้ว่าเป็นการขยายขนาดของโมเลกุลกลีเซอรอลดีไฮด์และไดไฮดรอกซีอะซีโตน โดยมีไครัล H-C-OH แทรกเพิ่มขึ้นทางด้าน primary alcohol group (ด้าน CH_2OH)

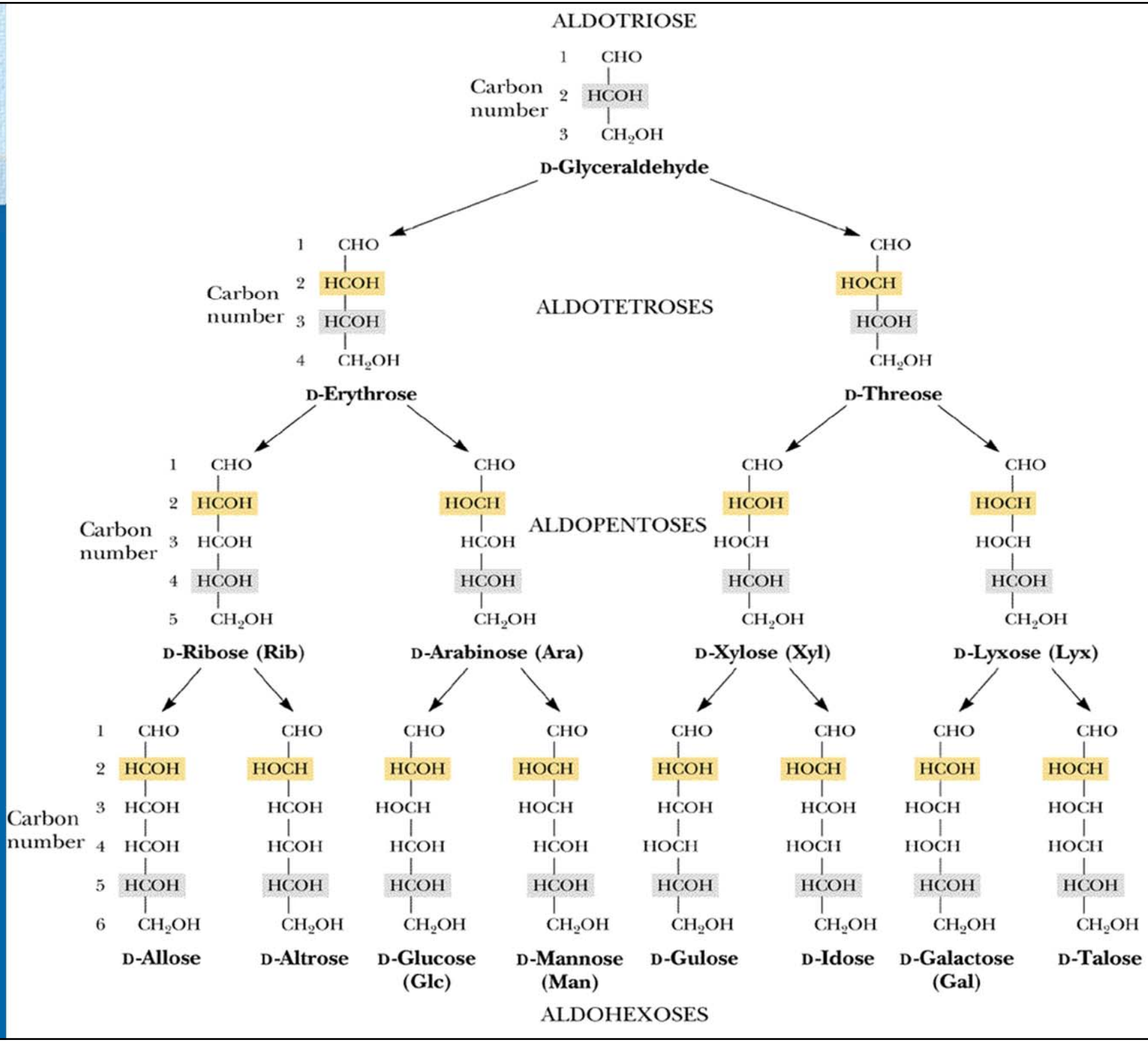
isomer = 2^n

n = No. of chiral center

http://www.cem.msu.edu/~cem252/sp97/ch18/ch18s16.GIF

Aldose

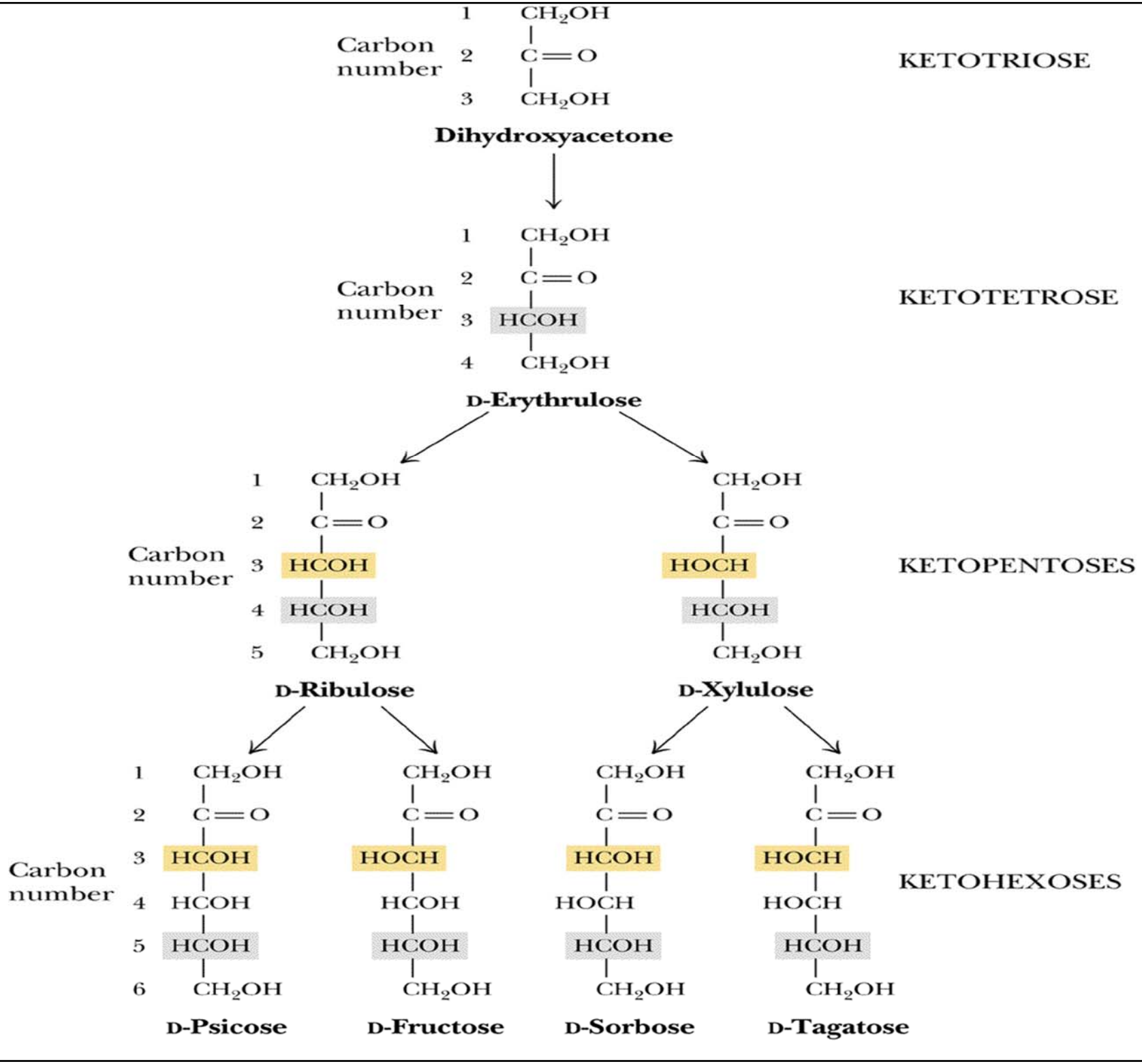
โครงสร้าง
อัลโดส
ที่มีคาร์บอน
3-6 อะตอม



wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt, By Henry Wormser

Ketose

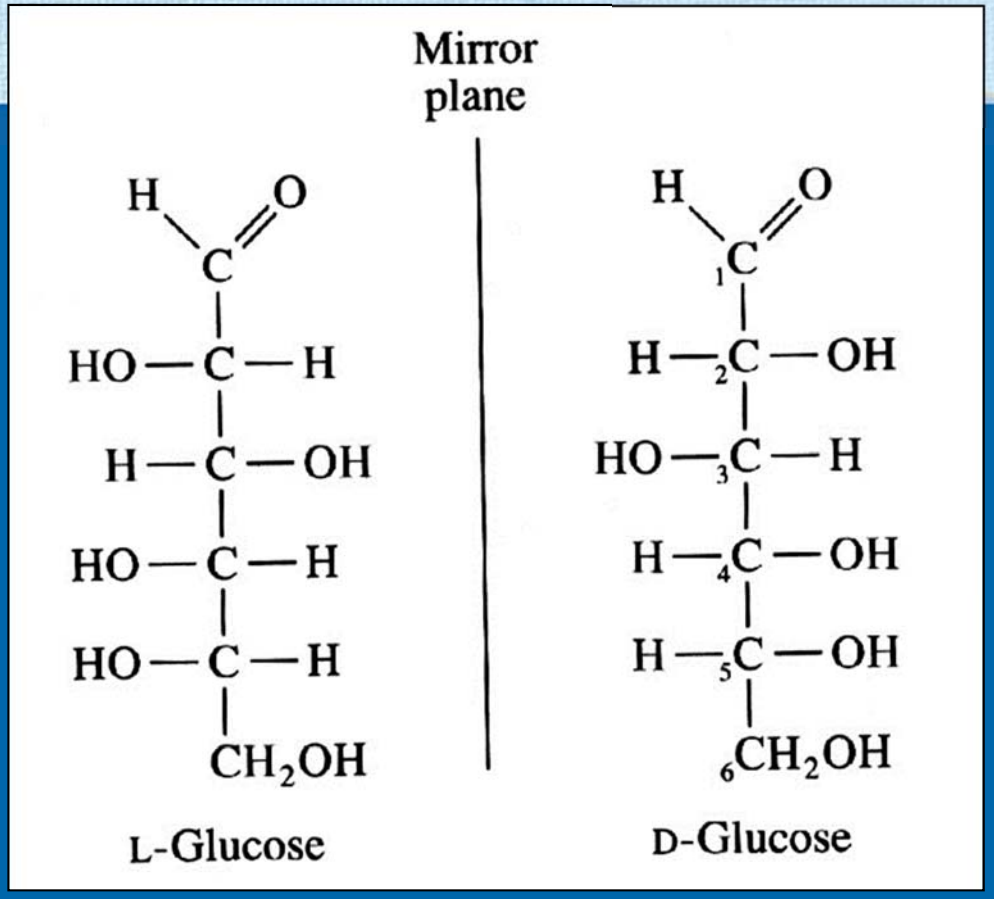
โครงสร้างคีโตสที่มีคาร์บอน 3-6 อะตอม



wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt,

By Henry Wormser

Enantiomer



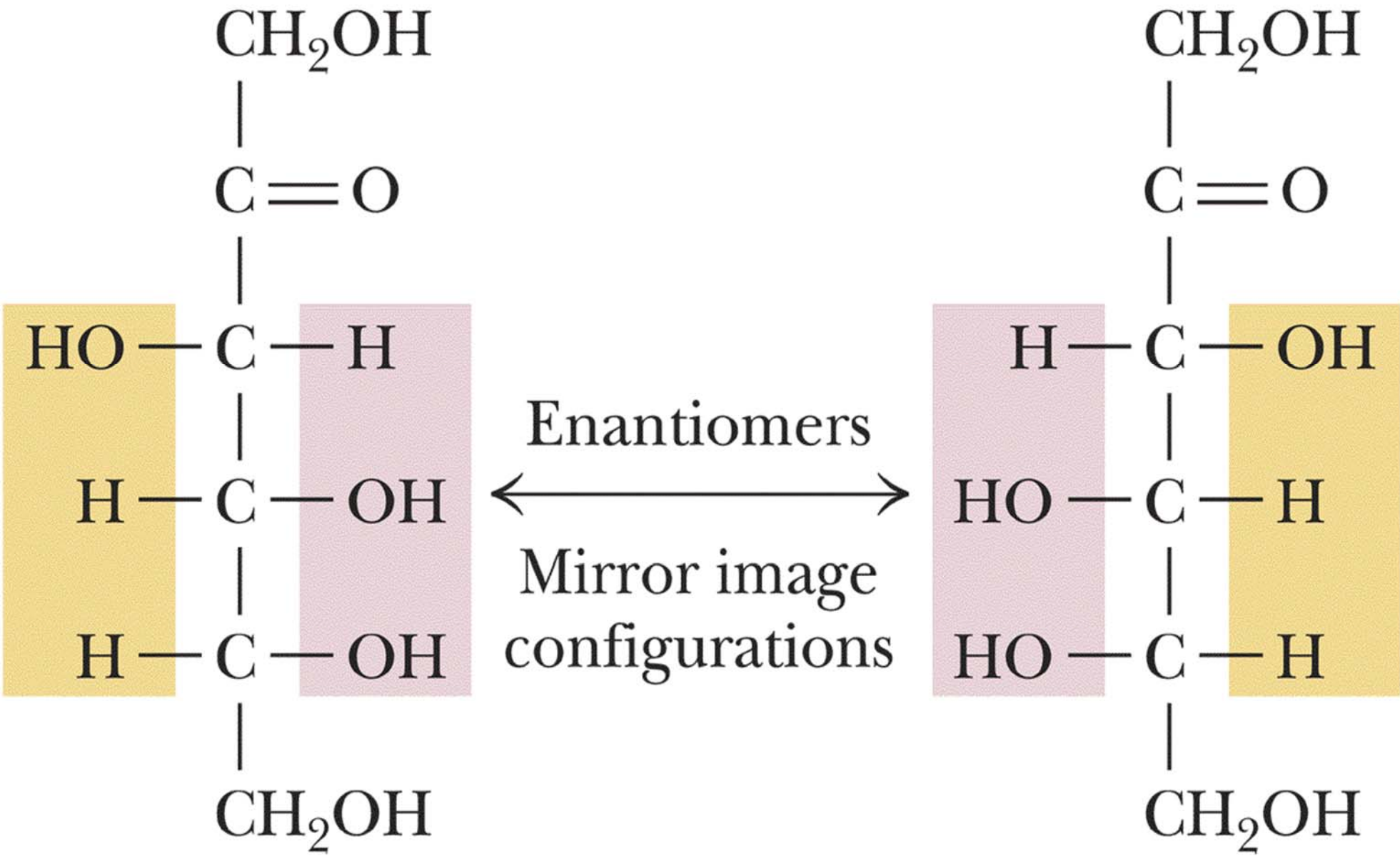
คู่ของอิแนนทิโอเมอร์จะเป็นภาพในกระจกซึ่งกันและกัน (mirror image) นั่นคือ การจัดเรียงตัวของ chiral carbon จะตรงข้ามกัน ตัวอย่างเช่น หมู่ไฮดรอกซิลที่จับกับคาร์บอนที่ 2, 3, 4 และ 5 ของ D-กลูโคสจะชี้ไปทางขวา ซ้าย ขวาและขวา ตามลำดับ ถ้าเป็น L-กลูโคสจะกลับกันคือชี้ไปทางซ้าย ขวา ซ้ายและซ้าย อิแนนทิโอเมอร์ของน้ำตาลแบบ D เป็นแบบที่พบมากในธรรมชาติ

isomer = 2^n

n = No. of chiral center

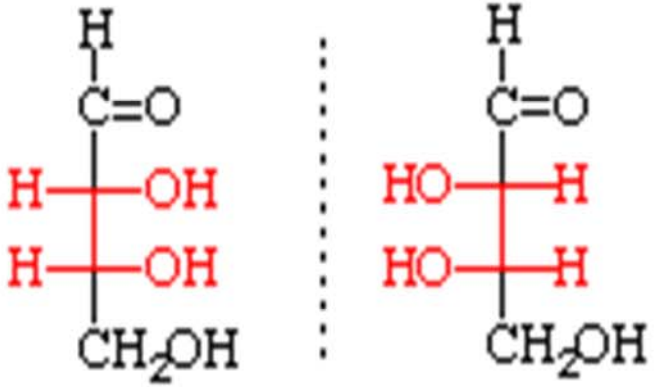
The D enantiomers of sugars predominate in nature.

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

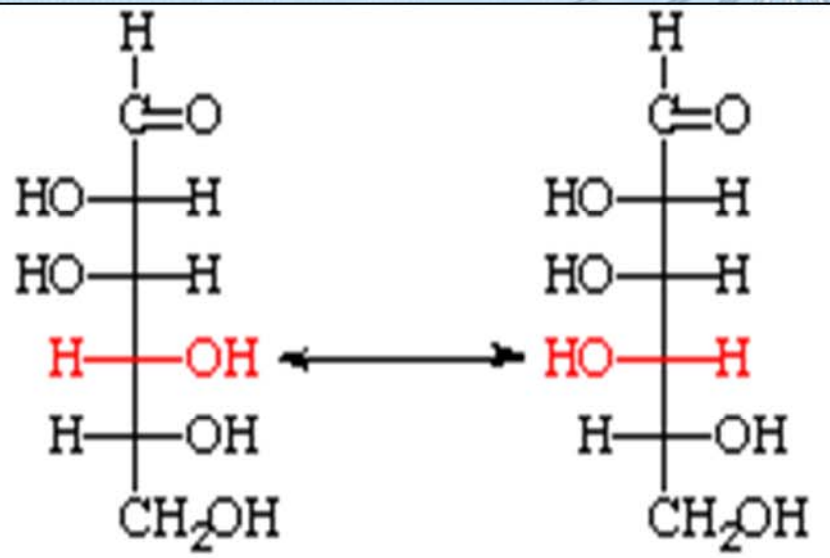


D-Fructose **L-Fructose**

Enantiomers & Epimers



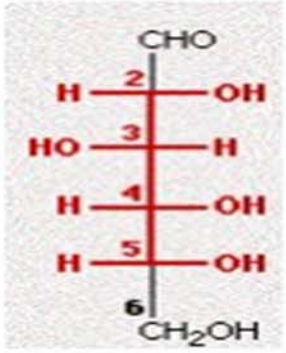
These two aldotetroses are enantiomers. They are stereoisomers that are mirror images of each other.



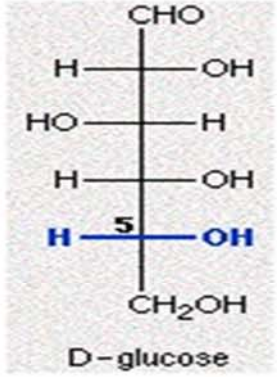
These two aldohexoses are C-4 epimers. They differ only in the position of the hydroxyl group on one asymmetric carbon (Carbon-4).

น้ำตาลที่มีการจัดเรียงตัวเหมือนกัน ยกเว้นไครัลคาร์บอนเพียงตัวเดียวเท่านั้นที่จัดเรียงตัวต่างกัน เราเรียกน้ำตาล 2 ชนิดนี้ว่าเป็นคู่อิพิเมอร์ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น

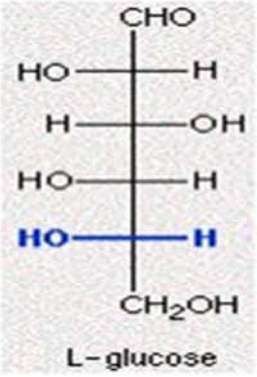
Epimers – a pair of molecules that differ around one chiral center

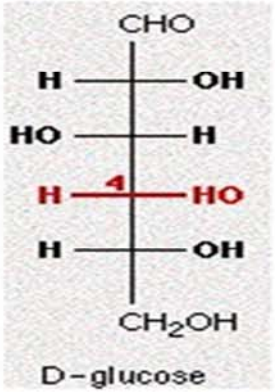


Glucose has 4 chiral centers

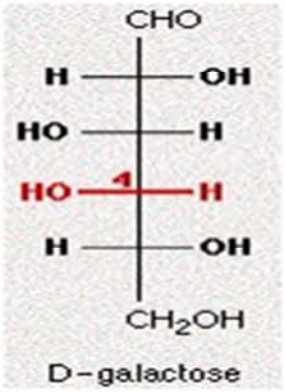


Carbon 5 determines the enantiomeric form of glucose





Glucose and galactose differ around carbon 4 and are **epimers**



D-กาแลคโตสและ D-กลูโคสเป็นคู่อิพิเมอร์ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 4

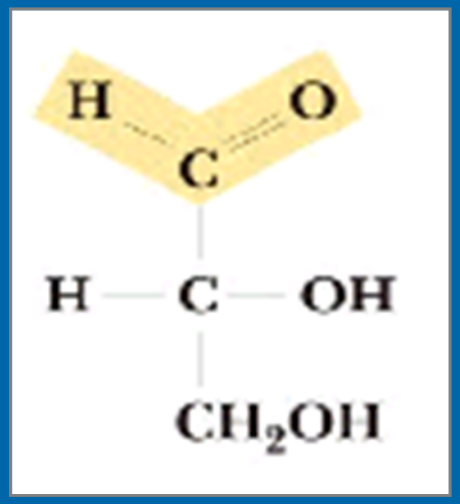
D-แมนโนสและ D-กลูโคส เป็นคู่อิพิเมอร์กันที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2

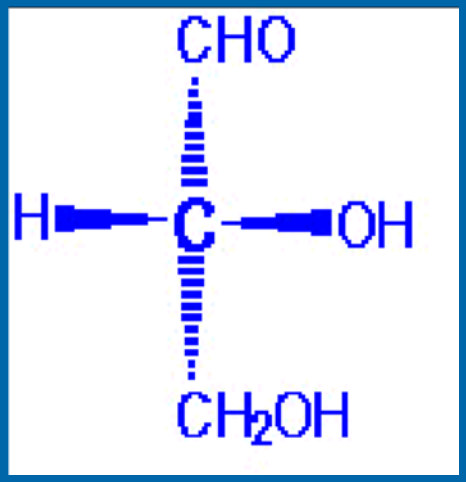
โดยที่ D-แมนโนสไม่ได้เป็นคู่อิพิเมอร์กับ D-กาแลคโตส

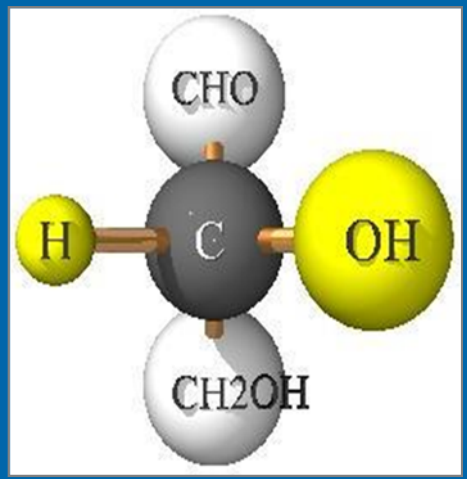
Structural Representation

1.Acyclic system

- Fischer projections
- Wedge-Slash formula





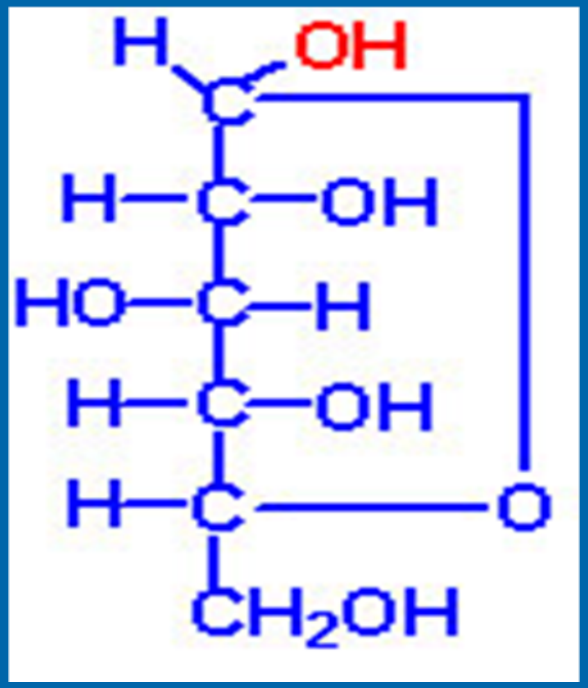


Fischer projections

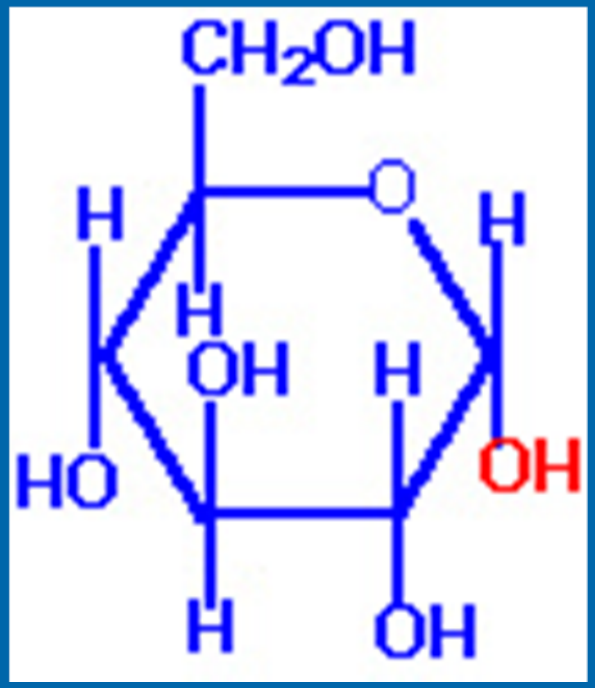
Wedge-Slash formula

2. Cyclic system

Fischer VS Haworth Projection



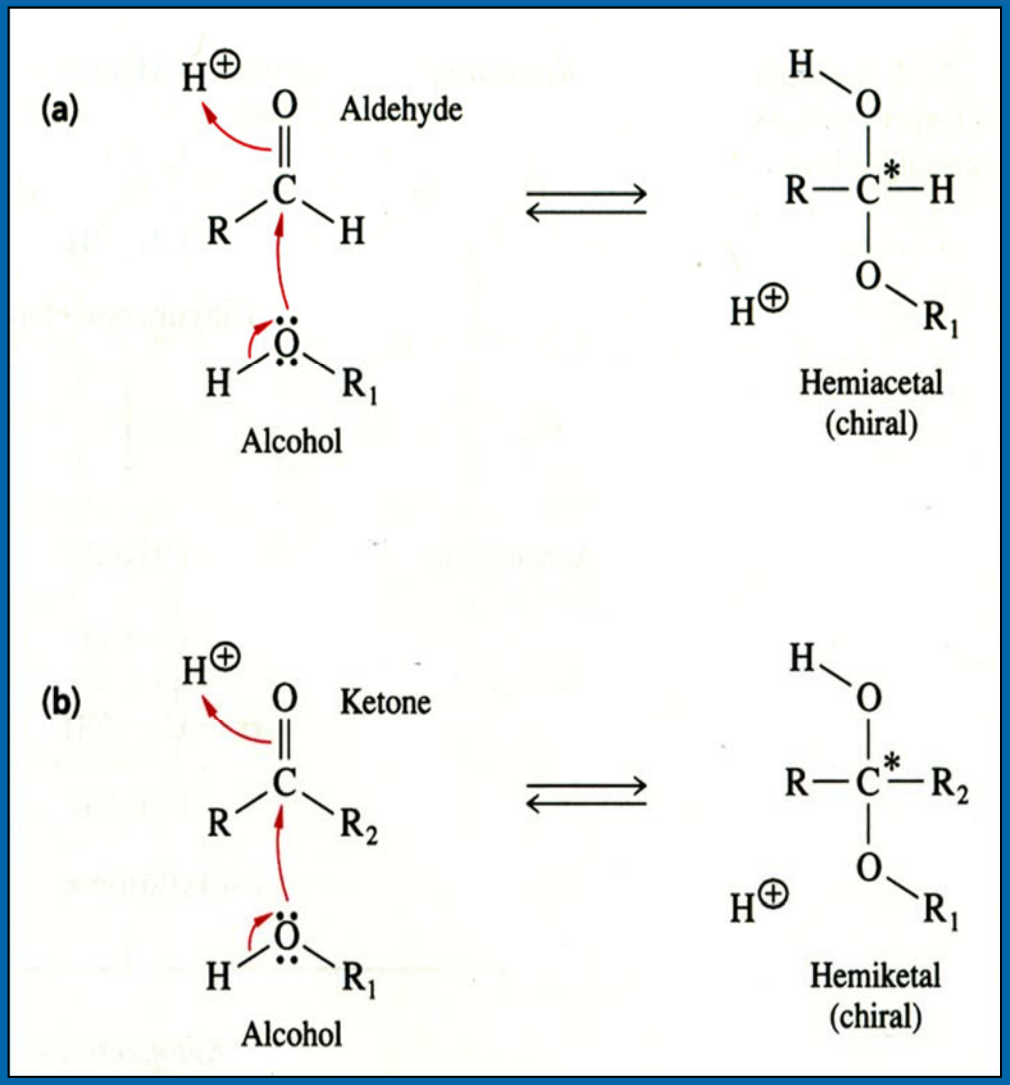
Fischer



Haworth

http://web.indstate.edu/thcme/mwking/carbohydrates.html

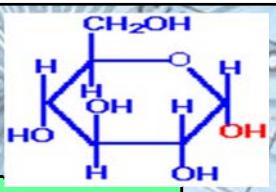
Hemiacetals/Hemiketals



เมื่อสารประกอบแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลดีไฮด์จะได้สารตัวใหม่คือ เฮมิอะเซทัล (hemiacetal) หรือถ้าทำปฏิกิริยากับคีโตนจะได้สารประกอบเฮมิคีทัล โดยออกซิเจนอะตอมที่หมู่คาร์บอนิลของสารประกอบอัลดีไฮด์มีค่าอิเล็กโตรเนกะติวิตี้สูงกว่าคาร์บอนอะตอม ดังนั้นจะดึงอิเลคตรอนเข้าหาตัวเองได้ดีกว่า ทำให้คาร์บอนอะตอมมีความเป็นขั้วบวก เมื่อเจอกับออกซิเจนอะตอมของสารประกอบแอลกอออล์ที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระจึงสามารถรับอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกับไฮโดรเจนอะตอมมาทดแทน ทำให้ไฮโดรเจนอะตอมหลุดออกไปในสภาพไอออน คาร์บอนอะตอมที่หมู่คาร์บอนิลเมื่อรับอิเล็กตรอนมาจะทำให้พันธะคู่ C = O มีอิเล็กตรอนมากเกินมีสภาพไม่เสถียร จึงถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับไฮโดรเจนอิออนเกิดพันธะขึ้นและได้สารประกอบเฮมิอะซิทัลดังรูปส่วนสารประกอบเฮมิคีทัลก็เกิดปฏิกิริยาในทำนองเดียวกัน

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

Cyclization



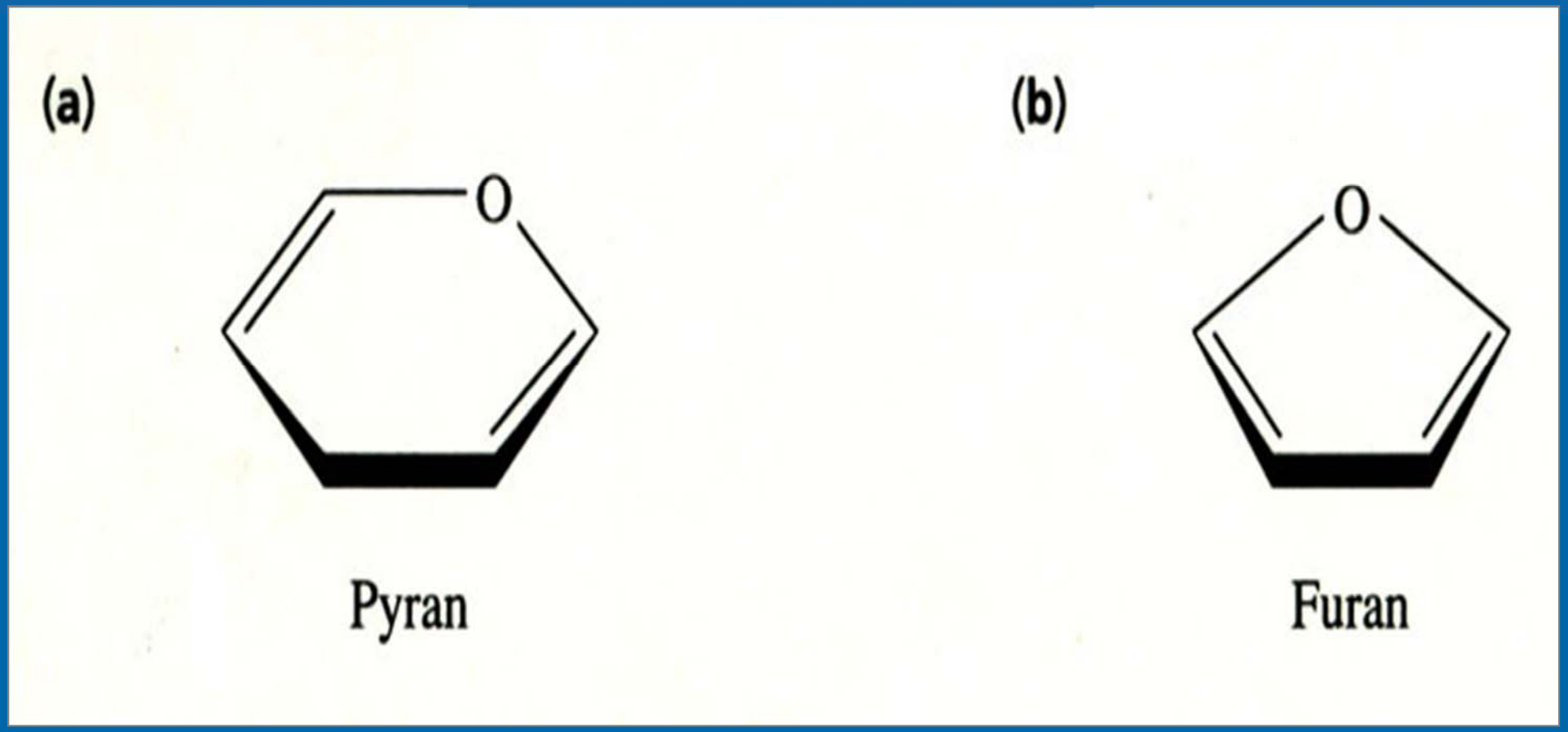
“Intramolecular hemiacetals/hemiketals”

- น้ำตาลอัลโดสที่มีคาร์บอนอะตอมอย่างน้อย 5 อะตอม และน้ำตาลคีโตสที่มีคาร์บอน อะตอมอย่างน้อย 6 อะตอม คาร์บอนิลคาร์บอนและหมู่ไฮดรอกซิลภายในโมเลกุลเดียวกันสามารถเกิดปฏิกิริยากันเอง (Intramolecular reaction) ได้สารประกอบ cyclic hemiacetal และ cyclic hemiketal ตามลำดับ

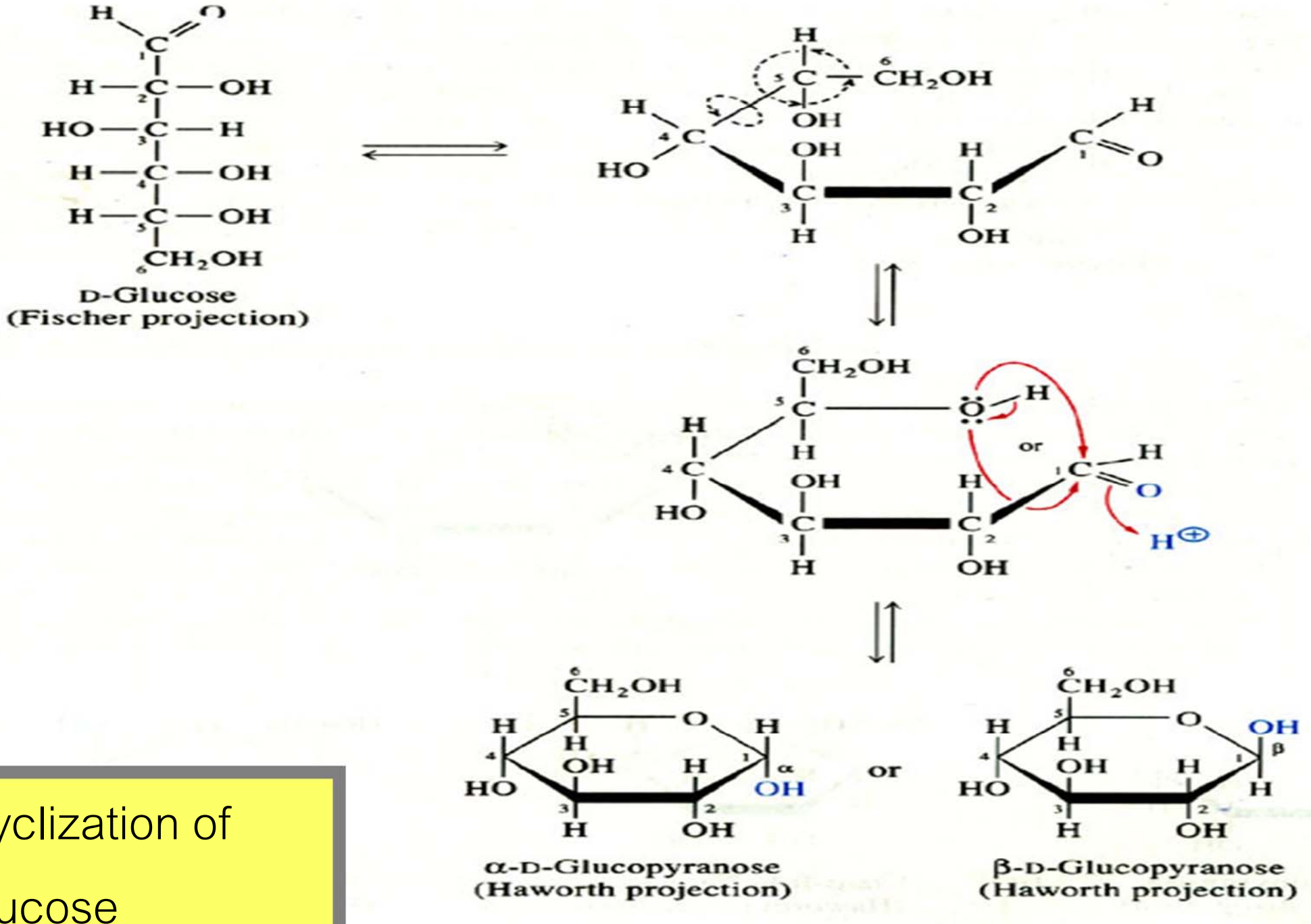
- สารประกอบไซคลิกที่ได้นี้อาจมีโครงสร้างเป็นแบบ "pyran" (six-membered ring) หรือ "furan" (five-membered ring) จึงเรียกว่าน้ำตาล "pyranose" และ "furanose" ตามลำดับ

- โครงสร้างวงแหวนเป็นสารประกอบประเภท heterocyclic เนื่องจากมีออกซิเจนอะตอม 1 อะตอม ซึ่งมาจากหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนหนึ่งของวงแหวนด้วย

Cyclic sugar

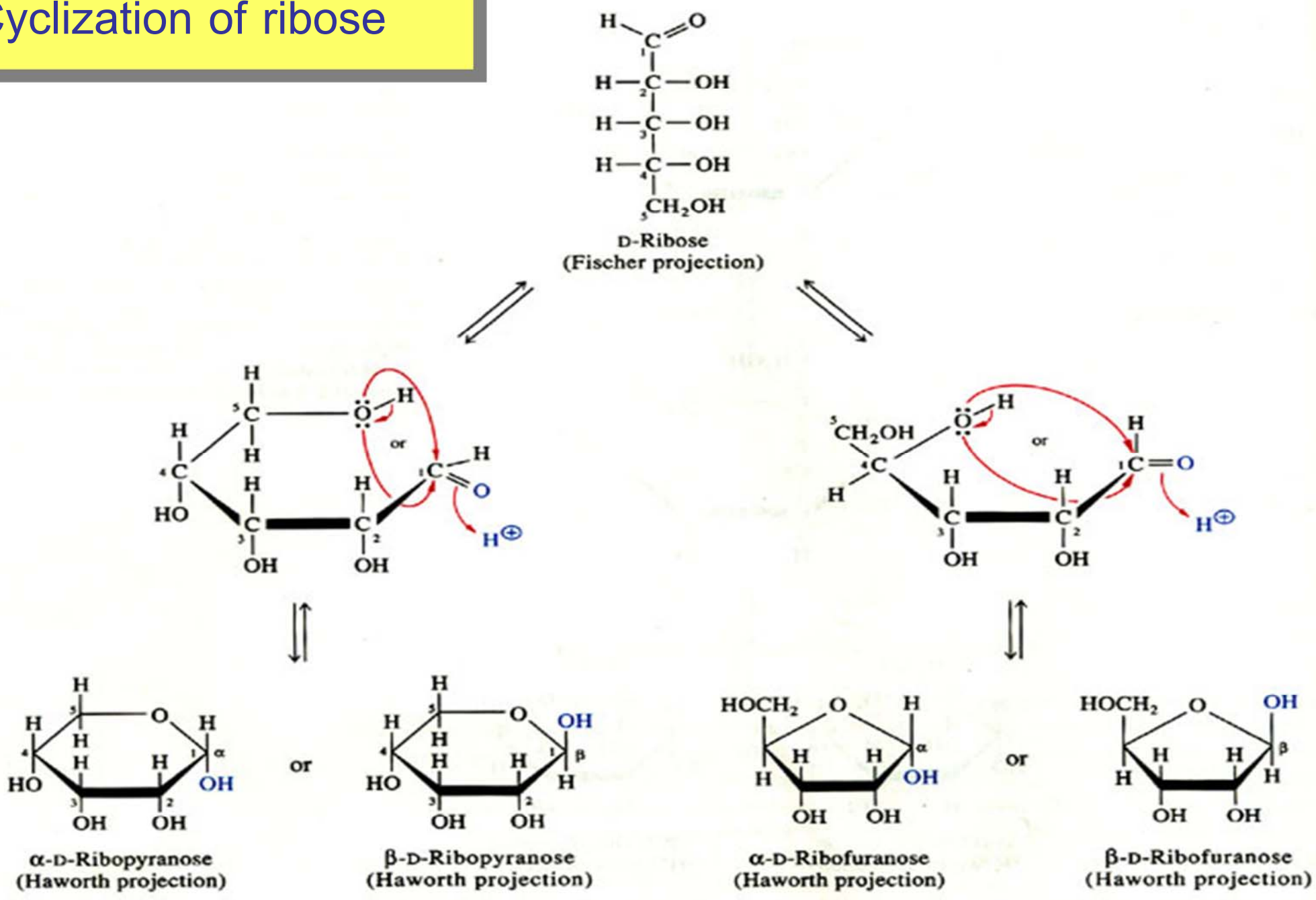


"pyran" (six-membered ring) and "furan" (five-membered ring)

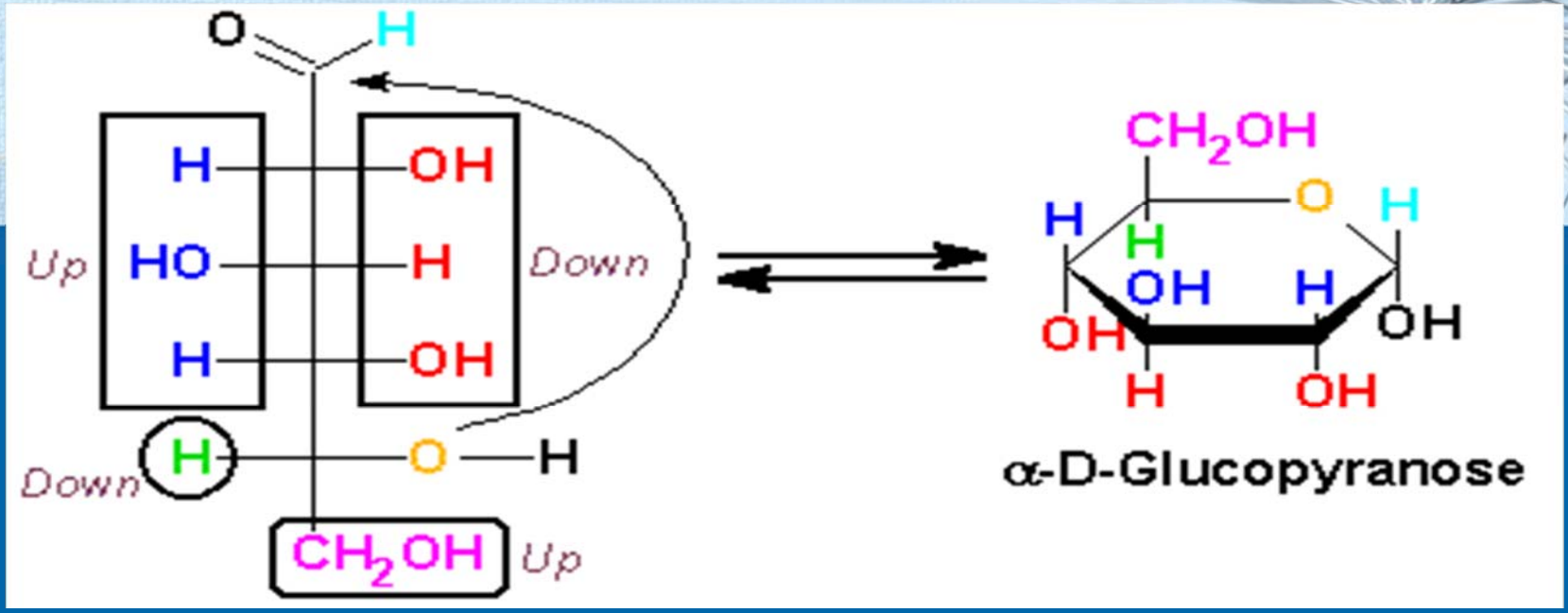


Cyclization of glucose

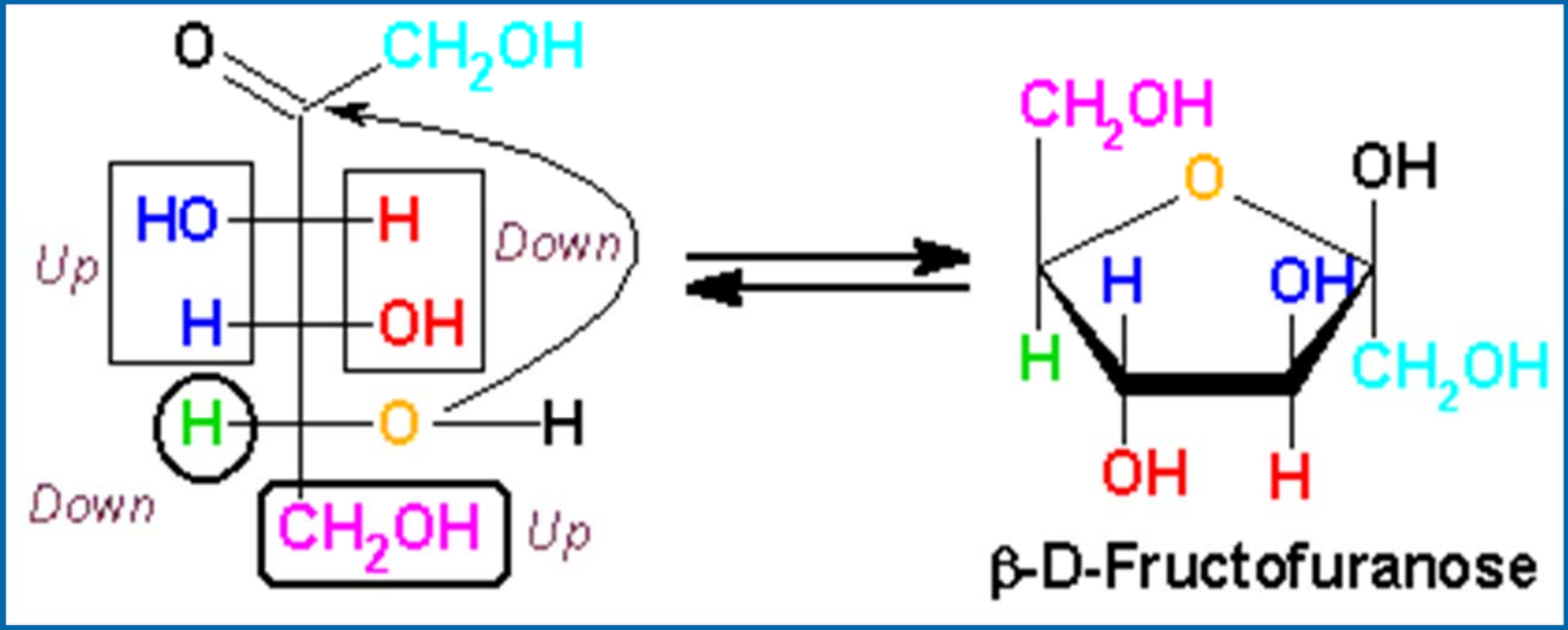
Cyclization of ribose



Glucose

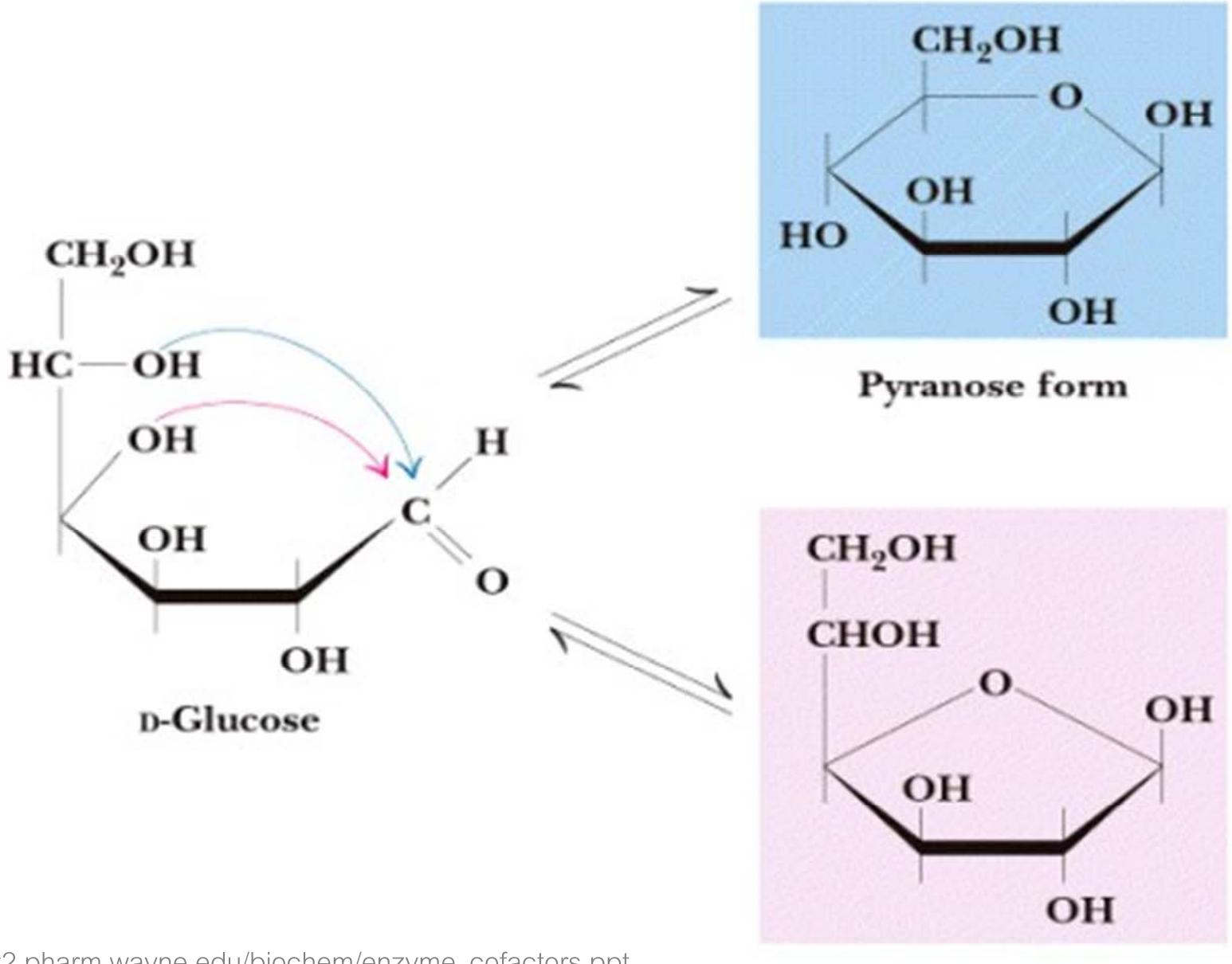


Fructose



http://www.stark.kent.edu/~cearley/PChem/sugar/CyclicF5.gif

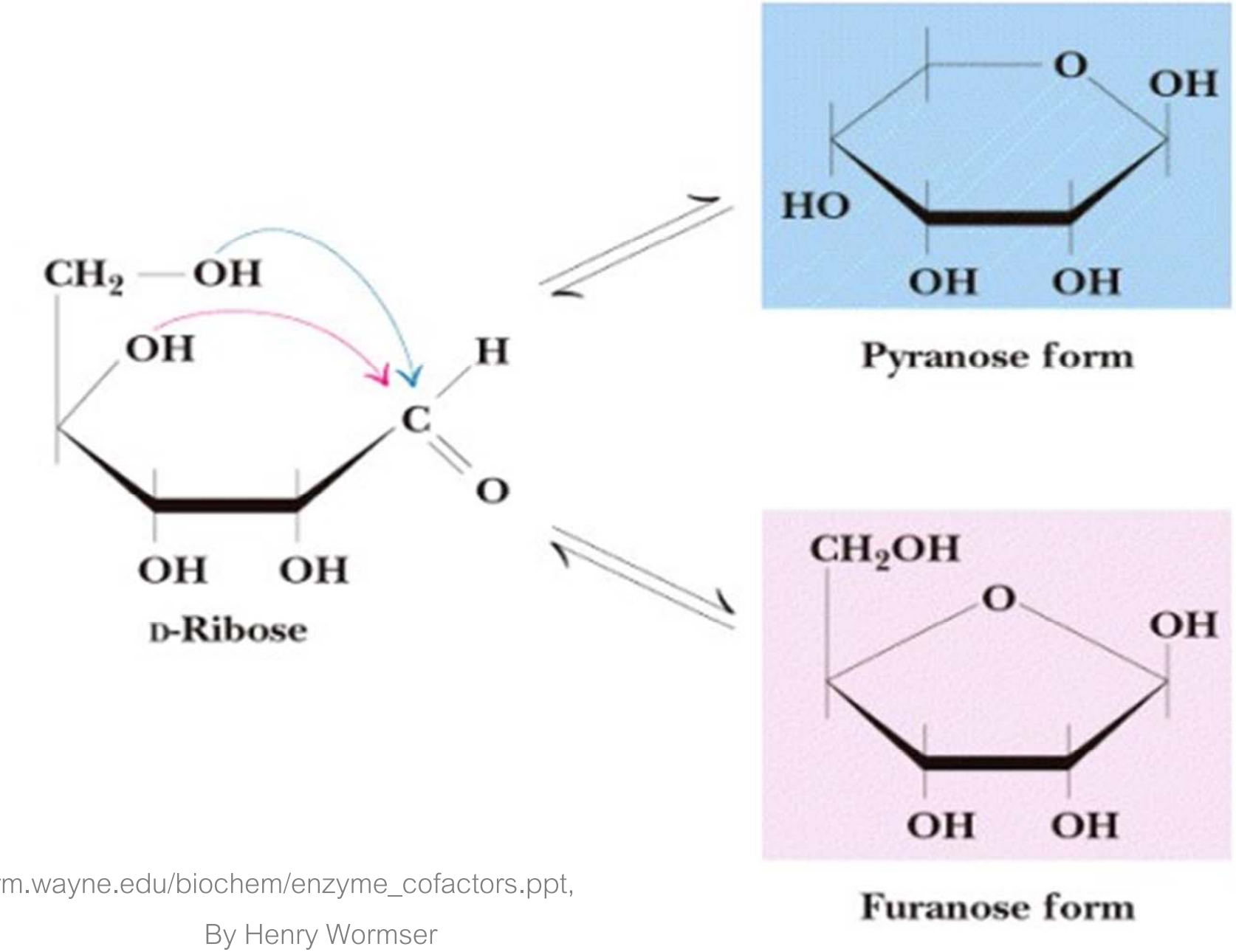
Pyranose and furanose forms of glucose



wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt,

By Henry Wormser

Pyranose and furanose forms of ribose

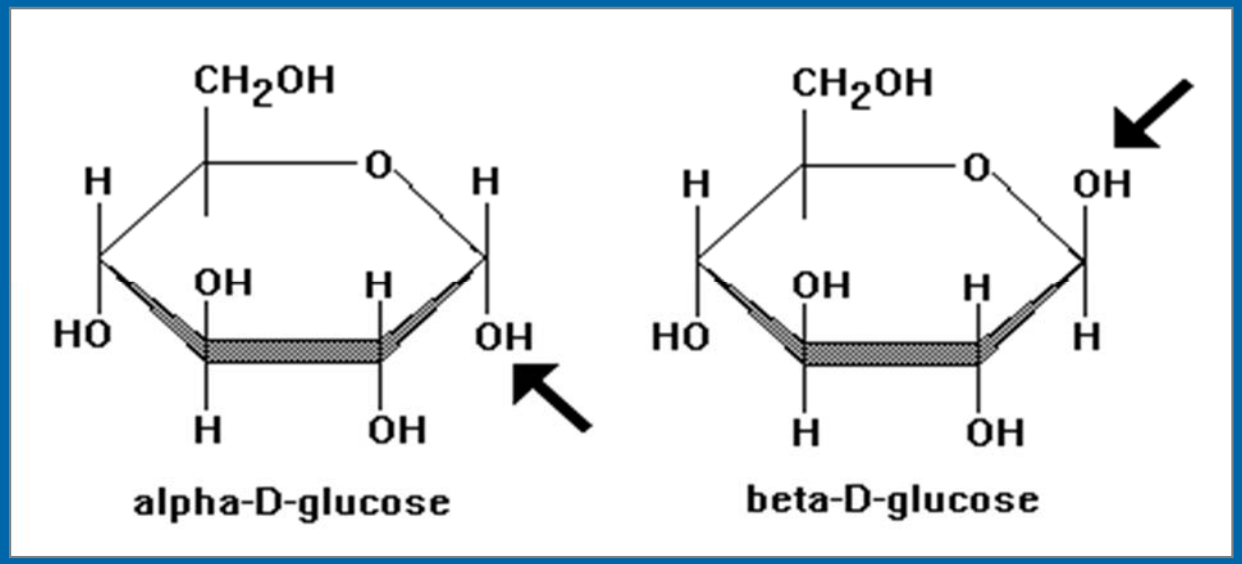


wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt,

By Henry Wormser

Alpha-/beta-anomers

New chiral center → 2 stereoisomer

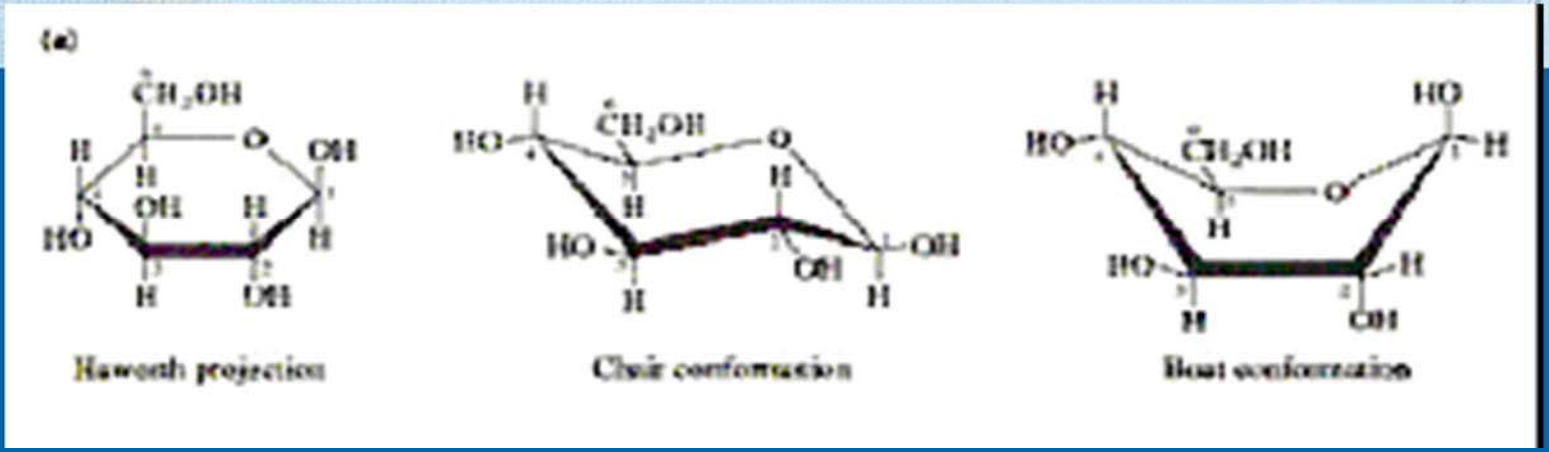


(anomers)

คาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของโมโนแซคคาไรด์ในรูปวงซึ่งถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายที่สุดคือคาร์บอนที่จับกับออกซิเจนสองอะตอม ซึ่งคาร์บอนที่ตำแหน่งนี้จะเรียกว่า "อะโนเมอริกคาร์บอน (anomeric carbon)" คาร์บอนนี้จะจับกับหมู่ที่แตกต่างกัน 4 หมู่ ดังนั้นจึงจัดเป็นไครัลคาร์บอนโดยมีการจัดเรียงตัว 2 แบบ คือ α และ β แต่ละไอโซเมอร์จะเรียกว่า "Anomer"

http://www.mansfield.ohio-state.edu/~sabedon/biol1025.htm#monosaccharide

Pyranose/furanose conformation

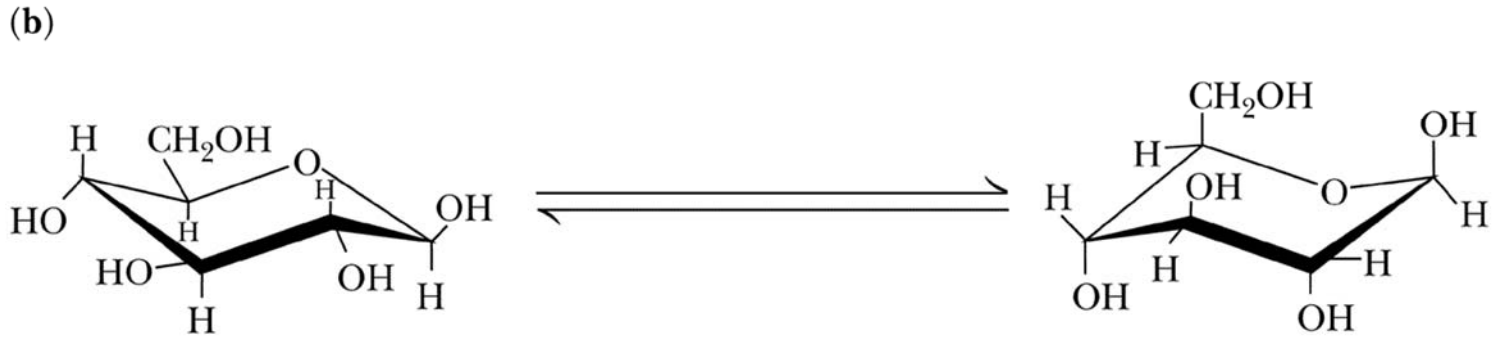


❖ การจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของโมโนแซคคาไรด์เป็นแบบ tetrahedral (มีมุมระหว่างพันธะเกือบ 110°) ดังนั้นวงแหวนของโมโนแซคคาไรด์จึงไม่อยู่ในแนวระนาบ (2 มิติ)

❖ วงแหวนไพราโนสมีรูปแบบการจัดเรียงตัวในสามมิติได้ 2 แบบคือ แบบเก้าอี้ (chair) และแบบเรือ (boat) ไพราโนสแต่ละตัวสามารถจัดเรียงตัวในแบบเก้าอี้ได้ 2 แบบและแบบเรือ 6 แบบ เนื่องจากการจัดเรียงตัวของหมู่แทนที่ในแบบเก้าอี้จะทำให้มีการผลักกันน้อยที่สุด ดังนั้นโดยทั่วไปรูปแบบเก้าอี้จึงมีความเสถียรมากกว่าแบบเรือ

❖ วงแหวนฟิวราโนสอาจมีการจัดเรียงตัวแบบรูปจดหมาย (envelope) ซึ่งมีอะตอมหนึ่งในห้าที่อยู่นอกระนาบและอะตอมอีกสี่อะตอมอยู่ในระนาบ หรือในรูปแบบบิด (twist) ซึ่งมีอะตอมในวงแหวน 2 อะตอมที่อยู่นอกแนวระนาบ ฟิวราโนสแต่ละตัวจะมี conformation แบบซองจดหมายได้ 10 แบบและแบบบิดได้ 10 แบบเช่นกัน

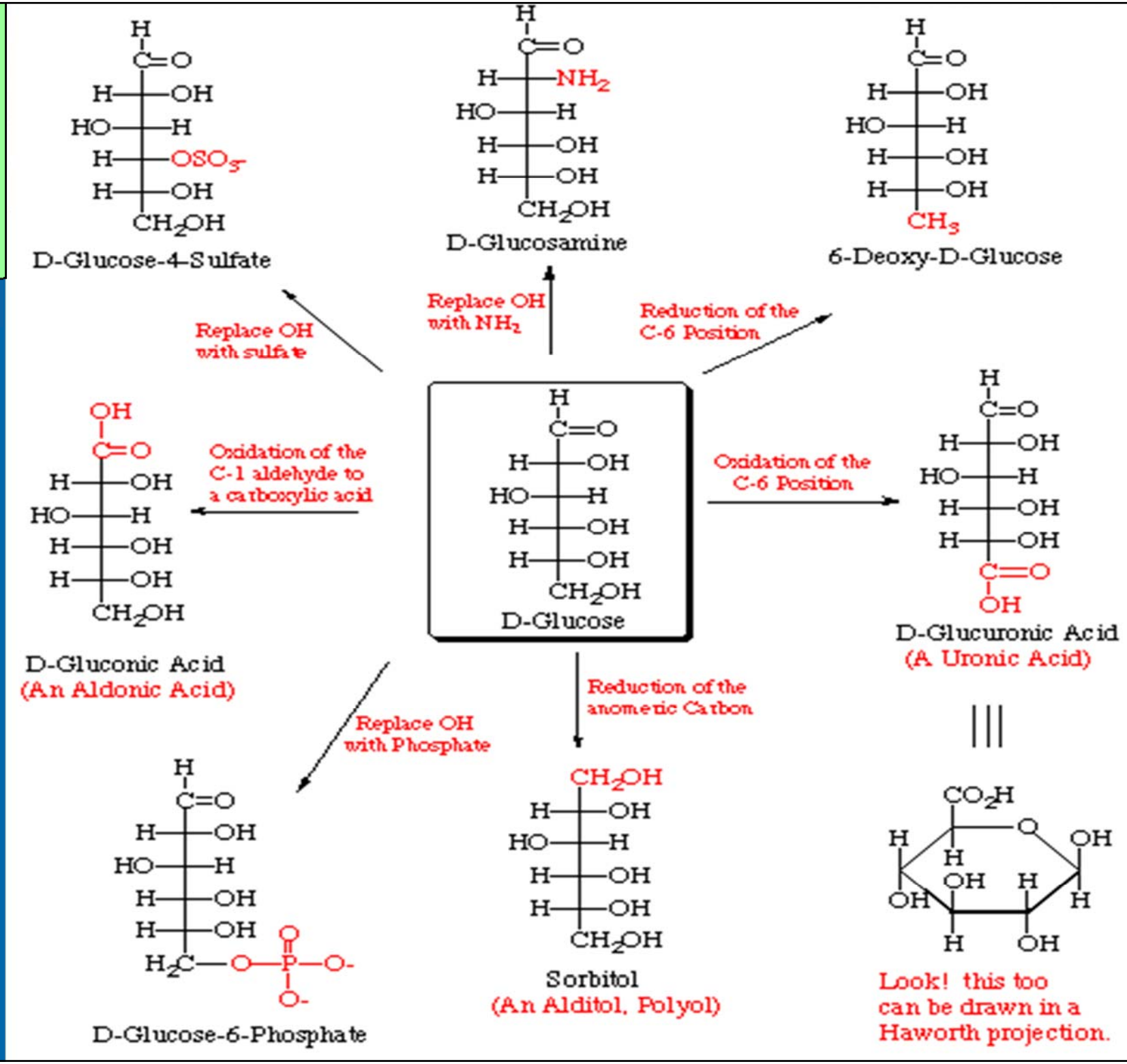
Chair and boat conformations of a pyranose sugar



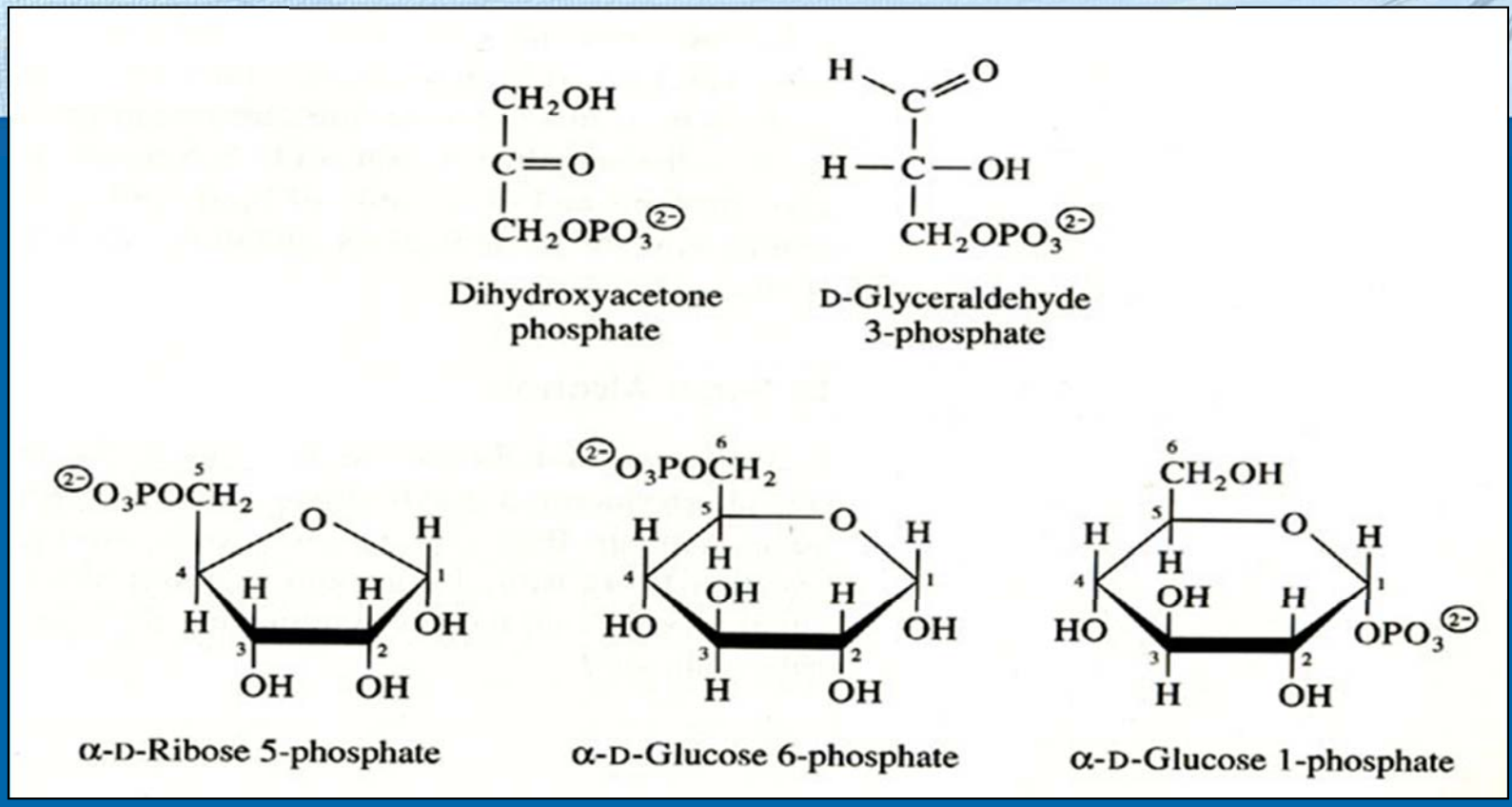
2 possible chair conformations of β-D-glucose

Monosaccharide Derivatives

Glucose Derivatives



Phosphate Sugar

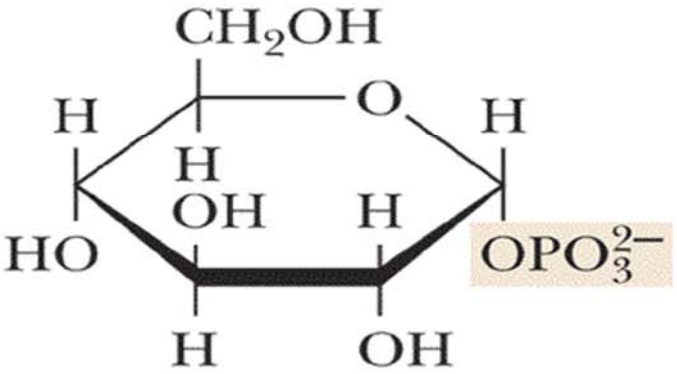


สิ่งมีชีวิตจะนำโมโนแซคคาไรด์ไปใช้ในรูปของอนุพันธ์ฟอสเฟตเอสเทอร์

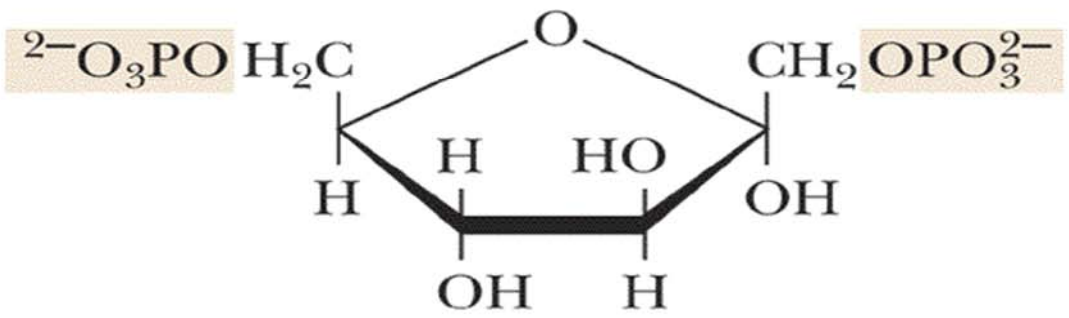
น้ำตาลไตรโอสฟอสเฟต ไรโบส-5-ฟอสเฟตและกลูโคส-6-ฟอสเฟต เป็นน้ำตาลฟอสเฟตเอสเทอร์แบบง่าย

ส่วนกลูโคส-1-ฟอสเฟตเป็นเฮมิอะซิทัลฟอสเฟตซึ่งทำให้มันมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

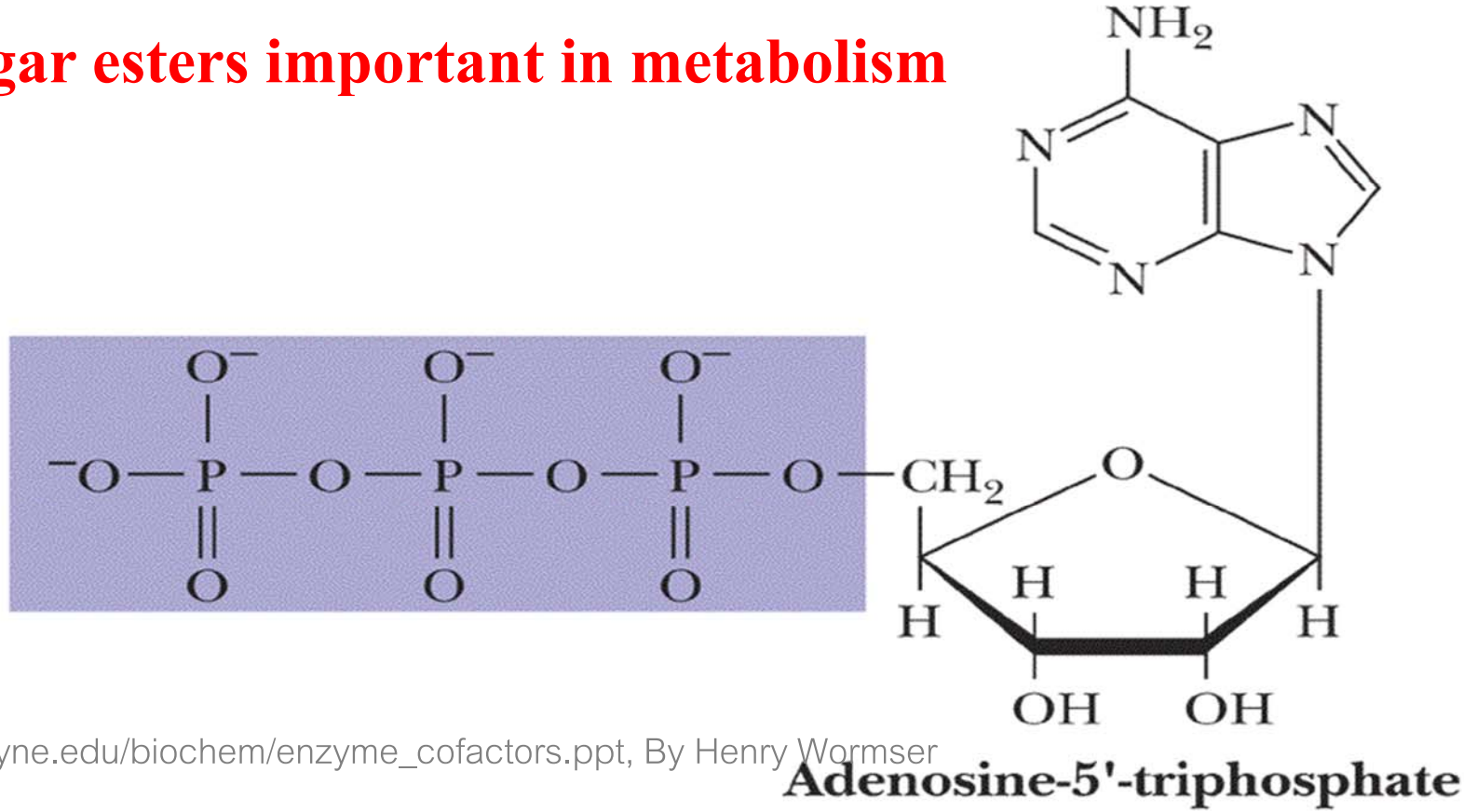


α-D-Glucose-1-phosphate



α-D-Fructose-1,6-bisphosphate

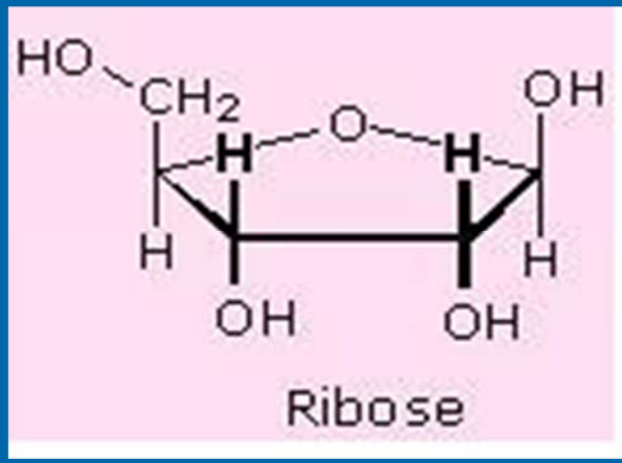
Several sugar esters important in metabolism



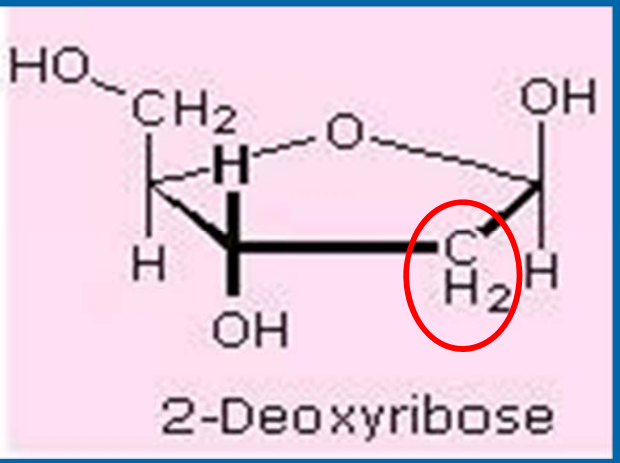
Adenosine-5'-triphosphate

Deoxy Sugar

มีหมู่ –OH ที่ถูกแทนที่ด้วย H

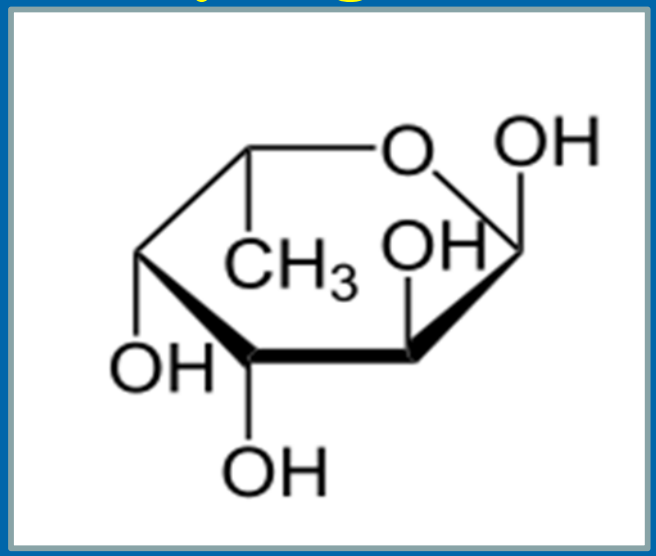


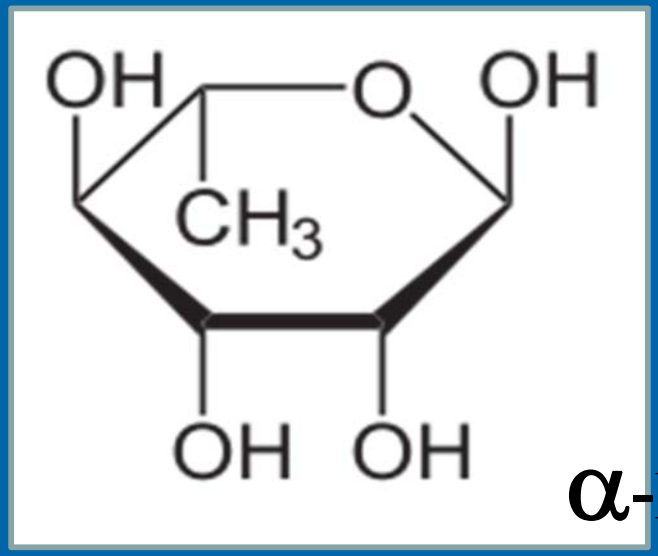
Ribose



2-Deoxyribose

6-deoxy-L-galactose

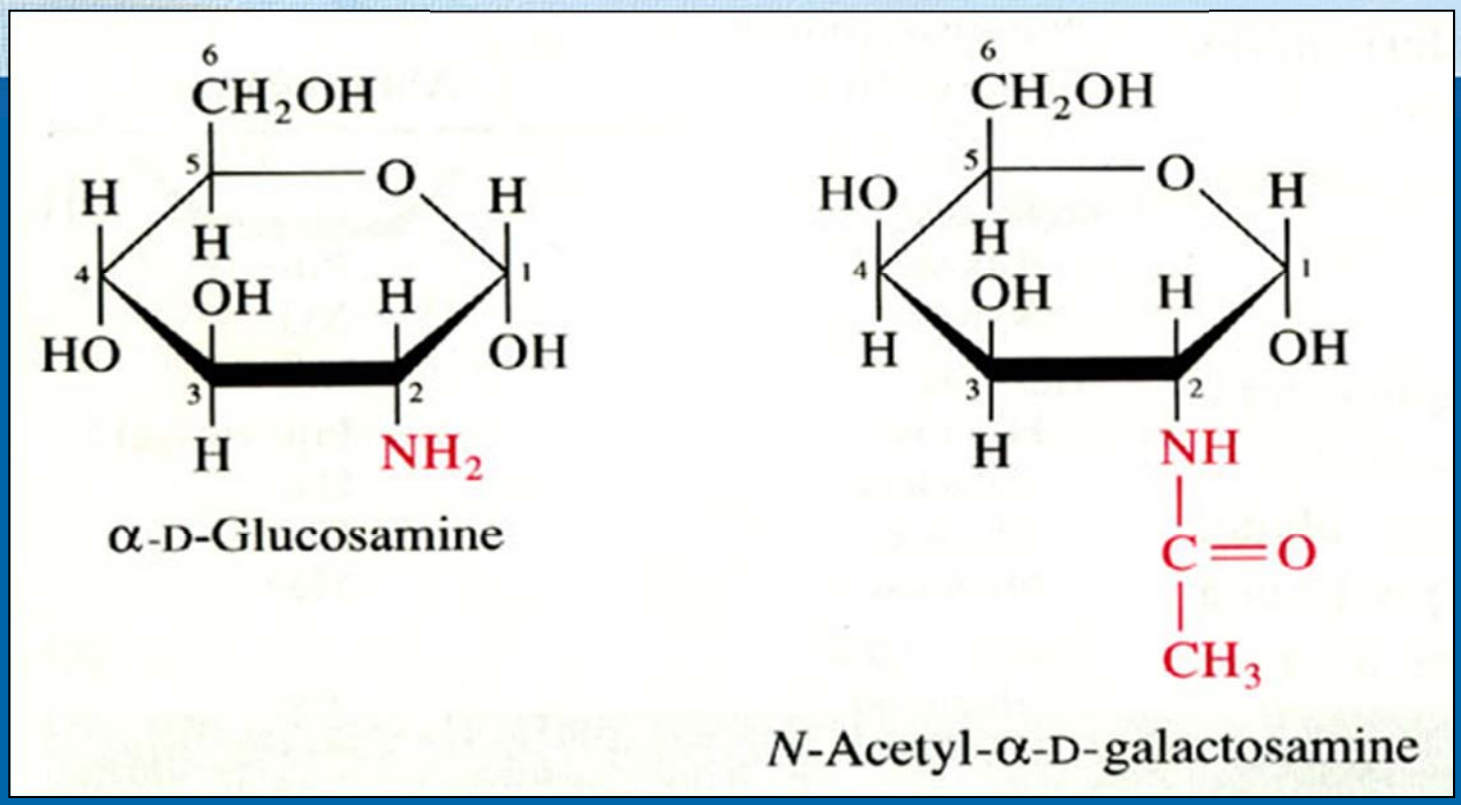




α-L-Rhamnose

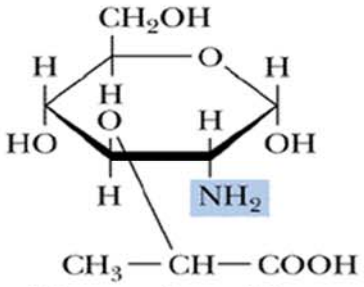
http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

Amino sugar

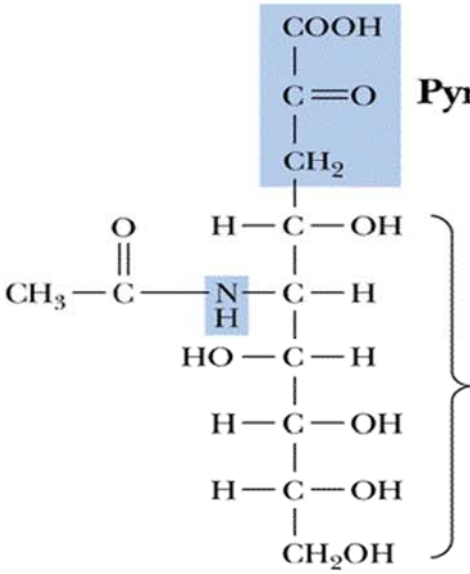


เป็นน้ำตาลที่มีหมู่อะมิโนแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลหมู่ใดหมู่หนึ่งของโมโนแซคคาไรด์ บางครั้งหมู่อะมิโนนี้จะถูก acetylated

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf



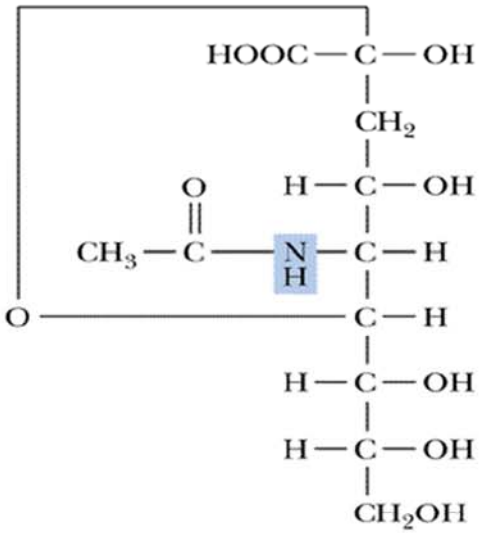
Muramic acid



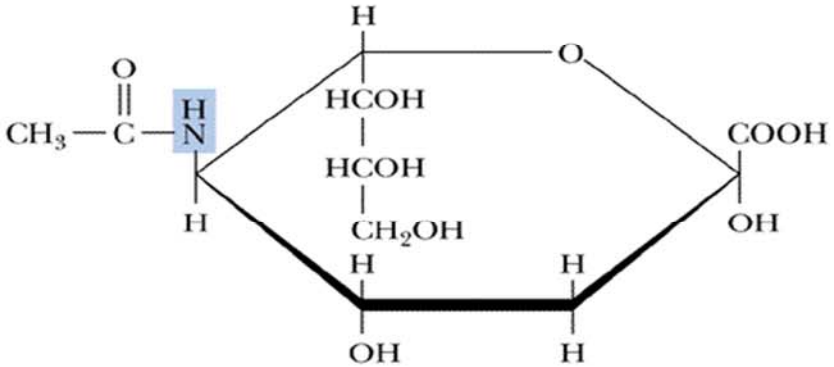
Pyruvic acid

N-Acetylmannosamine

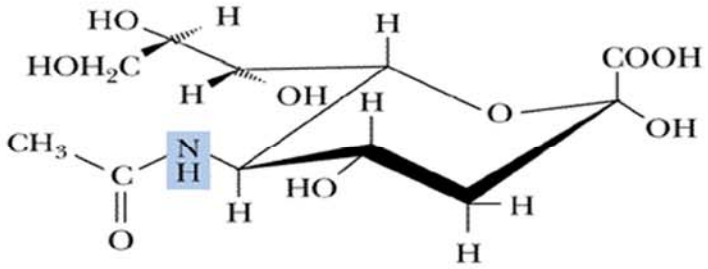
N-Acetyl-D-neuraminic acid (NeuNAc)



Fischer projection



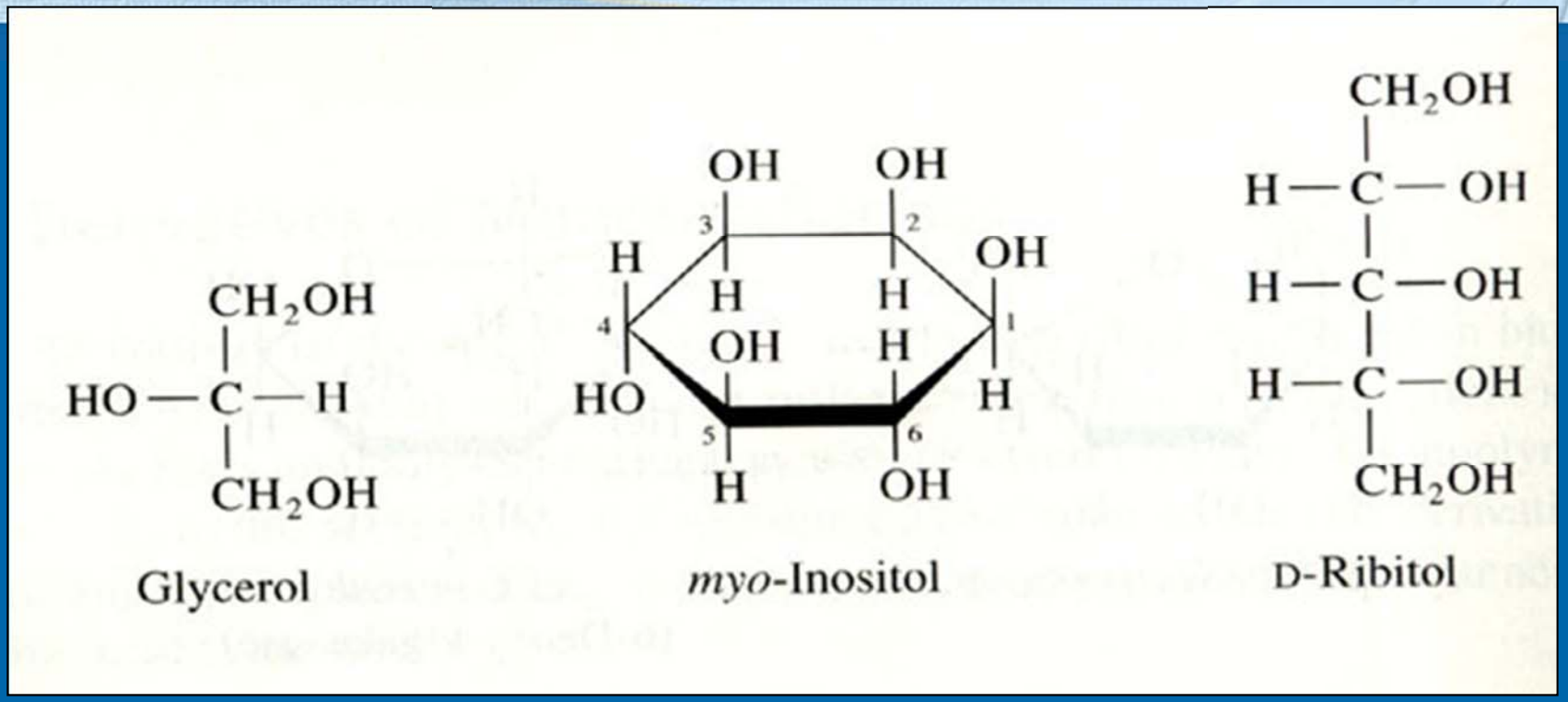
Haworth projection



Chair conformation

N-Acetyl-D-neuraminic acid (NeuNAc), a sialic acid

Sugar Alcohol



เกิดขึ้นโดย Carbonyl oxygen ในโมโนแซคคาไรด์ถูกรีดิวซ์ได้เป็น polyhydroxy alcohol

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

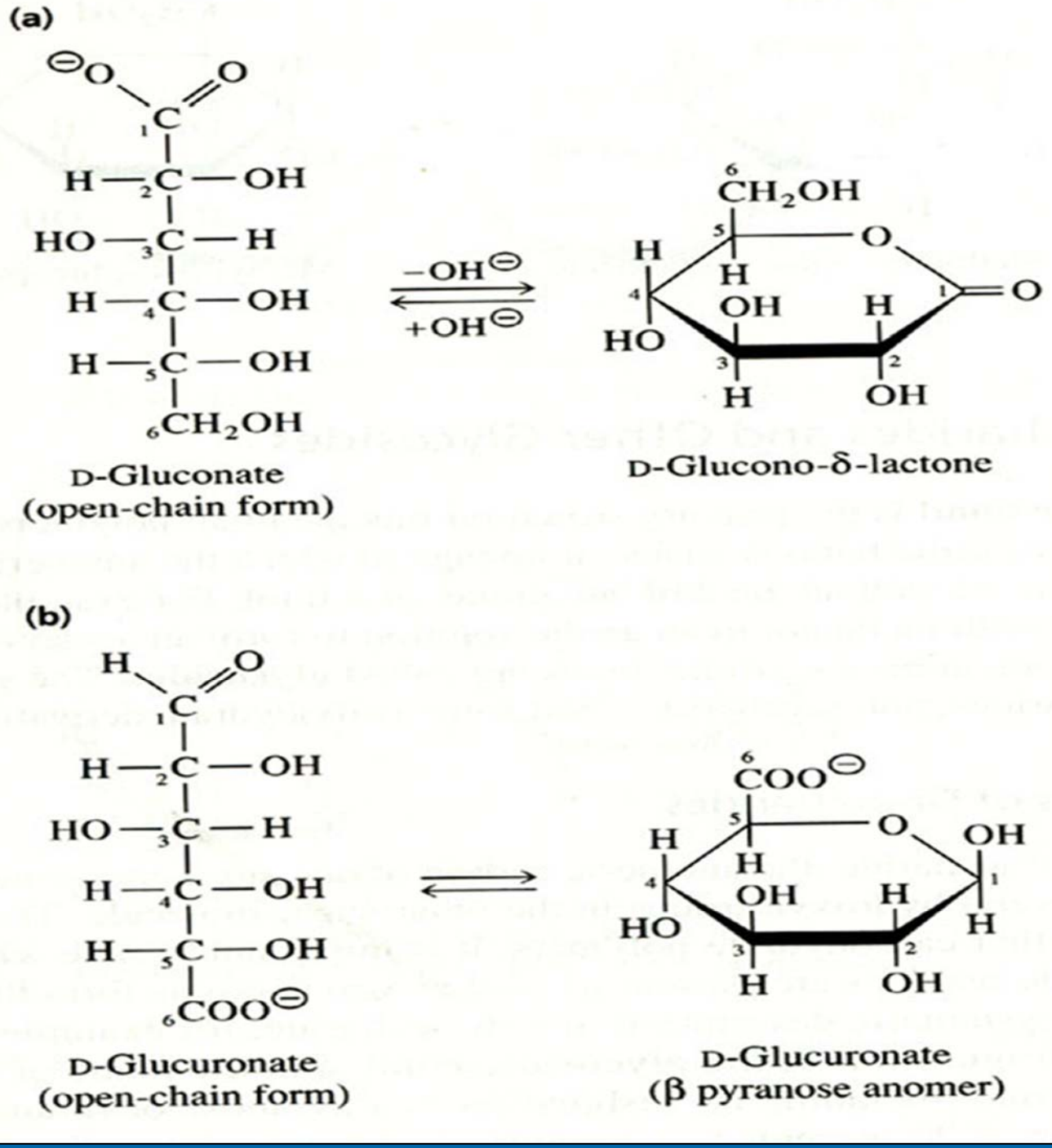
Sugar alcohols are very useful intermediates

- Mannitol is used as an osmotic diuretic
- Glycerol is used as a humectant and can be nitrated to nitroglycerin
- Sorbitol can be dehydrated to tetrahydropyrans and tetrahydrofuran compounds (sorbitans)
- Sorbitans are converted to detergents known as spans and tweens (used in emulsification procedures)
- Sorbitol can also be dehydrated to 1,4,3,6-dianhydro-D-sorbitol (isosorbide) which is nitrated to ISDN and ISMN (both used in treatment of angina)

Sugar acid

กรดคาร์บอกซิลิกได้จากการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของน้ำตาลอัลโดสได้เป็นกรดอัลโดนิก (aldonic acid) หรือโดยการเกิดออกซิเดชันที่คาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งท้ายสุด (คาร์บอนอะตอมที่มี primary alcohol) ได้เป็นกรดอัลดูโรนิก (alduronic acid)

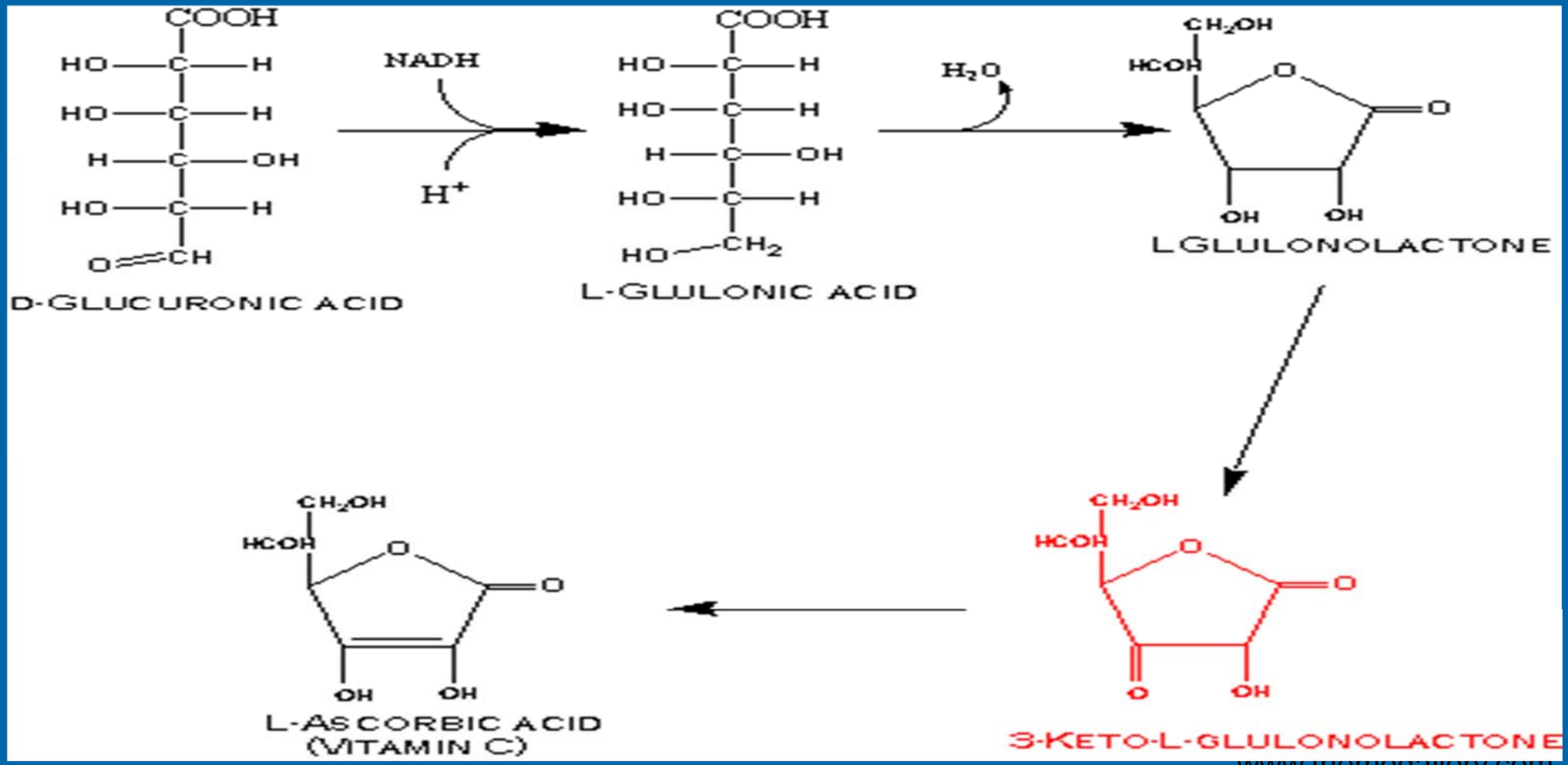
ในสภาพสารละลายที่เป็นด่างกรดอัลโดนิกจะอยู่ในรูปของโครงสร้างเปิด และในสภาพที่เป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายในโมเลกุลระหว่างหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิล ได้เป็นสารประกอบแลคโทน (lactones)



http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

วิตามิน C หรือ Ascorbic acid

เป็นสารประกอบที่มี 6 คาร์บอนมาอยู่ใกล้ชิดกับกูลโคส

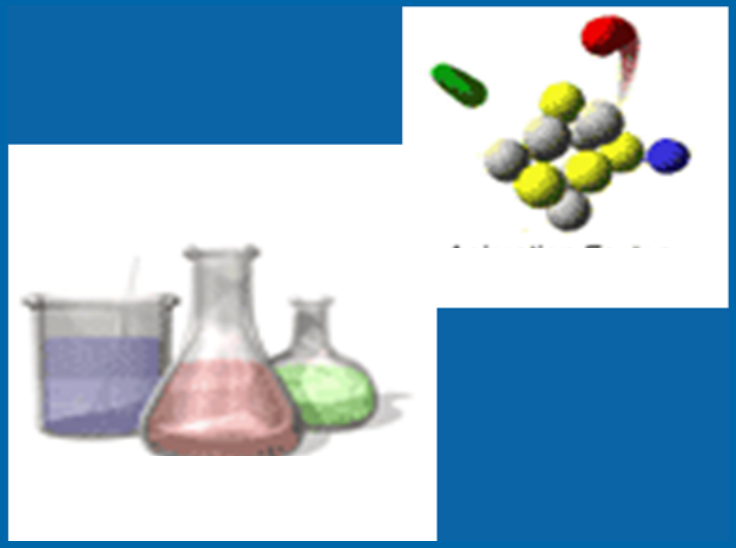


www.themegallery.com,

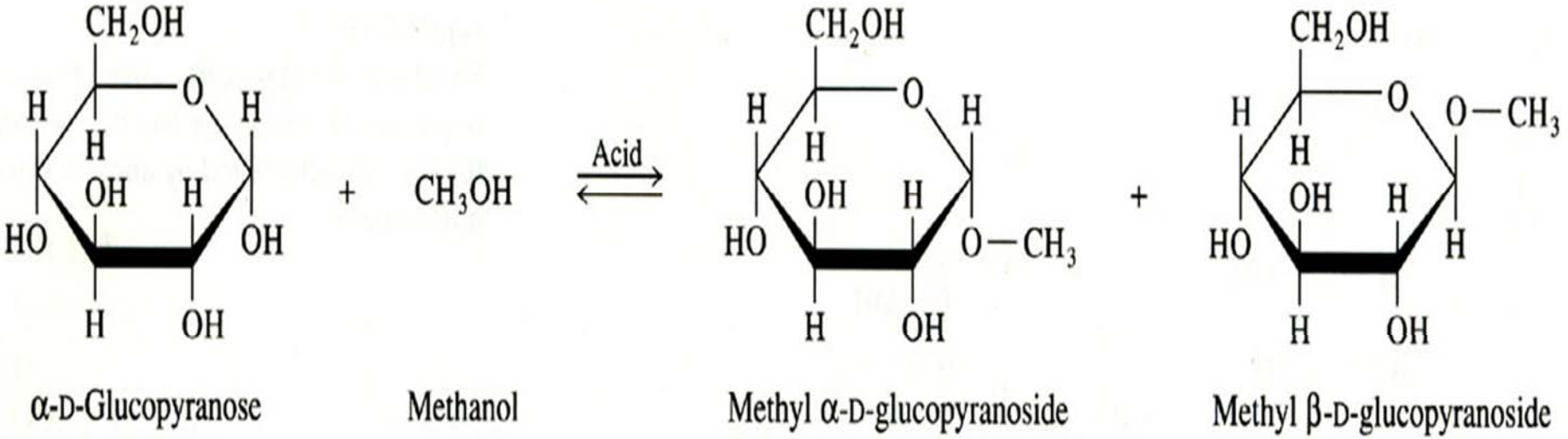
Oligosaccharide

Disaccharide และ glycoside อื่นๆ

Glycoside & Glycosidic linkage



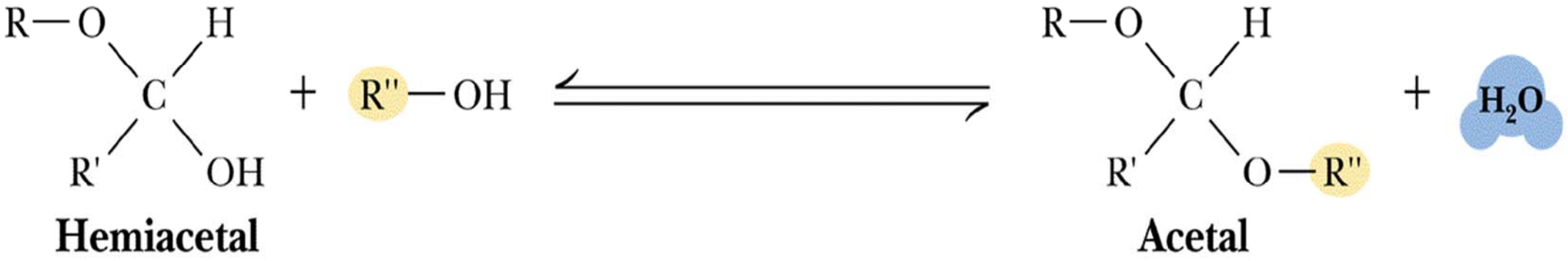
Glycoside



พันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) เป็นพันธะที่เชื่อมระหว่างโมโนแซคคาไรด์ในโอลิโกแซคคาไรด์และโพลีแซคคาไรด์ทุกชนิด พันธะไกลโคซิดิกเป็น acetal linkage ซึ่งอะโนเมอริกคาร์บอนของน้ำตาลเกิดการรวมตัวกับแอลกอฮอล์ (alcohol) เอมีน (amine) หรือไทออล (thiol) ตัวอย่างเช่น กลูโคไพราโนสจะทำปฏิกิริยากับเมทธานอลในสารละลายที่เป็นกรดได้สารประกอบอะซิทัล (acetal) ดังรูป สารประกอบที่มี glycosidic bond รวมเรียกว่าสารประกอบไกลโคไซด์ ซึ่งรวมถึงไดแซคคาไรด์ โพลีแซคคาไรด์และอนุพันธ์ของคาร์โบไฮเดรทบางตัว

http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

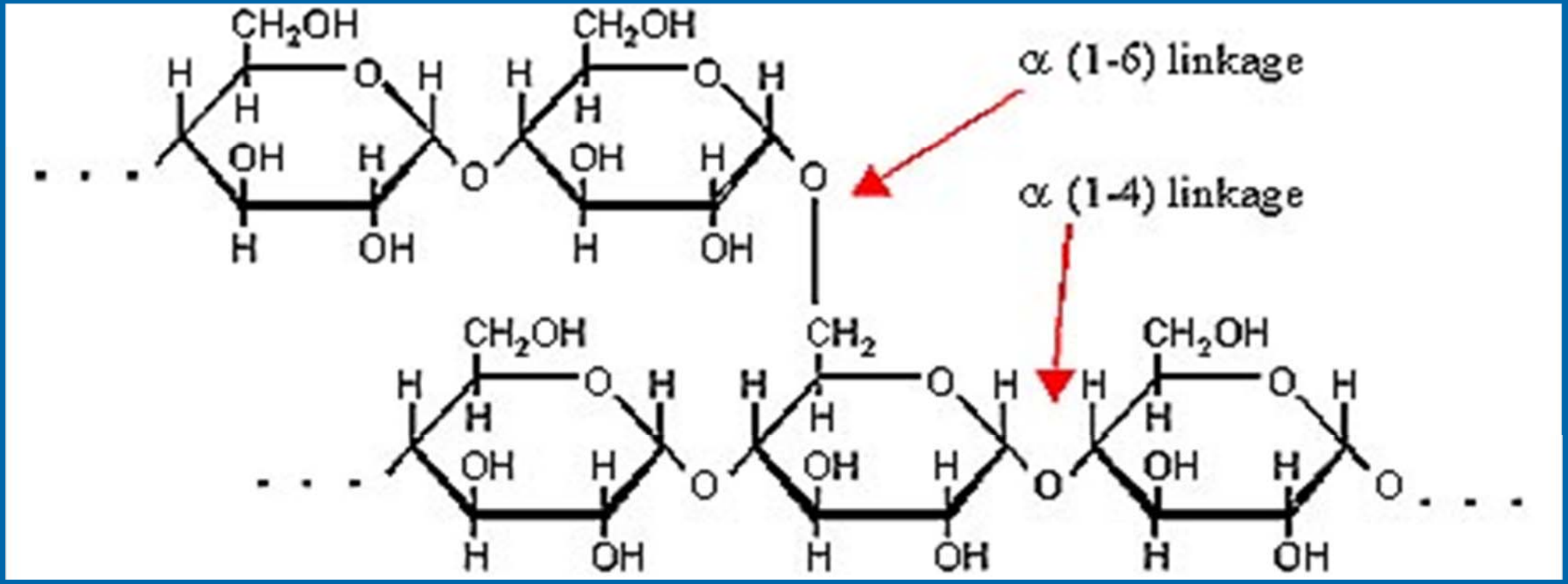
Condensation reactions: acetal and ketal formation



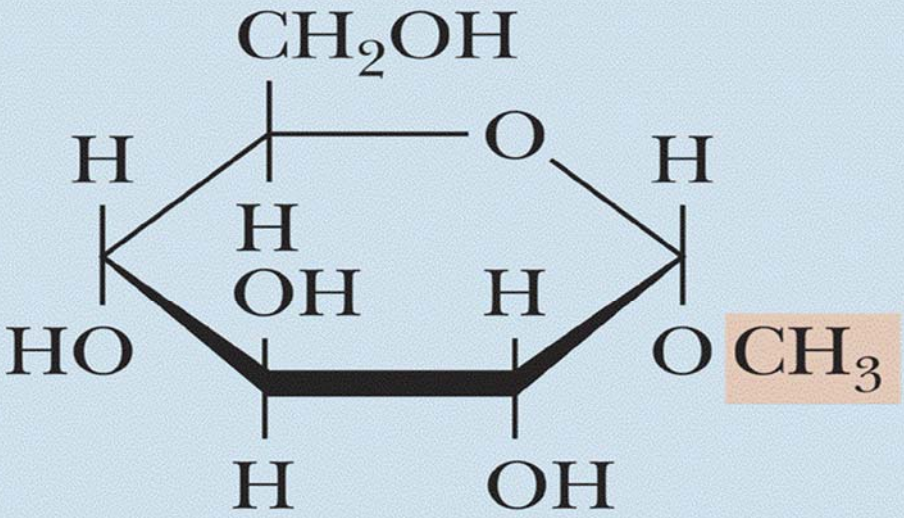
Hemiacetal **Acetal**

Hemiketal **Ketal**

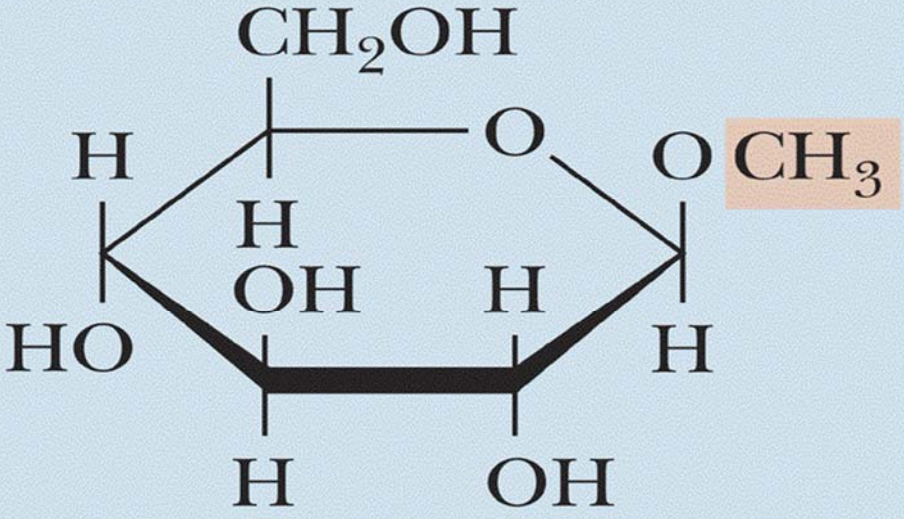
Glycosidic/acetal linkage



The anomeric forms of methyl-D-glucoside



Methyl-α-D-glucoside



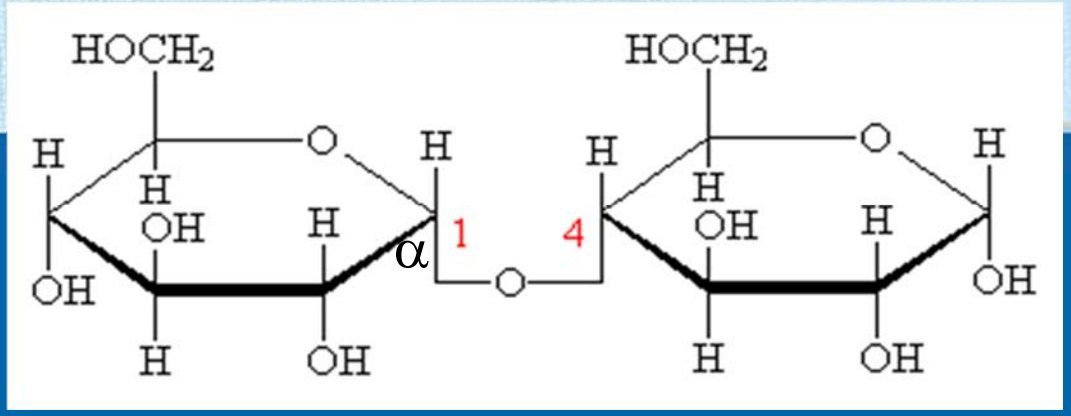
Methyl-β-D-glucoside

โครงสร้างของไดแซคคาไรด์

- การเกิดไดแซคคาไรด์ อะโนเมอริกคาร์บอนของน้ำตาลตัวหนึ่งสามารถเกิดพันธะอะซิทัล กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งใดๆ ของน้ำตาลอีกโมเลกุลได้ ดังนั้นในการกล่าวถึงไดแซคคาไรด์ หรือ โพลิเมอร์ของคาร์โบไฮเดรทอื่นๆ จึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องระบุถึง ชนิดของ โมโนแซคคาไรด์ รวมถึงตำแหน่งอะตอมที่เกิดพันธะไกลโคซิดิก

- ดังนั้นในการเรียกชื่อของ คาร์โบไฮเดรทโพลิเมอร์จะต้องบอกตำแหน่งอะตอมที่มีการเชื่อมตัวกัน รูปแบบ (configaration) ของพันธะ ไกลโคซิดิก และชื่อของโมโนแซคคาไรด์แต่ละตัว
(รวมถึงการบอกว่าเป็นวงแหวนไพราโนส หรือฟิวราโนส)

โครงสร้างและตัวอย่างการเรียกชื่อน้ำตาลไดแซคคาไรด์ 4 ชนิด ที่พบได้บ่อยๆ

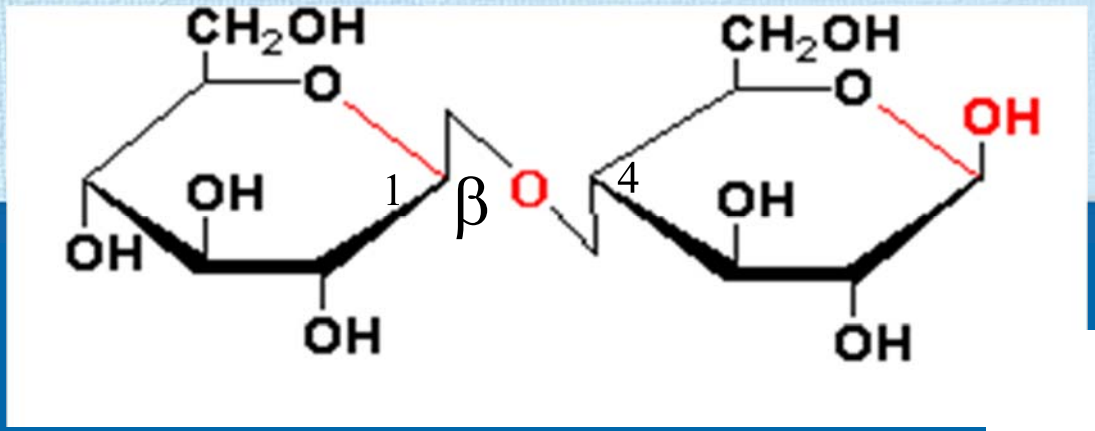


α -anomer of maltose

(α -D-glucopyranosyl-(1→4)-D-glucose)

มอลโตส เป็นไดแซคคาไรด์ที่ได้จากการย่อยสลายแป้งมอลโตสประกอบด้วย D-glucose 2 หน่วยจับกันด้วยพันธะ α-glucosidic ซึ่งเชื่อมระหว่าง C-1 ของน้ำตาลตัวแรกกับออกซิเจน อะตอมที่จับอยู่กับ C-4 ของน้ำตาลตัวที่สอง

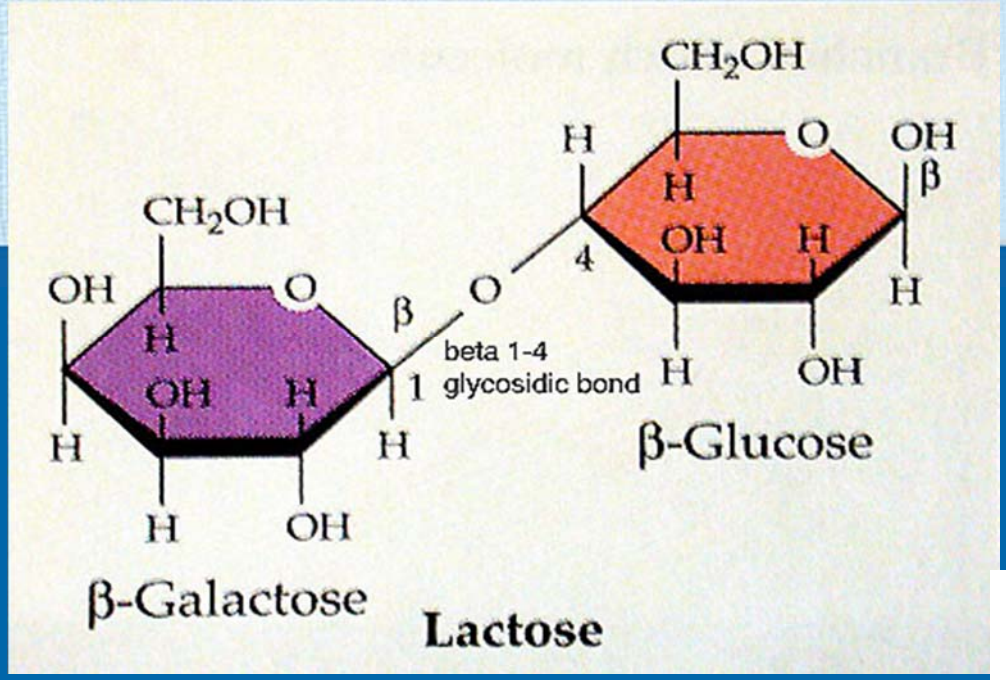
ดังนั้นชื่อของมอลโตสคือ α -D-glucopyranosyl-(1→ 4)-D-glucose จากรูปจะสังเกตได้ว่ากลูโคสโมเลกุลที่อยู่ทางซ้ายมือซึ่งอะเมอริกคาร์บอนของมันจะสร้าง พันธะไกลโคซิดิกกับอีกโมเลกุลหนึ่งจะถูกจับยึดไว้โดยมีรูปแบบเป็น α-configaration ในขณะที่กลูโคส โมเลกุลที่สองที่อยู่ทางขวามือจะมีรูปแบบ αที่เปลี่ยนแปลงได้อย่างอิสระคือ มีรูปแบบได้ทั้ง α, β และ โครงสร้างแบบเปิด โครงสร้างที่แสดงในรูปที่ เป็น α -ไพราโนส ซึ่งเป็นรูปแบบที่พบว่า มีปริมาณมากที่สุด



β anomer of cellobiose

(β -D-glucopyranosyl-(C1 →4)-D-glucose)

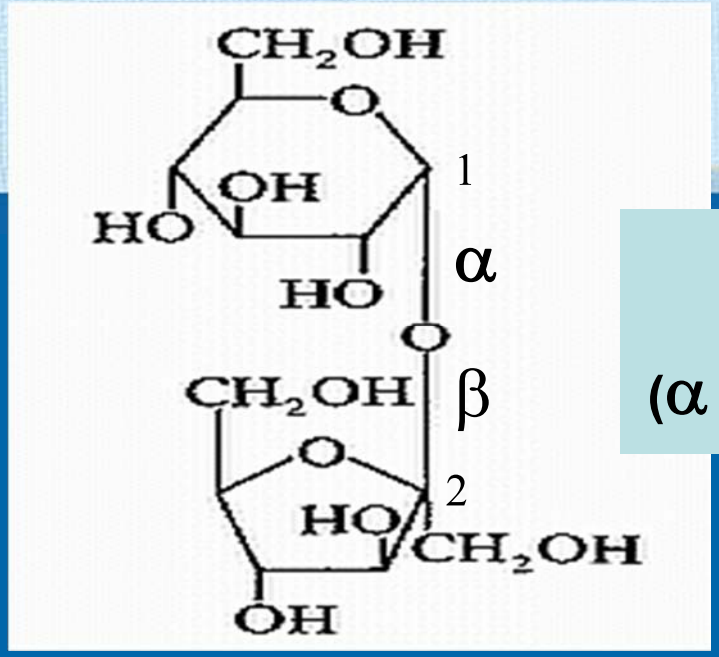
<u>เซลโลไบโอส</u> (cellobiose; β -D-glucopyranosyl-(C1→4)-D-glucose) ประกอบด้วย น้ำตาลกลูโคส 2 หน่วยเช่นกัน พบในโครงสร้างของเซลลูโลส ความแตกต่างของ เซลโลไบโอสและมอลโตสอยู่ที่พันธะไกลโคซิดิก โดยในเซลโลไบโอสเป็นแบบ β ส่วนในมอลโตส เป็นแบบ α กลูโคสโมเลกุลที่อยู่ทางขวามือจะมีรูปแบบที่เปลี่ยนไปเปลี่ยนมาระหว่าง α, β และโครงสร้าง แบบเปิด



β anomer of lactose

(β -D-galactopyranosyl-(1 →4)-D-glucose)

<u>แลคโตส</u> (β -D-galactopyranosyl-(1→4)-D-glucose)
เป็นน้ำตาลที่พบมากในน้ำนม น้ำตาล
แลคโตสเป็นคู่อิพิเมอร์กับน้ำตาลเซลโลไบโอส
α -anomer ของแลคโตสที่พบในธรรมชาติจะมี ีความหวาน
และความสามารถในการละลายดีกว่ารูปแบบ β -anomer



Sucrose

(α -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-fructofuranoside)

ซูโครส (α -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-fructofuranoside)
เป็นน้ำตาลไดแซคคาไรด์ ที่พบมากที่สุดในธรรมชาติ
เป็นน้ำตาลที่สังเคราะห์ในพืชเท่านั้น ซูโครสประกอบด้วย น้ำตาล 2 ชนิด
คือกลูโคสและฟรุคโตสจับยึดกันที่ตำแหน่งอะโนเมอริกคาร์บอนทั้งคู่
ดังนั้นทั้ง กลูโคไพราโนสและฟรุคโตฟิวราโนสจะมี Configuration ที่คงที่

Reducing/Nonreducing sugar

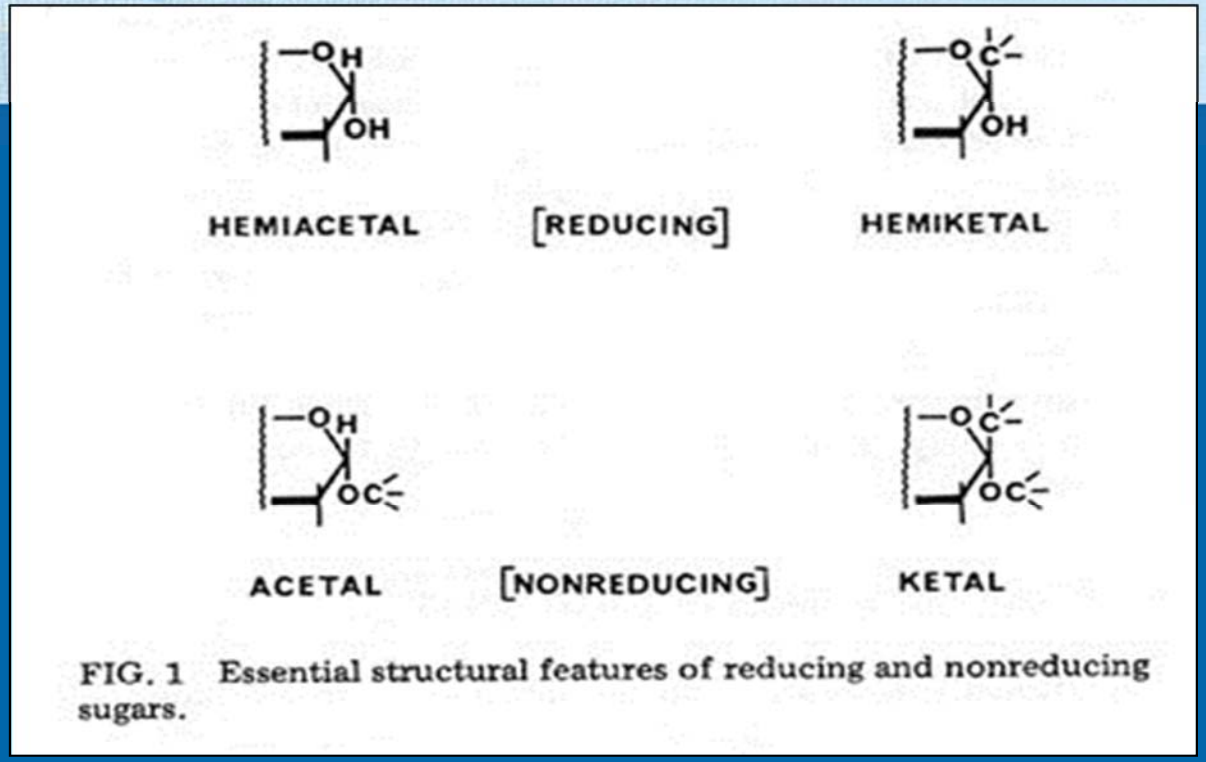


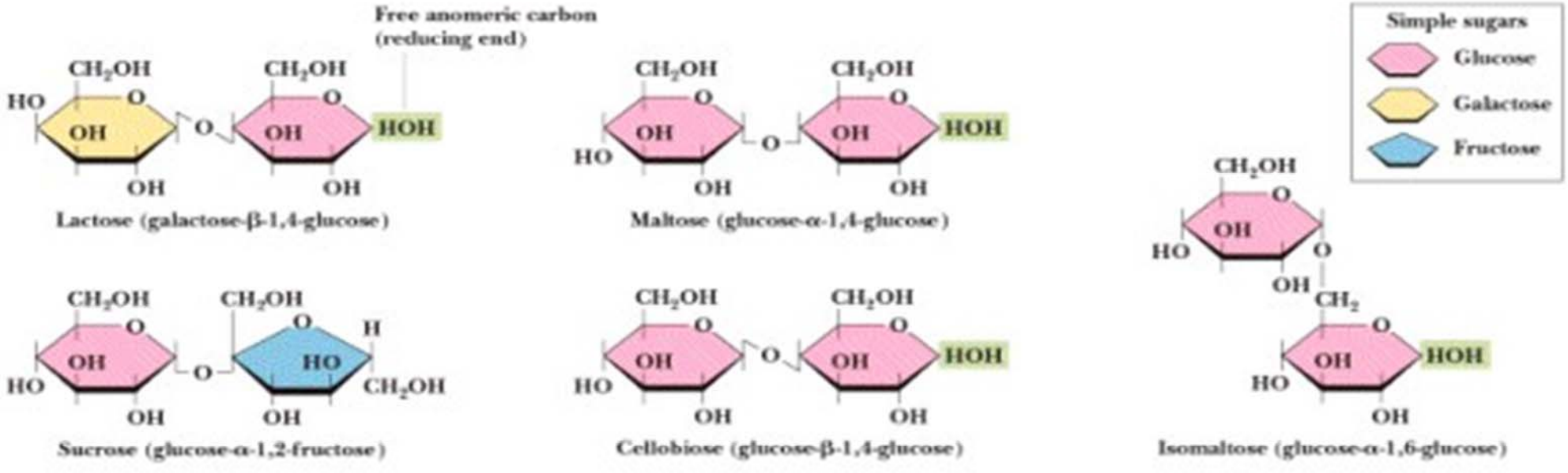
FIG. 1 Essential structural features of reducing and nonreducing sugars.

โมโนแซคคาไรด์และน้ำตาลไดแซคคาไรด์ส่วนใหญ่จะมีหมู่คาร์บอนิลซึ่งจะถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย คาร์โบไฮเดรทเหล่านี้จัดเป็นกลุ่มที่เรียกว่า น้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugars) ส่วนคาร์โบไฮเดรทที่ไม่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้เนื่องจากอะโนเมอริกคาร์บอนทั้งคู่ถูกจับยึดไว้โดยพันธะไกลโคซิดิก เช่น น้ำตาลซูโครส จัดว่าเป็น Nonreducing sugars

ตรวจสอบปริมาณ ได้โดยอาศัยคุณสมบัติของมันที่สามารถรีดิวซ์โลหะอิออน เช่น Cu2+ หรือ Ag+ ได้ผลิตภัณฑ์ ที่ไม่ละลายน้ำ

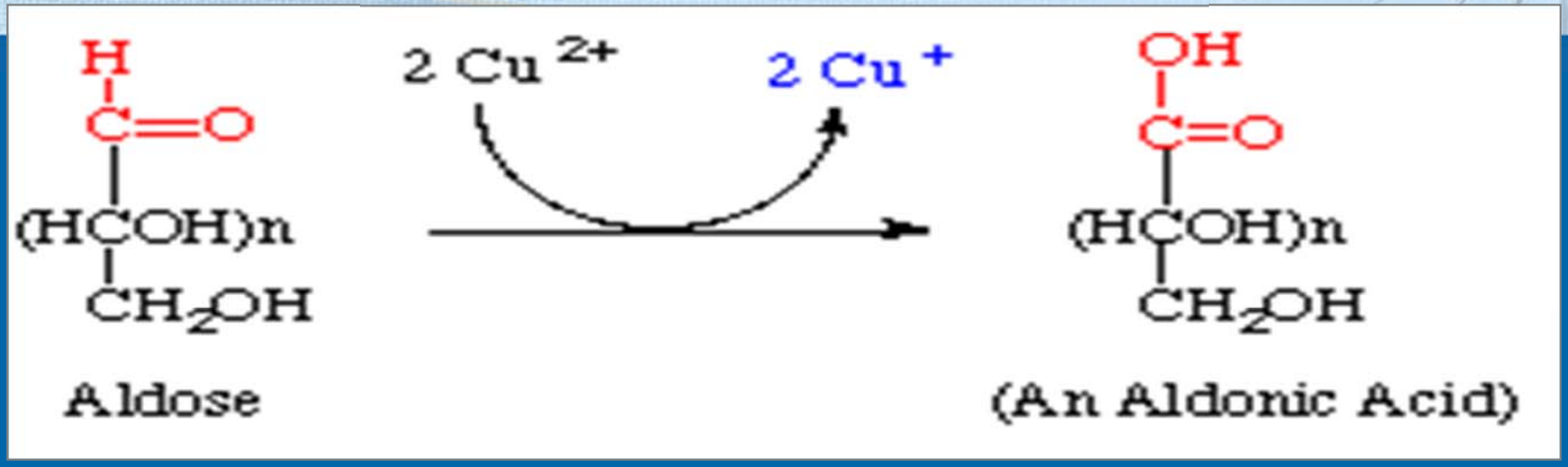
คุณสมบัติในการรีดิวซ์โลหะอิออนนั้นนอกจากจะใช้เพื่อตรวจสอบปริมาณแล้ว ยังสามารถ ใช ้ในการบอกตำแหน่ง ทิศทางของหน่วยย่อยในคาร์โบไฮเดรทโพลิเมอร์ได้ ในโพลิแซคคาไรด์ที่เป็น สายตรง (linear chain) ในหนึ่งโมเลกุล จะมีปลาย reducing end 1 หน่วย (เป็นโมโนแซคคาไรด์ที่มี อะโนเมอริกคาร์บอน ที่อิสระ) และปลายที่เป็น nonreducing end 1 หน่วย ส่วนโพลีแซคคาไรด์ที่มี โครงสร้างเป็นกิ่งก้าน (branched) ในหนึ่งโมเลกุลจะมีปลายที่เป็น nonreducing end มากมายตาม จำนวนกิ่งก้านที่มี แต่จะมีปลาย reducing end เพียงตำแหน่งเดียวเท่านั้น

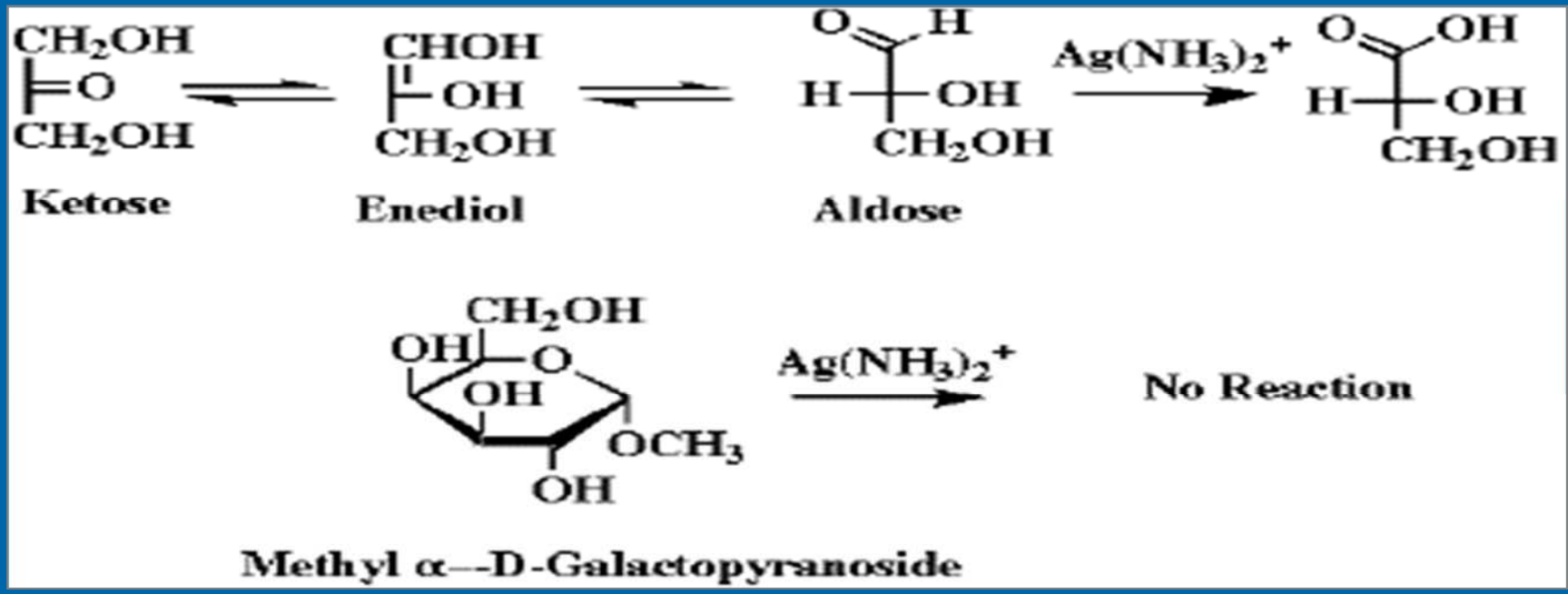
Reducing sugars: saccharides with free aldehydes



Reduction = donation of electrons (i.e. $Cu^{+2} \Rightarrow Cu^{+1}$

Reducing power





http://www.cem.msu.edu/~cem252/sp97/ch18/ch18s16.GIF

โพลิแซคคาไรด์

แบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ โฮโมไกลแคน (Homoglycans) หรือโฮโมโพลิแซคคาไรด์ ซึ่งเป็น โพลิแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์เพียงชนิดเดียว และเฮทเทอโรไกลแคน (heteroglycans) ซึ่งประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์มากกว่า 1 ชนิด

โพลีแซคคาไรด์ จะแตกต่างจากโปรตีน ซึ่งความยาวจะถูกกำหนดโดยจีโนมจึงมีความยาวที่แน่นอน แต่โพลีแซคคาไรด์ ไม่มีเทมเพลทในการสร้าง ดังนั้นความยาวและองค์ประกอบอาจมีความแตกต่างกันในโมเลกุลกลุ่ม เดียวกัน หรือที่เรียกว่าเป็น polydisperse

ในการแบ่งกลุ่มโพลีแซคคาไรด์อาจแบ่งตามบทบาทหน้าที่ก็ได้ เช่น เป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ทำ หน้าที่เก็บสะสมอาหาร (storage) เช่น แป้งและไกลโคเจน หรือทำหน้าที่เป็นโครงสร้าง เช่น เซลลูโลสและไคติน

แป้งและไกลโคเจน

D-glucose ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานสำคัญในสิ่งมีชีวิตจะถูกสะสมอยู่ภายในเซลล์ในรูปของโพลิเมอร์ โฮโมไกลแคนของกลูโคสที่ทำหน้าที่สะสมพลังงานในพืชและราคือแป้ง และในสัตว์คือไกลโคเจน ทั้งแป้งและไกลโคเจนสามารถพบได้ในแบคทีเรีย

ไกลโคเจนเป็นโพลิแซคคาไรด์ที่พบในสัตว์และแบคทีเรียเป็นโพลิเมอร์ที่มีกิ่งก้านมาก พันธะที่จับยึดกันก็เหมือนกับอะไมโลเพคติน แต่ปริมาณกิ่งก้านจะมากกว่าคือ มีกิ่งที่ทุกๆ 8-12 หน่วย แต่ความยาวกิ่งสั้นกว่า โดยทั่วไปโมเลกุลไกลโคเจนจะใหญ่กว่าโมเลกุลแป้งคือมีกลูโคสประมาณ 50,000 หน่วย ในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมจะสะสมไกลโคเจนในตับและที่กล้ามเนื้อ

(c) Glycogen

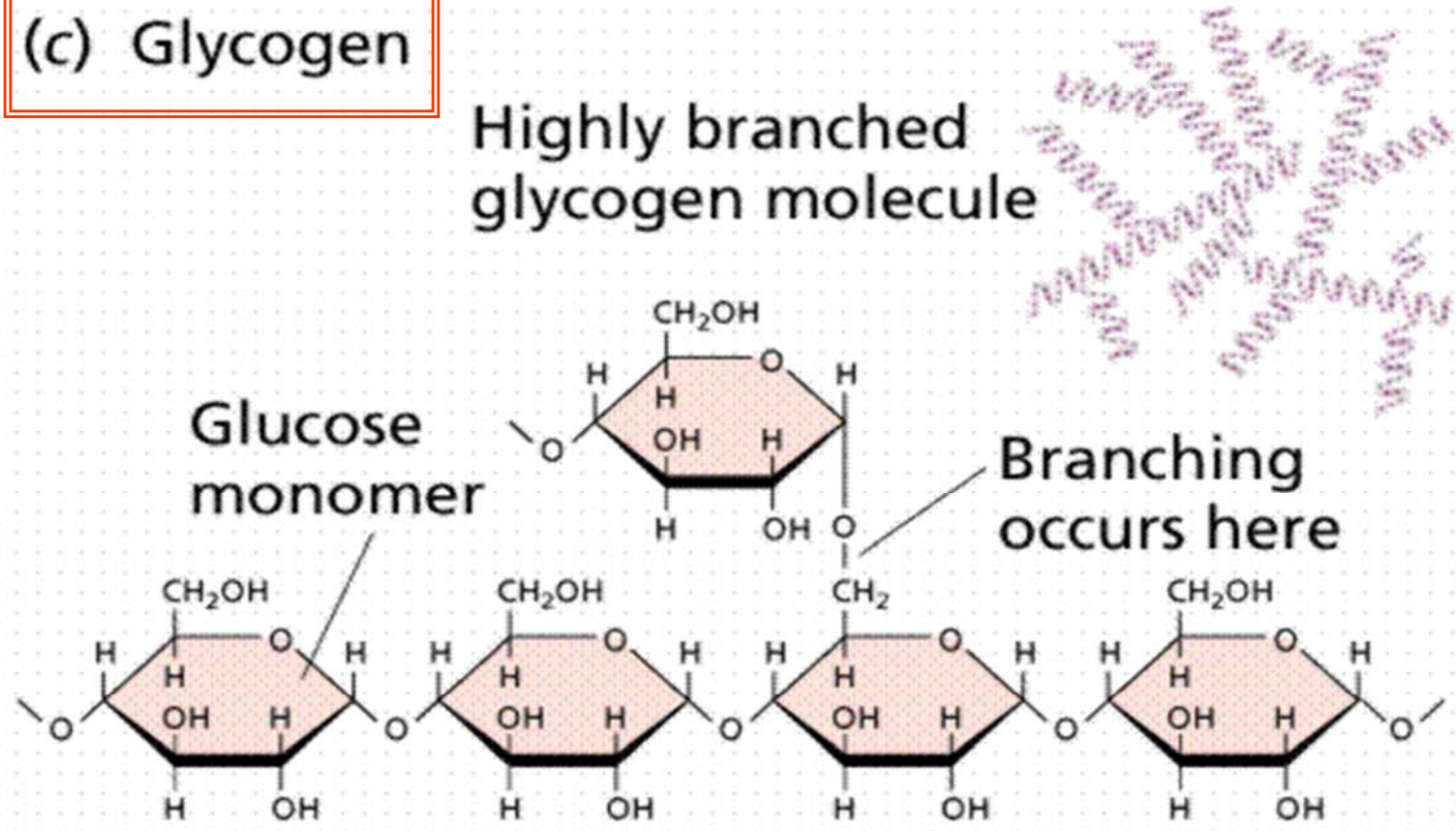
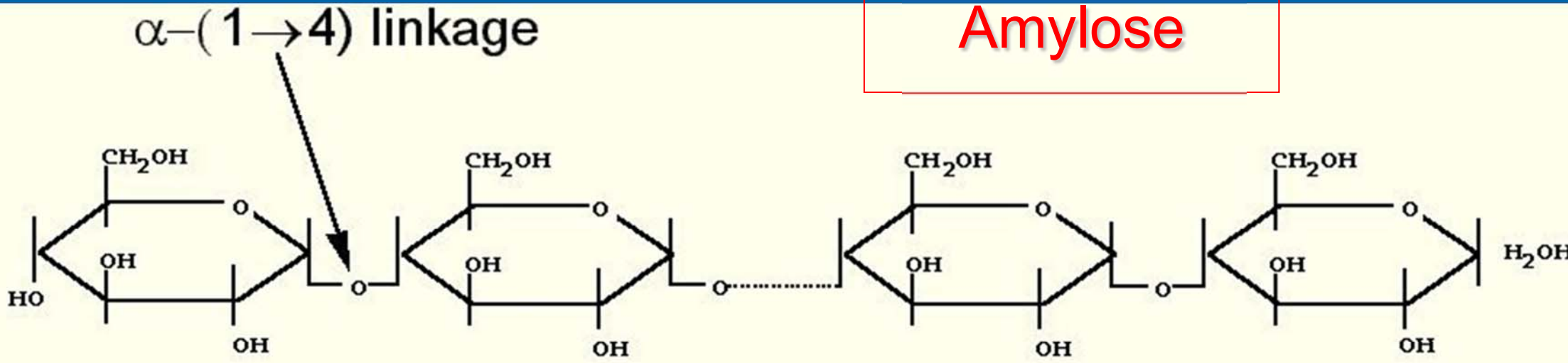


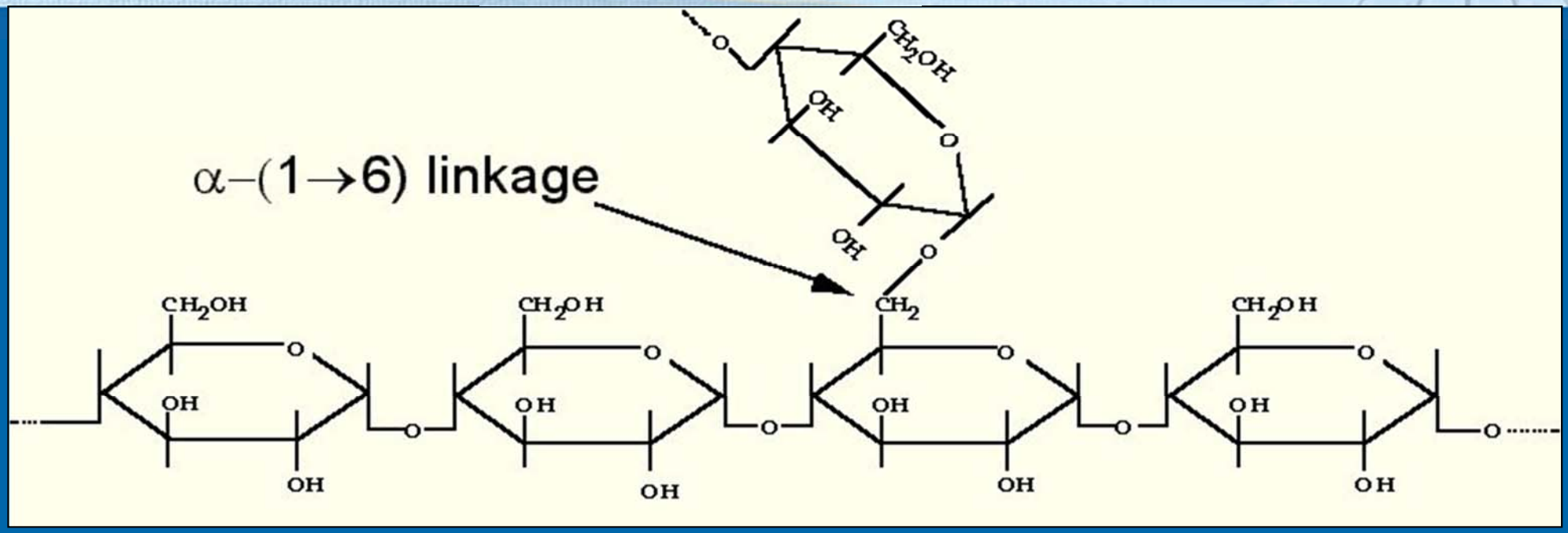
Figure 3.12 (3)

ในพืชจะพบแป้งในรูปของอะไมโลสและอะไมโลเพคติน
สะสมอยู่ในเม็ดแป้ง (granules) ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 3-100 mm



อะไมโลสประกอบด้วยกลูโคส 100-5000 หน่วย มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง (linear) มีกิ่งก้านบ้างเล็กน้อย โมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α- (1—4) glucosidic แม้ว่าอะไมโลสจะไม่ละลายน้ำแต่สามารถเกิด hydrated aggregates ได้ และจะมีโครงสร้าง แบบเกลียว (helical structure)

Amylopectin



อะไมโลเพคตินมีกิ่งก้าน โดยสายกิ่ง จะถูกเชื่อมต่อด้วยพันธะ

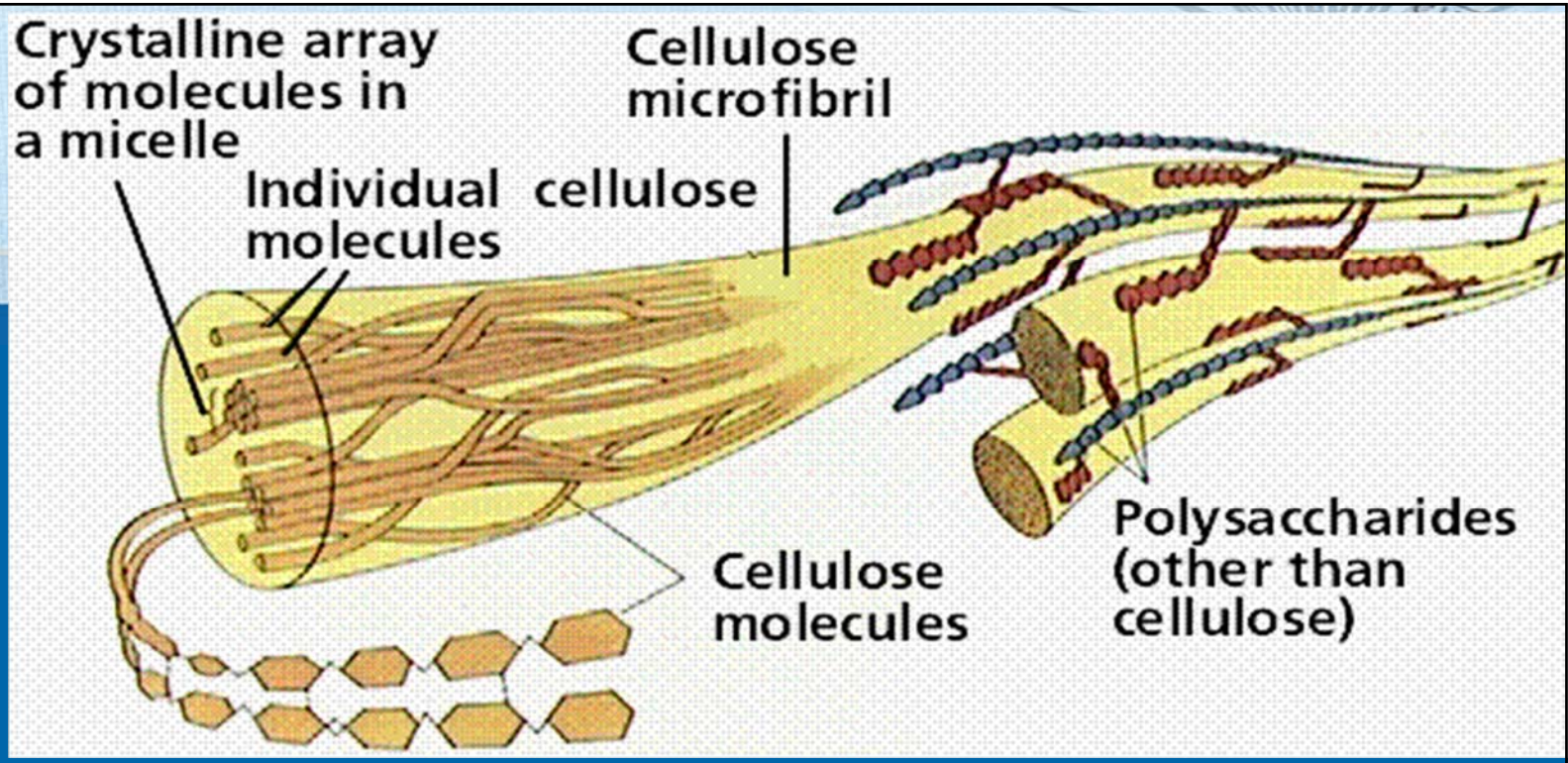
α- (1→ 6) glucosidic โดยมีค่าเฉลี่ยของการเกิดโซ่กิ่งที่ทุกๆ ประมาณ 25 หน่วย ของกลูโคส และสายโซ่กิ่งมีความยาวเฉลี่ย 15-25 หน่วยกลูโคส

โมเลกุลแป้งถูกย่อยสลาย ได้โดยเอนไซม์กลุ่มอะไมเลส โดย α - amylase จะย่อยสลายพันธะ α- (1⟶ 4) ภายในโมเลกุลแป้งแบบสุ่ม ส่วน β- amylase จะย่อยโมเลกุลแป้งจากปลายด้าน non reducing เข้ามาทีละ 2 หน่วยกลูโคส

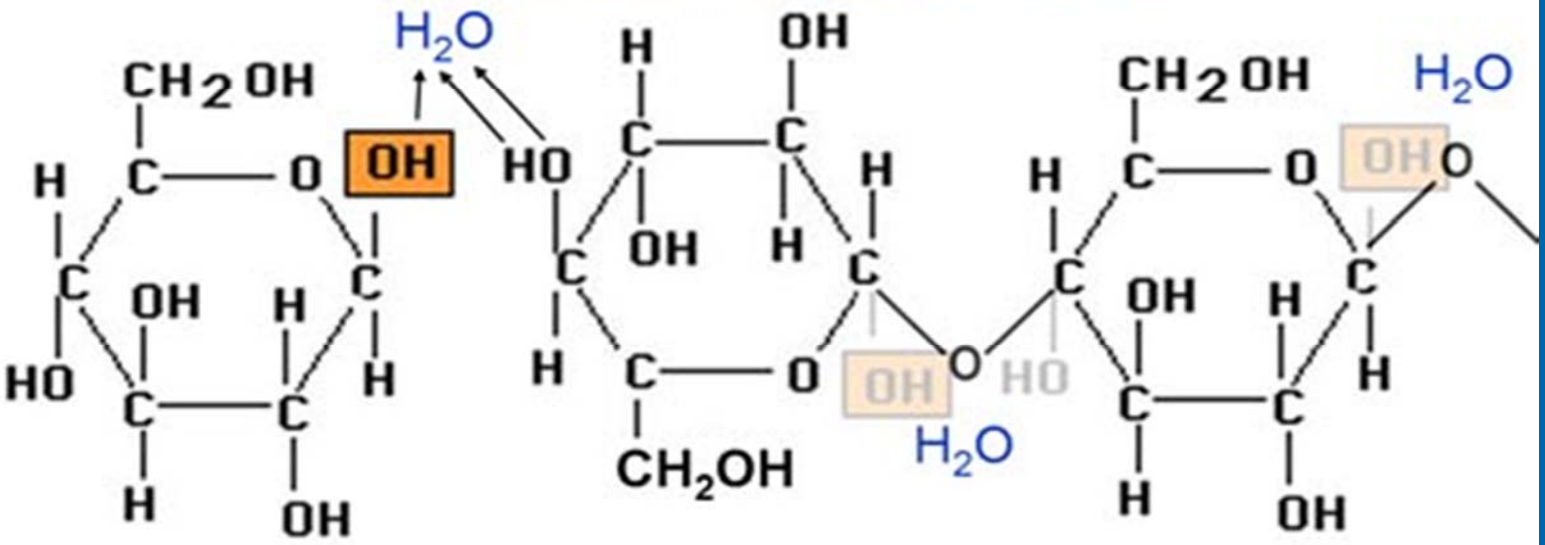
ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการย่อยด้วยกลุ่มเอนไซม์อะไมเลส เรียกว่า "limit dextrin" ซึ่งสามารถย่อยสลายต่อได้โดยใช้ debranching enzymes ซึ่งย่อยพันธะ α- (1⟶6) ได้

เซลลูโลสและไคติน

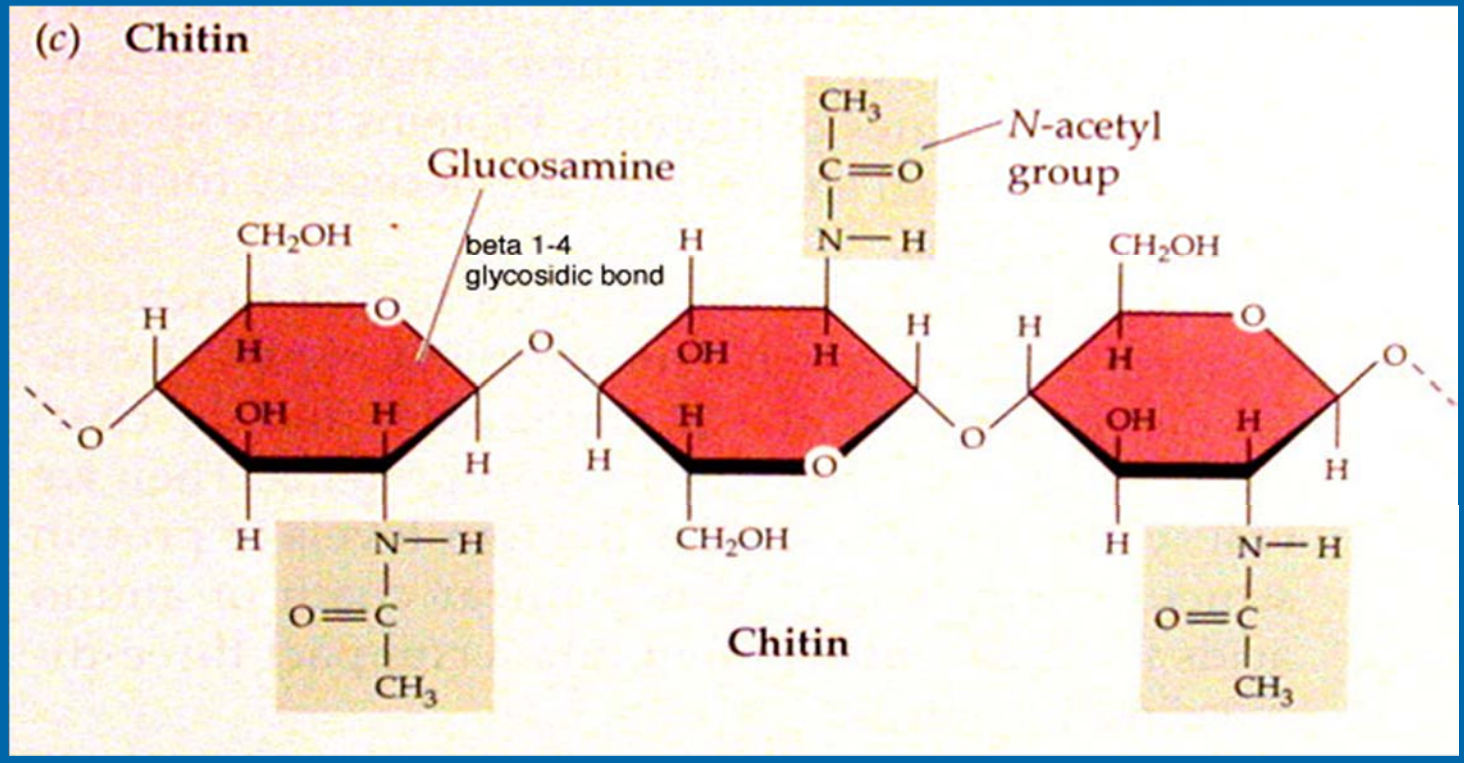
ผนังเซลล์ของพืชมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก เซลลูโลสเป็นโพลิเมอร์ของกลูโคส ที่จับยึดกันด้วยพันธะ β-glycosidic เซลลูโลสมีขนาดต่างๆ กันคือมีได้ตั้งแต่ 300 ไปจนถึง 15,000 หน่วยกลูโคส การที่มันยึดกันด้วยพันธะ β -glycosidic ทำให้เซลลูโลสมีโครงสร้างที่ rigid, extended conformation แต่ละหน่วยกลูโคสสามารถหมุนทำมุม 180 ^{o}C กับกลูโคสที่อยู่ข้างๆ กัน พันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลทำให้เซลลูโลสมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน (bundles/fibrils) ซึ่งไม่ละลายน้ำและมีความแข็งแรงมาก


Crystalline array of molecules in a micelle
Individual molecules
Cellulose microfibril
cellulose
Cellulose molecules
Polysaccharides (other than cellulose)

CELLULOSE


H_2O
CH_2OH
OH
HO
H
O
C
CH_2OH
H_2O
H_2O

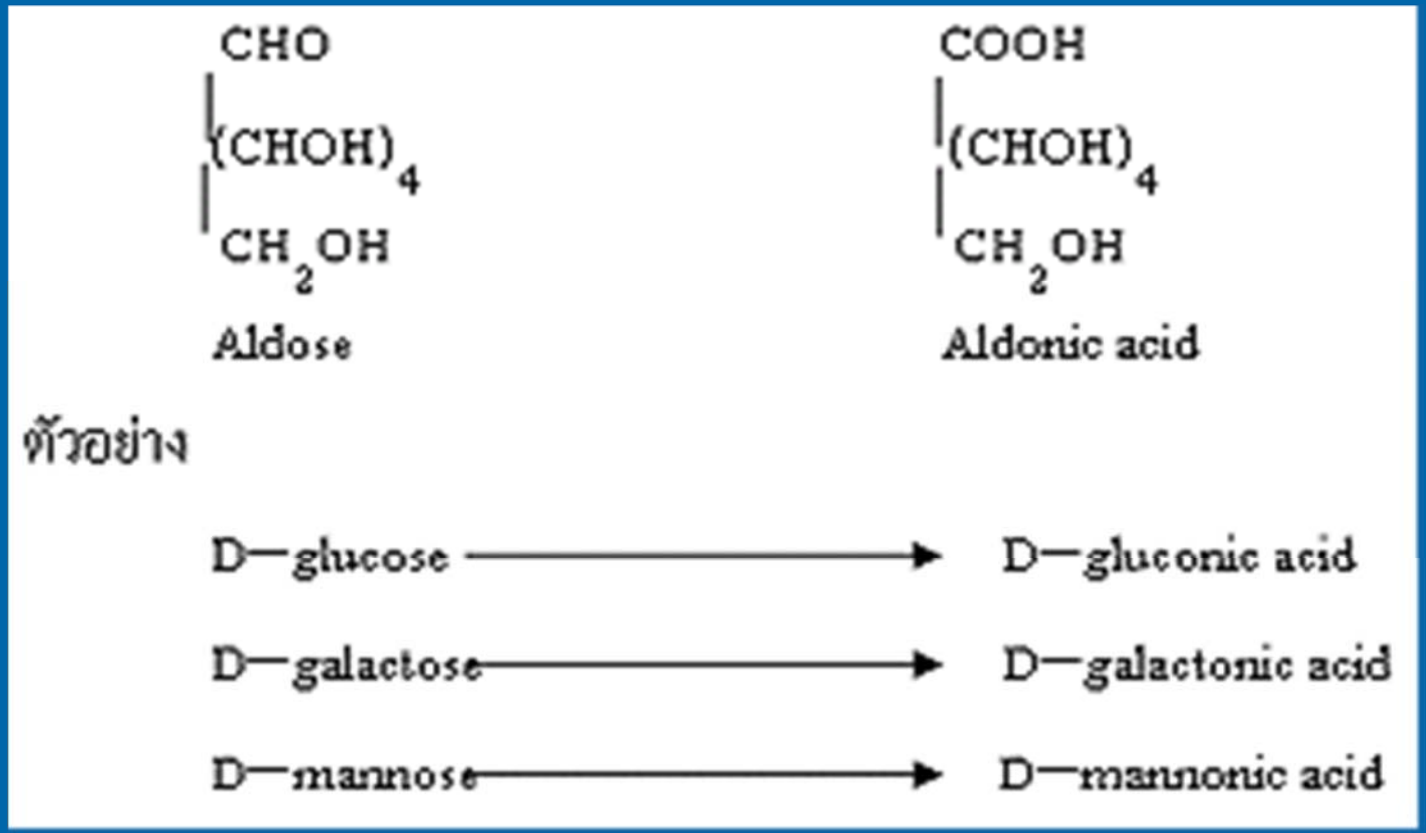
ไคตินเป็นโพลีแซคคาไรด์แบบโฮโมไกลแคนที่พบในโครงสร้างของแมลง กุ้ง ปู รวมถึงในผนัง เซลล์ของราและสาหร่ายหลายๆ ชนิด โครงสร้างของไคตินจะคล้ายคลึงกับเซลลูโลส โดยไคติน ประกอบด้วย β -(1→4)-N-actylglucosamine (GlcNAc) แต่ละหน่วยสามารถหมุนทำมุม 180 ^{O}C กับหน่วยย่อยที่อยู่ข้างๆ โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันจะสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างกัน ทำให้ได้ fibrils ที่มีความแข็งแรงมาก



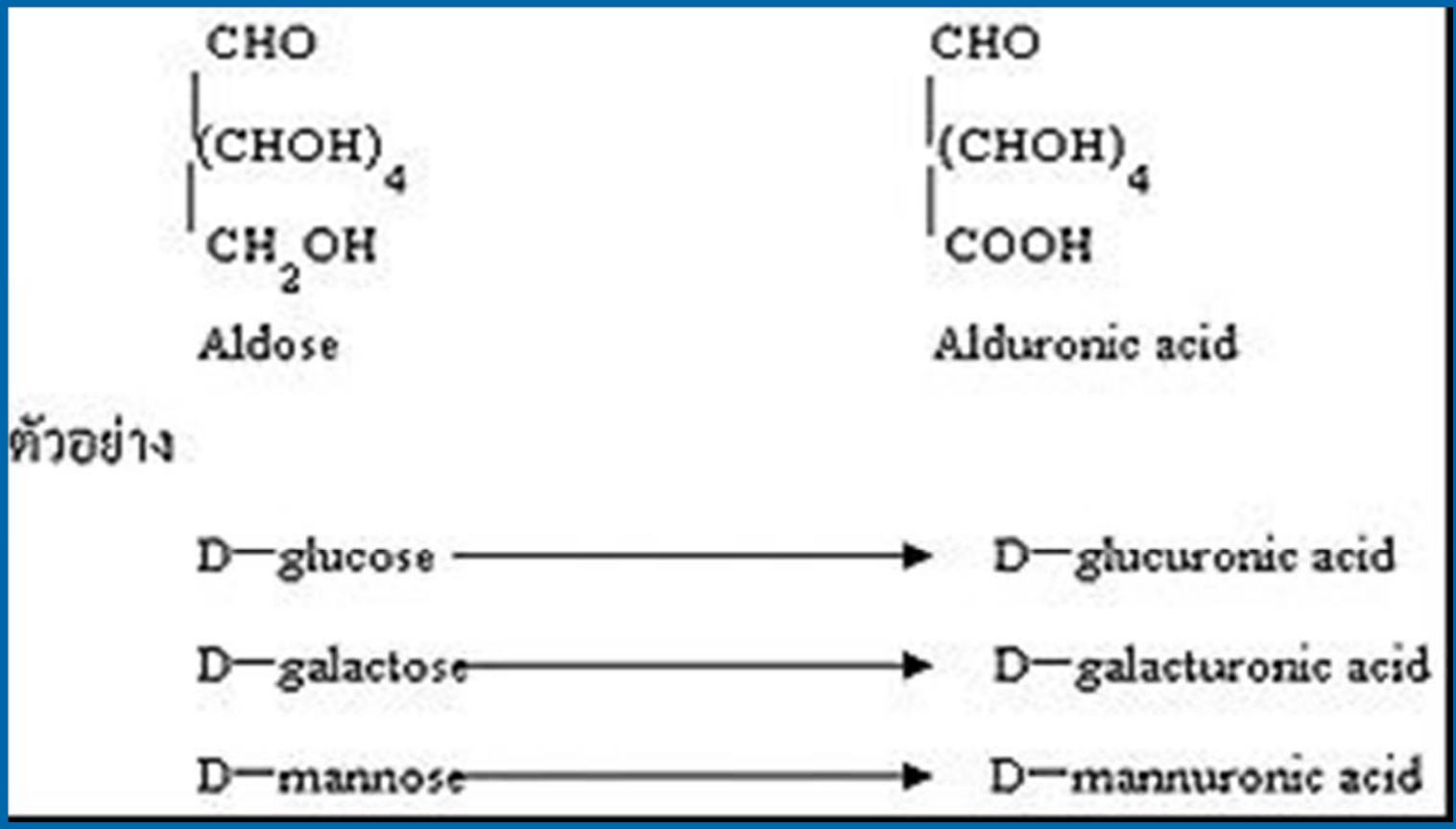
คุณสมบัติของน้ำตาล

1. <u>ออกซิเดชัน (Oxidation)</u> เมื่อแอลกอฮอล์ถูกออกซิไดซ์ จะเป็นอัลดีไฮด์ และถ้าออกซิไดซ์อัลดีไฮด์จะได้กรดคาร์บอกซิลิค ในโมเลกุลของน้ำตาลมีทั้งหมู่ไฮดรอกซิล (โดยเฉพาะหมู่ ไฮดรอกซิลที่ทำหน้าที่เป็นไพรมารี่แอลกอฮอล์) และอัลดีไฮด์ ดังนั้นทั้งสองหมู่นี้จึง สามารถออกซิไดซ์ให้เป็นกรดได้ การออกซิไดซ์โมเลกุลของน้ำตาลดังกล่าวจึงมีได้ 3 แบบดังนี้

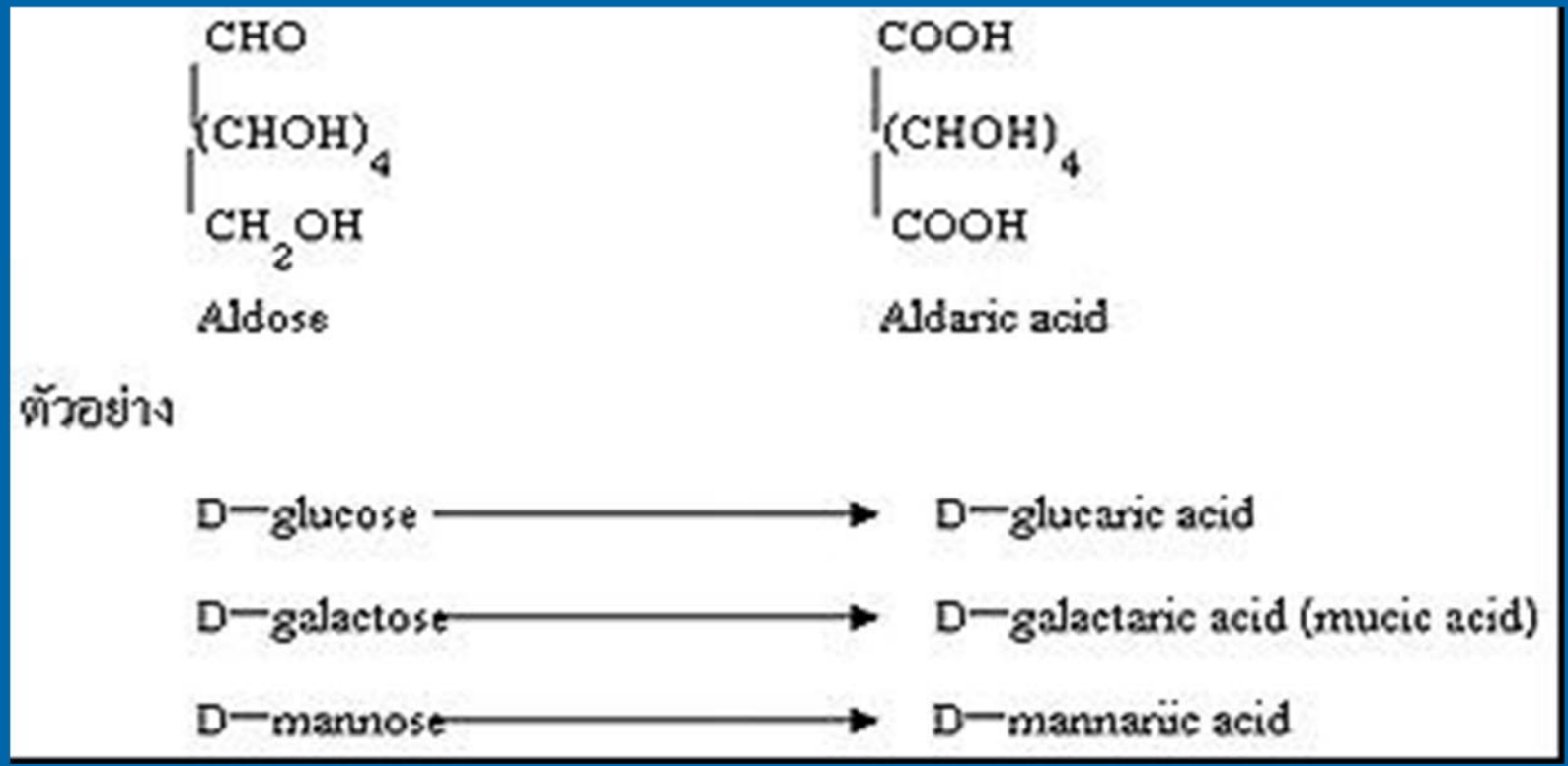
1.1 ออกซิไดซ์หมู่อัลดีไฮด์เพียงหมู่เดียว จะได้กรดที่มีชื่อเรียกกันทั่วๆ ไปว่า Aldonic acid การออกซิไดซ์โดยวิธีนี้จะต้องใช้สารละลายโบรมีนในด่าง (Br_2+NaOH) เป็นออกซิไดซ์ซิงก์เอเจนต์ (Oxidizing agent) ดังสมการ



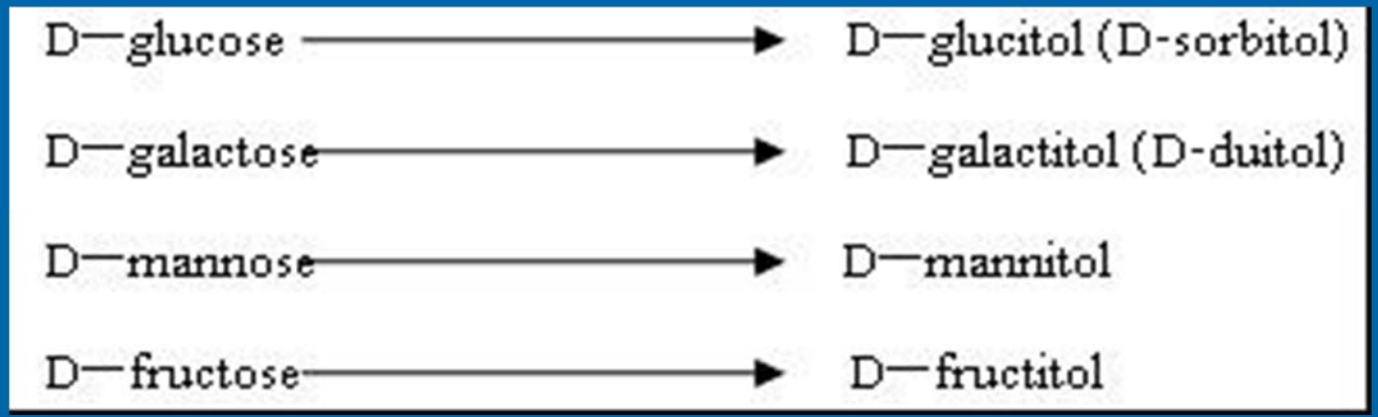
1.2 ออกซิไดซ์หมู่ไพรมารี่แอลกอฮอล์เพียงหมู่เดียว จะได้กรดที่มีชื่อเรียกกันว่า Alduronic acid หรือ Uronic acid การออกซิไดซ์โดยวิธีนี้เป็นการออกซิไดซ์ทางอ้อม (Indirect oxidation) ดังสมการ

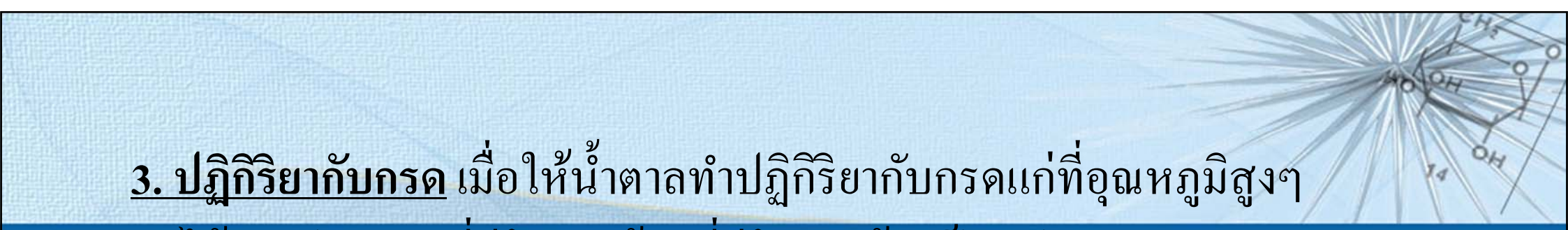


1.3 ออกซิไดซ์ทั้งหมู่อัลดีไฮด์และไพรมารี่แอลกอฮอล์
จะได้กรดที่มีหมู่คาร์บอก ซิลิก 2 หมู่อยู่ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล
กรดที่ได้นี้มีชื่อเรียกกันทั่วๆ ไปว่า Aldaric acid หรือ Glycaric acid
ออกซิไดซ์ซิงก์เอเจนต์ที่สามารถออกซิไดซ์ทั้งหมู่อัลดีไฮด์
และไพรมารี่ แอลกอฮอล์ก็คือ กรดไนตริกเข้มข้น ดังสมการ



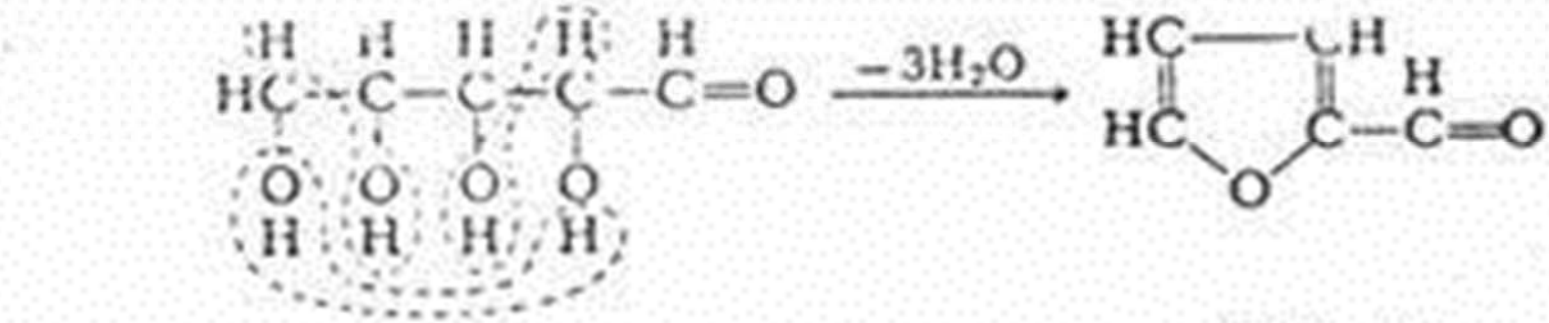
2. รีดักชัน (Reduction) เมื่อหมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตถูกรีดิวซด้วยรีดิวซ์เอเจนต์ จะได้ผลิต ผล เป็นแอลกอฮอล์ น้ำตาลในโมโนแซคคาไรด์มีหมู่ทั้งสองนี้อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงสามารถถูก รีดิวซ์ให้ผลิตผลเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ (Alcohol sugar) รีดิวซ์ซิงก์เอเจนต์ที่นิยมได้แก่ กาซไฮโดรเจนที่ความดันสูงๆ โดยมีโลหะเป็นตัวเร่ง (Metal catalyst) เช่น พลาตินัมหรือโซเดียมอะมัลกัม เป็นต้น





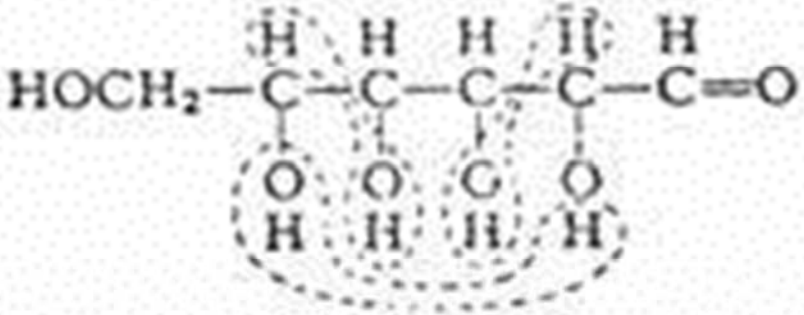
3. ปฏิกิริยากับกรด เมื่อให้น้ำตาลทำปฏิกิริยากับกรดแก่ที่อุณหภูมิสูงๆ จะได้สารประกอบที่มีโครงสร้าง ที่มีโครงสร้างเป็นรูปวงแหวน ทั้งนี้เพราะน้ำตาลเกิดปฏิกิริยาไซไคลเซชัน (Cyclization) จากการสูญเสียโมเลกุลของน้ำกลายเป็นสารประกอบเฟอร์ฟิวราล (Furfural) หรืออนุพันธ์ของเฟอร์ฟิวราล (Furfural derivative) สารประกอบเฟอร์ฟิวราลที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารพวกฟีนอล (Phenol) หลายชนิด เกิดเป็นสารประกอบที่มีสี

ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงนำมาใช้ประโยชน์ในการตรวจหาน้ำตาลได้ ปฏิกิริยาระหว่างน้ำตาลกับกรดเป็นไปตามสมการข้างล่างนี้

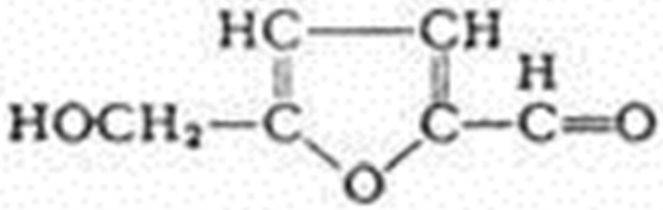


Pentose

Furfural



Hexose



Hydroxymethyl furfural

4. ปฏิกิริยากับด่าง

4.1 เมื่อให้น้ำตาลอยู่ในสารละลายของด่างอ่อน เช่น $Ca(OH)_2$ หรือ $Ba(OH)_2$ น้ำตาลกลูโคสจะเปลี่ยนไปเป็นฟรุคโตสและแมนโนสได้ หรือกลูโคส ฟรุคโตสและแมนโนส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปมาระหว่างกันได้ การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกิดขึ้นตรงคาร์บอนอะตอมที่ 1 (C1) และ 2 (C2) เท่านั้น เนื่องจากน้ำตาลทั้ง 3 ชนิดดังกล่าวมีโครงสร้างตั้งแต่ C3 ถึง C6 เหมือนกัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงตรงคาร์บอนที่มีโครงสร้างต่างกัน จึงย่อมทำให้มันสามารถเปลี่ยนไปเป็นน้ำตาลอีกชนิดหนึ่งได้ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปมาระหว่างน้ำตาลทั้ง 3 ชนิดนี้จะผ่านทาง Enol form ซึ่งเป็นสารตัวกลางของปฏิกิริยานี้ก่อน เราเรียกการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้ว่า

Lobry de Bruyn Transformation

4.2 เมื่อให้น้ำตาลอยู่ในสารละลายของด่างแก่ เช่น NaOH หรือ KOH

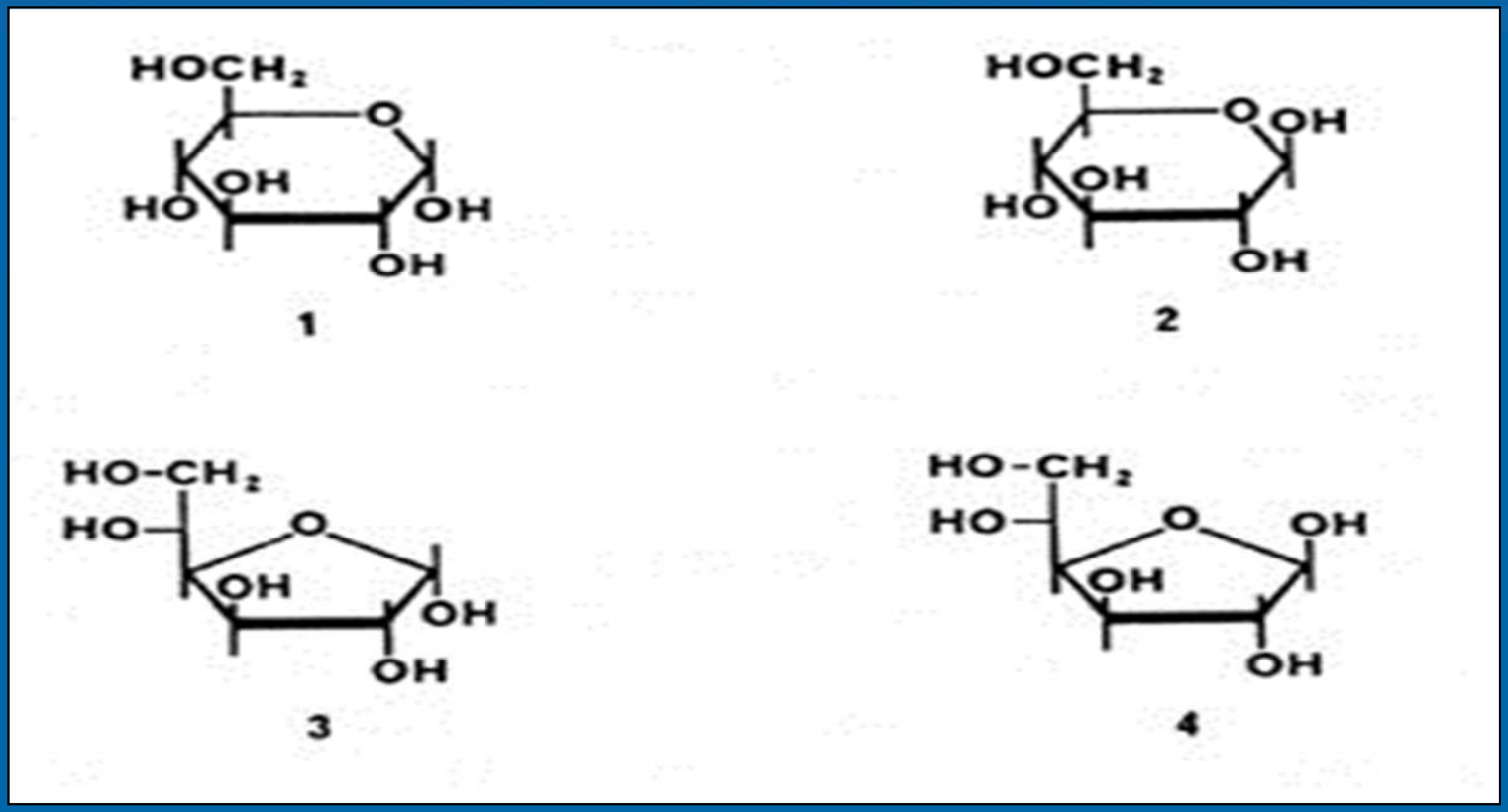
น้ำตาลจะเกิดการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลายอย่าง

ทำให้น้ำตาลมีความว่องไวต่อการปฏิกิริยามากกว่าในสารละลายที่เป็นกรด

ดังนั้นการทดสอบคุณสมบัติการรีดิวซ์ของน้ำตาล

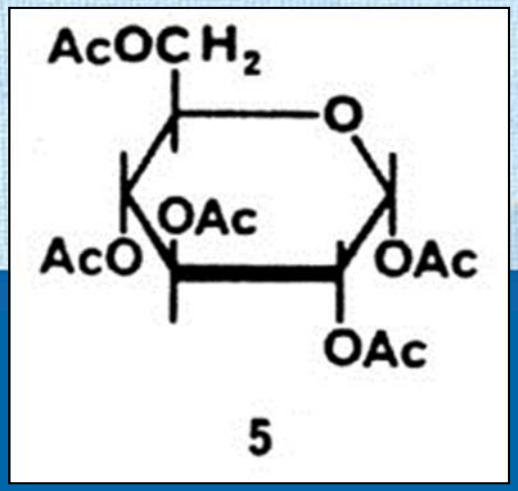
จึงนิยมทำในสารละลายที่มีด่างแก่ อยู่ด้วยเสมอ

Carbohydrate Nomenclature



α (alpha)- and β (beta)-D-Glucopyranose [1,2]

α (alpha)- and β (beta)-D-Glucofuranose [3,4]

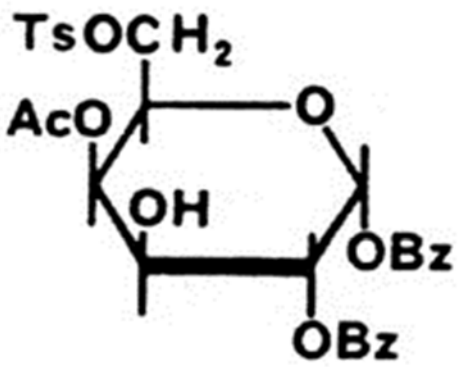


5

1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-α (alpha) -D-Glucopyranose [5]

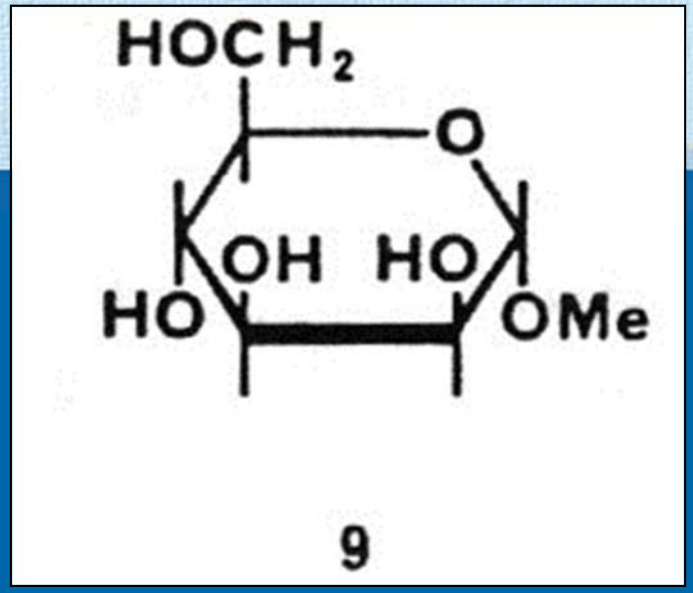
Table 1 Common Substituent Groups Attached to Oxygen Atoms

Structure	Group Name (Abbreviation)
CH_3CO	acetyl (Ac)
C_6H_5CO	benzoyl (Bz)
$C_6H_5CH_2$	benzyl (Bzl)
C_6H_5CH	benzylidene (attached to two oxygens)
CH_3CH_2	ethyl (Et)
CH_3CH	ethylidene (attached to two oxygens)
$(CH_3)_2C$	isopropylidene (attached to two oxygens)
CH_3SO_2	mesyl or methylsulfonyl (Ms)
CH_3	methyl (Me)
CH_2	methylene (attached to two oxygens)
NO_2	nitro (NO_2)
$CH_3C_6H_5SO_2$	tosyl or p-tolylsulfonyl (Ts)
CH_3SO_2	triflyl or trifluoromethylsulfonyl (Tf)
C_5H_9O	tetrahydropyranyl (THP)



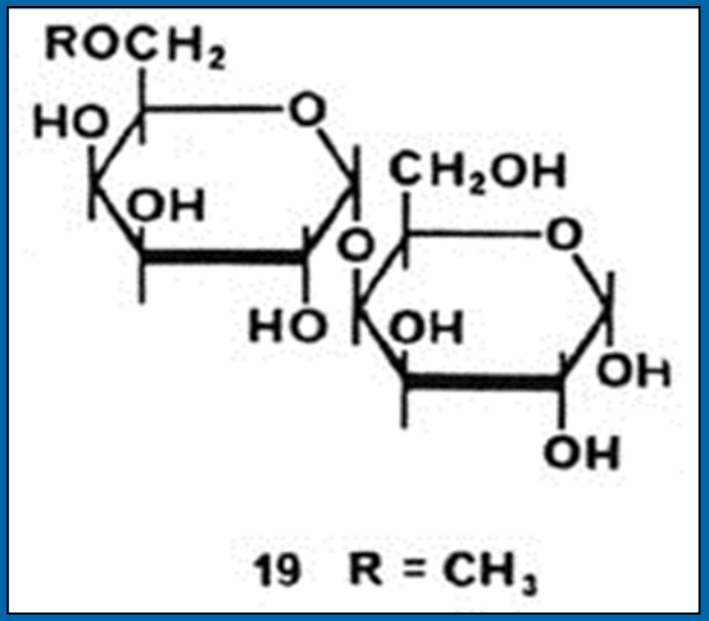
6

4-O-acetyl-1,2-di-O-benzoyl-6-O-p-tolylsulfonyl-α (alpha) -D-galactopyranose [6]



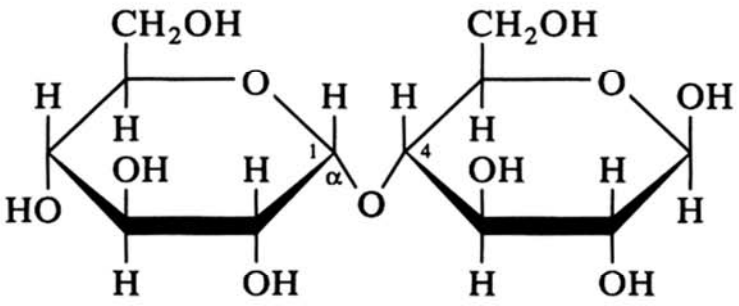
Methyl-α (alpha) -D-mannopyranoside [9]

Glycosides



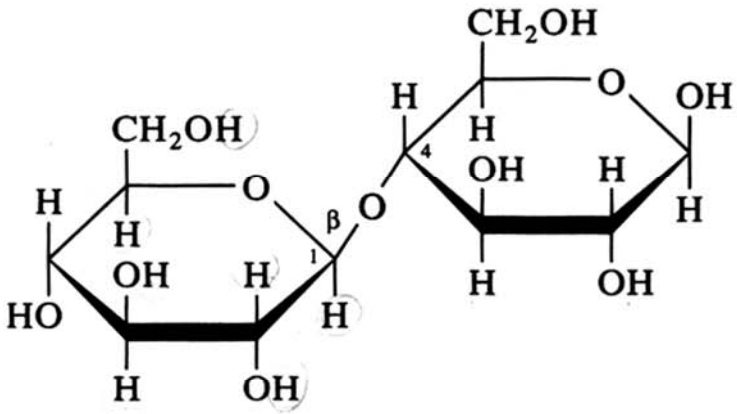
O-(6-O-Methyl-α (alpha) -D-Galactopyranosyl)-(1 4)- α (alpha) -D-Galactopyranose [19]

(a)



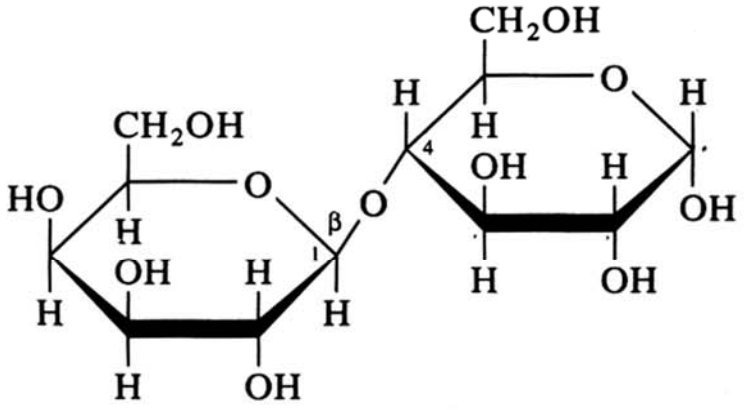
β anomer of maltose
(α-D-Glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranose)

(b)



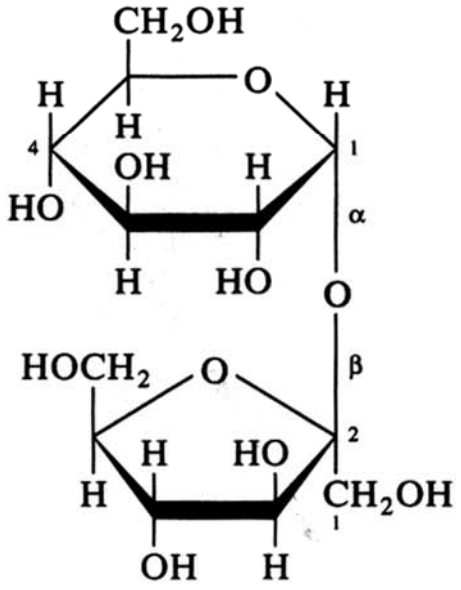
β anomer of cellobiose
(β-D-Glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranose)

(c)

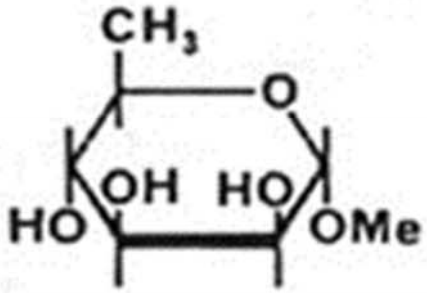


α anomer of lactose
(β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-α-D-glucopyranose)

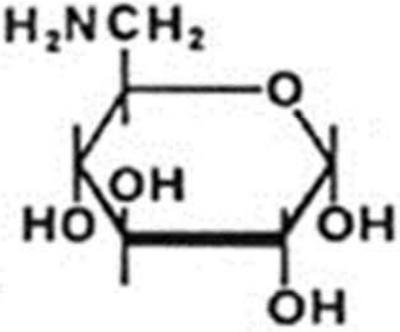
(d)



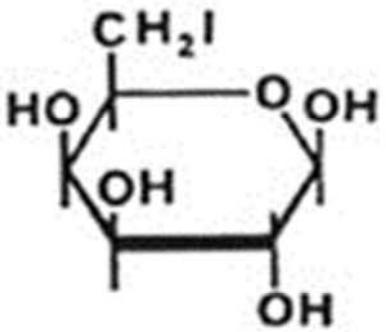
Sucrose
(α-D-Glucopyranosyl-(1→2)-β-D-fructofuranoside)



10



11



12

Table 2 Common Substituent Groups Attached Directly to the Carbon Atom Chain

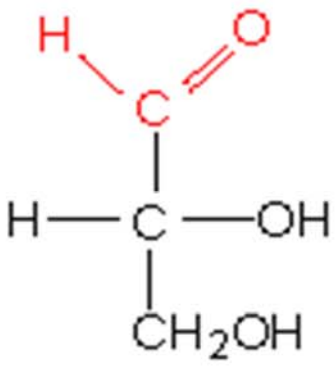
Structure	Group Name
NH_2	amino
Br	bromo
Cl	chloro
F	fluoro
CH_3CH_2	ethyl
I	iodo
CH_3	methyl
NO_2	nitro[a]

[a]Attachment to the carbon atom chain is at the nitrogen atom.

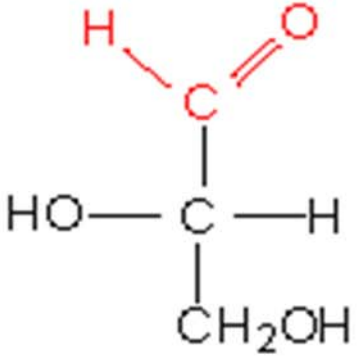
Methyl-6-Deoxy-α (alpha) -D- mannopyranoside [10]

6-Amino-6-deoxy-α (alpha) -D-glucopyranose [11]

6-Deoxy-6-iodo-β (beta) -D-galactopyranose [12]

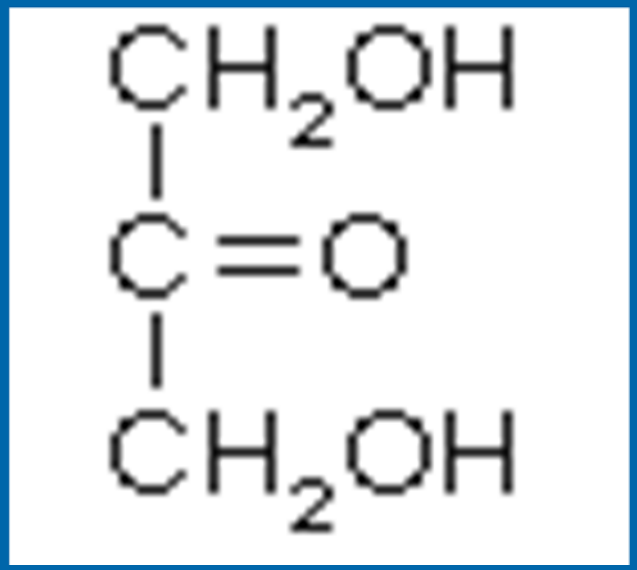


D (+)

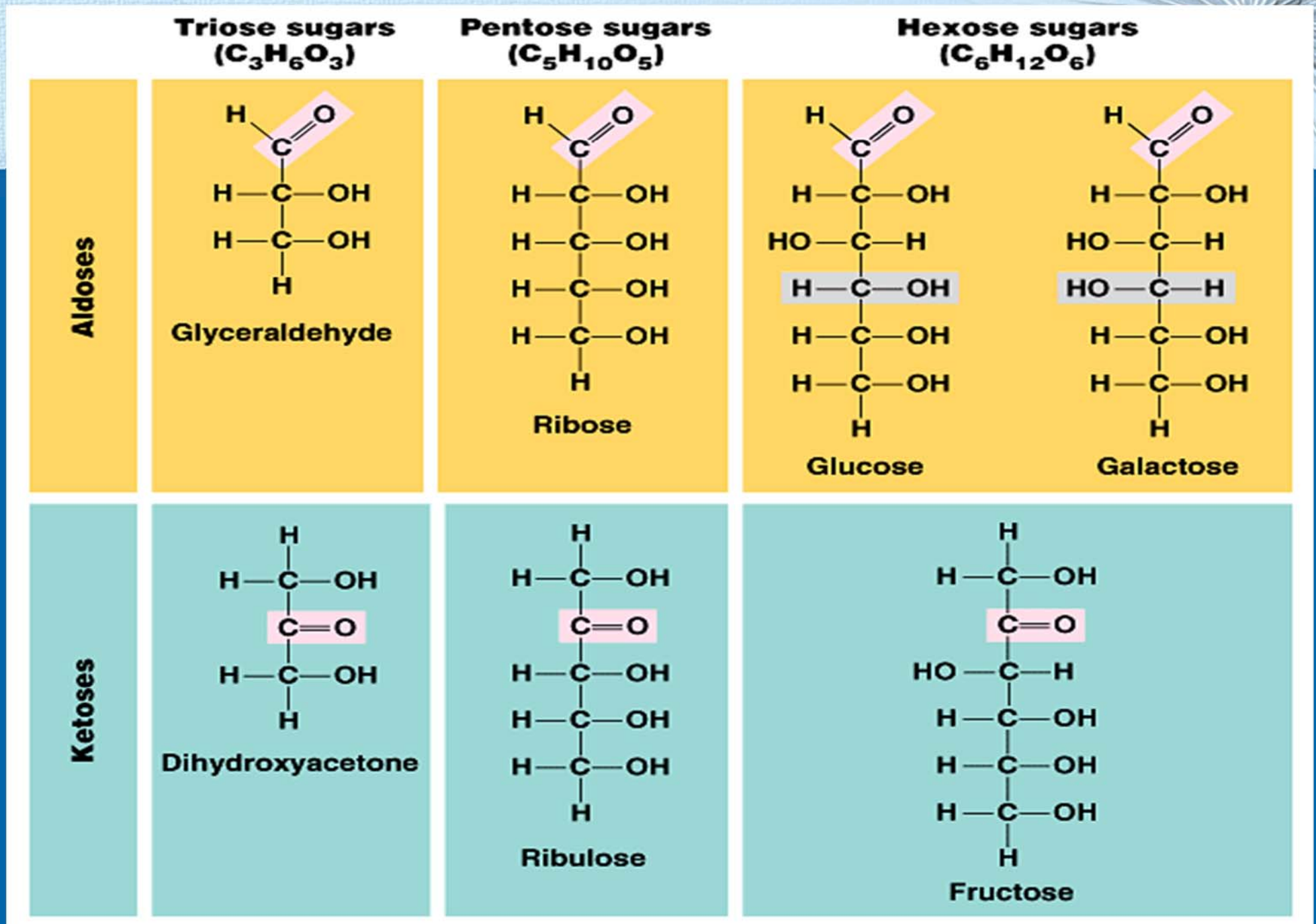


L (-)

glyceraldehyde



dihydroxyacetone



Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.