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 กลุ่มใหญ่ๆ 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 ldehydes/ketones)

โมโนแซคคาไรด์แบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่คือ

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

Monosaccharide แบ่งออกเป็นสองประเภท

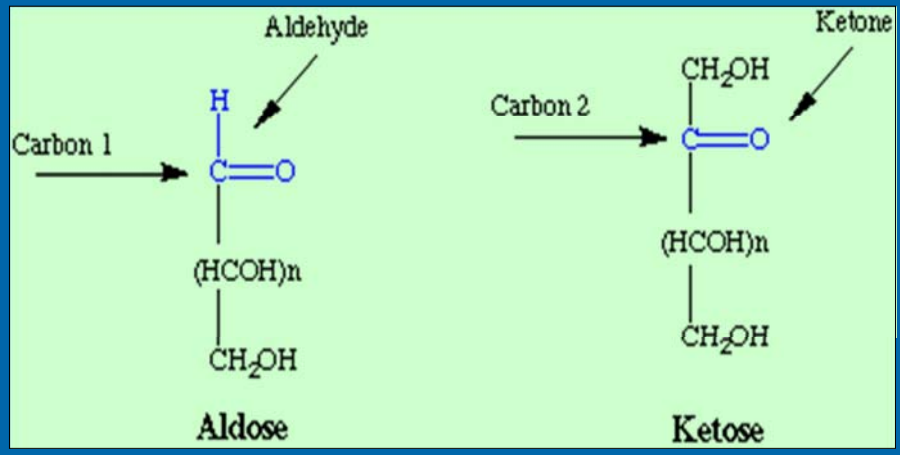
- **กลุ่ม aldoses ซึ่งเป็น polyhydroxy aldehyde**

  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

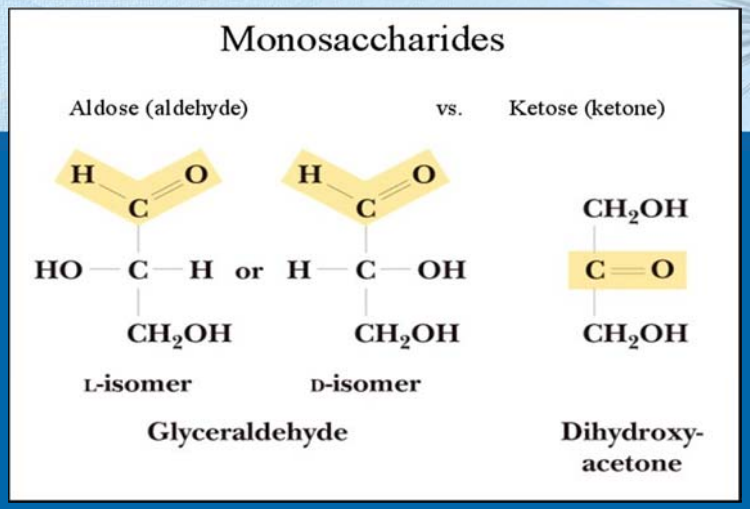


ตัวอย่าง Aldose & Ketose

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

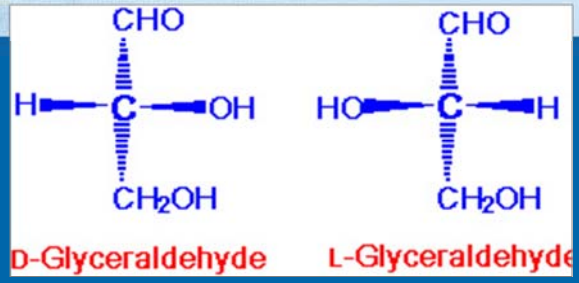
-ส่วนคีโตโตรโอสได้แก่ สารประกอบไดไฮดรอกซีอะซีโตน ไม่เป็นไครัลเนื่องจากไม่มี asymmetric carbon โมโนแซคคาไรด์ตัวอื่น ๆ ที่มีคาร์บอนมากกว่า 3 ทุกตัว มีความเป็นไครัล



โมโนแซคคาไรด์ที่มีขนาดเล็กที่สุด (3 C) คือ กลีเซอรอลดีไฮด์ และ ไดไฮดรอกซีอะซีโตน

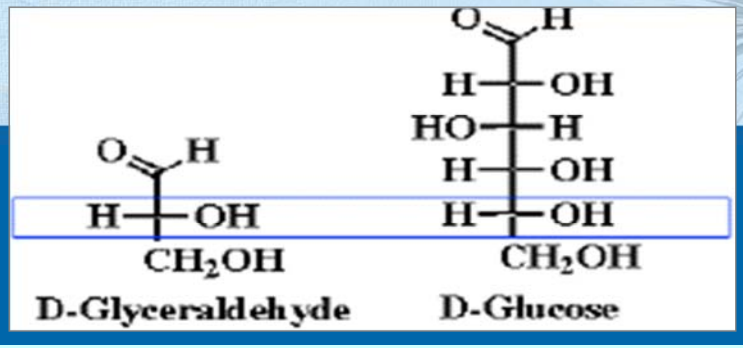
wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt , By Henry Wormser

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)

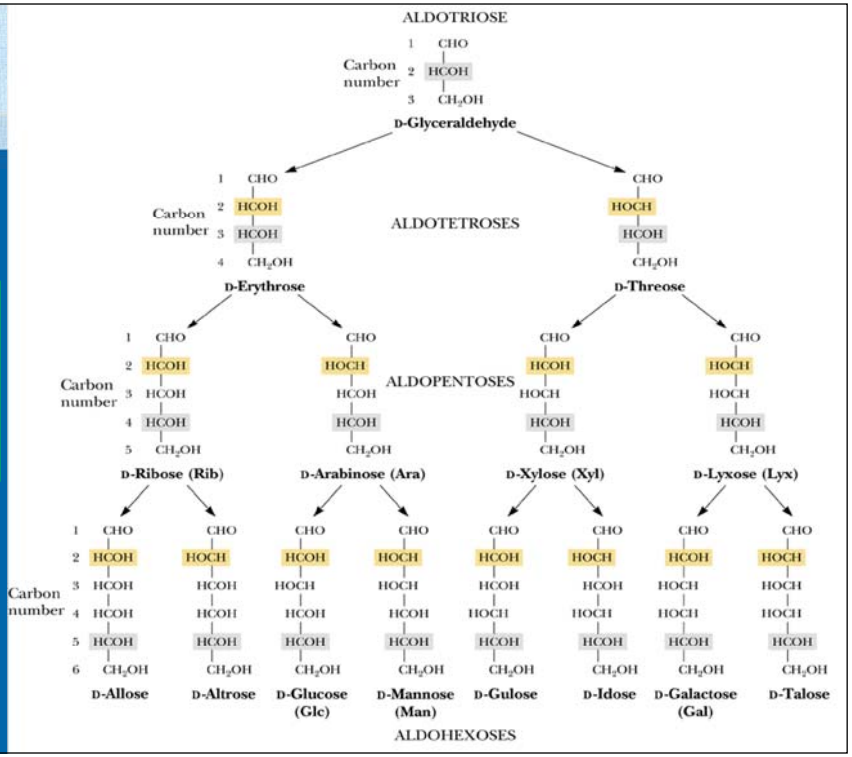
isomer = 2^n

n = No. of chiral center

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

Aldose

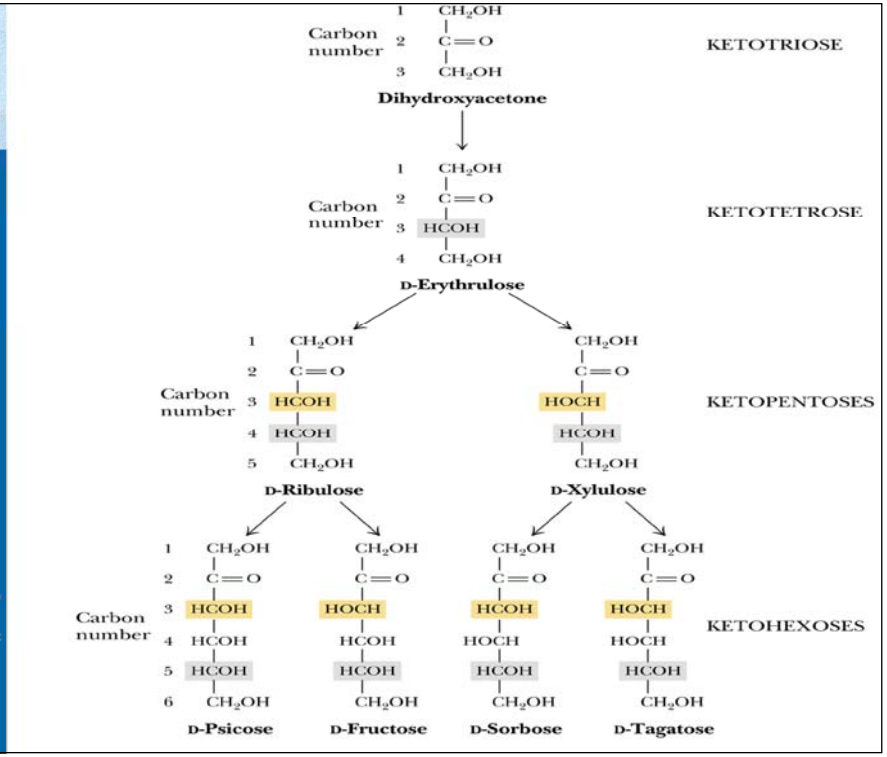
โครงสร้าง
อัลโดส
ที่มีคาร์บอน
3-6 อะตอม



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

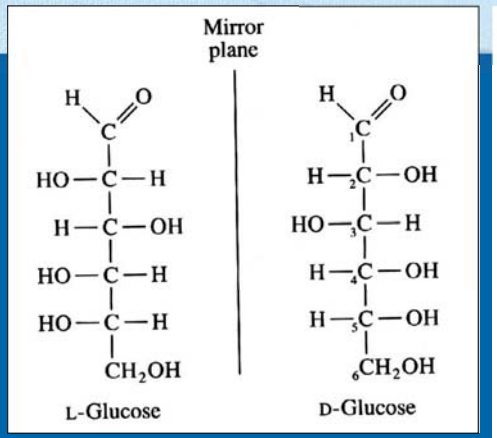
Ketose

โครงสร้าง
คีโตส
ที่มีคาร์บอน
3-6 อะตอม



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

Enantiomer



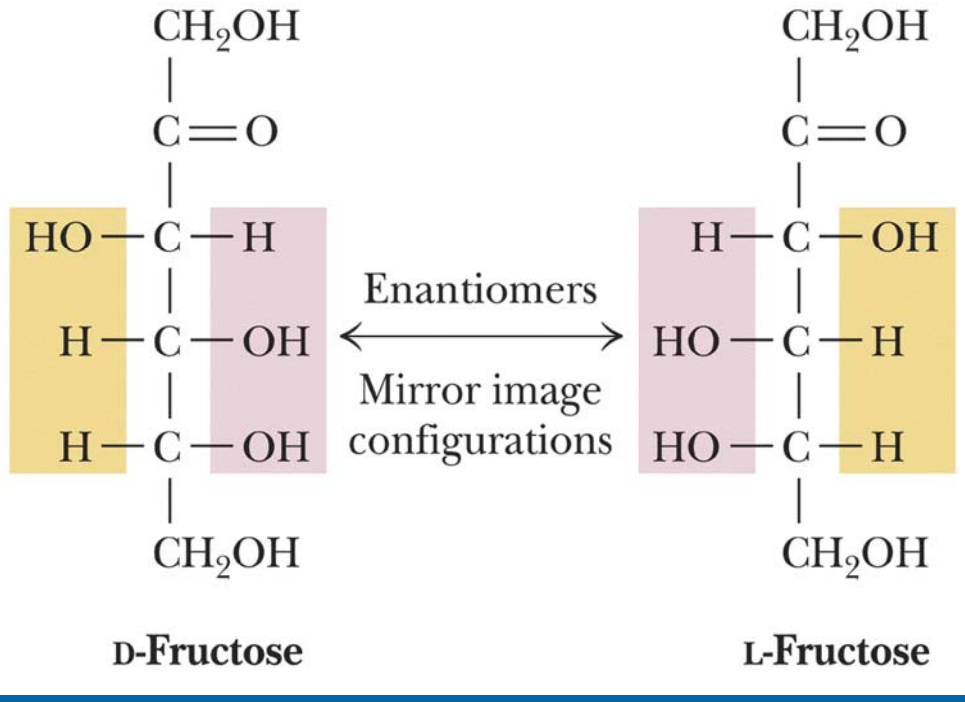
คู่ของอิแนนทิโอเมอร์จะเป็นภาพในกระจกซึ่งกันและกัน (mirror image) นั่นคือ การจัดเรียงตัวของ chiral carbon จะตรงข้ามกัน ตัวอย่างเช่น หมู่ไฮดรอกซิลที่จับกับคาร์บอนที่ 2, 3, 4 และ 5 ของ D-กลูโคสจะชี้ไปทางขวา ซ้าย ขวาและขวา ตามลำดับ ถ้าเป็น L-กลูโคสจะกลับกันคือชี้ไปทางซ้าย ขวา ซ้ายและซ้าย อิแนนทิโอเมอร์ของน้ำตาลแบบ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

isomer = 2^n

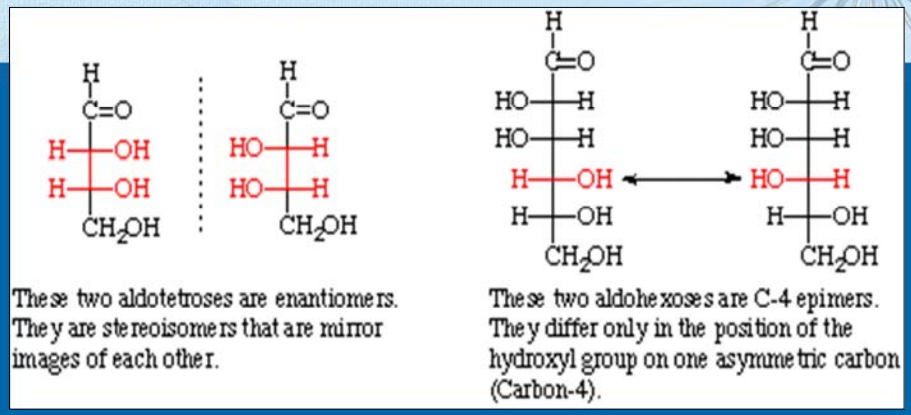
n = No. of chiral center

The D enantiomers of sugars predominate in nature.

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

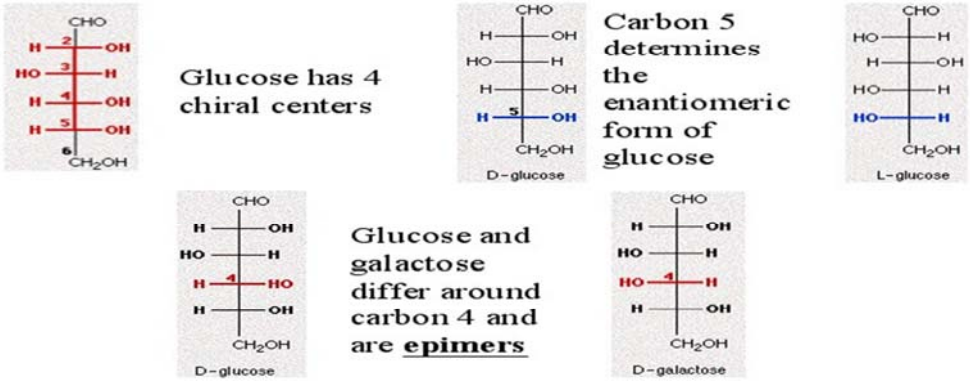


Enantiomers & Epimers



น้ำตาลที่มีการจัดเรียงตัวเหมือนกัน ยกเว้นไครัลคาร์บอนเพียงตัวเดียวเท่านั้นที่จัดเรียงตัวต่างกัน เราเรียกน้ำตาล 2 ชนิดนี้ว่าเป็นคู่อิพิเมอร์ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น

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



D-กาแลคโตสและ D-กลูโคสเป็นคู่อิพิเมอร์ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 4

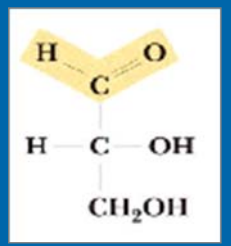
D-แมนโนสและ D-กลูโคส เป็นคู่อิพิเมอร์กันที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2

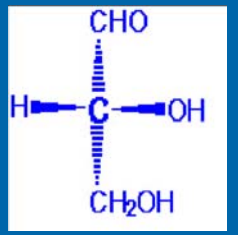
โดยที่ D-แมนโนสไม่ได้เป็นคู่อิพิเมอร์กับ D-กาแลคโตส

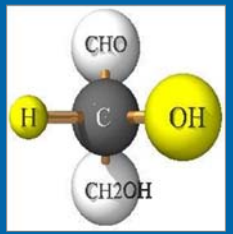
Structural Representation

1.Acyclic system

- Fischer projections
- Wedge-Slash formula





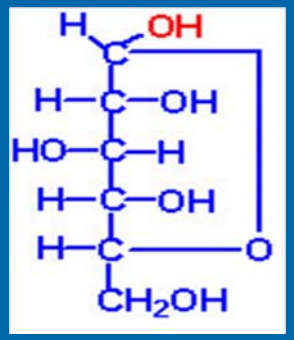


Fischer projections

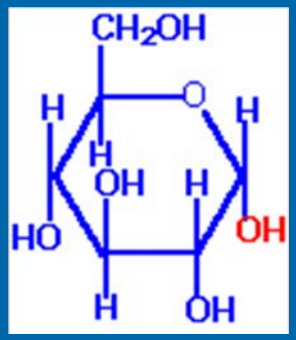
Wedge-Slash formula

2. Cyclic system

Fischer VS Haworth Projection



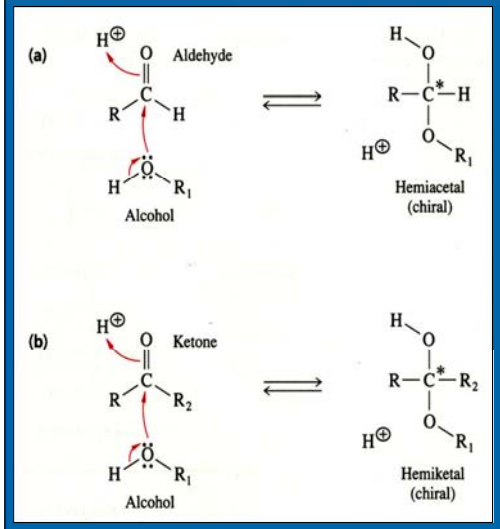
Fischer



Haworth

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

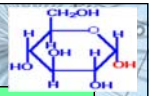
Hemiacetals/Hemiketals



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

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

Cyclization



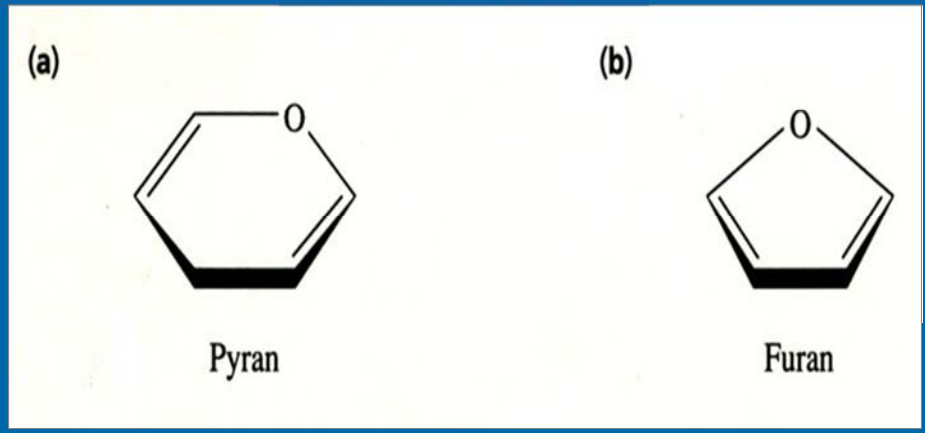
"Intramolecular hemiacetals/hemiketals"

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

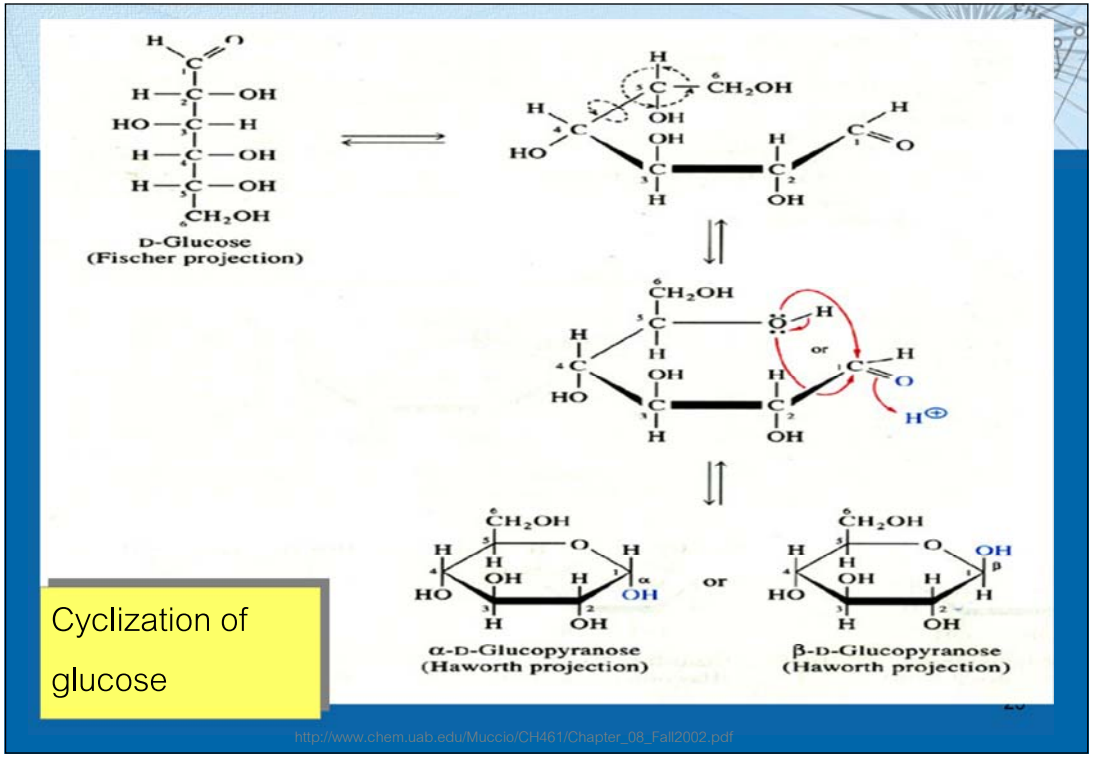
- สารประกอบไซคลิกที่ได้นี้อาจมีโครงสร้างเป็นแบบ "pyran" (six-membered ring) หรือ "furan" (five-membered ring) จึงเรียกว่าน้ำตาล "pyranose" และ "furanose" ตามลำดับ

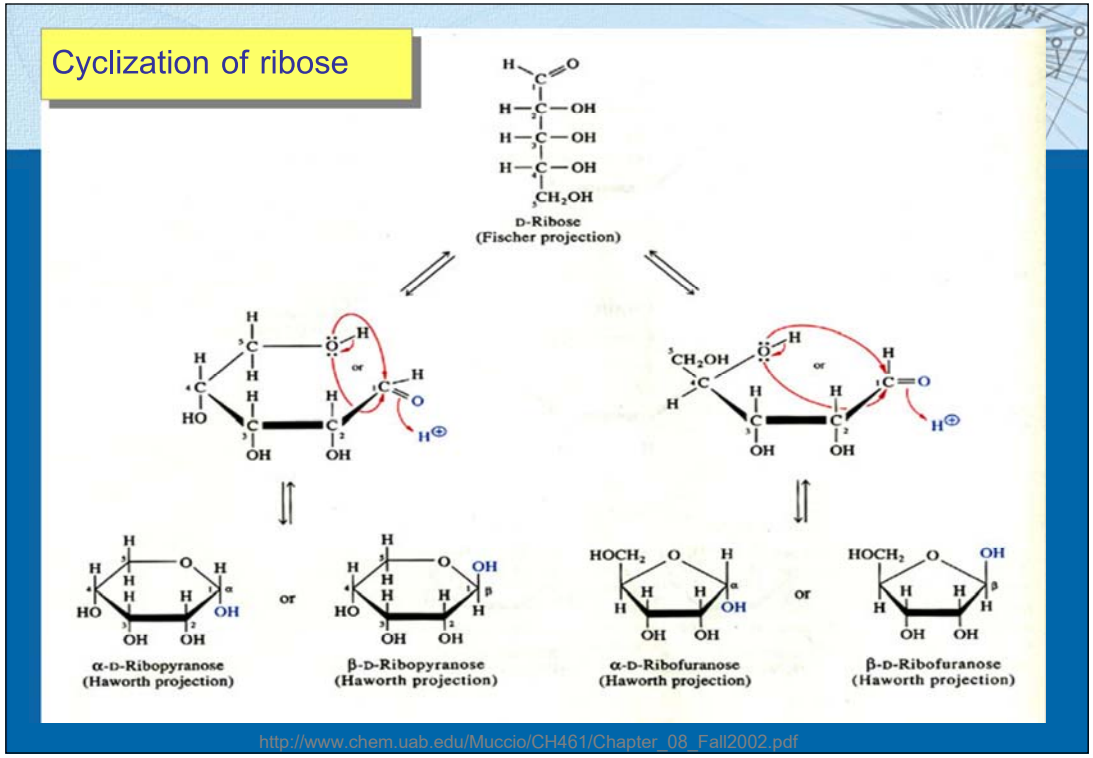
- โครงสร้างวงแหวนเป็นสารประกอบประเภท heterocyclic เนื่องจากมีออกซิเจนอะตอม 1 อะตอม ซึ่งมาจากหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนหนึ่งของวงแหวนด้วย

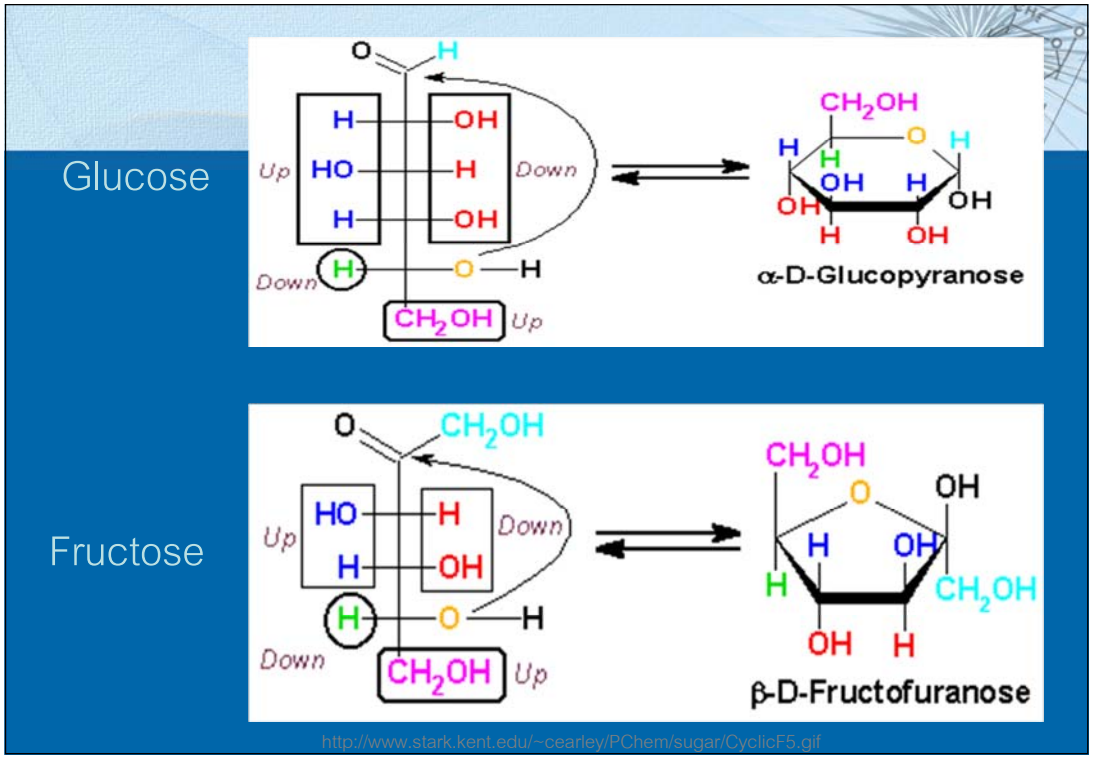
Cyclic sugar

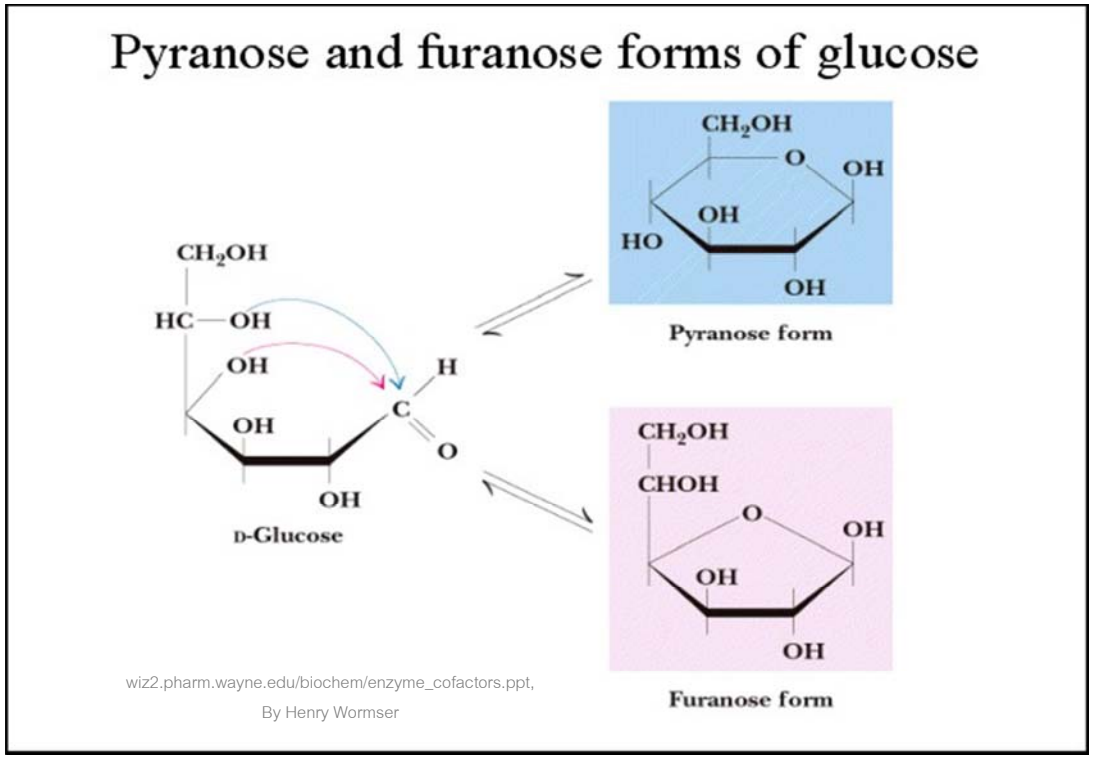


"pyran" (six-membered ring) and "furan" (five-membered ring)

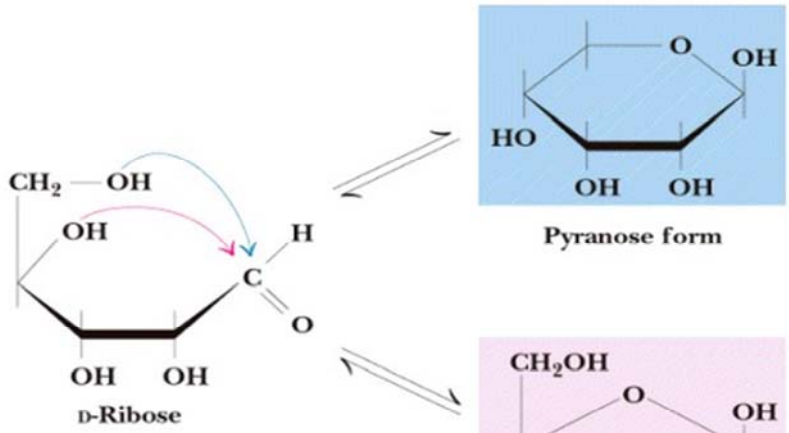

D-Glucose
(Fischer projection)
α-D-Glucopyranose
(Haworth projection)
β-D-Glucopyranose
(Haworth projection)
Cyclization of glucose
http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf


Cyclization of ribose
D-Ribose
(Fischer projection)
α-D-Ribopyranose
(Haworth projection)
β-D-Ribopyranose
(Haworth projection)
α-D-Ribofuranose
(Haworth projection)
β-D-Ribofuranose
(Haworth projection)
http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf


Glucose
α-D-Glucopyranose
Fructose
β-D-Fructofuranose
http://www.stark.kent.edu/~cearley/PChem/sugar/CyclicF5.gif


Pyranose and furanose forms of glucose
D-Glucose
Pyranose form
Furanose form
wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt,
By Henry Wormser

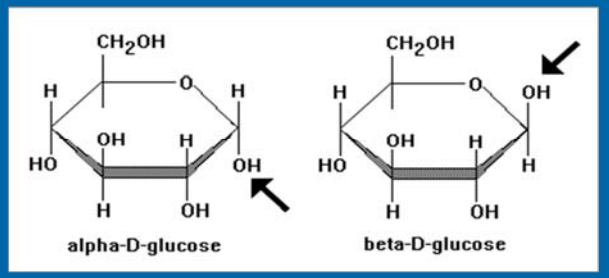
Pyranose and furanose forms of ribose



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

Alpha-/beta-anomers

New chiral center ⇒ 2 stereoisomer

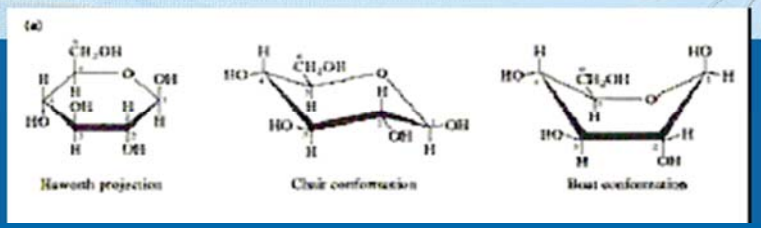


(anomers)

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

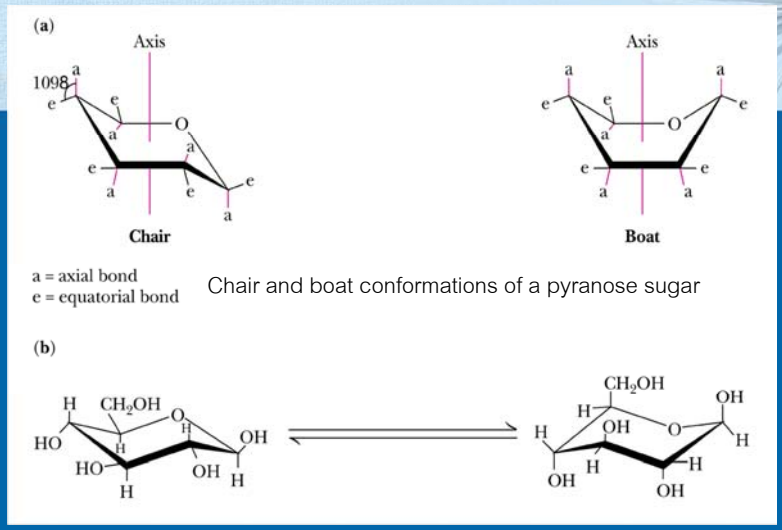
Pyranose/furanose conformation



❖ 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



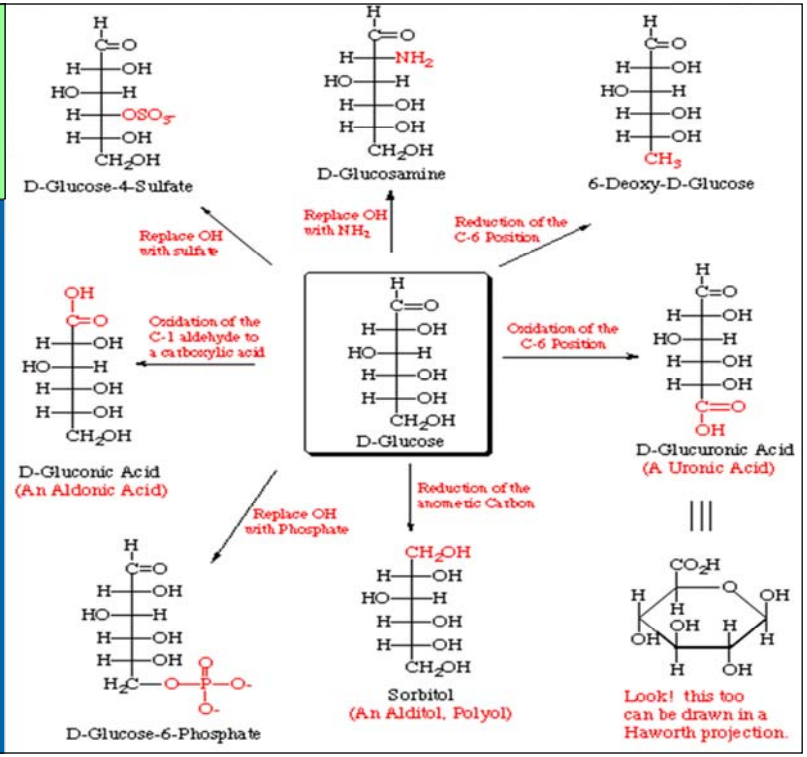
Chair and boat conformations of a pyranose sugar

2 possible chair conformations of β-D-glucose

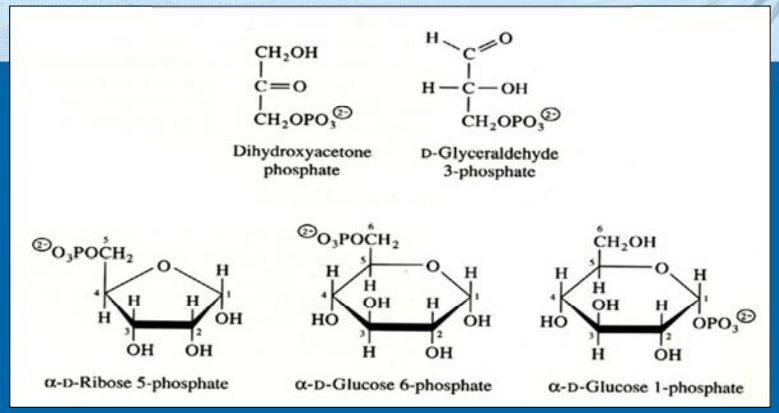
wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt, By Henry Wormser

Monosaccharide Derivatives

Glucose Derivatives



Phosphate Sugar

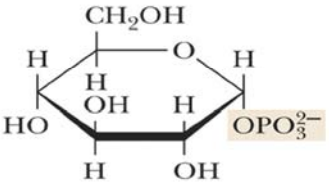


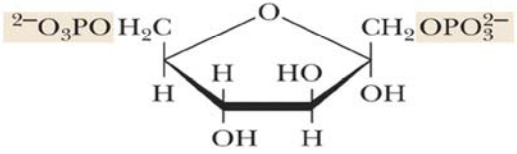
สิ่งมีชีวิตจะนำโมโนแซคคาไรด์ไปใช้ในรูปของอนุพันธ์ฟอสเฟตเอสเทอร์

น้ำตาลไตรโอสฟอสเฟต ไรโบส-5-ฟอสเฟตและกลูโคส-6-ฟอสเฟต เป็นน้ำตาลฟอสเฟตเอสเทอร์แบบง่าย

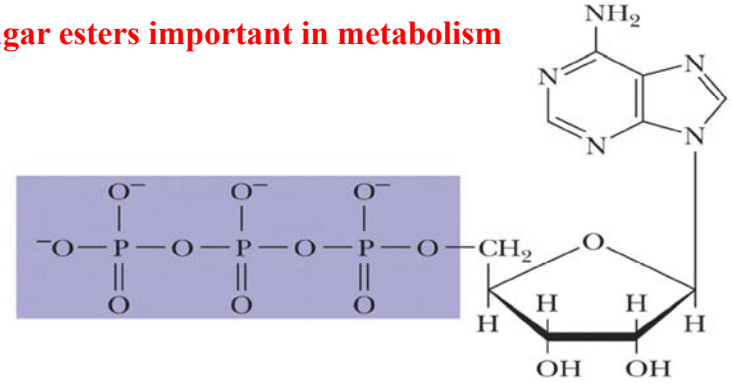
ส่วนกลูโคส-1-ฟอสเฟตเป็นเฮมิอะซิทัลฟอสเฟตซึ่งทำให้มันมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า

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





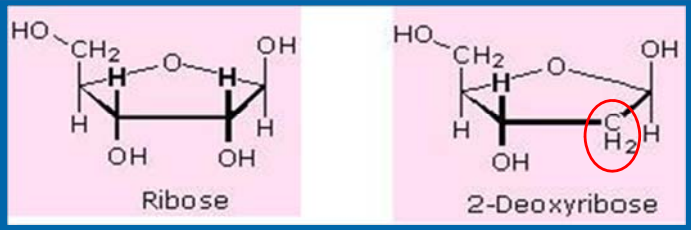
Several sugar esters important in metabolism

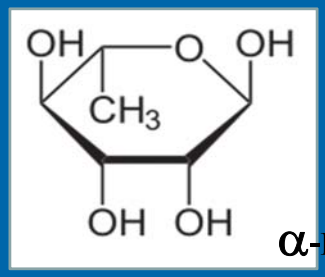


wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt, By Henry Wormser

Deoxy Sugar

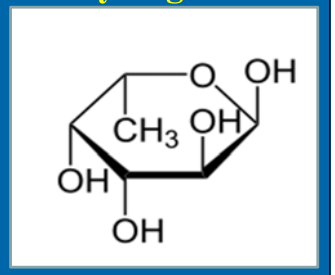
มีหมู่ –OH ที่ถูกแทนที่ด้วย H





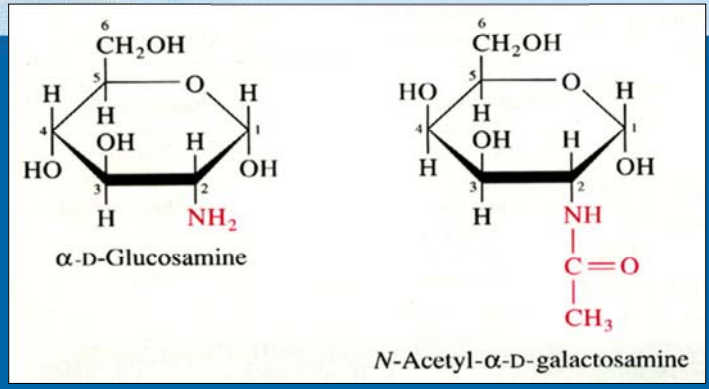
α-L-Rhamnose

6-deoxy-L-galactose



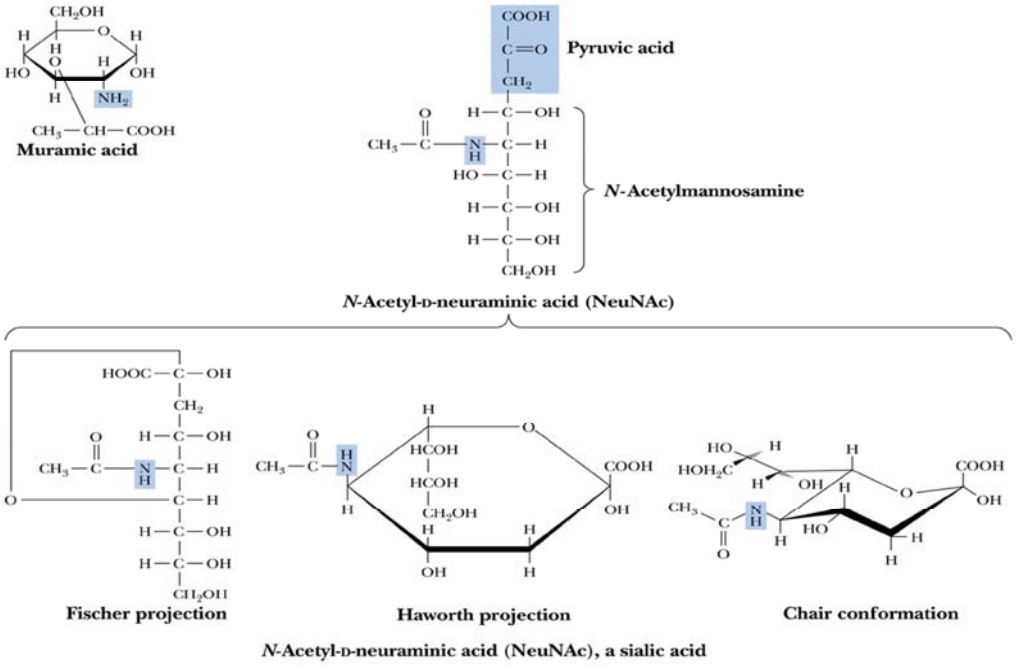
http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

Amino sugar



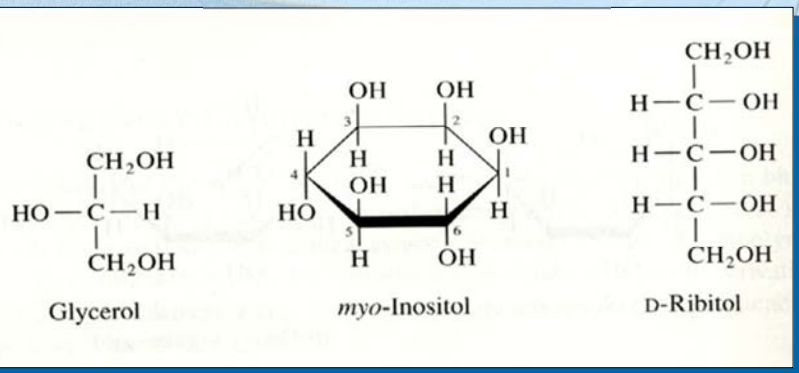
เป็นน้ำตาลที่มีหมู่อะมิโนแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลหมู่ใดหมู่หนึ่งของโมโนแซคคาไรด์ บางครั้งหมู่อะมิโนนี้จะถูก acetylated

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



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

Sugar Alcohol



เกิดขึ้นโดย Carbonyl oxygen ในโมโนแซคคาไรด์ถูกรีดิวซ์ได้เป็น polyhydroxy alcohol

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

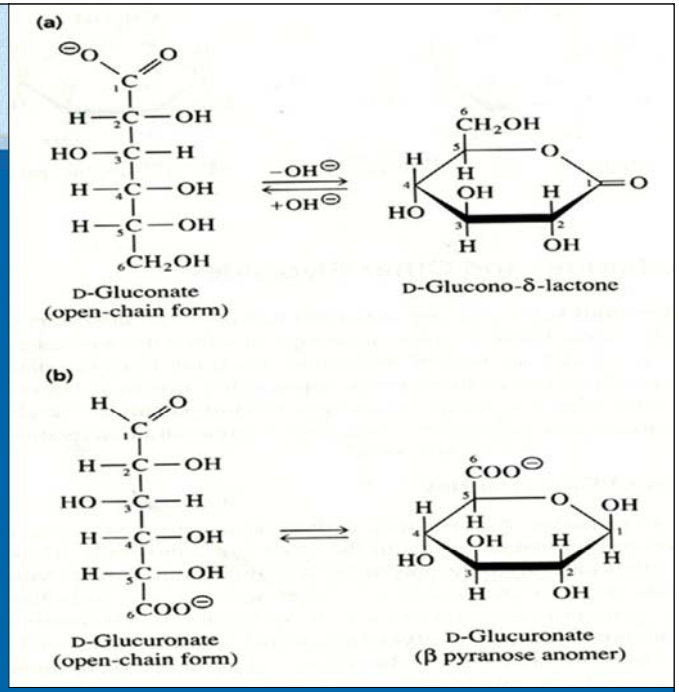
Sugar alcohols are very useful intermediates

- 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

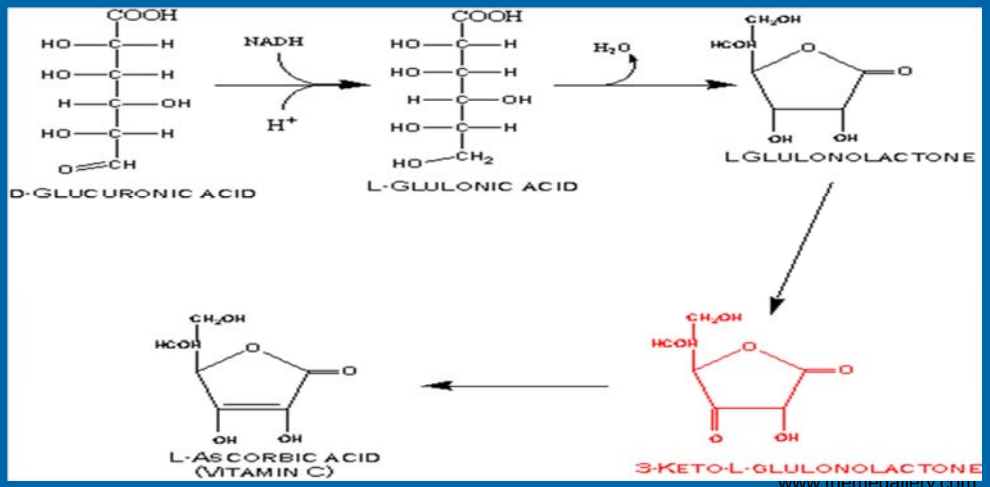
กรดคาร์บอกซิลิกได้จากการเกิดออกซิเดชันของคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของน้ำตาลอัลโดสได้เป็นกรดอัลโดนิก (aldonic acid) หรือโดยการเกิดออกซิเดชันที่คาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งท้ายสุด (คาร์บอนอะตอมที่มี primary alcohol) ได้เป็นกรดอัลดูโรนิก (alduronic acid)

ในสภาพสารละลายที่เป็นด่างกรดอัลโดนิกจะอยู่ในรูปของโครงสร้างเปิด และในสภาพที่เป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายในโมเลกุลระหว่างหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิล ได้เป็นสารประกอบแลคโทน (lactones)



วิตามิน C หรือ Ascorbic acid

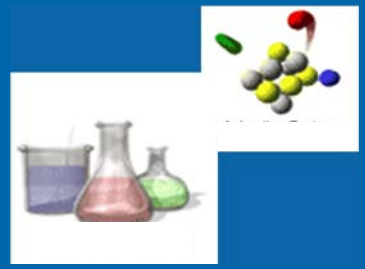
เป็นสารประกอบที่มี 6 คาร์บอนมาอยู่ใกล้ชิดกับกูลโคส



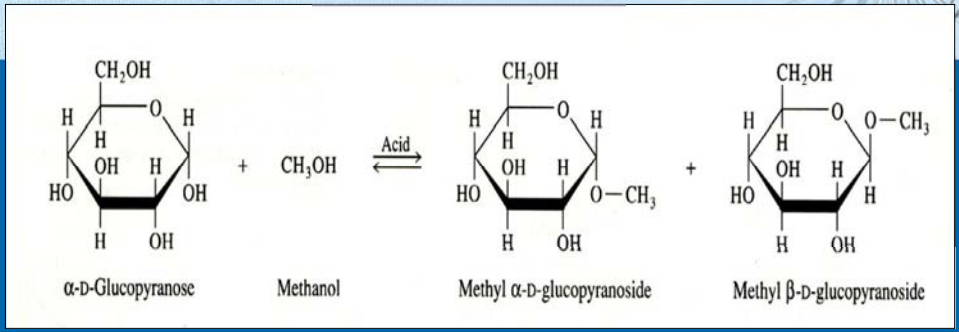
Oligosaccharide

Disaccharide และ glycoside อื่นๆ

Glycoside & Glycosidic linkage



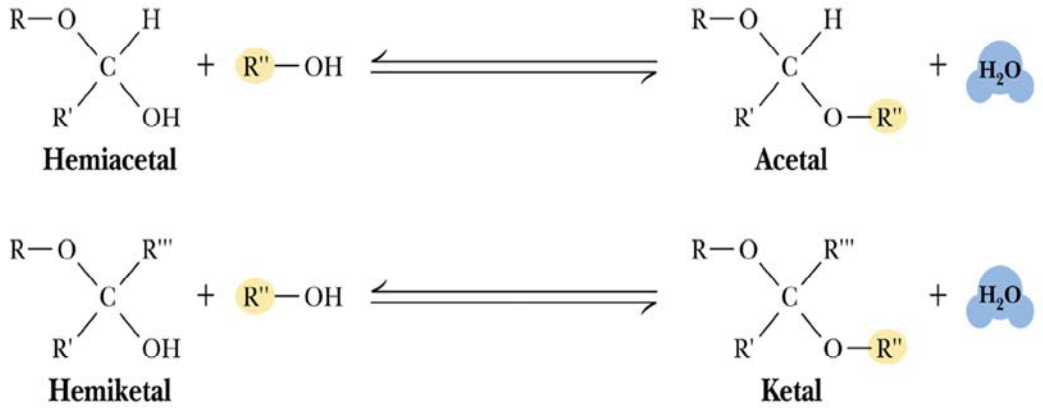
Glycoside



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

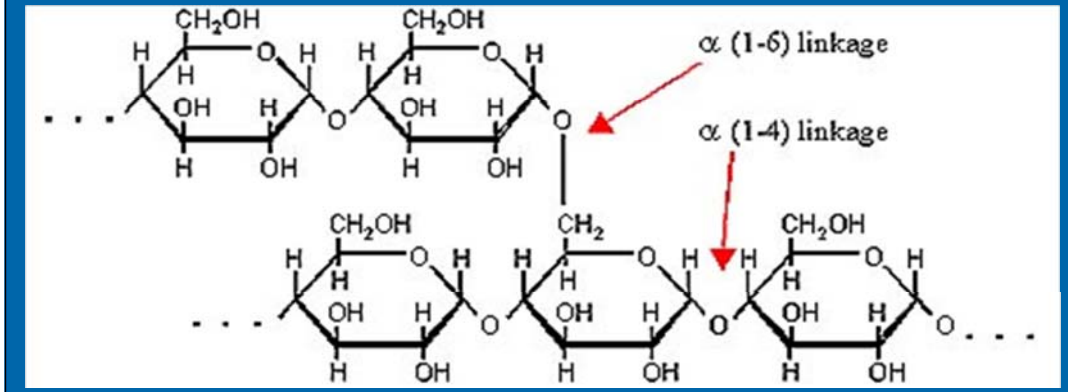
http://www.chem.uab.edu/Muccio/CH461/Chapter_08_Fall2002.pdf

Condensation reactions: acetal and ketal formation

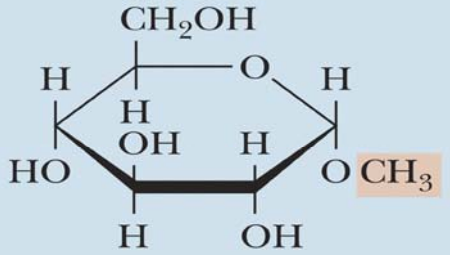


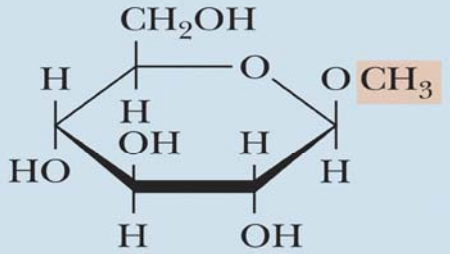
wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt, By Henry Wormser

Glycosidic/acetal linkage



The anomeric forms of methyl-D-glucoside





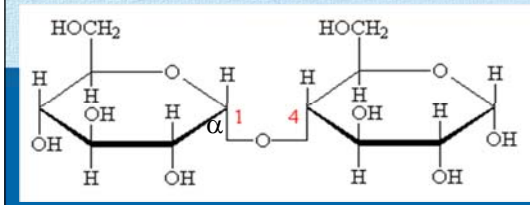
wiz2.pharm.wayne.edu/biochem/enzyme_cofactors.ppt, By Henry Wormser

โครงสร้างของไดแซคคาไรด์

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

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

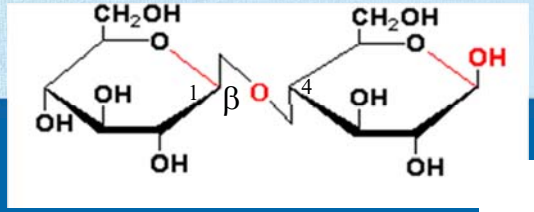
โครงสร้างและตัวอย่างการเรียกชื่อน้ำตาลไดแซคคาไรด์ 4 ชนิด ที่พบได้บ่อยๆ



α -anomer of maltose
(α -D-glucopyranosyl-(1→4)-D-glucose)

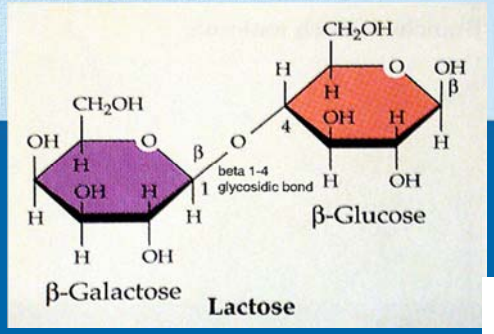
มอลโตส เป็นไดแซคคาไรด์ที่ได้จากการย่อยสลายแป้งมอลโตสประกอบด้วย D-glucose 2 หน่วยจับกันด้วยพันธะ α-glucosidic ซึ่งเชื่อมระหว่าง C-1 ของน้ำตาลตัวแรกกับออกซิเจน อะตอมที่จับอยู่กับ C-4 ของน้ำตาลตัวที่สอง

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



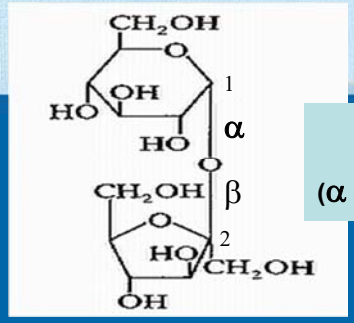
β anomer of cellobiose
(β -D-glucopyranosyl-(C1 →4)-D-glucose)

เซลโลไบโอส (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)

แลคโตส (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

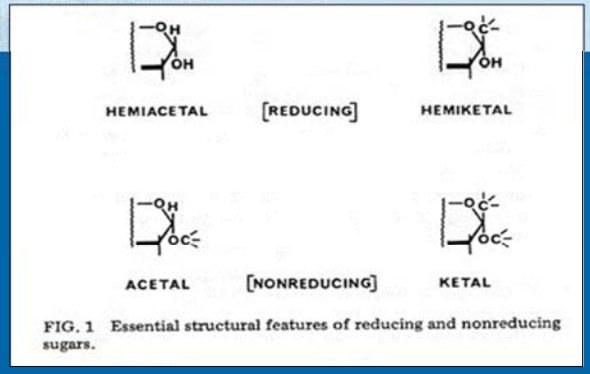


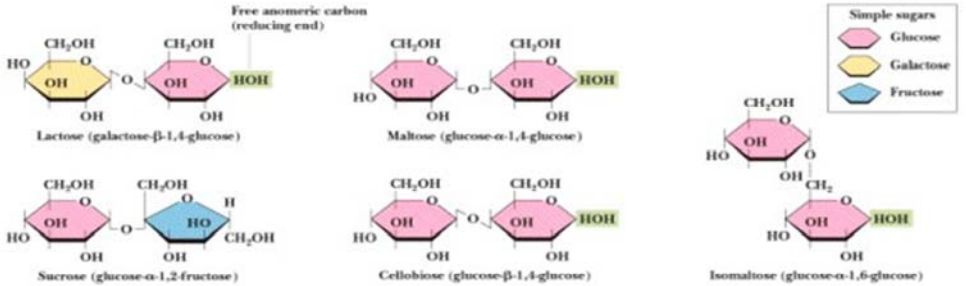
FIG. 1 Essential structural features of reducing and nonreducing sugars.

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

ตรวจสอบปริมาณ ได้โดยอาศัยคุณสมบัติของมันที่สามารถรีดิวซ์โลหะอิออน เช่น Cu2+ หรือ Ag+ ได้ผลิตภัณฑ์ ที่ไม่ละลายน้ำ

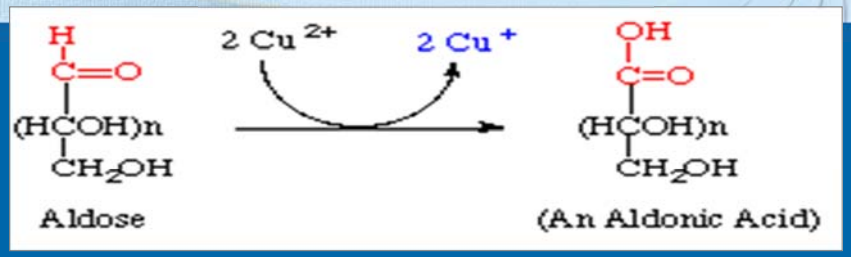
คุณสมบัติในการรีดิวซ์โลหะอิออนนั้นนอกจากจะใช้เพื่อตรวจสอบปริมาณแล้ว ยังสามารถ ใช ้ในการบอกตำแหน่ง ทิศทางของหน่วยย่อยในคาร์โบไฮเดรทโพลิเมอร์ได้ ในโพลิแซคคาไรด์ที่เป็น สายตรง (linear chain) ในหนึ่งโมเลกุล จะมีปลาย reducing end 1 หน่วย (เป็นโมโนแซคคาไรด์ที่มี อะโนเมอริกคาร์บอนที่อิสระ) และปลายที่เป็น nonreducing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

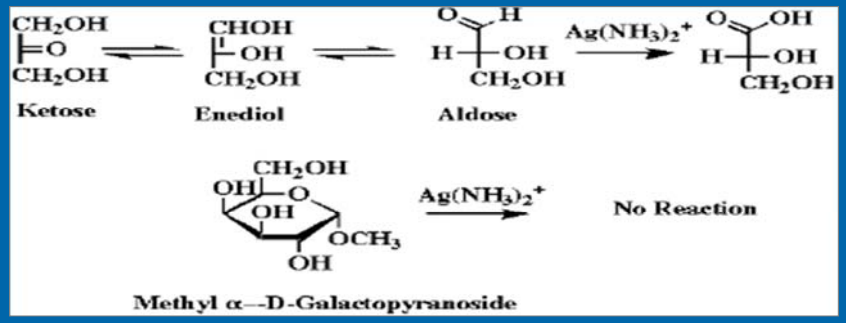
Reducing sugars: saccharides with free aldehydes



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 โพลิแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วย โมโนแซคคาไรด์เพียงชนิดเดียว 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

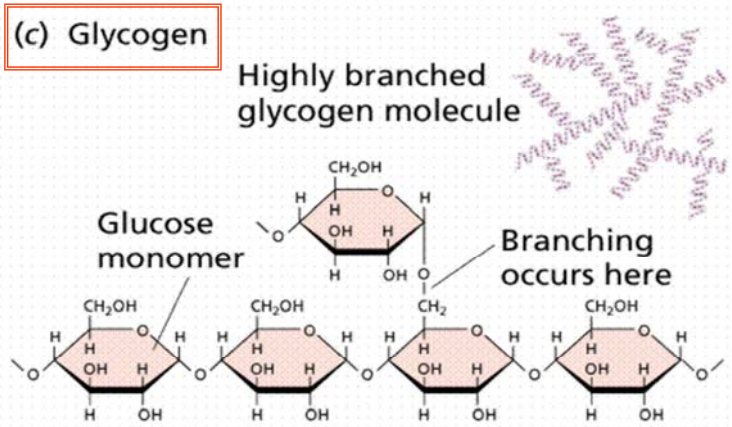
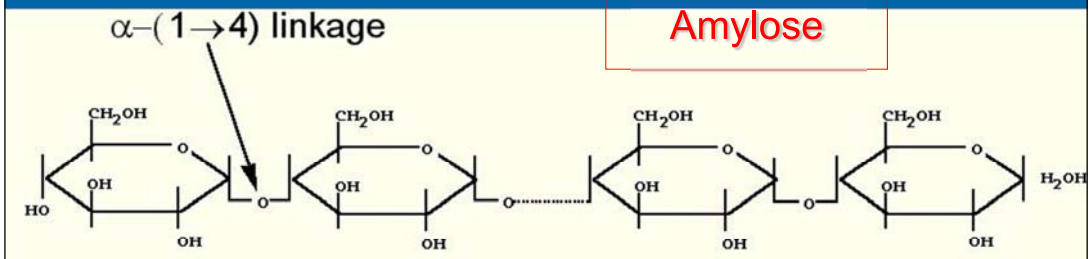


Figure 3.12 (3)

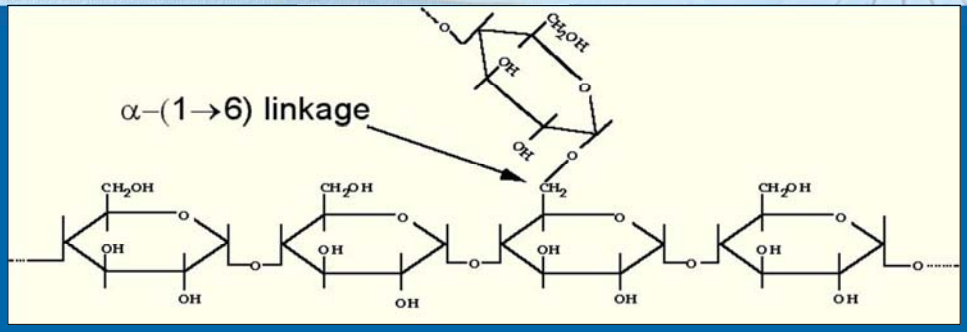
ในพืชจะพบแป้งในรูปของอะไมโลสและอะไมโลเพคติน
สะสมอยู่ในเม็ดแป้ง (granules) ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 3-100 mm

Amylose



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

Amylopectin



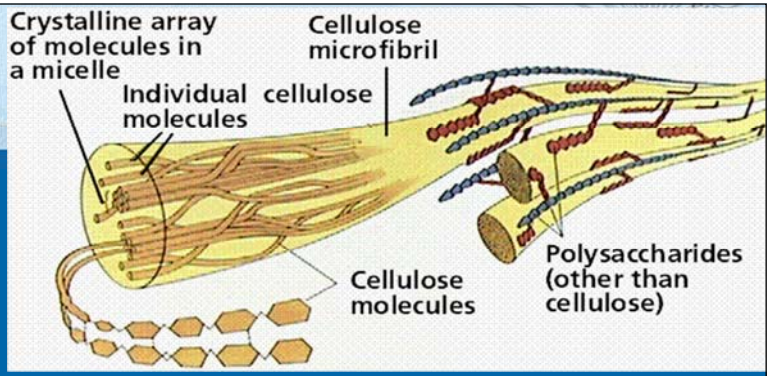
อะไมโลเพคตินมีกิ่งก้าน โดยสายกิ่ง จะถูกเชื่อมต่อด้วยพันธะ α- (1→ 6) glucosidic โดยมีค่าเฉลี่ยของการเกิดโซ่กิ่งที่ทุกๆ ประมาณ 25 หน่วย ของกลูโคส และสายโซ่กิ่งมีความยาวเฉลี่ย 15-25 หน่วยกลูโคส

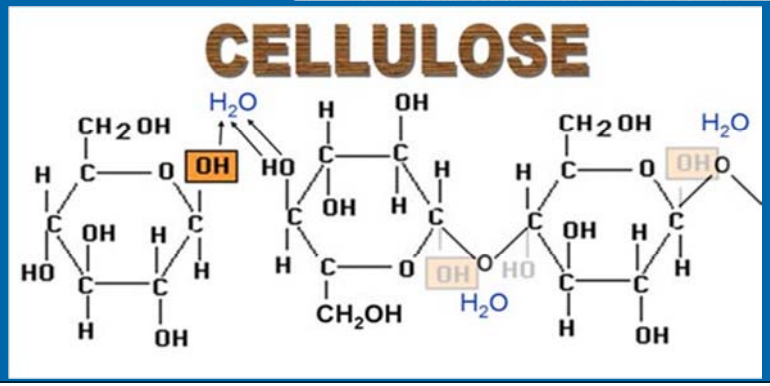
โมเลกุลแป้งถูกย่อยสลาย ได้โดยเอนไซม์กลุ่มอะไมเลส โดย α - amylase จะย่อยสลายพันธะ α- (1→ 4) ภายในโมเลกุลแป้งแบบสุ่ม ส่วน β- amylase จะย่อยโมเลกุลแป้งจากปลายด้าน non reducing เข้ามาทีละ 2 หน่วยกลูโคส

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

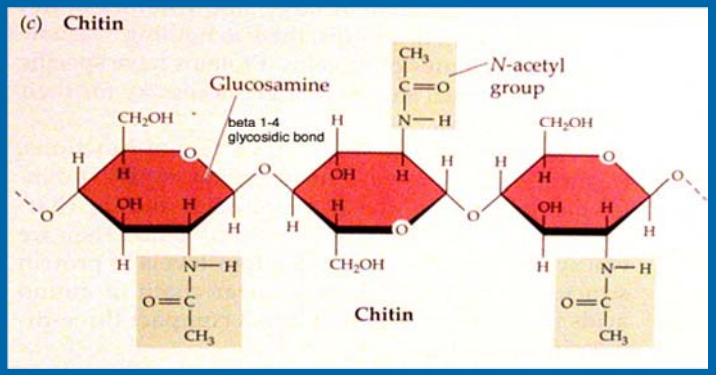
เซลลูโลสและไคติน

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





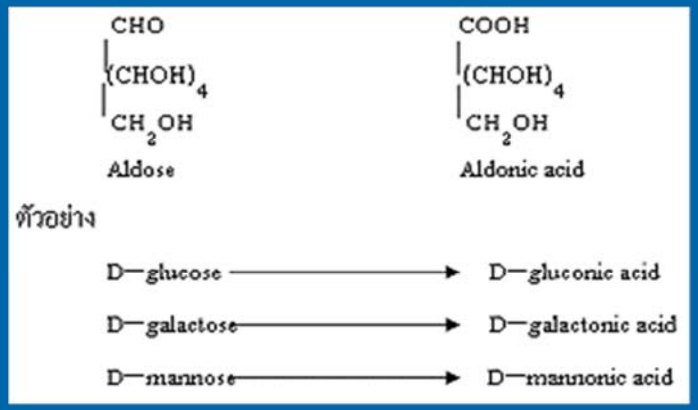
ไคตินเป็นโพลีแซคคาไรด์แบบโฮโมไกลแคนที่พบในโครงสร้างของแมลง กุ้ง ปู รวมถึงในผนัง เซลล์ของราและสาหร่ายหลายๆ ชนิด โครงสร้างของไคตินจะคล้ายคลึงกับเซลลูโลส โดยไคติน ประกอบด้วย β -(1⟶4)-N-actylglucosamine (GlcNAc) แต่ละหน่วยสามารถหมุนทำมุม 180 ^{O}C กับหน่วยย่อยที่อยู่ข้างๆ โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันจะสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างกัน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



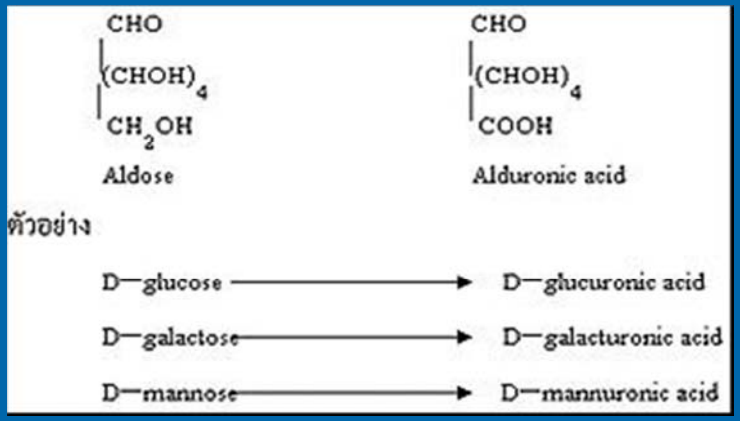
คุณสมบัติของน้ำตาล

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

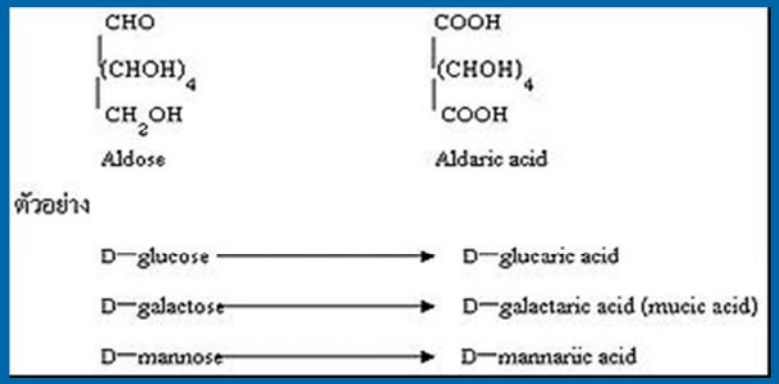
1.1 ออกซิไดซ์หมู่อัลดีไฮด์เพียงหมู่เดียว จะได้กรดที่มีชื่อเรียกกันทั่วๆ ไปว่า Aldonic acid การออกซิไดซ์โดยวิธีนี้จะต้องใช้สารละลายโบรมีนในด่าง (Br_2+NaOH) เป็นออกซิไดซ์ซิงก์เอเจนต์ (Oxidizing agent) ดังสมการ



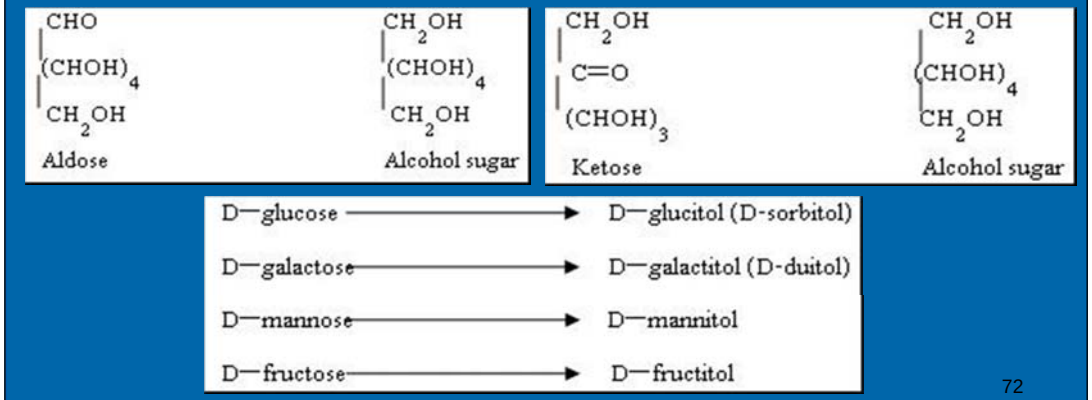
1.2 ออกซิไดซ์หมู่ไพรมารี่แอลกอฮอล์เพียงหมู่เดียว จะได้กรดที่มีชื่อเรียกกันว่า Alduronic acid หรือ Uronic acid การออกซิไดซ์โดยวิธีนี้เป็นการออกซิไดซ์ทางอ้อม (Indirect oxidation) ดังสมการ



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

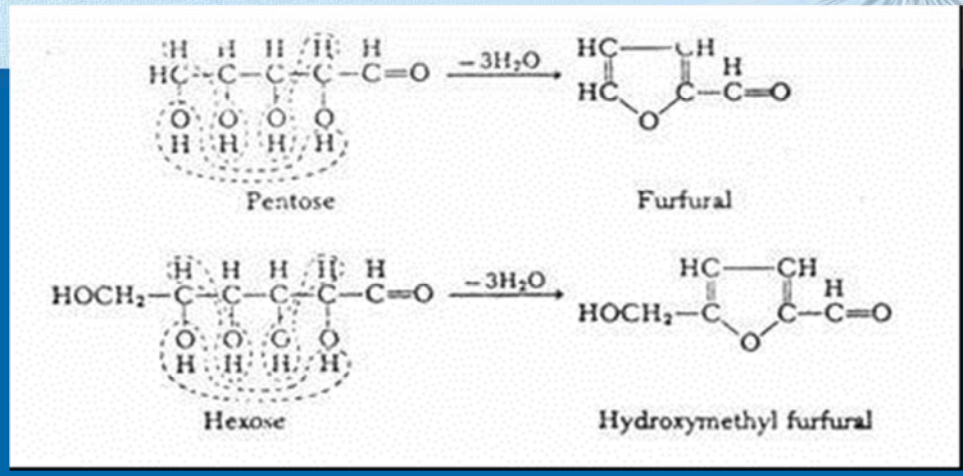


2. <u>รีดักชัน (Reduction)</u> เมื่อหมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตถูกรีดิวซด้วยรีดิวซ์เอเจนต์ จะได้ผลิต ผล เป็นแอลกอฮอล์ น้ำตาลในโมโนแซคคาไรด์มีหมู่ทั้งสองนี้อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงสามารถถูก รีดิวซ์ให้ผลิตผลเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ (Alcohol sugar) รีดิวซ์ซิงก์เอเจนต์ที่นิยมได้แก่ กาซไฮโดรเจนที่ความดันสูงๆ โดยมีโลหะเป็นตัวเร่ง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



3. ปฏิกิริยากับกรด เมื่อให้น้ำตาลทำปฏิกิริยากับกรดแก่ที่อุณหภูมิสูงๆ
จะได้สารประกอบที่มีโครงสร้าง ที่มีโครงสร้างเป็นรูปวงแหวน
ทั้งนี้เพราะน้ำตาลเกิดปฏิกิริยาไซไคลเซชัน (Cyclization) จากการสูญเสีย
โมเลกุลของน้ำกลายเป็นสารประกอบเฟอร์ฟิวราล (Furfural)
หรืออนุพันธ์ของเฟอร์ฟิวราล (Furfural derivative) สารประกอบเฟอร์ฟิวราล
ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารพวกฟีนอล (Phenol) หลายชนิด
เกิดเป็นสารประกอบที่มีสี

ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงนำมาใช้ประโยชน์ในการตรวจหาน้ำตาลได้
ปฏิกิริยาระหว่างน้ำตาลกับกรดเป็นไปตามสมการข้างล่างนี้

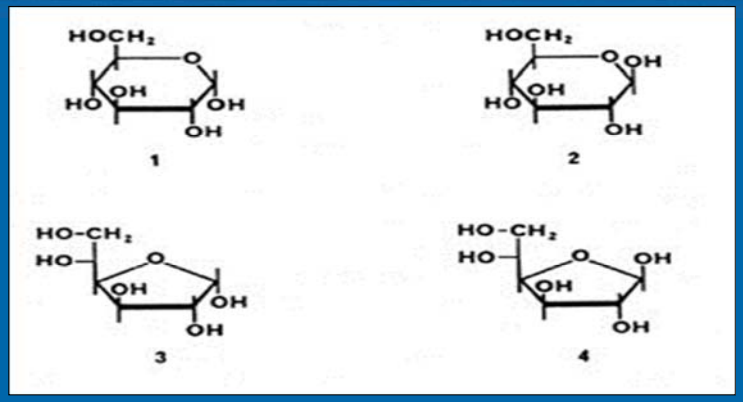


4. ปฏิกิริยากับด่าง

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 จึงย่อมทำให้มันสามารถ
เปลี่ยนไปเป็นน้ำตาลอีกชนิดหนึ่งได้ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปมา
ระหว่างน้ำตาลทั้ง 3 ชนิดนี้จะผ่านทาง Enol form ซึ่งเป็นสารตัวกลาง
ของปฏิกิริยานี้ก่อน เราเรียกการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้ว่า
Lobry de Bruyn Transformation

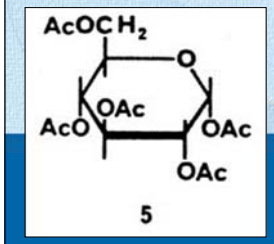
4.2 เมื่อให้น้ำตาลอยู่ในสารละลายของด่างแก่ เช่น NaOH หรือ KOH
น้ำตาลจะเกิดการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลายอย่าง
ทำให้น้ำตาลมีความว่องไวต่อการปฏิกิริยามากกว่าในสารละลายที่เป็นกรด
ดังนั้นการทดสอบคุณสมบัติการรีดิวซ์ของน้ำตาล
จึงนิยมทำในสารละลายที่มีด่างแก่ อยู่ด้วยเสมอ

Carbohydrate Nomenclature



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

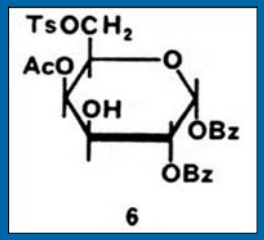
α (alpha)- and β (beta)-D-Glucofuranose [3,4]



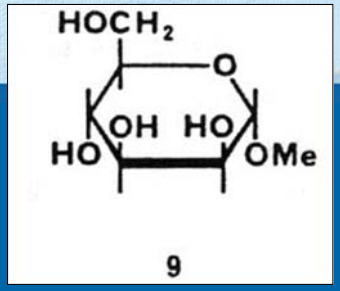
1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-α (alpha) -D-Glucopyranose [5]

Table 1 Common Substituent Groups Attached to Oxygen Atoms

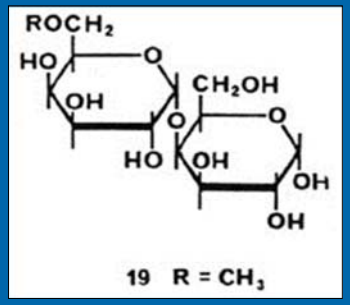
Structure	Group Name (Abbreviation)
CH_3CO	acetyl (Ac)
C_6H_5CO	benzoyl (Bz)
$C_6H_5CH_2$	benzyl (Bzl)
C_6H_5CH	benzylidene (attached to two oxygens)
CH_3CH_2	ethyl (Et)
CH_3CH	ethylidene (attached to two oxygens)
$(CH_3)_2C$	isopropylidene (attached to two oxygens)
CH_3SO_2	mesyl or methylsulfonyl (Ms)
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)



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

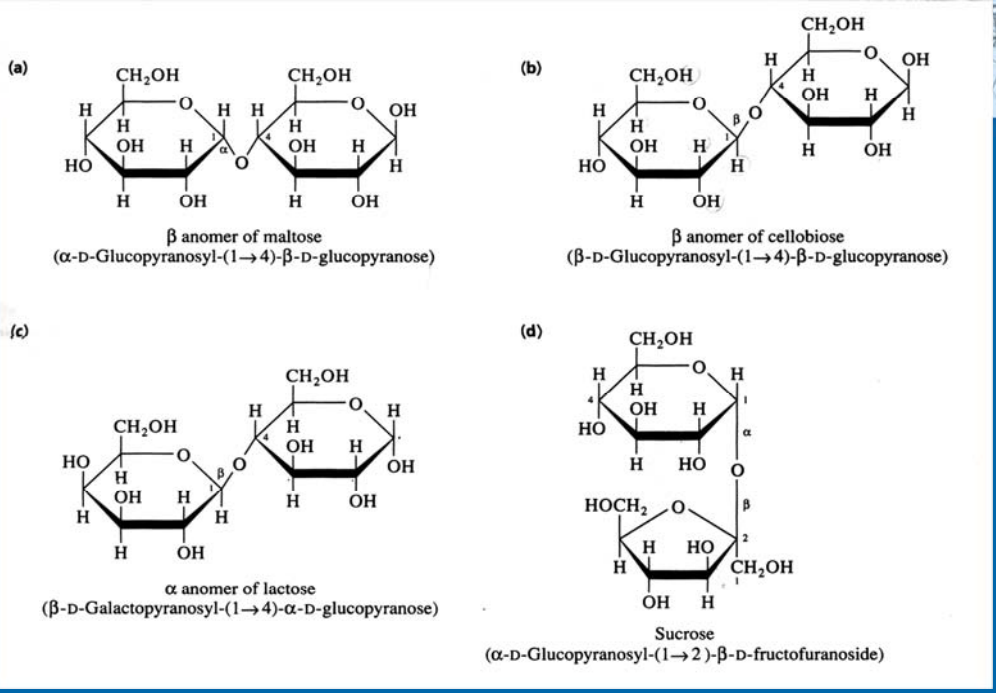


Methyl-α (alpha) -D-mannopyranoside [9]



Glycosides

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



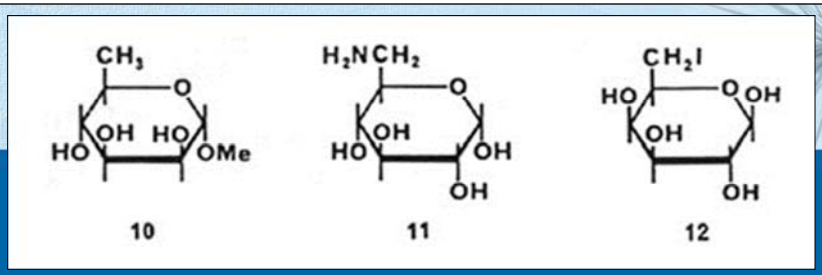


Table 2 Common Substituent Groups Attached Directly to the Carbon Atom Chain

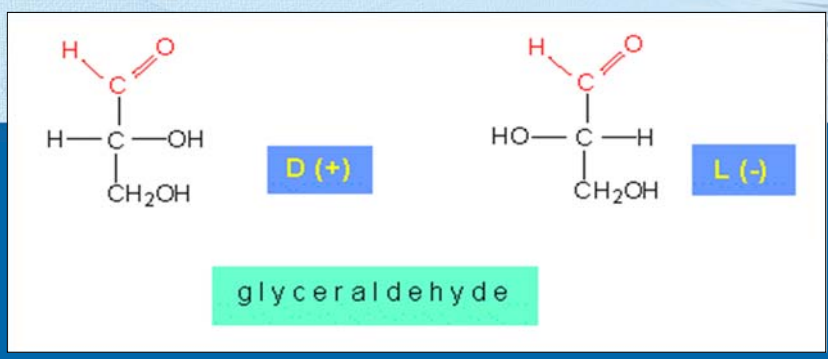
Structure	Group Name
NH_2	amino
Br	bromo
Cl	chloro
F	fluoro
CH_3CH_2	ethyl
I	iodo
CH_3	methyl
NO_2	nitro[a]

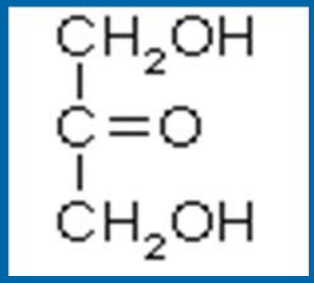
[a]Attachment to the carbon atom chain is at the nitrogen atom.

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

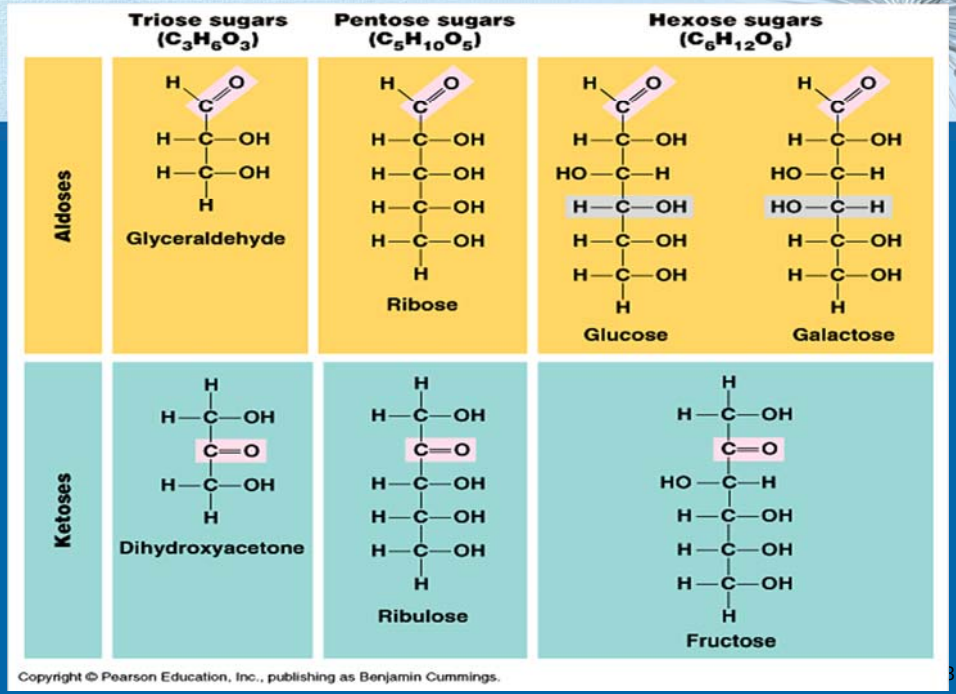
6-Amino-6-deoxy-α (alpha) -D-glucopyranose [11]

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





dihydroxyacetone



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