บทที่ 5
คาร์โบไฮเดรท

วัตถุประสงค์ เมื่ออ่านบทนี้ตลอดจนทำแบบฝึกหัดแล้ว นักศึกษาจะต้อง

1. แยกแยะคาร์โบไฮเดรทออกเป็นโมโนแซคคาไรด์ ไดแซคคาไรด์ โอลิโกแซค-คาไรด์ หรือโพลีแซคคาไรด์ ตลอดจนแยกออกเป็นไทรโอส เทโทรส เพนโทส หรือเฮ็กโซส รวมทั้งแยกเป็นอัลโดสหรือคีโตสได้ และต้องสามารถเขียนชื่อและโครงสร้างได้ด้วย
2. ใช้ความรู้ในเรื่องคาร์บอนอะตอมที่ไม่สมมาตรไปอธิบายสเตียริโอเคมีของน้ำตาลได้
3. แปลงสูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่นที่เป็นสองมิติให้เป็นโครงสร้างสามมิติของน้ำตาลได้
4. จำแนกว่าน้ำตาลอยู่ในลักษณะ D หรือ L เมื่อดูจากฟิชเชอร์โปรเจคชั่น
5. เขียนสาเวิซโปรเจคชั่นของน้ำตาล ตลอดจนแยกแยะอัลฟาหรือเบต้าอโนเมอร์ ไพราโนส หรือฟูราโนส และเฮมิอะซีตาลหรือเฮมิคีตาลได้
6. อธิบายคอนฟอร์เมชั่นของน้ำตาล
7. อธิบายการเปลี่ยนไปมาระหว่างโครงสร้างสายยาวและโครงสร้างวงปิดของน้ำตาลได้
8. อธิบายการเกิดพันธะไกลโคซิดิค ตลอดจนผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายพันธะนี้ได้
9. เขียนโครงสร้าง ทราบแหล่งที่มา และประโยชน์ของโพลีแซคคาไรด์เหล่านี้ คือ แป้ง อมิโลส อมิโลเพคติน ไกลโคเจน และเซลลูโลส
10. เขียนโครงสร้าง ทราบแหล่งที่มา และประโยชน์ของไดแซคคาไรด์เหล่านี้ คือ มอลโตส เซลโลไบโอส ซูโครส และแลคโตส
11. ทำนายได้ว่าคาร์โบไฮเดรทชนิดนั้น ๆ เป็นน้ำตาลรีดิวซิ่งหรือนอนรีดิวซิ่ง โดยดูจากโครงสร้างของโมเลกุล
12. แสดงปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ที่เกิดได้กับน้ำตาล ตลอดจนการนำปฏิกิริยาเคมีเหล่านั้นไปรวมกันเป็นขบวนการเพื่อใช้ให้ได้ประโยชน์ตามประสงค์ เช่น สังเคราะห์น้ำตาลที่มีสายยาวขึ้น หรือสั้นลงกว่าน้ำตาลตัวเดิมที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

คาร์โบไฮเดรทคือสารพวกโพลีไฮดรอกซีอัลดีไฮด์ (polyhydroxyaldehyde) หรือโพลีไฮดรอกซี-คีโตน (polyhydroxyketone) ซึ่งพบมากในธรรมชาติทั้งในพืชและสัตว์ โดยที่คาร์โบไฮเดรทจะทำหน้าที่ได้หลายอย่าง เช่น

1. เป็นแหล่งเก็บสะสมพลังงานเคมี คาร์โบไฮเดรทพวกนี้ได้แก่ กลูโคส แป้ง (starch) และไกลโคเจน (glycogen)

2. เป็นส่วนประกอบของโครงสร้างของพืช พวกนี้ได้แก่ เซลลูโลส

3. เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของโมเลกุลที่ทำหน้าที่ควบคุมพันธุกรรม พวกนี้ได้แก่ ไรโบส (ribose) และดีออกซีไรโบส (deoxyribose)

คำว่าคาร์โบไฮเดรท (carbohydrate = hydrate of carbon) มีกำเนิดมาจากการที่สารในตระกูลนี้มีสูตรเอ็มไพริกัล (empirical formula) เป็น $C_n(H_2O)_m$ ตัวอย่างเช่น น้ำตาลองุ่น (กลูโคส) มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_6H_{12}O_6$ น้ำตาลอ้อย (ซูโครส) มีสูตรเป็น $C_{12}H_{22}O_{11}$ ส่วนแป้งและเซลลูโลสจะเป็นสารโมเลกุลใหญ่มาก ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลแปรเปลี่ยนไปได้หลายค่า โดยจะมีสูตรเอ็มไพริกัลเป็น $(C_6H_{10}O_5)_x$ ซึ่ง x นี้อาจมีค่าสูงได้เป็นแสน ๆ

ในการศึกษาเรื่องของคาร์โบไฮเดรทจะมีศัพท์เฉพาะเข้ามาเกี่ยวข้องหลายคำ เช่น โมเลกุลที่เล็กที่สุดของคาร์โบไฮเดรท ซึ่งไม่ได้ทำพันธะอยู่กับโมเลกุลอื่นจะถูกเรียกว่าน้ำตาลเชิงเดียว (simple sugar) หรือโมโนแซคคาไรด์ (monosaccharide) ถ้าโมโนแซคคาไรด์ 2 โมเลกุลทำพันธะเชื่อมต่อกันจะได้สารประกอบที่เรียกว่าไดแซคคาไรด์ (disaccharide) ส่วนสารประกอบที่เกิดจากโมโนแซคคาไรด์ 3 โมเลกุลเชื่อมต่อกัน จะเป็นไทรแซคคาไรด์ (trisaccharide) สำหรับโมเลกุลที่เป็นสายยาวของโมโนแซคคาไรด์ตั้งแต่ 2 – 10 ตัวเรียงต่อกัน เรียกว่าโอลิโกแซคคาไรด์ (oligosaccharide) แต่ถ้ามีโมโนแซคคาไรด์มากกว่า 10 ตัวขึ้นไปเรียงต่อกัน เรียกว่าโพลีแซคคาไรด์ (polysaccharide)

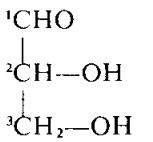
ในบทนี้จะได้กล่าวถึงโครงสร้างของแซคคาไรด์ทั้งหลาย รวมทั้งศึกษาถึงการที่น้ำตาลเชิงเดียวมาทำพันธะเชื่อมกันแล้วเกิดเป็นโมเลกุลของโพลีแซคคาไรด์ที่สำคัญบางชนิด ตลอดจนจะได้กล่าวถึงคุณสมบัติของน้ำตาลเชิงเดียวด้วย

5.1 สเตียริโอเคมี (stereochemistry)

ชื่อของน้ำตาลและอนุพันธ์ของน้ำตาลหลายชนิด มักจะลงท้ายด้วยคำว่าโอส (-ose) โดยถ้าน้ำตาลเหล่านั้นมีหมู่อัลดีไฮด์ (-CHO) ก็จะมีชื่อว่า อัลโดส (aldose) แต่ถ้ามีหมู่คีโตน (-CO-) ก็จะมีชื่อว่าคีโตส (ketose) ชื่อของน้ำตาลจะมีความเฉพาะเจาะจงขึ้นด้วยจำนวนของคาร์บอนที่มีในโมเลกุลของน้ำตาลนั้น เช่น ถ้าเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 3 ตัว และมีหมู่อัลดีไฮด์ ก็จะเรียกว่าอัลโดไทรโอส (aldotriose) ถ้ามีคาร์บอน 3 ตัว แต่มีหมู่คีโตนก็จะเป็นคีโตไทรโอส (ketotriose) ส่วนน้ำตาลที่มีหมู่อัลดีไฮด์ และ มี 4, 5 และ 6 คาร์บอน จะถูกเรียกว่า อัลโดเทโทรส (aldotetrose) อัลโดเพนโทส

(aldopentose) และอัลโดเฮ็กโซส (aldohexose) ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันน้ำตาลที่มีหมู่คีโตนและมี 4, 5 และ 6 คาร์บอน จะมีชื่อว่า คีโตเทโทรส คีโตเพนโทส และคีโตเฮ็กโซสตามลำดับ

น้ำตาลเชิงเดียวตัวที่ง่ายที่สุดที่พบในธรรมชาติ คือ กลีเซอราลดีไฮด์ (glyceraldehyde) ซึ่งมีโครงสร้างเป็น



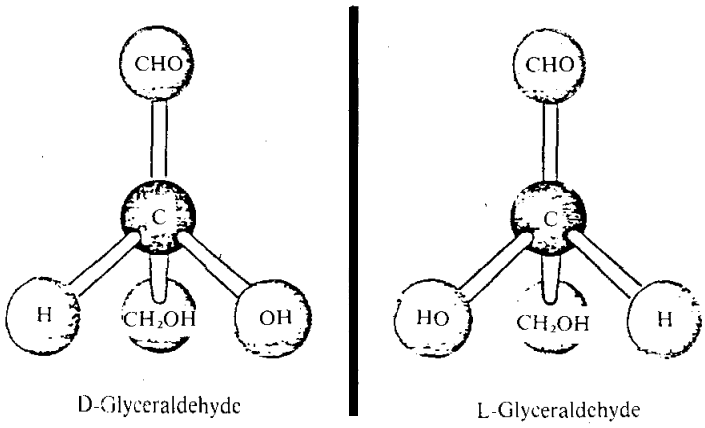
Glyceraldehyde

กลีเซอราลดีไฮด์เป็นอัลโดไทรโอส และเนื่องจากโมเลกุลของมันอยู่เดี่ยว ๆ โดยมิได้เชื่อมต่อกับโมเลกุลของน้ำตาลอื่น ๆ ดังนั้นกลีเซอราลดีไฮด์จึงเป็นน้ำตาลเชิงเดียวหรือโมโนแซคคาไรด์ การให้หมายเลขแก่คาร์บอนของอัลโดสจะเริ่มต้นจากคาร์บอนที่มีหมู่อัลดีไฮด์ นับเป็นตัวที่ 1

5.1.1 สเตียริโอไอโซเมอร์ (stereoisomers)

ถ้าดูโครงสร้างของกลีเซอราลดีไฮด์จะพบว่า หมู่ที่ยึดติดกับคาร์บอน 2 ทั้ง 4 หมู่จะแตกต่างกันหมด ซึ่งได้แก่หมู่ –CHO, –H, –OH และ $-CH_2OH$ คาร์บอนที่มีลักษณะเช่นนี้ เราเรียกว่าคาร์บอนที่ไม่สมมาตร (asymmetric carbon หรือ chiral carbon หรือ chiral center) สารประกอบที่มีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรอยู่ในโมเลกุล จะสามารถเกิดสเตียริโอไอโซเมอร์ขึ้นได้ ซึ่งสเตียริโอไอโซเมอร์ก็คือ โมเลกุลที่มีโครงสร้างเหมือนกัน แต่แตกต่างกันตรงการจัดตัวของหมู่ต่าง ๆ ในโมเลกุลเท่านั้น เมื่อนำโมเลกุลชนิดนี้ไปวางไว้หน้ากระจกเงา ภาพในกระจกเงา (mirror image) ที่เกิดขึ้น จะทับกันไม่สนิท (nonsuperimposable) กับโมเลกุลเดิม ทั้ง ๆ ที่ส่วนประกอบทุกส่วนของไอโซเมอร์ทั้งสองนี้จะเหมือนกันทั้งหมดก็ตาม เปรียบเหมือนกับมือซ้ายซึ่งจะมีภาพในกระจกเงากลับออกมาเป็นมือขวานั่นเอง

ในกรณีของกลีเซอราลดีไฮด์ เนื่องจากมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรเพียงตัวเดียวในโมเลกุล ดังนั้นก็จะมีได้ 2 สเตียริโอไอโซเมอร์ โดยการจัดเรียงตัวของหมู่ทั้ง 4 รอบ ๆ คาร์บอน 2 ในรูปแบบหนึ่ง (รูปที่ 5 – 1) จะทำให้ได้ D-glyceraldehyde ส่วนภาพในกระจกเงาที่ได้จะเป็น L-glyceraldehyde

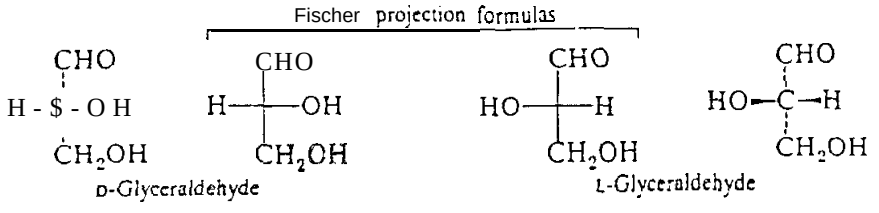


รูปที่ 5 - 1 รูปแสดงการจัดตัวของหมู่ต่าง ๆ รอบคาร์บอน 2 ของสเตียริโอไอโซเมอร์ทั้งสองของกลีเซอราลดีไฮด์

ทั้ง D และ L-glyceraldehyde นี้ เรียกว่าเป็นอีแนนทิโอเมอร์ (enantiomers) ซึ่งกันและกัน เพราะตัวหนึ่งจะเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งทับกันไม่สนิทของอีกตัวหนึ่ง

5.1.2 ฟิชเชอร์โปรเจคชั่น (Fischer projections)

ฟิชเชอร์โปรเจคชั่น คือการเขียนสูตรโครงสร้าง 3 มิติของอินทรีย์โมเลกุลให้อยู่ในรูป 2 มิติ การเขียนสูตรแบบนี้ได้ถูกคิดค้นขึ้นโดยนักเคมีชาวเยอรมัน ชื่อ อีมิล ฟิชเชอร์ (Emil Fischer, 1852 - 1915) ซึ่งการเขียนสูตรแบบฟิชเชอร์นี้ จะทำให้สามารถแยกแยะสเตียริโอไอโซเมอร์ออกจากกันได้อย่างสะดวกสบาย ตัวอย่างเช่น ฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของ D และ L - glyceraldehyde ดังแสดง

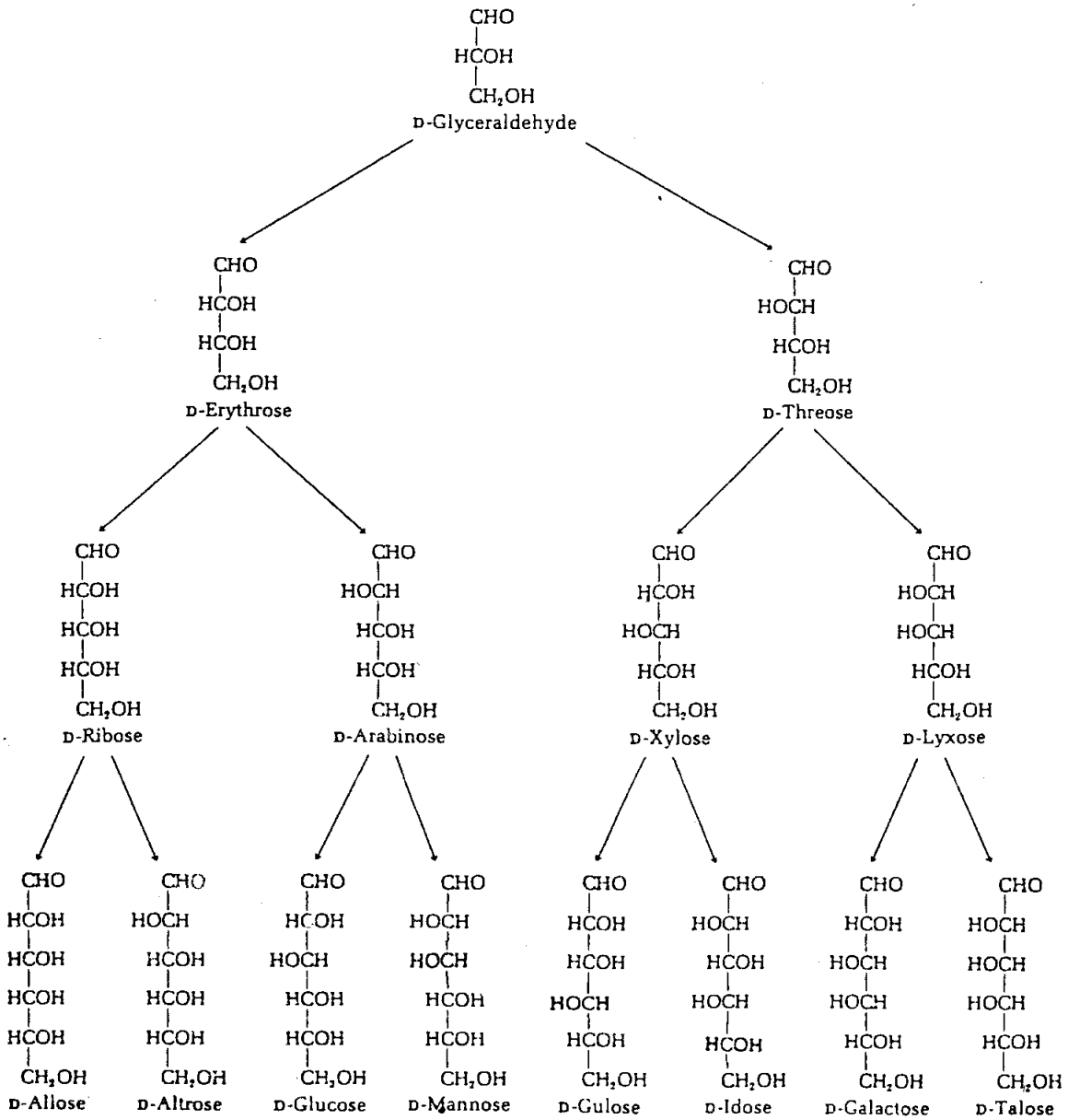


จะเห็นว่าหมู่อัลดีไฮด์จะถูกเขียนไว้บนสุด และสายของคาร์บอนจะเขียนตามกันลงมาในแนวตั้ง (vertical) โดยมีหมู่ที่เกาะติดกับคาร์บอนอยู่ทางซ้ายและขวา คาร์บอนที่ไม่สมมาตรจะอยู่ในระนาบของแผ่นกระดาษ ส่วนคาร์บอนอีก 2 ตัวนั้นจะอยู่ลึกหรือใต้ลงไปจากแผ่นกระดาษ และหมู่ที่เกาะ

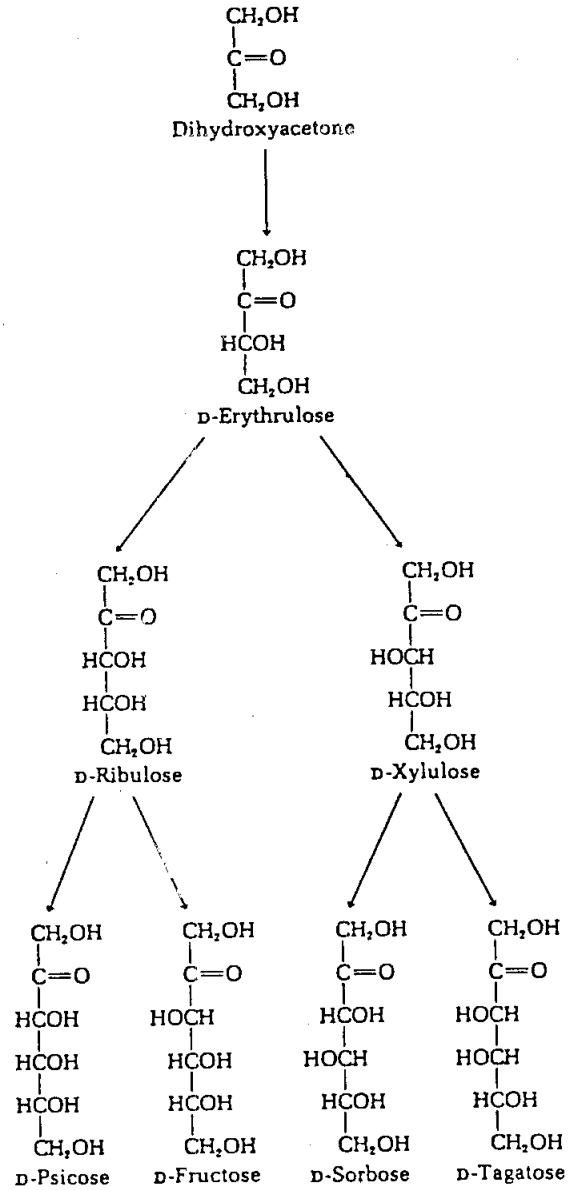
อยู่ทางซ้ายและขวามือของคาร์บอนที่ไม่สมมาตร จะอยู่เหนือกระดาษขึ้นมา สูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่นที่มีหมู่ –OH อยู่ทางขวามือของสายคาร์บอนจะเป็น D-glyceraldehyde ส่วนสูตรที่มีหมู่ -OH อยู่ทางซ้ายมือจะเป็น L-glyceraldehyde โดยที่ในธรรมชาติแล้ว น้ำตาลที่พบทั้งหมดจะอยู่ในรูปที่เป็น D- isomers (รูปที่ 5–2)

5.1.3 ออปติคัลไอโซเมอร์ (optical isomers)

สเตียริโอไอโซเมอร์ทั้งชนิด D และ L นั้น จะมีคุณสมบัติทางกายภาพ และเคมีเหมือนกันหมด ยกเว้นแต่ว่าไอโซเมอร์ทั้งสองนี้จะหมุนระนาบของแสงระนาบเดียว (plane - polarized light) ไปคนละทิศทาง ซึ่งคุณสมบัติที่แตกต่างกันในเรื่องเกี่ยวกับแสงนี้เอง ทำให้สเตียริโอไอโซเมอร์ทั้งสองมีชื่อเรียกว่า ออปติคัลไอโซเมอร์ ตัวอย่างได้แก่ D-glyceraldehyde จะหมุนแสงระนาบเดียวไปทาง **ขวา ส่วน** L-glyceraldehyde **จะหมุนแสงระนาบเดียวไปทางซ้าย สัญญลักษณ์ที่ใช้ในเรื่องการหมุน** ระนาบแสงนี้ มี 2 ประเภทด้วยกัน คือ ประเภทที่เป็นเครื่องหมาย + , – และประเภทที่เป็นตัว **อักษร** d, l **โดยถ้าเป็นการหมุนแสงระนาบเดียวไปทางขวาจะใช้สัญญลักษณ์** (+) **หรือ** d **(มาจาก** ภาษากรีกว่า dextro ซึ่งแปลว่าขวามือ) และ ถ้าเป็นการหมุนแสงไปทางซ้าย จะใช้เครื่องหมาย (–) หรือ l (มาจากภาษากรีกว่า levo ซึ่งแปลว่าซ้ายมือ) ดังนั้นถ้าเขียนว่า D – (+) -glyceraldehyde หรือ D - (d) -glyceraldehyde จะหมายถึงกลีเซอราลดีไฮด์ที่เมื่อเขียนเป็นสูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่น


D-Glyceraldehyde
D-Erythrose
D-Threose
D-Ribose
D-Arabinose
D-Xylose
D-Lyxose
D-Allose
D-Altrose
D-Glucose
D-Mannose
D-Gulose
D-Idose
D-Galactose
D-Talose

รูปที่ 5 - 2 (ก)



รูปที่ 5 - 2 (ข)

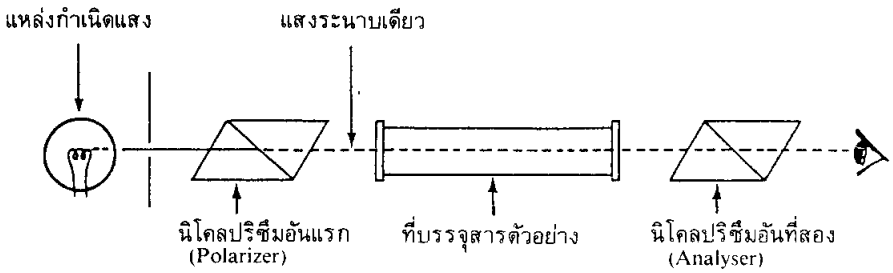
รูปที่ 5 - 2 ชื่อและสูตรโครงสร้างแบบ open - chain *ของ น้ำตาล* D - aldoses *(ก) และน้ำตาล* D - ketoses *(ข) ที่มีตั้งแต่ 3 ถึง 6 คาร์บอนอะตอม*

แล้ว จะมีหมู่ -OH อยู่ทางขวามือของสายคาร์บอน และกลีเซอราลดีไฮด์ตัวนี้จะหมุนแสงระนาบเดียวไปทางขวามือ ข้อที่น่าสังเกตประการหนึ่งก็คือ D จะไม่มีความสัมพันธ์อย่างใดกับ (+) หรือ d เลย เพราะน้ำตาลชนิด D ตัวอื่น ๆ อาจจะหมุนระนาบแสงไปทางซ้ายมือก็ได้ขึ้นกับชนิดของน้ำตาล ซึ่งถ้าเป็นในกรณีหลังนี้ น้ำตาลตัวนั้นก็จะเป็นชนิด D - (–) หรือ D - (l)

ข้อควรระวังในการเขียนหรือแปลความหมายของสูตรสำหรับน้ำตาลนี้ก็คือ อาจจะเกิดความสับสนระหว่าง D, L กับ d, l ซึ่ง D, L จะใช้ในการบอกตำแหน่งของหมู่ -OH บางหมู่ที่อยู่ภายในโมเลกุล ส่วน d, l จะใช้บอกทิศทางของการหมุนแสงระนาบเดียวว่าหมุนไปทางซ้ายหรือขวา

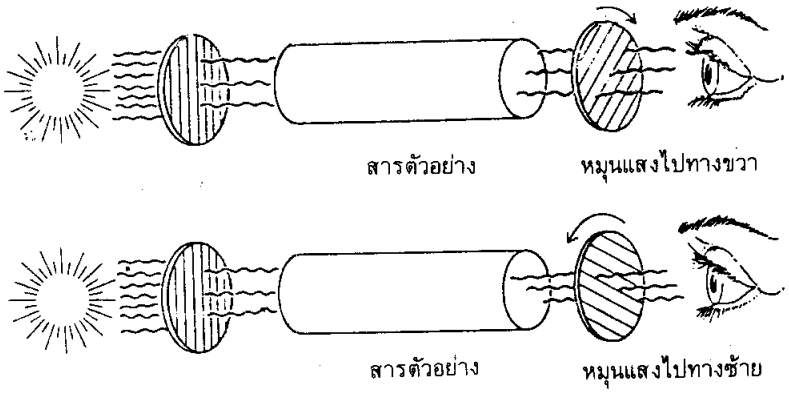
ในพืชและสัตว์จะพบไอโซเมอร์ชนิด d หรือ l ล้วน ๆ แต่ถ้าเป็นการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการแล้วสามารถที่จะทำให้เกิดของผสมที่อยู่ในรูป d และ l รวมกันได้ ของผสมชนิดนี้เรียกว่า racemic mixture

การวัดค่าที่สารหมุนแสงระนาบเดียวไปนั้นทำได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่าโพลาริมิเตอร์ (polarimeter) ซึ่งมีแผนผังของชิ้นส่วนดังแสดงในรูปที่ 5 – 3 ซึ่งเริ่มต้นโดยให้แสงจากแหล่ง



รูปที่ 5 - 3 ส่วนประกอบสำคัญของโพลาริมิเตอร์

กำเนิดแสงผ่านนิโคลปริซึม (Nicol prism) อันแรกคือ polarizer เพื่อเกิดเป็นแสงระนาบเดียวเสียก่อน แล้วให้แสงนี้ผ่านต่อไปยังส่วน polarimeter tube ที่บรรจุสารตัวอย่างน้ำตาลไว้ น้ำตาลจะเปลี่ยนระนาบของแสงไป ทำให้แสงไม่สามารถผ่านนิโคลปริซึมอันที่สอง (คือ analyser) มายังตาของผู้ใช้เครื่องมือได้ ผู้ใช้จะต้องหมุน analyser จนกว่าจะไปพอดีกับระนาบใหม่ของแสง จึงจะมองเห็นแสงได้อีกครั้ง ในการหมุน analyser ถ้าเป็นไปในทิศตามเข็มนาฬิกา หมายความว่าน้ำตาลตัวอย่างเป็นชนิด d แต่ถ้าหมุนทวนเข็มนาฬิกาน้ำตาลตัวอย่างจะเป็นชนิด l (รูปที่ 5 – 4) ค่าของมุมที่หมุนไปใช้สัญญลักษณ์แทนว่า α_{obs} ซึ่งวัดได้โดยอ่านจากเวอร์เนียสเกลที่ขอบด้านนอกของ analyser



รูปที่ 5 - 4 น้ำตาลชนิด d *จะหมุน* analyser *ไปตามเข็มนาฬิกา ส่วนน้ำตาลชนิด* l จะหมุน analyser ทวนเข็มนาฬิกา

เนื่องจากน้ำตาลแต่ละชนิดจะหมุนระนาบแสงไปต่าง ๆ กันขึ้นกับ

1. โครงสร้างโมเลกุลของสาร
2. ความเข้มข้นของสารเมื่อทำเป็นสารละลาย
3. ความยาวคลื่นของต้นกำเนิดแสงที่ใช้
4. ความยาวของ polarimeter tube
5. ชนิดของตัวทำละลาย
6. อุณหภูมิ

ดังนั้นจึงต้องมีวิธีเปรียบเทียบคุณสมบัตินี้ให้เป็นบรรทัดฐานเดียวกัน ซึ่งทำได้โดยกล่าวในเทอมของ specific rotation [α] อันหมายถึงมุมที่เกิดจากการนำสารตัวอย่าง 1 กรัม/มิลลิลิตรไปใส่ไว้ใน polarimeter tube ที่มีความยาว 1 เดซิเมตร (10 เซนติเมตร) ค่า specific rotation ของสารคำนวณได้จากสมการ

$$[\alpha]^{t}_{\lambda} = \frac{\alpha_{obs}}{l \times c}$$

เมื่อ $[\alpha]$ = specific rotation

t = อุณภูมิขณะที่ทำการทดลอง ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นที่ 20° ซ

λ = ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ ซึ่งปกติมักเป็น Na lamp ชนิด Na D-line ซึ่งจะให้ความยาวคลื่น 589 นาโนเมตร (ในกรณีนี้จะเขียนตัวย่อของ λ เป็น D)

α_{obs} = ค่าการหมุนระนาบแสงที่อ่านได้โดยตรงจากโพลาริมิเตอร์

l = ความยาวของ polarimeter tube ในหน่วยเดซิเมตร

c = ความเข้มข้นของสารตัวอย่างในหน่วยกรัม/มิลลิลิตร

จากสมการ specific rotation ถ้าทราบค่า $[\alpha]$ ของสาร ก็จะหาความเข้มข้นของสารละลายได้ด้วย โดยกลับสมการให้เป็น

$$c = \frac{\alpha_{obs}}{l \times [\alpha]\lambda}$$

ตัวอย่าง จงคำนวณหา $[\alpha]$ ของสารละลายน้ำตาลชนิดหนึ่ง ที่มีความเข้มข้น 5 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร ซึ่งเมื่อบรรจุไว้ในโพลาริมิเตอร์ที่ใช้ Na D-line เป็นแหล่งกำเนิดแสง และมี tube ยาว 2 เดซิเมตร สารนี้จะหมุนระนาบของแสงระนาบเดียวไปเท่ากับ + 0.8°

วิธีทำ

$$\text{จาก } [\alpha]\lambda = \frac{\alpha_{obs}}{l \times c}$$

$$\text{แทนค่า ; } [\alpha]_D^{20} = \frac{+ 0.8}{2 \times 0.05}$$

$$= \frac{0.8}{0.1}$$

$$= + 8°$$

ตอบ

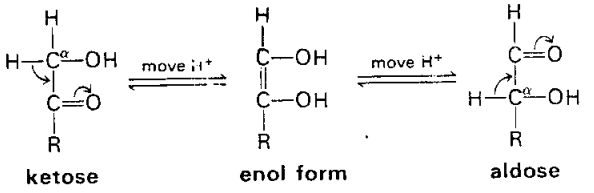
ตารางที่ 5 – 1 จะแสดงค่า specific rotation ของคาร์โบไฮเดรทบางชนิด

คาร์โบไฮเดรท	รูปแบบ ∝	รูปแบบ β	ที่สมดุลย์
L - Arabinose	+ 75.5	+ 190.5	+ 105.0
D - Fructose	– 21.0	– 133.5	– 92.0
D - Galactose	+ 150.7	+ 43.0	+ 80.0
Gentiobiose	+ 31.0	– 11.0	+ 9.5
D - Glucose	+ 112.2	+ 18.7	+ 52.7
Lactose. H_2O	+ 85.0	+ 35.0	+ 52.5
Maltose. H_2O	+ 133.0	+ 112.5	+ 130.0
D - Mannose	+ 29.3	– 17.0	+ 14.2
L - Rhamnose . H_2O	– 8.5	– 34.0	+ 8.2

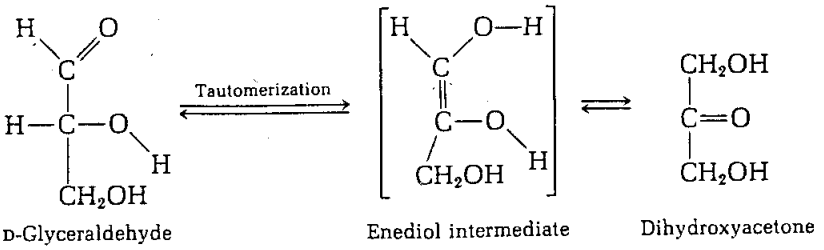
ตารางที่ 5 - 1 ค่า $[\alpha]_D^{20}$ *ของคาร์โบไฮเดรทบางชนิดในน้ำ*

5.2 ทอโทเมอริสม (tautomerism)

เป็นปรากฏการณ์ที่อัลโดสและคีโตสสามารถเปลี่ยนรูปไปมาซึ่งกันและกันได้ ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนซึ่งเกาะอยู่กับอัลฟาคาร์บอนอะตอม (คาร์บอนตัวที่อยู่ถัดจากหมู่คาร์บอนิล) จะมีความเป็นกรดเล็กน้อย จึงสามารถเปลี่ยนตำแหน่งที่อยู่ได้ ทอโทเมอริสมที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นแบบคีโต - อีนอล



ตัวอย่างได้แก่ อัลโดไทรโอส D - glyceraldehyde เมื่อเกิดทอโทเมอไรซ์จะได้คีโตไทรโอส 1, 3 dihydroxy - 2 - propanone หรืออีกชื่อหนึ่งคือไดไฮดรอกซีอะซีโตน

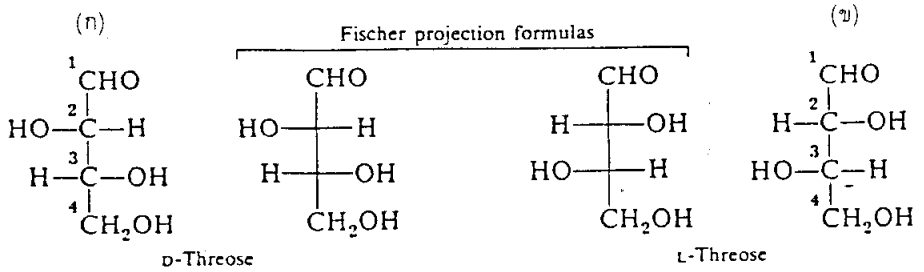


5.3 โมโนแซคคาไรด์

น้ำตาลโมโนแซคคาไรด์ส่วนใหญ่ที่พบในธรรมชาติ จะเป็นชนิดที่มี 4, 5 หรือ 6 คาร์บอน อยู่ภายในโมเลกุล ซึ่งในที่นี้จะได้กล่าวเพียงบางตัวที่สำคัญเท่านั้น

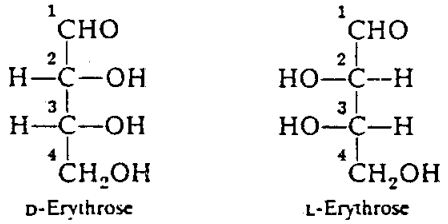
5.3.1 น้ำตาลที่มีคาร์บอน 4 ตัว (four - carbon sugars)

น้ำตาลพวกนี้เรียกว่าเทโทรส ตัวอย่างได้แก่ D - threose ซึ่งมีคาร์บอน 4 ตัว และมีหมู่อัลดีไฮด์ ดังนั้น D - threose จึงจัดเป็นอัลโดเทโทรส

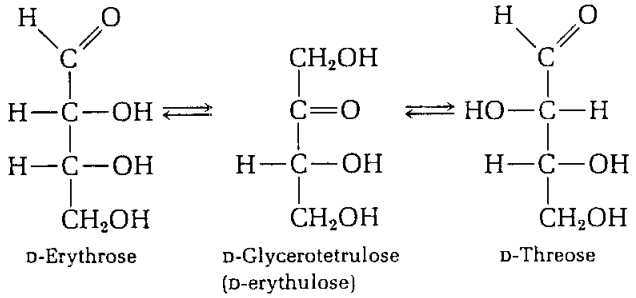


คาร์บอนตัวที่ 2 และ 3 ของน้ำตาลทรีโอสนี้จะมีหมู่ทั้ง 4 ที่มาเกาะอยู่แตกต่างกัน ดังนั้น ทรีโอสจะมี 2 คาร์บอนที่ไม่สมมาตร จากสูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของสเตียริโอไอโซเมอร์แต่ละตัว จะเห็นว่า มีหมู่ – OH อยู่ทั้งสองข้างของคาร์บอนที่ไม่สมมาตร โดยหมู่หนึ่งอยู่ทางซ้าย และอีกหมู่หนึ่งอยู่ทางขวา ดังนั้นในการที่จะบอกว่าไอโซเมอร์ใดเป็นชนิด D หรือ L ให้ดูจากหมู่ – OH ที่เกาะอยู่กับคาร์บอนที่ไม่สมมาตร ตัวสุดท้ายในสายคาร์บอน ถ้าหมู่ – OH หมู่ดังกล่าวนั้นเกาะอยู่ทางขวามือ น้ำตาลตัวนั้นจะเป็นชนิด D และตรงกันข้าม ถ้าหมู่ – OH เกาะอยู่ทางซ้ายมือ น้ำตาลก็จะเป็นชนิด L ในกรณีของทรีโอส คาร์บอนที่ไม่สมมาตร ตัวสุดท้ายของสายก็คือคาร์บอน 3 ดังนั้นโครงสร้างตามรูป (ก) จะเป็น D - threose และโครงสร้างตามรูป (ข) จะเป็น L - threose

โครงสร้างของ D และ L - threose เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน แต่อย่างไรก็ดี เนื่องจากทรีโอสมี 2 คาร์บอนที่ไม่สมมาตร ดังนั้นจะสามารถมีสเตียริโอไอโซเมอร์อีกคู่หนึ่งเกิดขึ้นด้วย ซึ่งสเตียริโอไอโซเมอร์คู่หลังนี้ก็คือ D และ L - erythrose



D - erythrose และ D - threose สามารถเกิดทอโทเมอไรเซชั่นได้ด้วย โดยทั้งสองจะให้น้ำตาลคีโตตัวเดียวกัน ได้แก่ D - glycerotetrulose



วิธีคำนวณจำนวนสเตียริโอไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ของน้ำตาลซึ่งมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรมากกว่า 1 ตัว ทำได้ง่าย ๆ คือ

จำนวนสเตียริโอไอโซเมอร์จะ $= 2^n$

เมื่อ n คือจำนวนของคาร์บอนที่ไม่สมมาตร

ดังนั้น กลีเซอราลดีไฮด์ ซึ่งมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตร 1 ตัว จะมี $2^1 = 2$ สเตียริโอไอโซเมอร์ คือ D และ L ไอโซเมอร์นั่นเอง ส่วนน้ำตาลเทโทรสซึ่งมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตร 2 ตัว จะมี $2^2 = 4$ สเตียริโอไอโซเมอร์ และถ้าต้องการทราบจำนวนคู่ของสเตียริโอไอโซเมอร์ ก็ทำได้โดยเอา 2 หารจำนวนไอโซเมอร์ทั้งหมดนั้น ตัวอย่างเช่น น้ำตาลทรีโอสนี้ก็จะมีทั้งหมด 4 สเตียริโอไอโซเมอร์ ซึ่งเท่ากับ 2 คู่ของสเตียริโอไอโซเมอร์นั่นเอง

อัลโดเทโทรสทั้ง 4 ตัว คือ D - threose, L - threose, D - erythrose และ L - erythrose นั้น ถ้าพิจารณาให้ละเอียดลงไปอีกจะได้ว่า

D - threose กับ L - threose เป็นคู่อีแนนทิโอเมอร์

D - erythrose กับ L - erythrose เป็นคู่อีแนนทิโอเมอร์

ส่วน D - threose กับ D - erythrose เป็นไดอะสเตียริโอเมอร์ (diastereomers)

D - threose กับ L - erythrose เป็นไดอะสเตียริโอเมอร์

L - threose กับ D - erythrose เป็นไดอะสเตียริโอเมอร์

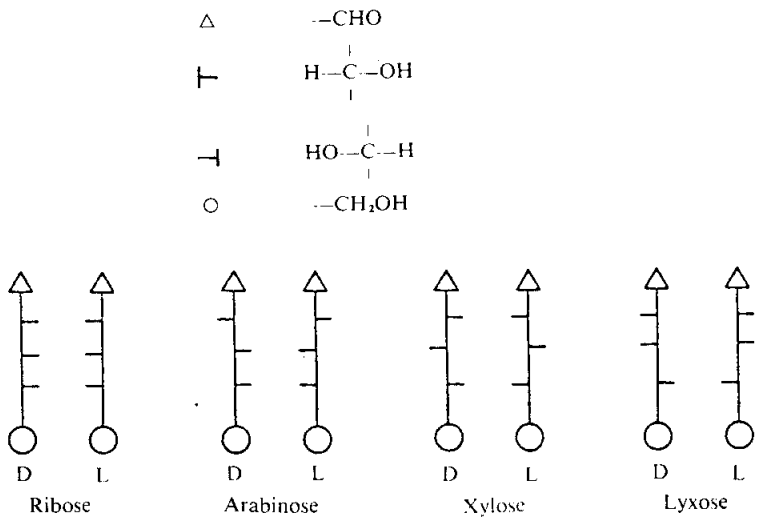
L - threose กับ L - erythrose เป็นไดอะสเตียริโอเมอร์

ซึ่งไดอะสเตียริโอเมอร์นั้นหมายถึงสเตียริโอไอโซเมอร์ 2 ตัวใด ๆ ที่ไม่ได้เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน และทับกันไม่สนิท

ถ้าไดอะสเตียริโอเมอร์ 2 ตัวมีความแตกต่างกันเฉพาะการจัดเรียงตัวของหมู่ต่าง ๆ รอบคาร์บอนที่ไม่สมมาตรเพียง 1 คาร์บอน ไดอะสเตียริโอเมอร์ 2 ตัวนั้น จะเรียกว่าอีพิเมอร์ (epimers)

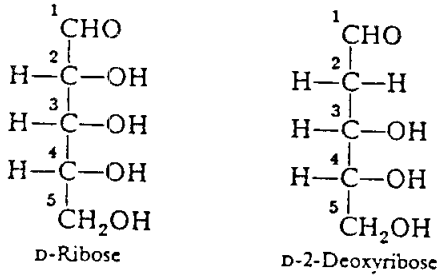
5.3.2 น้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 ตัว (five - carbon sugars)

น้ำตาลพวกนี้เรียกว่าเพนโทส ถ้ามีน้ำตาลอัลโดเพนโทสตัวหนึ่ง คาร์บอน 1 ก็จะเป็นหมู่อัลดีไฮด์ ส่วนคาร์บอน 5 ก็จะเป็นหมู่ – CH_2OH ดังนั้นจะมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรอยู่ในโมเลกุลทั้งหมด 3 ตัวด้วยกัน ซึ่งจะทำให้เกิดสเตียริโอไอโซเมอร์ขึ้น = $2^3 = 8$ ไอโซเมอร์ หรือเท่ากับ 4 คู่ ถ้าเขียนโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้ง 8 นี้ในรูปที่ง่ายและเร็วขึ้น จะเขียนได้ดังนี้



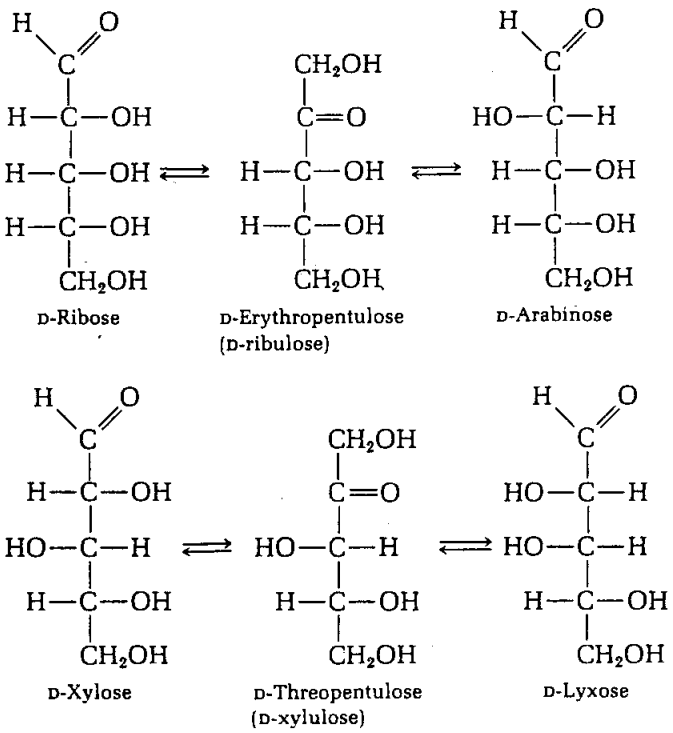
D - arabinose และ D - xylose เป็นเพนโทสที่พบในพืชโดยจะพบในรูปที่น้ำตาลแต่ละตัวนี้เชื่อมต่อกับโมเลกุลชนิดเดียวกันอยู่เป็นสายยาวของโพลีเมอร์ D - arabinose ในบางครั้งจะถูกเรียกว่า น้ำตาลเพคติน (pectin sugar) ซึ่งเมื่อเกิดเป็นโพลีแซคคาไรด์แล้วจะให้เพคติน ซึ่งสามารถที่จะเกิดเป็นรูปของ gel อันมีประโยชน์ในการทำเยลลี่มาก ส่วน D - xylose สามารถที่จะถูกสกัดออกมาจากเยื่อไม้ (wood) ได้ ดังนั้น ในบางครั้งจะถูกเรียกว่า น้ำตาลเยื่อไม้ (wood sugar)

อย่างไรก็ดี อัลโดเพนโทสที่สำคัญที่สุดจะได้แก่ D - ribose และ D - 2 - deoxyribose ซึ่งน้ำตาลตัวหลังนี้จะมีโครงสร้างแตกต่างจากตัวแรกเพียงที่คาร์บอน 2 ซึ่งจะไม่มีหมู่ – OH เท่านั้น



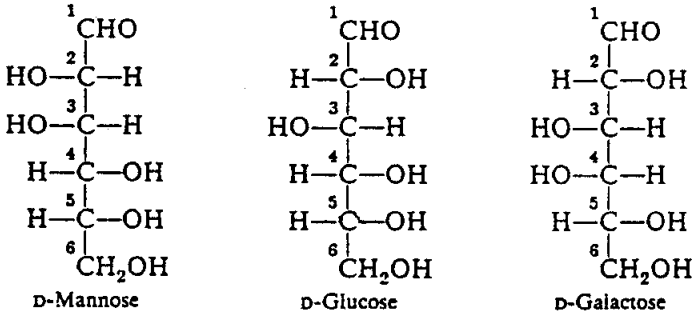
น้ำตาลทั้งสองชนิดนี้เป็นส่วนประกอบของโมเลกุลทางพันธุกรรม อันได้แก่กรดไรโบนิวคลีอิค (ribonucleic acid, RNA) และกรดดีออกซีไรโบนิวคลีอิค (deoxyribonucleic acid, DNA) ซึ่งจะได้กล่าวละเอียดต่อไปในบทที่ 7

สำหรับปฏิกริยาทอโทเมอไรซ์นั้น D - ribose และ D - arabinose จะให้น้ำตาลคีโตตัวเดียวกัน คือ D - erythropentulose (หรือ D - ribulose) ส่วน D - xylose และ D - lyxose จะให้น้ำตาลคีโตอีกตัวหนึ่ง คือ D - threopentulose (หรือ D - xylulose)



5.3.3 น้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 ตัว (six - carbon sugars)

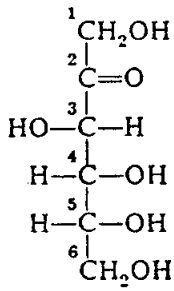
น้ำตาลพวกนี้เรียกว่าเฮ็กโซส ถ้าเป็นอัลโดเฮ็กโซสก็จะมี 4 คาร์บอนที่ไม่สมมาตร ดังนั้น จะมี $2^4 = 16$ สเตียริโอไอโซเมอร์ หรือ 8 คู่ของไอโซเมอร์นั่นเอง แต่อัลโดเฮ็กโซสที่พบในธรรมชาติมีเพียง 3 ตัวเท่านั้น คือ D - mannose,D - glucose และ D - galactose



D - glucose มีบทบาทสำคัญทางด้านโภชนาการของสิ่งมีชีวิตทุกชนิด รวมทั้งมนุษย์ด้วย และจะพบมากทั้งในสัตว์และพืชชนิดต่าง ๆ ชื่อที่เรียก D - glucose ก็มีมากมายหลายชื่อขึ้นกับแหล่งที่พบน้ำตาลนี้ ยกตัวอย่างเช่นในบางครั้งจะถูกเรียกว่าน้ำตาลองุ่น น้ำตาลข้าวโพด หรือน้ำตาลในเลือดเป็นต้น นอกจากนี้อาจเรียก D - glucose ว่า เด็กซ์โทรส (dextrose) ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าสารละลาย D - glucose จะหมุนแสงระนาบเดียวไปทางขวามือ ในปัสสาวะของคนปกติจะมี D - glucose อยู่บ้าง แต่ถ้าเป็นโรคเบาหวานแล้ว ปริมาณของ D - glucose ในปัสสาวะจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก

D - mannose และ D - galactose ที่พบในธรรมชาติจะอยู่ในรูปของโพลีแซคคาไรด์เสมอ โดยโพลีเมอร์ของ D - mannose จะได้แก่แมนแนน (mannans) ซึ่งพบในพืชหลายชนิด

เฮ็กโซสที่สำคัญอีกตัวหนึ่ง คือ D - fructose ซึ่งเป็นคีโตเฮ็กโซส โดยมีหมู่คาร์บอนิลอยู่ที่คาร์บอน 2 D-fructose และ D - glucose จะมีโครงสร้างต่างกันเฉพาะที่คาร์บอน 1 และ 2 นี้เท่านั้น



D-Fructose

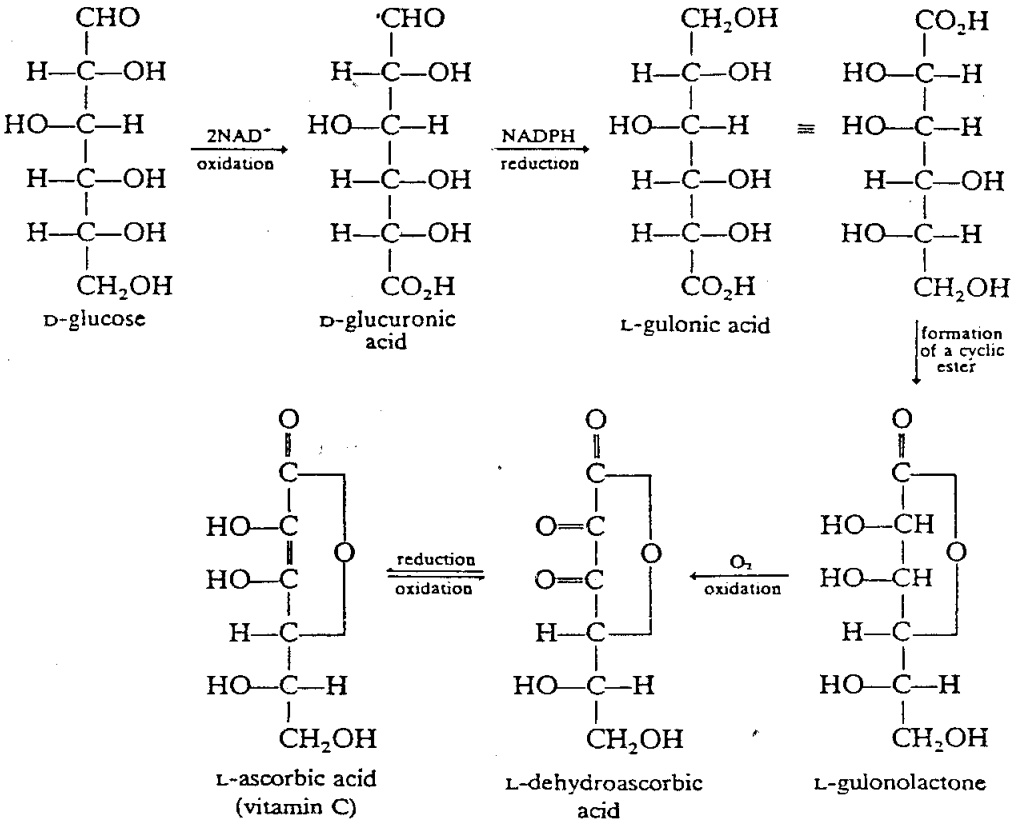
D - fructose เป็นน้ำตาลที่หวานที่สุด พบมากในผลไม้และน้ำผึ้ง และยังเป็นน้ำตาลเพียงตัวเดียวเท่านั้นที่พบในน้ำอสุจิของมนุษย์ D-fructose เป็นน้ำตาลในตระกูล D ที่หมุนแสงระนาบเดียวไปทางซ้าย จากคุณสมบัตินี้เองที่ทำให้ D - fructose มีชื่อสามัญที่เรียกกันในสมัยก่อน ๆ ว่า เลวูโลส (levulose)

5.4 สารที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับโมโนแซคคาไรด์

5.4.1 กรดแอสคอบิค (ascorbic acid)

กรดแอสคอบิค หรือไวตามินซี มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับโมโนแซคคาไรด์ เพราะไวตามินตัวนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาจาก D - glucose นั่นเอง (รูปที่ 5 – 5)

การสังเคราะห์เริ่มจาก D - glucose จะถูกออกซิไดส์โดย NAD^+ ได้ D - glucuronic acid ต่อไปจะเป็นการรีดิวส์หมู่ – CHO ของ D - glucuronic acid ให้กลายเป็นหมู่ – CH_2OH ใน L - gulonic acid ดังนั้นคาร์บอน 1 ของ D - glucose เดิมซึ่งเป็นหมู่ – CHO ขณะนี้ก็จะกลายเป็นหมู่ – CH_2OH ส่วนคาร์บอน 6 ของ D - glucose เดิมขณะนี้ก็จะกลับเป็นหมู่ – CO_2H ซึ่งถ้าคิดตามสูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่นแล้ว ก็จะต้องมีการให้เลขหมายแก่คาร์บอนใหม่ กล่าวคือ คาร์บอนของหมู่ – CO_2H จะต้องเป็นคาร์บอน 1 และถ้าต้องการให้คาร์บอน 1 ตัวใหม่นี้ปรากฏอยู่บนสุด ก็จะต้องมีการหมุนระนาบของแผ่นกระดาษไป 180°, จาก L - gulonic acid ก็จะมีการสร้างเอสเทอร์วงปิดขึ้น คือ L - gulonolactone ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อไปโดยออกซิเจนโมเลกุลให้ได้เป็นกรดแอสคอบิคเกิดขึ้น สำหรับในคน ลิง และหนูตะเภา จะไม่มีเอนไซม์ที่ใช้เปลี่ยน L - gulonic acid เป็น L - ascorbic acid ดังนั้นจึงไม่สามารถสังเคราะห์วิตามินซีขึ้นเองได้ คนจึงต้องได้รับวิตามินซีเป็นอาหารเสริมจากภายนอกเข้าไป



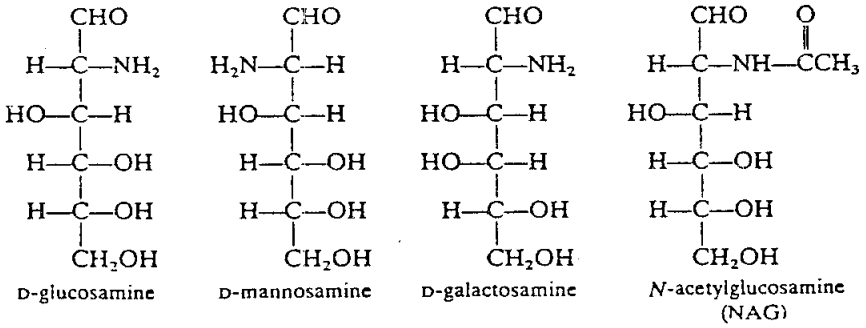
รูปที่ 5 - 5 วิถีการสังเคราะห์วิตามินซีในพืชและสัตว์ชั้นสูงส่วนใหญ่โดยเริ่มต้นจาก D - glucose

ไวตามินซีที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดส์โดยทันทีให้ได้เป็นกรดดีไฮโดรแอสคอบิค ซึ่งทั้งสองตัวนี้จะมีความว่องไวทางกายภาพ และพบในของไหลของร่างกายทั้งคู่

หน้าที่ของไวตามินซีนี้ยังไม่ทราบแน่ชัดทั้งหมด เช่นคิดว่าไวตามินซีอาจจะมีบทบาทในปฏิกริยาออกซิเดชั่น – รีดัคชั่น เป็นต้น แต่หน้าที่ที่แน่ชัดก็คือ ไวตามินซีจะช่วยทำให้เกิดคอลลาเจน (collagen) ขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นส่วนประกอบในเซลล์ของกระดูก ฟัน กระดูกอ่อน และเนื้อเยื่อที่เป็นตัวเชื่อมส่วนต่าง ๆ (connective tissue) ด้วย ถ้าขาดไวตามินซีอย่างรุนแรงจะทำให้การสังเคราะห์คอลลาเจนเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ คือคอลลาเจนเหล่านี้จะไม่สามารถทำให้เกิดไฟเบอร์ (fibers) ได้ ดังนั้นจึงทำให้หลอดเลือดเปราะ และเกิดอาการเลือดออกตามไรฟันเกิดขึ้นคือโรคลักปิดลักเปิดนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีอาการอื่น ๆ อีกด้วย เช่น ฟันโยก และบาดแผลหายได้ช้า เป็นต้น

5.4.2 น้ำตาลอมิโน (amino sugars)

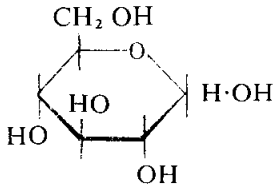
น้ำตาลอมิโนเกิดจากการแทนที่หมู่ – OH ของโมโนแซคคาไรด์ด้วย หมู่ $-NH_2$ น้ำตาลอมิโนที่พบมากในธรรมชาติจะมีเพียง 4 ชนิดเท่านั้น โดยที่สามชนิดจะเป็นน้ำตาล 2 - aminohexose คือมีคาร์บอน 6 ตัว และ หมู่ – OH ที่คาร์บอน 2 จะถูกแทนที่ด้วยหมู่ $-NH_2$ น้ำตาลอมิโนทั้งสามนี้ได้แก่ D - glucosamine,D - mannosamine และ D - galactosamine สำหรับชนิดที่สี่จะเป็นน้ำตาลอมิโนที่มีการเติมหมู่อเซทิลเข้าไปที่หมู่ $-NH_2$ อีกทีหนึ่ง ตัวนี้ได้แก่ N - acetylglucosamine



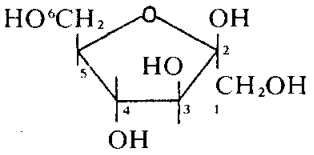
N - acetylglucosamine เป็นส่วนประกอบของโพลีแซคคาไรด์หลายตัว รวมทั้งไคติน (chitin) ซึ่งเป็นเปลือกนอกของกุ้ง, ปู ด้วย

5.5 โครงสร้างที่เป็นวงปิด (cyclic structure)

จากที่กล่าวมาในเรื่องสเตียริโอเคมีของน้ำตาลนั้น เพื่อความสะดวกจึงเขียนโครงสร้างของน้ำตาลในรูปสายยาว แต่จริง ๆ แล้วในธรรมชาติ น้ำตาลโดยเฉพาะเพนโทสและเฮ็กโซส จะเกิดในรูปที่เป็นวงปิดเสียเป็นส่วนใหญ่ ตัวอย่างของโครงสร้างน้ำตาล D - glucose และ D - fructose ที่เป็นวงปิดจะเป็นดังนี้



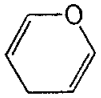
Cyclic form of
D-glucose
(D-glucopyranose)



Cyclic form of
D-fructose
(D-fructofuranose)

five - membered ring ของน้ำตาลจะมีชื่อเรียกว่า ฟูราโนส (furanose) ทั้งนี้เพราะได้มาจากอีเทอร์วงปิดที่มีชื่อว่าฟูแรน (furan) ส่วน six - membered ring ของน้ำตาลจะเป็นอนุพันธ์ของไพแรน (pyran) จึงถูกเรียกว่าไพราโนส (pyranose)

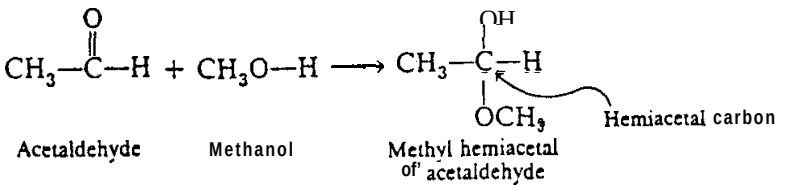
Furan

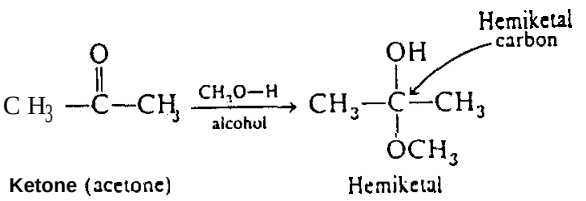


Pyran

การเรียกชื่อน้ำตาลในรูปที่เป็นวงปิดนี้ ทำได้โดยตัด -se ออกจากท้ายชื่อ แล้วเติมคำว่าฟูราโนสหรือไพราโนสลงไป แล้วแต่ว่าน้ำตาลนั้นจะมีวงแหวนชนิดไหน ตัวอย่างเช่น D - fructose ในรูปวงปิดก็จะมีชื่อว่า D - fructofuranose และ D - glucose ก็จะมีชื่อว่า D - glucopyranose

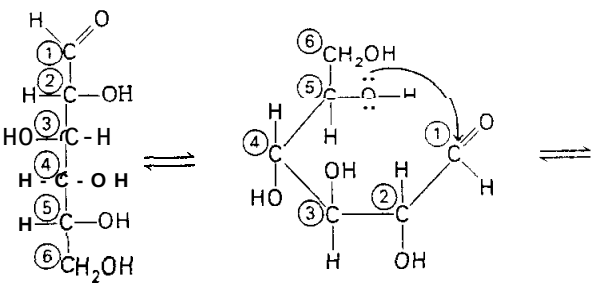
ในการที่จะเข้าใจว่าโครงสร้างวงปิดของน้ำตาลเกิดขึ้นได้อย่างไร จะต้องมีความรู้ทางเคมีอินทรีย์ด้วย คือทราบว่า หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์หรือคีโตนสามารถที่จะรับอัลกอฮอล์ได้ แล้วเกิดเป็นเฮมิอะซีตาล (hemiacetal) หรือเฮมิคีตาล (hemiketal) ตามลำดับ

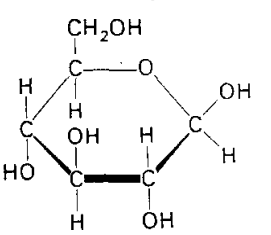




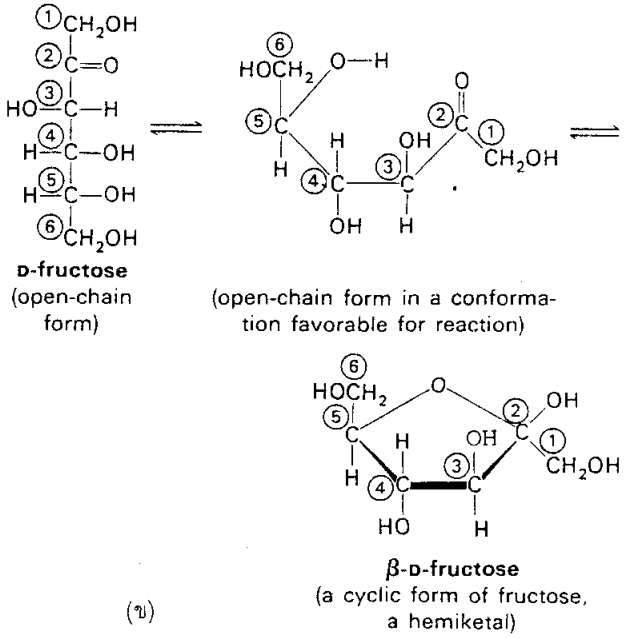
นอกจากนี้ยังต้องทราบด้วยว่า five หรือ six - membered ring นั้น จะมีความเสถียรมากกว่าวงแหวนเล็ก ๆ

น้ำตาลเช่น D - glucose และ D - fructose จะมีหมู่คาร์บอนิล 1 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่อยู่ในโมเลกุล รูปที่ 5 – 6 จะแสดงถึงการเกิดเฮมิอะซีตาลและเฮมิคีตาล โดยหมู่ – OH ที่ถูกเลือกเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยานั้น จะต้องเป็นตัวที่ทำให้ได้ five หรือ six - membered ring ขึ้นกับชนิดของแซคคาไรด์ วงแหวนที่เล็กหรือใหญ่กว่านี้จะไม่มีความเสถียรเท่านี้





(ก)

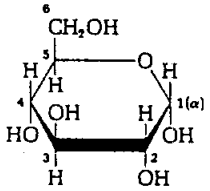


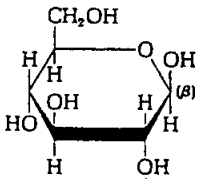
รูปที่ 5 - 6 ก. ปฏิกิริยาระหว่างหมู่อัลดีไฮด์และไฮดรอกซิลในโมเลกุลของ D - glucose *ทำให้เกิดเฮมิอะซีตาลที่เป็นวงปิดขึ้น*

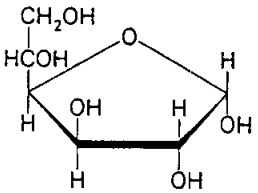
ข. ปฏิกิริยาระหว่างหมู่คีโตและไฮดรอกซิลในโมเลกุลของ D - fructose *ทำให้เกิดเฮมิคีตาลที่เป็นวงปิดขึ้น*

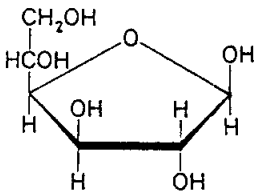
5.6 ฮาเวิธโปรเจคชั่น (Haworth projection)

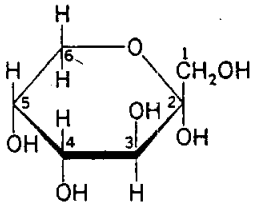
สเตียริโอเคมีของโครงสร้างวงปิดของน้ำตาล มักจะถูกเขียนแทนด้วยฮาเวิธโปรเจคชั่น ซึ่งจะเป็นการเขียนที่บอกถึงตำแหน่งของหมู่ –OH ทั้งหลายในโมเลกุลน้ำตาล รูปที่ 5 – 7 แสดงฮาเวิธโปรเจคชั่นของ D - glucopyranose,D - glucofuranose,D - fructopyranose และ D - fructofuranose จะเห็นว่าน้ำตาลแต่ละตัวนี้จะอยู่ได้ใน 2 สเตียริโอไอโซเมอร์ เรียกว่าแบบอัลฟา (α) และเบต้า (β) ลักษณะ α และ β นี้เกิดขึ้นได้ เนื่องจากในขณะที่จะเกิดโครงสร้างวงปิดขึ้นจากโครงสร้างที่เป็นสายยาวนั้น จะมีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรตัวใหม่เกิดขึ้นที่คาร์บอน 1 ของอัลโดสหรือคาร์บอน 2 ของคีโตส ตัวอย่างเช่น ถ้าเป็น D - glucopyranose หมู่ –OH ที่เกิดขึ้นที่คาร์บอน 1 อาจจะเกิดอยู่ในลักษณะที่สูงกว่าหรือต่ำกว่าระนาบของวงแหวนไพราโนสก็ได้ ถ้าเกิดในลักษณะที่สูงกว่าระนาบของวงแหวนจะเรียกว่าเป็นแบบ β และถ้าเกิดอยู่ใต้ระนาบของวงแหวนจะเป็นแบบ α

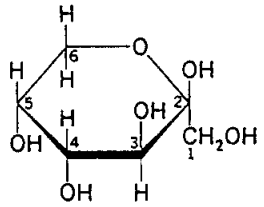

α-D-Glucopyranose

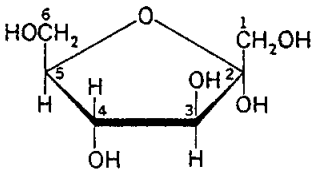

β-D-Glucopyranose

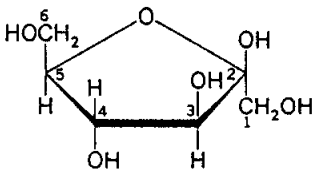

α-D-Gluco furanose


β-D-Gluco furanose


α-D-Fructopyranose


β-D-Fructopyranose


α-D-Fructofuranose

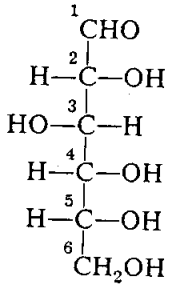

β-D-Fructofuranose

รูปที่ 5 - 7 ฮาเวิธโปรเจคชั่นของ D - glucopyranose, D - glucofuranose, D - fructopyranose *และ* D - fructofuranose

5.6.1 การเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่น การเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นซึ่งเป็นรูปวงปิดจากฟิชเชอร์โปรเจคชั่นซึ่งเป็นรูปสายยาวนั้น ทำได้โดยยึดหลักว่า หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ทางซ้ายมือในฟิชเชอร์โปรเจคชั่นจะเขียนไว้ในทิศที่ชี้ขึ้นเมื่อเป็นฮาเวิธโปรเจคชั่น ส่วนหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ขวามือในฟิชเชอร์โปรเจคชั่นจะเขียนชี้ลงเมื่อเป็นฮาเวิธโปรเจคชั่น หลักดังกล่าวนี้จะทำให้สามารถเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นของน้ำตาลตระกูล D ได้อย่างง่ายดาย ดังตัวอย่างต่อไปนี้

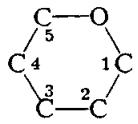
ตัวอย่างที่ 1 จงเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นของ α - D - glucopyranose

วิธีเขียน *ขั้นที่ 1* α - D - glucopyranose คือ D - glucose ที่อยู่ในรูปวงปิด ดังนั้นก่อนอื่นต้องทราบลักษณะของ D - glucose ในรูปสายยาวก่อน

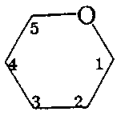


D-Glucose

ขั้นที่ 2 เขียนวงแหวนไพราโนสในรูปย่อคือละคาร์บอนอะตอมเอาไว้ในฐานที่เข้าใจ

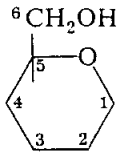


Pyranose ring

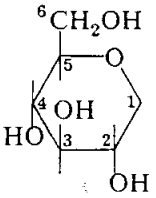


Abbreviated pyranose ring

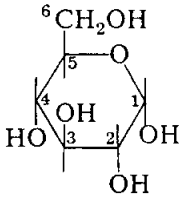
ขั้นที่ 3 เขียนหมู่ $-CH_2OH$ ของคาร์บอนตำแหน่ง 6 ของเฮ็กโซส โดยในน้ำตาลตระกูล D นั้น คาร์บอน 6 จะอยู่เหนือระนาบของวงแหวนเสมอ



ขั้นที่ 4 เติมหมู่ –OH ของคาร์บอน 2, 3 และ 4 ตามหลัก กล่าวคือ ถ้าไฮดรอกซิลอยู่ทางขวามือในฟิชเชอร์โปรเจคชั่น ก็จะเขียนไว้ต่ำกว่าระนาบของวงแหวน ส่วนไฮดรอกซิลที่อยู่ทางซ้ายมือ จะเขียนสูงกว่าระนาบของวงแหวน สำหรับคาร์บอนตำแหน่ง 5 เมื่ออยู่ในรูปวงปิด ออกซิเจนที่ตำแหน่งนี้จะปรากฏอยู่ในวงแหวน ดังนั้นคาร์บอน 5 จึงไม่มีหมู่ –OH อิสระที่จะต้องคำนึงถึง อนึ่งเพื่อความง่าย ในบางครั้งจะละการเขียนหมู่ไฮโดรเจนไปด้วย



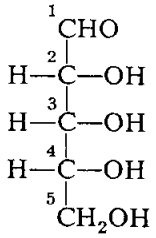
ขั้นที่ 5 เขียนหมู่อโนเมอริคไฮดรอกซิลที่คาร์บอน 1 สำหรับในตัวอย่างนี้ เป็นอัลฟา จึงเขียน –OH ไว้ต่ำกว่าระนาบของวงแหวน



α-D-Glucopyranose

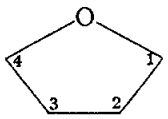
ตัวอย่างที่ 2 จงเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นของ β - D - ribofuranose

วิธีเขียน *ขั้นที่ 1* เขียนฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของน้ำตาล D - ribose



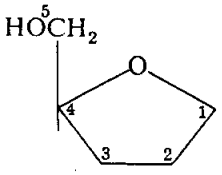
D-Ribose

ขั้นที่ 2 เขียนวงแหวนฟูราโนสอย่างย่อ

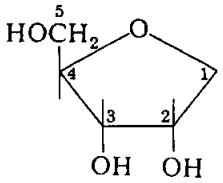


Abbreviated furanose ring

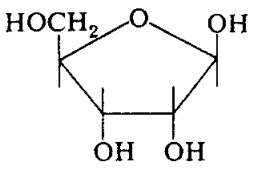
ขั้นที่ 3 เติมหมู่ $-CH_2OH$ ของคาร์บอน 5 ซึ่งใน D - pentose นี้ ก็จะเขียนไว้สูงกว่าระนาบของวงแหวน เช่นเดียวกับใน D - hexose ที่แสดงมาแล้วในตัวอย่างแรก



ขั้นที่ 4 เติมหมู่ $-OH$ ของคาร์บอน 2 และ 3 ส่วนออกซิเจนของคาร์บอน 4 จะปรากฏเป็นส่วนหนึ่งของวงแหวนเรียบร้อยแล้ว



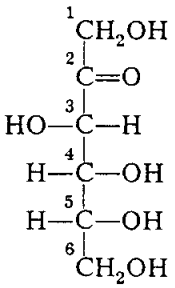
ขั้นที่ 5 เติมหมู่อโนเมอริคไฮดรอกซิลในตำแหน่งเบต้าที่คาร์บอน 1



β-D-Ribofuranose

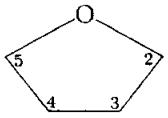
ตัวอย่างที่ 3 เนื่องจาก D - fructose ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปฟูราโนส ดังนั้นจงเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นของ β - D - fructofuranose

วิธีเขียน *ขั้นที่ 1* เขียนฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของ D - fructose

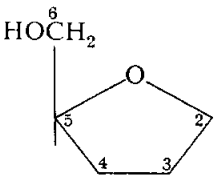


D-Fructose

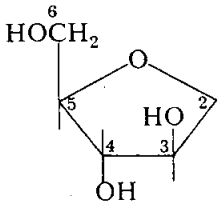
ขั้นที่ 2 เขียนวงแหวนฟูราโนสอย่างย่อ และเนื่องจากฟรุคโตสเป็นน้ำตาลคีโตส ดังนั้นการปิดวงแหวนจึงเกิดขึ้นที่คาร์บอนตำแหน่ง 2



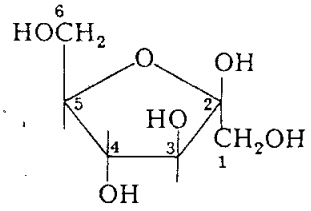
ขั้นที่ 3 เติมหมู่ $-CH_2OH$ ของคาร์บอน 6 ลงเหนือระนาบของวงแหวน



ขั้นที่ 4 เติมหมู่ $-OH$ ของคาร์บอน 3 และ 4 สำหรับคาร์บอน 5 จะไม่มี $-OH$ อิสระเพราะได้ใช้หมู่นี้ไปในการเกิดวงแหวนฟูราโนส

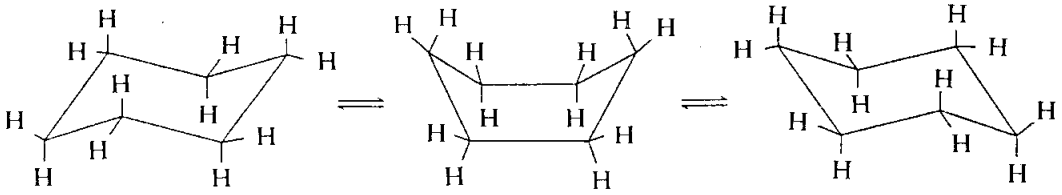


ขั้นที่ 5 เติมหมู่อโนเมอริคไฮดรอกซิลลงในตำแหน่งเบต้าที่คาร์บอน 2 คือเขียนสูงกว่าระนาบของวงแหวน จากนั้นเติม $-CH_2OH$ ของคาร์บอน 1 โดยเขียนต่ำกว่าระนาบของวงแหวน



β-D-Fructofuranose

5.6.2 คอนฟอร์เมชั่น (conformation) ฟิชเชอร์และฮาเวิธโปรเจคชั่นมีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถให้รายละเอียดเกี่ยวกับความยาวพันธะและมุมพันธะของอะตอมที่อยู่ในวงแหวนตลอดจนกลุ่มที่เกาะอยู่กับคาร์บอนแต่ละตัวได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ โปรเจคชั่นทั้งสองจะไม่ให้ข้อมูลของคอนฟอร์เมชั่นหรือโครงสร้างสามมิติของโมโนแซคคาไรด์เลย ดังนั้นจึงมีวิธีเขียนโครงรูปอีกแบบหนึ่งโดยใช้หลักเดียวกันกับในกรณีของสารอินทรีย์ เช่น ไซโคลเฮกเซน ซึ่งอยู่ได้ใน 2 คอนฟอร์เมชั่น (รูปที่ 5 – 8) คือ boat หรือ chair



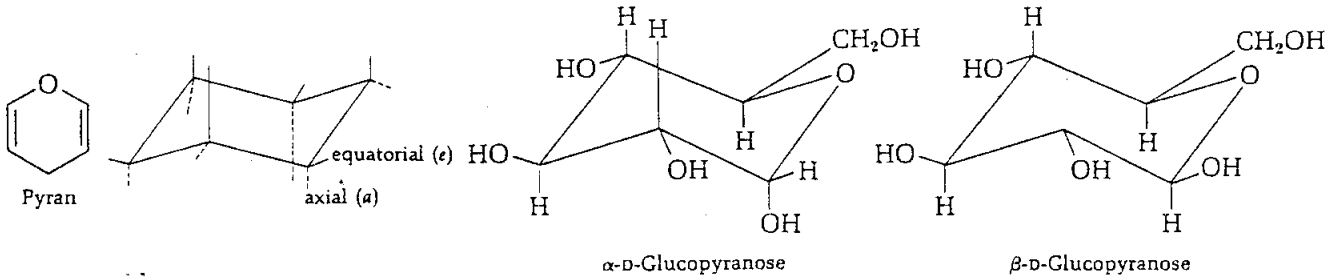
รูปที่ 5 - 8 คอนฟอร์เมชั่นแบบ boat *และ* chair *ของไซโคลเฮกเซน ซึ่งแบบ* chair *จะมีเสถียรภาพมากกว่า*

น้ำตาลที่มีวงแหวนไพราโนส จะเขียนคอนฟอร์เมชั่นในรูป boat และ chair ได้ดังนี้

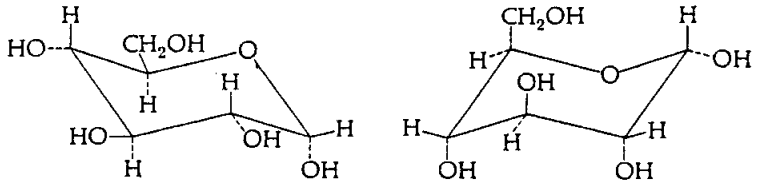
วงแหวนไพราโนสแบบ chair

วงแหวนไพราโนสแบบ boat

โดยตัวอย่างของน้ำตาล D - glucopyranose ที่เขียนในรูป chair จะเป็น



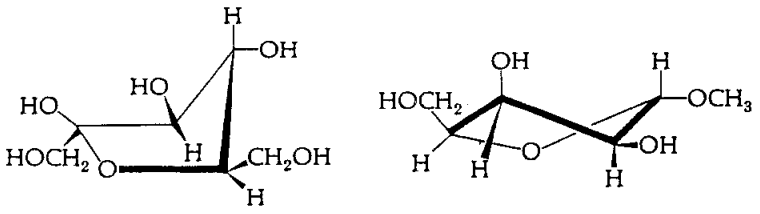
จากรูป configuration ของ β - D - glucopyranose จะมีเสถียรภาพมากกว่า α - D - glucopyranoseและทั้ง α - และ β - D - glucopyranose ต่างก็ยังสามารถอยู่ได้ในคอนฟอร์เมชั่นรูป chair ที่ต่างกันอีก 2 แบบย่อย คือ



α-D-Glucose

ซึ่ง chair แบบ C1 จะมีเสถียรภาพมากกว่า chair แบบ 1C

สำหรับวงแหวนฟูราโนสจะมีคอนฟอร์เมชั่นเป็นแบบ envelope (E) หรือ twist (T) ดังรูป

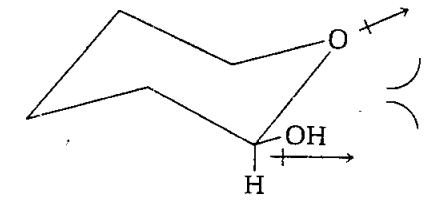


Envelope conformation of β-D-fructofuranose

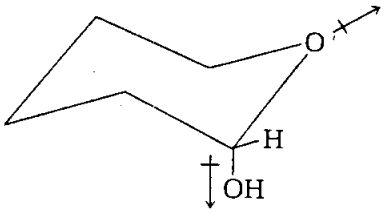
Twist conformation of methyl-β-D-lyxofuranoside

5.6.3 อโนเมอร์ (anomers) คือน้ำตาลซึ่งมีความแตกต่างกันในทางสเตียริโอเคมี เฉพาะที่เฮมิอะซีตาลหรือเฮมิคีตาลคาร์บอนเท่านั้น, α และ β อโนเมอร์ของน้ำตาลวงปิดจะมีจุดหลอมเหลวและความสามารถในการหมุนระนาบของแสงระนาบเดียวต่างกัน ตัวอย่างเช่น α - D - glucose จะหลอมเหลวที่ 146° ซ และมี $[\alpha]_D^{20} = +112.2°$ แต่ β - D - glucose จะหลอมเหลวที่ 150° ซ และมี $[\alpha]_D^{20} = +18.7°$

ถ้าดูจากคอนฟอร์เมชั่นแล้ว อัลโดเฮ็กโซสทุกชนิดควรจะต้องมีเบต้าอโนเมอร์ที่เสถียรกว่าอัลฟาอโนเมอร์ แต่กลับปรากฏว่าอัลโดเฮ็กโซสทุกชนิดยกเว้นกลูโคส จะมีอัลฟาอโนเมอร์เสถียรกว่าเบต้าอโนเมอร์ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า anomeric effect ที่เป็นเช่นนี้เพราะในรูปที่เป็นเบต้าอโนเมอร์จะมีแรงผลักกันระหว่าง dipole ของหมู่ไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่ง 1 ซึ่งอยู่ในแนว equatorial กับ dipole ของออกซิเจนในวงแหวน และผลของ dipole นี้เอาชนะผลของคอนฟอร์เมชั่นได้ ส่วนในกรณีของกลูโคส ปรากฏว่าเบต้าอโนเมอร์ละลายน้ำได้มากกว่าอัลฟาอโนเมอร์ ดังนั้นแม้จะมีแรงผลักระหว่าง dipole เกิดขึ้นก็ตาม แต่เบต้าอโนเมอร์ของกลูโคสก็ยังคงมีเสถียรภาพมากกว่าอัลฟาอโนเมอร์



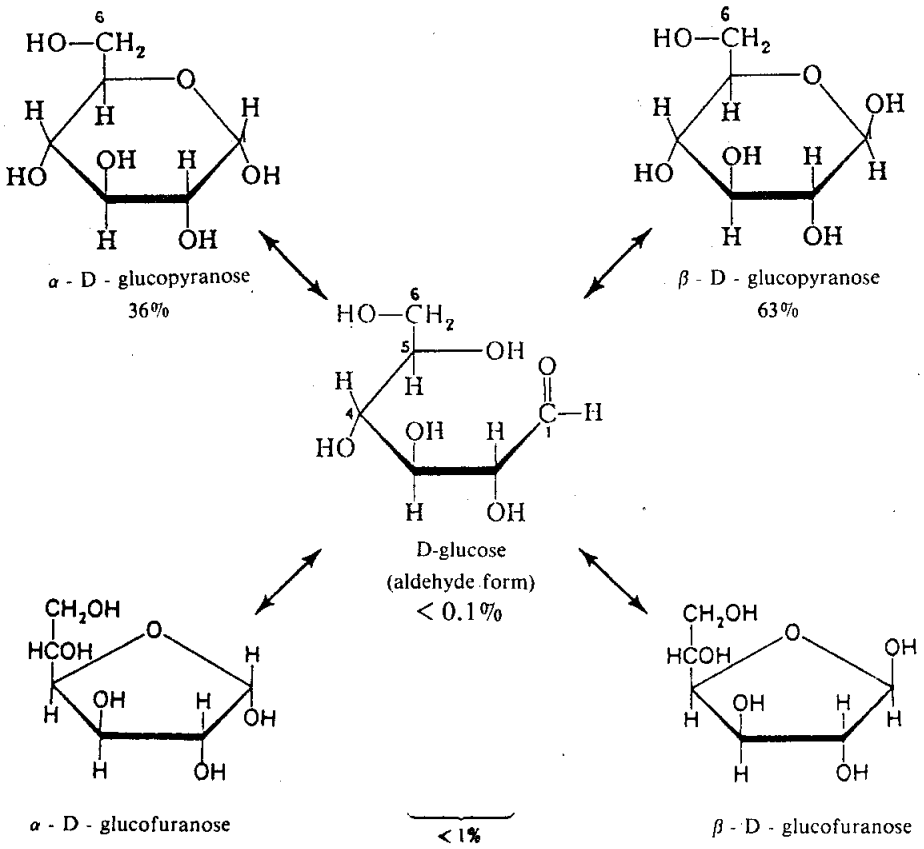
Equatorial hydroxyl group (β anomer)



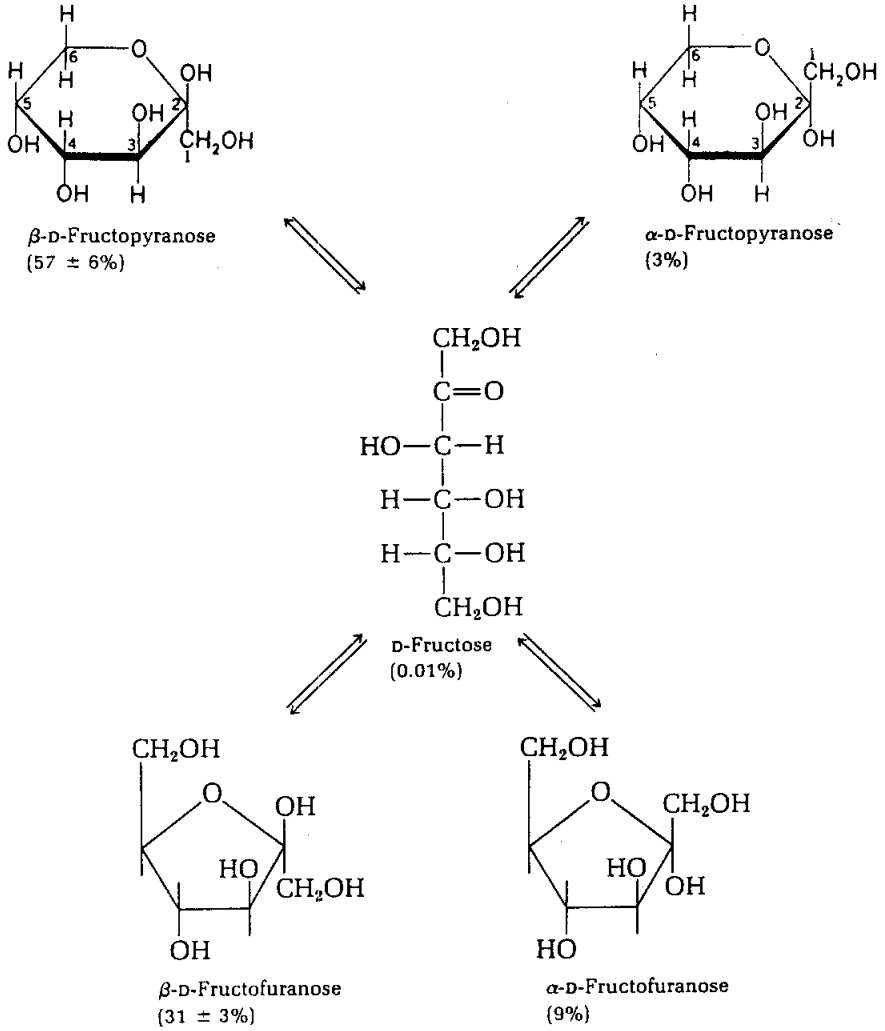
Axial hydroxyl group (α anomer)

5.7 การเปลี่ยนกลับไปมาของโครงสร้างของน้ำตาล

น้ำตาลในรูปที่เป็นสายยาวจะอยู่ในสมดุลย์กับรูปที่เป็นวงปิด โดยที่ลักษณะวงปิดมักจะเป็นชนิดที่มีมากกว่า ตัวอย่างเช่น ถ้ามีน้ำตาลกลูโคสบริสุทธิ์ชนิด α - D - glucose ซึ่งมีค่า $[\alpha]_D^{20} = +112.2°$ นำไปละลายในน้ำ จะเกิดเปลี่ยนแปลงโครงรูปขึ้น โดยจะมีการปิดให้เป็นรูปวงแหวนทั้งชนิดไพราโนสและฟูราโนส และเปิดวงแหวนออกเป็นรูปสายยาวอยู่ตลอดเวลา และในขณะที่เกิดการปิดวงแหวนนั้นจะเกิดรูปแบบเบต้าขึ้นด้วย โดย β - D - glucopyranose จะมี $[\alpha]_D^{20} = +18.7°$ ค่าการหมุนแสงระนาบเดียวของสารละลายจะเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะเกิดสมดุลย์ขึ้น ซึ่ง ณ สมดุลย์นั้นค่า $[\alpha]_D^{20}$ จะเป็น $+52.7°$ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า mutarotation และในกรณีของ D - glucose นี้ ที่สมดุลย์จะมี α - D - glucopyranose อยู่ 36%, β - D - glucopyranose 63%, α - D - glucofuranose และ β - D - glucofuranose รวมกันน้อยกว่า 1% และ D - glucose ในรูปสายยาวน้อยกว่า 0.1% จากจำนวนเปอร์เซนต์เหล่านี้จะเห็นว่า กลูโคสในรูปวงปิดเกิดมากกว่ารูปที่เป็นสายยาว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวงปิดชนิดที่เป็นวงแหวนไพราโนสจะมีจำนวนมากที่สุด และรูปแบบเบต้าจะมีปริมาณมากกว่ารูปแบบอัลฟา อนึ่งในจุลินทรีย์หลายชนิด จะมีเอนไซม์ mutarotase ซึ่งสามารถทำให้เกิด mutarotation ได้ด้วย



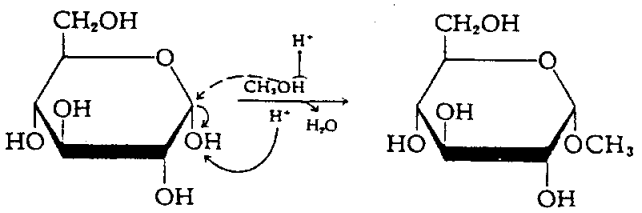
สำหรับฟรุคโตสเมื่ออยู่ในน้ำ ที่สมดุลย์ก็จะอยู่ในลักษณะทั้งที่เป็นวงปิดและสายยาวเช่นกัน โดยมีจำนวนแตกต่างกันไปตามเปอร์เซ็นต์ดังแสดงในรูปที่ 5 – 9



รูปที่ 5 - 9 รูปแบบต่าง ๆ ของฟรุคโตสเมื่ออยู่ในน้ำ และเปอร์เซนต์ของรูปแบบเหล่านั้นที่สมดุลย์

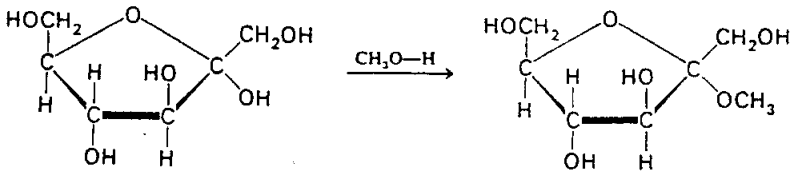
5.8 ไกลโคไซด์ (glycosides)

น้ำตาลในรูปวงปิดชนิดเฮมิอซีตาลหรือเฮมิคีตาลนั้น สามารถทำปฏิกิริยากับอัลกอฮอล์ในสภาวะที่เป็นกรด และเกิดเป็นอซีตาลหรือคีตาลได้ดังปฏิกิริยา



α-D-glucopyranose
(hemiacetal)

methyl-α-D-glucopyranoside
a glycoside
(full acetal)

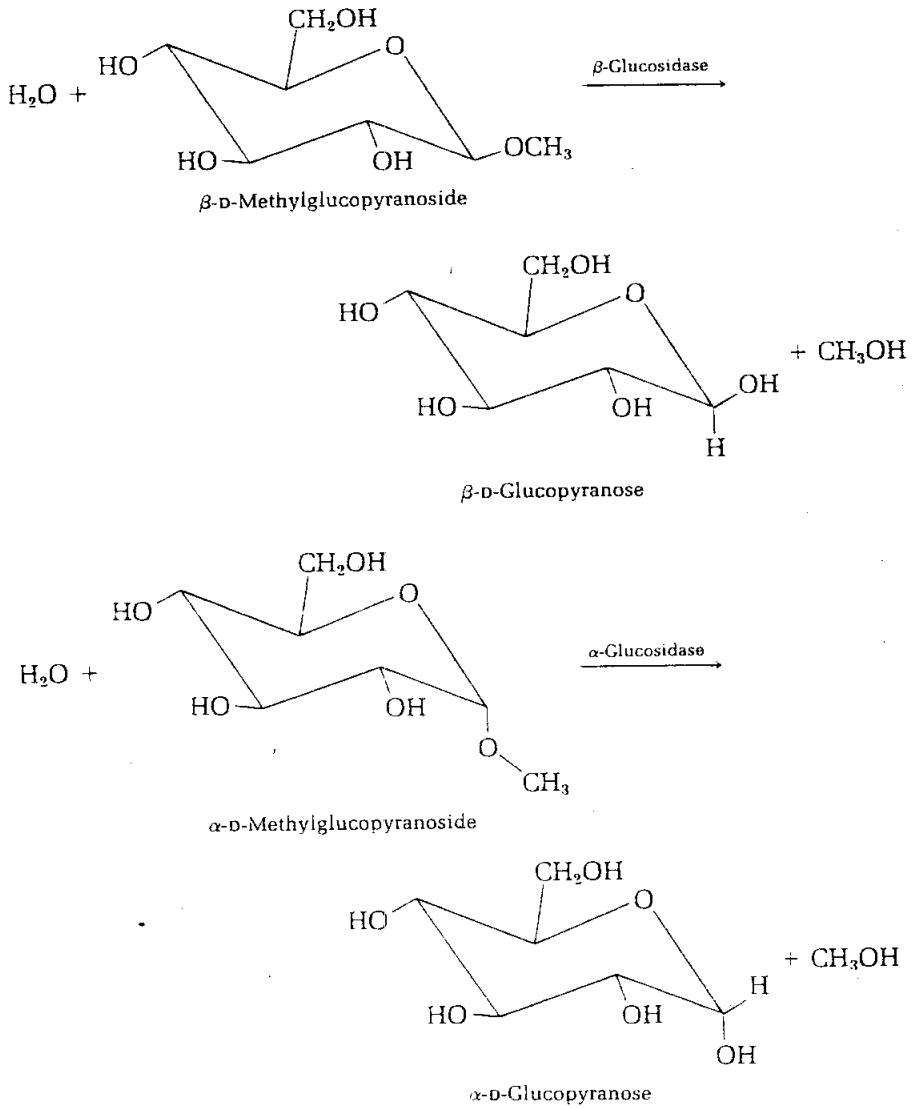


α-D-Fructofuranose
(hemiketal)

methyl-α-D- fructo furanoside
a glycoside
(full ketal)

ในเรื่องราวทางเคมีของน้ำตาล อซีตาลและคีตาลเหล่านี้จะถูกเรียกว่าไกลโคไซด์ (หรือกลูโคไซด์) โดยถ้าเป็นอนุพันธ์ที่เกิดจากไพราโนสจะเรียกว่าไพราโนไซด์ และถ้าเกิดจากฟูราโนสจะเรียกว่าฟูราโนไซด์

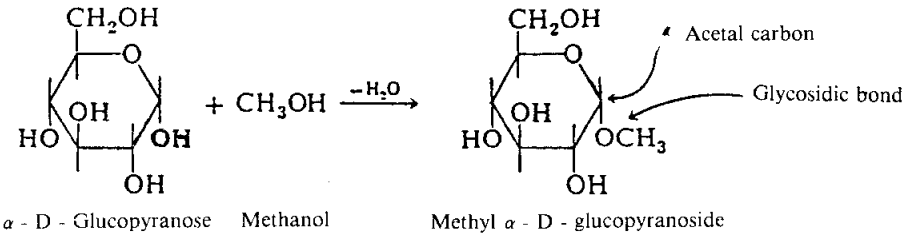
ไกลโคไซด์จะมีเสถียรภาพมากในสารละลายด่าง เนื่องจากไฮดรอกไซด์เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ไม่แรงพอที่จะไปแทนที่ alkoxide anion ได้ แต่ถ้าให้ไกลโคไซด์อยู่ในสภาวะที่เป็นกรดแล้วแม้จะเป็นเพียงสารละลายกรดที่เจือจางก็ตาม จะเกิดการสลายตัวขึ้นทันที การจำแนกอโนเมอร์ประเภท α และ β – ไกลโคไซด์ ทำได้โดยใช้เอนไซม์ α และ β – กลูโคซิเดส ซึ่งจะเฉพาะเจาะจงกับไกลโคไซด์แต่ละประเภทเท่านั้น (รูปที่ 5 – 10)



รูปที่ 5 - 10ความเฉพาะเจาะจงในการทำงานของเอนไซม์อัลฟาและเบต้ากลูโคซิเดสที่มีต่ออัลฟาและเบต้ากลูโคไซด์ตามลำดับ

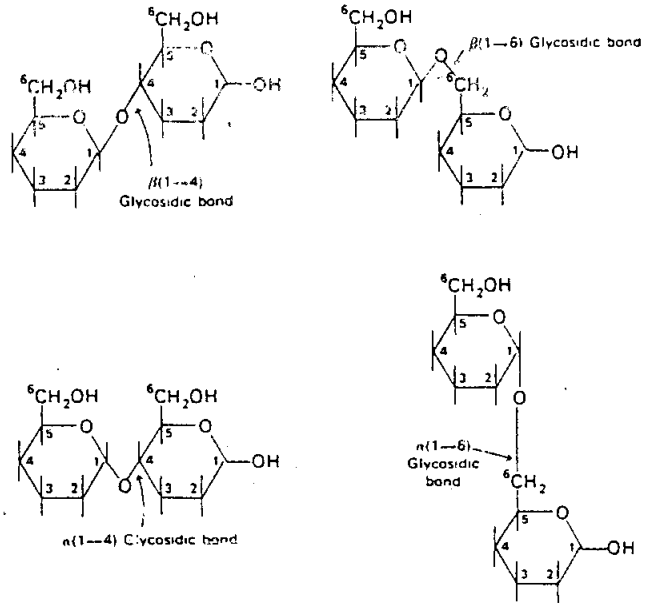
5.8.1 พันธะไกลโคซิดิค (glycosidic bond)

พันธะไกลโคซิดิคคือพันธะโควาเลนท์อีเทอร์ที่เชื่อมหมู่ –OH ของน้ำตาลและอัลกอฮอล์เข้าด้วยกัน



α - D - Glucopyranose Methanol Methyl α - D - glucopyranoside

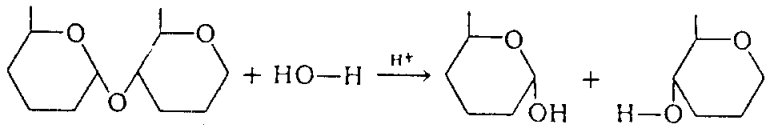
ตามรูป อัลกอฮอล์ คือ เมธานอล และน้ำตาลคือ α - D - glucopyranose เมื่อทำปฏิกิริยากันจะได้เป็น methyl α - D - glucopyranoside อัลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำให้เกิดพันธะไกลโคซิดิค โดยปกติแล้วมักจะเป็นตัวที่ใหญ่กว่าเมธานอล รูปที่ 5 – 11 แสดงลักษณะการเชื่อมต่อกันของแซคคาไรด์แต่ละหน่วยโดยใช้พันธะไกลโคซิดิค การเรียกชื่อพันธะไกลโคซิดิคนี้ จะเรียกตามหมายเลขของคาร์บอนของน้ำตาลที่มาเชื่อมต่อกัน โดยจะใส่ชนิดของสเตียริโอเคมีในการเชื่อม (α หรือ β) ไว้ข้างหน้าด้วย ตัวอย่างเช่น ถ้าเป็นการเชื่อมหมู่ β - OH ที่คาร์บอน 1 ของเฮ็กโซสตัวหนึ่งเข้าที่คาร์บอน 4 ของเฮ็กโซสอีกตัวหนึ่ง พันธะไกลโคซิดิคอันนี้จะเป็นชนิด β (1 → 4) พันธะไกลโคซิดิคอื่น ๆ อีกที่พบบ่อยเช่นกัน ก็คือ α (1 → 4), α (1 → 6) และ β (1 → 6)



รูปที่ 5 - 11 พันธะไกลโคซิดิคที่พบมากในโพลีแซคคาไรด์ สำหรับเส้นที่เขียนเป็นคลื่น (〰〰) ซึ่งเชื่อมหมู่ –OH เข้ากับคาร์บอน 1 นั้น ก็เพื่อแสดงว่าการเชื่อมระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนที่เกิดขึ้น อาจเป็นแบบ α หรือ β ก็ได้

5.8.2 การสลายพันธะไกลโคซิดิค

พันธะไกลโคซิดิคสามารถที่จะถูกตัดออกได้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งก็คือการทำปฏิกิริยากับน้ำนั่นเอง เมื่อโมเลกุลถูกแยกออก ไฮโดรเจนจากน้ำจะเข้าไปรวมกับโมโนแซคคาไรด์ตัวหนึ่ง และหมู่ -OH จากน้ำจะเข้าไปรวมกับโมโนแซคคาไรด์อีกตัวหนึ่ง ดังแสดง



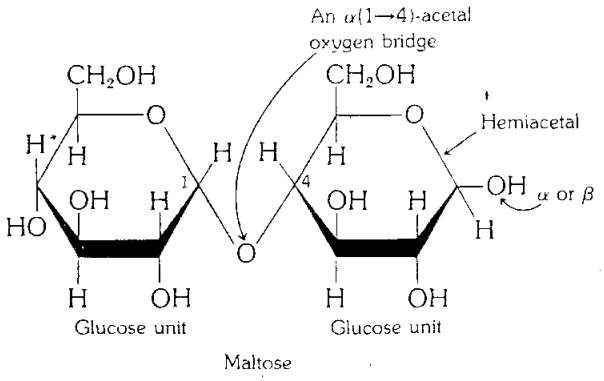
ถ้าเป็นการสลายพันธะไกลโคซิดิคของน้ำตาลที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อนส่วนใหญ่แล้วจะทำได้โดยต้องมีการให้ความร้อนแก่สารละลายคาร์โบไฮเดรทนั้นก่อน และต้องใช้กรดเล็กน้อยเป็นตัวเร่ง (catalyst) ด้วย แต่ถ้าเป็นในสิ่งมีชีวิตแล้ว ตัวเร่งที่ใช้จะได้แก่เอนไซม์

5.9 ไดแซคคาไรด์

ไดแซคคาไรด์คือสารประกอบที่เกิดจากโมโนแซคคาไรด์ 2 โมเลกุลเชื่อมต่อกันโดยใช้พันธะไกลโคซิดิค ตัวอย่างของไดแซคคาไรด์ ได้แก่มอลโตส (maltose) เซลโลไบโอส (cellobiose) ซูโครส (sucrose) และแลคโตส (lactose)

5.9.1 มอลโตส

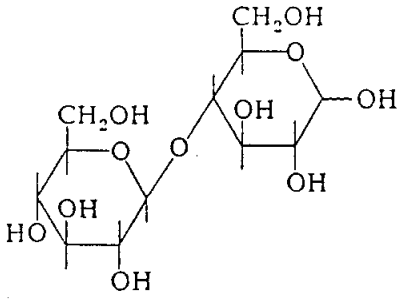
หรือน้ำตาลมอลต์ (malt sugar) เป็นไดแซคคาไรด์ที่ได้มาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแป้งโดยมีเอนไซม์ชื่อ diastase ซึ่งพบในข้าวบาร์เลย์ที่กำลังงอกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ เนื่องจากว่าแป้งประกอบขึ้นจาก D - glucopyranose หลาย ๆ หน่วย มาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิคชนิด α (1 → 4) และมอลโตสเป็นไดแซคคาไรด์ที่ได้มาจากแป้ง ดังนั้นโครงสร้างของมอลโตสจึงประกอบขึ้นจาก D - glucopyranose 2 โมเลกุลเชื่อมกันโดยพันธะ α (1 → 4) ไกลโคซิดิค และกลูโคสตัวที่อยู่ทางด้านน็อนรีดิวซิ่งจะต้องเป็น α - D - glucopyranose, มอลโตสจะถูกสลายให้ได้ D - glucose โดยใช้เอนไซม์มอลเตส (maltase)



Maltose

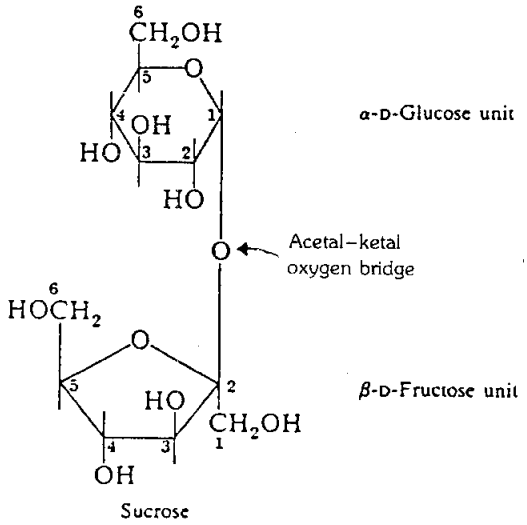
5.9.2 เซลโลไบโอส

เป็นไดแซคคาไรด์ที่ได้จากการไฮโดรไลซ์เซลลูโลสโดยใช้กรดที่เจือจาง เซลโลไบโอสประกอบขึ้นด้วย D - glucopyranose 2 โมเลกุลเชื่อมต่อกันโดยพันธะ $\beta(1 \rightarrow 4)$ ไกลโคซิดิค นั่นก็คือกลูโคสตัวที่อยู่ทางด้านน็อนรีดิวซิ่งจะต้องเป็น β - D - glucopyranose เซลโลไบโอสนี้จะไม่ถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์มอลเตส


Cellobiose

5.9.3 ซูโครส

ซูโครสก็คือน้ำตาลทรายที่เราบริโภคอยู่ทุกวันนั่นเอง ซูโครสสามารถที่จะสกัดออกมาได้จากผักหรือผลไม้หลายชนิด เช่น อ้อย หัวบีท (sugar beets) และต้นเมเปิล (maple trees) เป็นต้น ผลผลิตของซูโครสจากแหล่งต่าง ๆ เหล่านี้รวมกันได้ถึงมากกว่า 7 พันล้านกิโลกรัมต่อปี ซูโครสโมเลกุลจะประกอบขึ้นจาก α - D - glucose เชื่อมต่อกับ β - D - fructose โดยที่พันธะระหว่างกลูโคสและฟรุคโตสนั้น จะแปลกกว่าในไดแซคคาไรด์อื่น ๆ กล่าวคือพันธะนี้จะทำให้น้ำตาลทั้งสองนั้นอยู่ในรูปไกลโคไซด์ ถ้าทำการไฮโดรไลซ์ซูโครสด้วยกรดหรือเอนไซม์จะทำให้ได้ "invert sugar" ซึ่งเป็นสารผสมของกลูโคสและฟรุคโตสที่มีจำนวนโมลาร์เท่ากัน

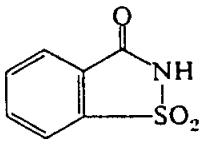


invert sugar ในธรรมชาติจะพบมากในน้ำผึ้ง นอกจากนี้ยังมีการผลิตน้ำตาลประเภทนี้ขึ้นทางอุตสาหกรรมด้วย เพื่อใช้เป็นตัวให้ความหวานชนิดที่ไม่ตกผลึก ซึ่งจะถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างหนึ่งในการทำชอกโกแลตเหลวเพื่อเคลือบผลไม้เช่น เชอรี่ เป็นต้น invert sugar จะให้ความหวานเท่า ๆ กับน้ำตาลทราย ทั้งนี้เพราะกลูโคสถึงแม้จะไม่ค่อยหวาน แต่ฟรุคโตสจะหวานกว่าซูโครส (ตารางที่ 5 – 2)

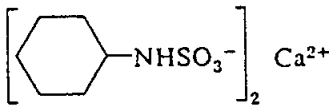
สาร	ความหวาน
lactose	16
raffinose	22
galactose	32
rhamnose	32
maltose	32
xylose	40
sorbitol	54
mannitol	57
glucose	74
sucrose	100
glycerol	108
invert sugar	130
ethylene glycol	130
fructose	173
dulcin (aromatic)	20,000
saccharin (aromatic)	55,000
1 - N - propoxy - 2 - amino - 4 - nitrobenzene	200,000

ตารางที่ 5 - 2 ความหวานสัมพัทธ์ของน้ำตาลและสารอื่น ๆ โดยกำหนดให้ค่าความหวานของซูโครสเป็น 100 เพื่อการเปรียบเทียบ

ในทางโภชนาการ ซูโครสจะให้คาลอรี่สูง ดังนั้นสำหรับผู้ที่มีน้ำหนักมาก จะพยายามเลี่ยงไปใช้ตัวให้ความหวานสังเคราะห์อื่น ๆ แทน เช่น แซคคาริน (saccharin) ซึ่งหวานกว่าน้ำตาลถึง 500 เท่า นอกจากนี้ยังมีสารสังเคราะห์อีกชนิดหนึ่งที่เคยใช้กันแพร่หลาย คือ แคลเซียมไซคลาเมท ซึ่งจะให้ความหวานมากกว่าซูโครส 30 เท่า แต่ปัจจุบันนี้ได้ถูกห้ามใช้ไปแล้วเนื่องจากพบว่าแคลเซียมไซคลาเมทเป็นสารที่อาจจะทำให้เกิดมะเร็งได้ ส่วนแซคคารินในขณะนี้ก็เริ่มมีข้อสังเกตว่าอาจจะก่อให้เกิดมะเร็งได้เช่นกัน



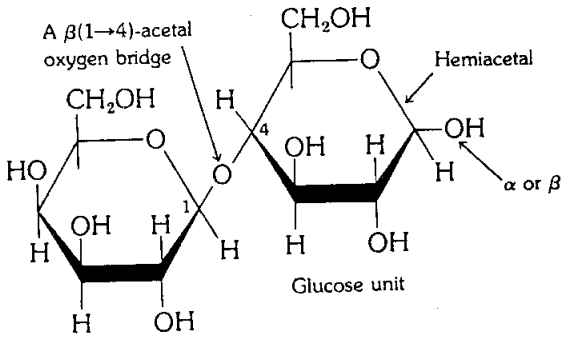
Saccharin



Calcium cyclamate

5.9.4 แลคโตส

แลคโตสหรือน้ำตาลนม (milk sugar) จะพบในน้ำนมวัวเป็นปริมาณ 5% และพบในน้ำนมมนุษย์เป็นปริมาณ 7% แลคโตสบริสุทธิ์ได้มาจากหัวน้ำนม (whey) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตเนยแข็ง แลคโตสประกอบขึ้นจาก β - D - galactose เชื่อมต่อกับ D - glucose โดยพันธะไกลโคซิดิคระหว่างน้ำตาลทั้งสองโมเลกุลนี้ จะเกี่ยวข้องกับคาร์บอน 1 ของ กาแลคโตสซึ่งเป็นอโนเมอริคคาร์บอน ดังนั้นแลคโตสจึงเป็นกาแลคโตไซด์มากกว่าที่จะเป็นกลูโคไซด์ และพันธะไกลโคซิดิคที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นชนิด β (1 → 4)



Lactose

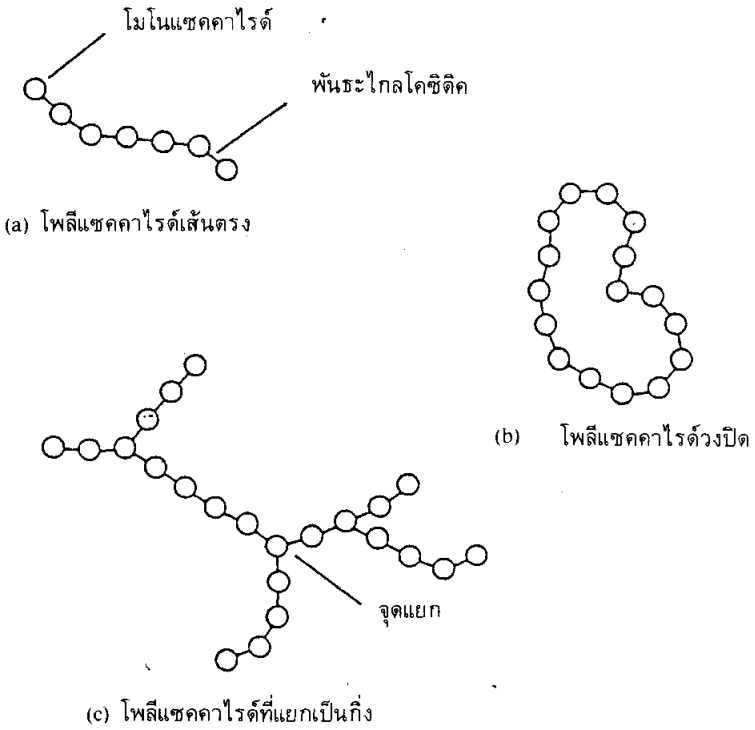
พันธะไกลโคซิดิคระหว่าง D - galactose และ D - glucose ของแลคโตส จะสามารถถูกตัดออกได้ด้วยเอนไซม์แลคเตส (lactase) ได้มีการพบว่า ทารกในแถบตะวันออกกลาง ตะวันออกไกล และอาฟริกา จะขาดเอนไซม์แลคเตสกันมาก ซึ่งผลก็คือทำให้แลคโตสไม่สามารถถูกย่อยได้ เกิดก๊าซในกะเพาะอาหารและมีอาการท้องร่วงด้วย วิธีแก้อาการให้น้อยลง ทำได้โดยให้ทารกทานนมกระป๋องแทนนมมารดา นอกจากทารกแล้ว ยังพบว่าผู้ใหญ่ก็สามารถขาดเอนไซม์แลคเตสได้ ทั้งนี้เพราะในบางคน เอนไซม์แลคเตสจะถูกผลิตขึ้นน้อยลง ๆ เมื่ออายุยิ่งมากขึ้น ๆ ได้มีผู้เชี่ยวชาญศึกษาพบว่า ผู้ใหญ่ชาวอเมริกันทุก ๆ 1 ใน 3 คน จะมีอาการย่อยแลคโตสไม่ได้เพราะขาดเอนไซม์แลคเตสนี้

5.10 โพลีแซคคาไรด์

โพลีแซคคาไรด์เกิดจากการที่น้ำตาลแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกัน โดยอาจจะเกิดในรูปที่เป็นเส้นตรง ขดเป็นวง หรือแยกออกเป็นกิ่ง (branch) ก็ได้ (รูปที่ 5–12) การเชื่อมต่อกันนี้ใช้พันธะไกลโคซิดิค โดยชนิดที่พบมากที่สุดในโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบขึ้นด้วยเฮ็กโซสได้แก่ พันธะชนิด $1 \rightarrow 4$ และ $1 \rightarrow 6$ ตัวอย่างของโพลีแซคคาไรด์ที่จะได้กล่าวถึงในที่นี้ ได้แก่ แป้ง ไกลโคเจน และเซลลูโลส

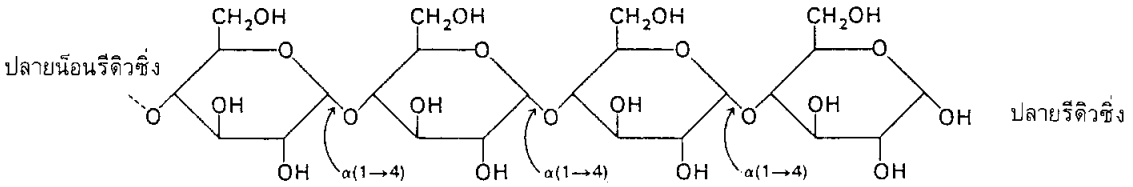
5.10.1 แป้ง

แป้งเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบขึ้นจากน้ำตาลชนิดเดียวล้วน คือ D - glucose พืชจะเก็บ D - glucose ไว้ในรูปของแป้งเป็นส่วนใหญ่ ถ้าย่อยสลายแป้งอย่างไม่รุนแรงนัก จะได้อมีโลส (amylose) และอมีโลเพคติน (amylopectin) เกิดขึ้น



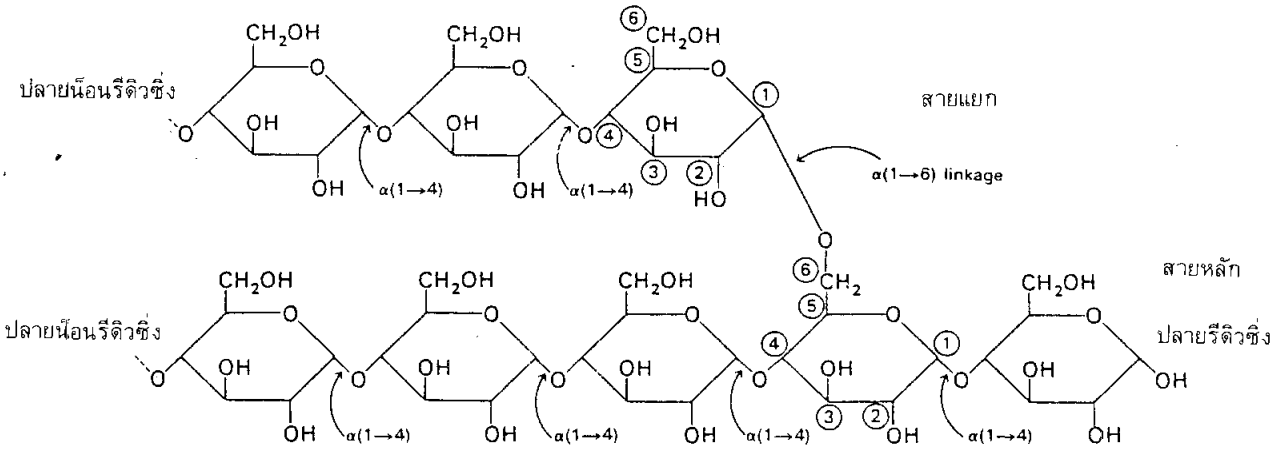
รูปที่ 5 - 12 หน่วยของน้ำตาลในโพลีแซคคาไรด์ สามารถที่จะเกิดอยู่ในรูปที่เป็นเส้นตรง หรือขดเป็นวง หรือแยกออกเป็นกิ่งก็ได้

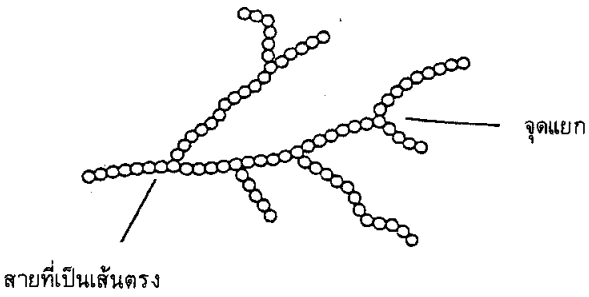
อมีโลสจะประกอบด้วย D - glucopyranose มาต่อกันเป็นเส้นตรง โดยใช้พันธะ $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ไกลโคซิดิค จำนวนหน่วยของ D - glucopyranose ในโมเลกุลของอมีโลสจะมีได้ตั้งแต่น้อย ๆ หน่วยขึ้นไปจนถึง 3,000 หน่วย



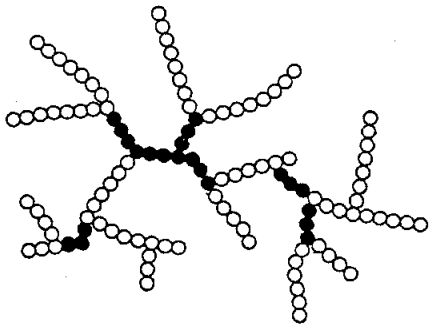
อมีโลสสามารถถูกย่อยสลายโดยใช้อัลฟาและเบต้าอมีเลส (amylase) ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่พบทั้งในน้ำย่อยจากตับอ่อนและในน้ำลายของสัตว์ เอนไซม์ทั้งสองจะทำงานต่างกัน กล่าวคือเบต้าอมีเลสเป็น exoglycosidase จึงตัดสายอมีโลสจากปลายน็อนรีดิวซิ่ง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปเบต้ามอลโตส ส่วนอัลฟาอมีเลสเป็น endoglycosidase จึงตัดสายอมีโลสได้ทั่ว ๆ ไป และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก็จะเป็นกลูโคสรวมอยู่กับมอลโตส

ส่วนอมีโลเพคตินจะประกอบขึ้นด้วย D - glucopyranose เช่นกัน แต่การต่อกันนั้นจะใช้พันธะ 2 แบบ คือ $\alpha(1 \rightarrow 4)$ และ $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ไกลโคซิดิค ทำให้อมีโลเพคตินมีโครงสร้างของโมเลกุลที่แยกออกเป็นกิ่ง โดยทั่ว ๆ ไปแล้วจะมี D - glucopyranose ประมาณ 24 – 30 หน่วยอยู่ระหว่างจุดแยกแต่ละจุดของอมีโลเพคติน



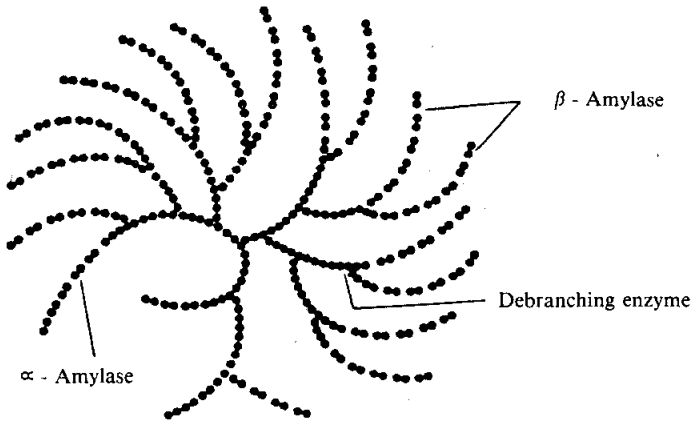


อมีโลเพคตินจะถูกย่อยสลายโดยอัลฟาและเบต้าอมีเลสเช่นกัน แต่เอนไซม์ทั้งสองนี้จะไม่ตัดพันธะชนิด $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น limit dextrin พืชและสัตว์จะมีเอนไซม์อีก



limit dextrin

ชนิดหนึ่งคือ debranching enzyme (หรืออีกชื่อหนึ่งคือ $\alpha(1 \rightarrow 6)$ glucosidase) ซึ่งสามารถตัดพันธะ $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ได้ จากการทำงานของเอนไซม์ทั้งสามตัวที่กล่าวมานี้รวมกันจึงจะทำให้อมีโลเพคตินถูกย่อยสลายเป็นกลูโคสและมอลโตสได้อย่างสมบูรณ์

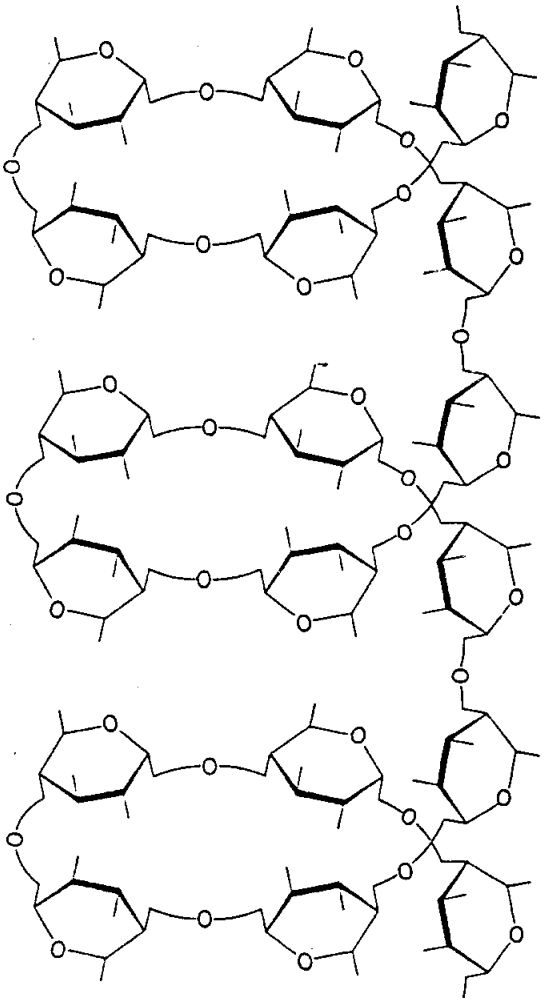


เอนไซม์ที่ใช้ในการย่อยสลายอมีโลเพคติน

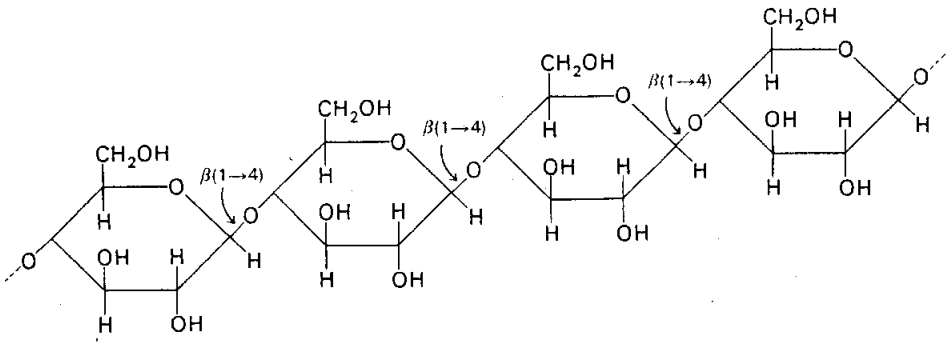
เซลล์สัตว์จะเก็บ D - glucose ไว้ในรูปของไกลโคเจนเป็นส่วนใหญ่ ไกลโคเจนนี้มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับอมีโลเพคติน แต่แตกต่างกันตรงที่ไกลโคเจนมีกิ่งก้านมากกว่า คือจะมีเพียง 8 – 12 หน่วยของ D - glucopyranose อยู่ระหว่างจุดแยกแต่ละจุด อวัยวะที่มีไกลโคเจนอยู่มากที่สุดได้แก่ ตับ ซึ่งจะมีไกลโคเจนอยู่คิดเป็นน้ำหนักได้ 8% ของน้ำหนักตับทั้งหมด

5.10.2 เซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นโพลีแซคคาไรด์โครงสร้างที่สำคัญที่สุดโดยจะเป็นส่วนประกอบของผนังเซลล์ของพืช ในฝ้ายก็จะมีเซลลูโลสบริสุทธิ์อยู่ถึง 80% เซลลูโลสเป็นโพลีเมอร์เส้นตรงที่ประกอบขึ้นจาก D - glucose เช่นเดียวกับอมีโลส โดยจะมี D - glucopyranose ต่อกันอยู่ตั้งแต่ 300 – 15,000 หน่วย สิ่งที่แตกต่างกันก็คือ ในเซลลูโลสนี้จะใช้พันธะไกลโคซิดิคชนิด $\beta(1 \rightarrow 4)$ มิใช่ $\alpha(1 \rightarrow 4)$ เหมือนในอมีโลส การที่ใช้พันธะต่างชนิดกันนี้ ทำให้เซลลูโลสและอมีโลสมีรูปร่างต่างกัน กล่าวคือ อมีโลสจะสามารถขดตัวเป็นวงอย่างหลวม ๆ ได้ (รูปที่ 5 – 13) ในขณะที่เซลลูโลสจะเป็นเส้นตรงได้อย่างเดียว (รูปที่ 5 – 14)



รูปที่ 5 - 13 โครงสร้างของอมีโลสซึ่งสามารถขดตัวเป็นวงอย่างหลวม ๆ ได้

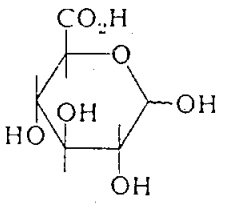


รูปที่ 5 - 14 โครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งจะเป็นเส้นตรงเสมอ

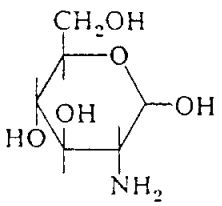
โครงสร้างที่เป็นเส้นตรงของเซลลูโลสนี้ จะทำให้เกิดมีผิวหน้าที่สม่ำเสมอของหมู่ไฮดรอกซิลขึ้น ซึ่งสามารถที่จะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างเซลลูโลสโมเลกุลที่มาอยู่ใกล้เคียงกันได้ คุณสมบัตินี้ทำให้เกิดความแข็งแรงมากขึ้น เช่น ในกรณีที่ใยฝ้ายยึดกันอยู่เป็นต้น ผลอีกประการหนึ่งจากการที่อมีโลสและเซลลูโลสมีรูปร่างต่างกันก็คือ เอนไซม์ที่ใช้เร่งการย่อยสลายแป้งได้นั้นจะไม่สามารถเร่งการย่อยสลายเซลลูโลสได้เลย ตัวอย่างเช่น มนุษย์สามารถที่จะย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลเพื่อใช้เป็นพลังงานได้ แต่มนุษย์จะขาดเอนไซม์ที่ใช้ในการย่อยเซลลูโลสให้เป็นกลูโคส ถ้าเป็นในสัตว์เคี้ยวเอื้อง เช่น วัว แกะ แพะ รวมทั้งปลวก สัตว์พวกนี้จะมีจุลินทรีย์เล็ก ๆ ซึ่งมีเอนไซม์ใช้เร่งการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นกลูโคสได้ ดังนั้นสัตว์พวกนี้จะสามารถใช้เซลลูโลสเป็นแหล่งอาหารได้

5.11 ไคตินและเฮปาริน (chitin and heparin)

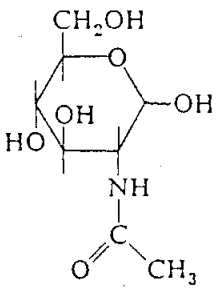
แซคคาไรด์บางชนิดจะมี functional group อื่นนอกเหนือไปจากหมู่การ์บอนิลและไฮดรอกซิลแซคคาไรด์นั้น เช่น กรดกลูคูโรนิค (glucuronic acid) และกลูโคซามีน (glucosamine) โมเลกุลทั้งสองนี้จะมีลักษณะโครงสร้างและสเตียริโอเคมีคล้ายคลึงกับ D glucose กลูโคซามีนจะทำให้เกิด N acetylglucosamine ได้ ซึ่งตัวหลังนี้จะพบในโพลีแซคคาไรด์หลายชนิด



Glucuronic acid

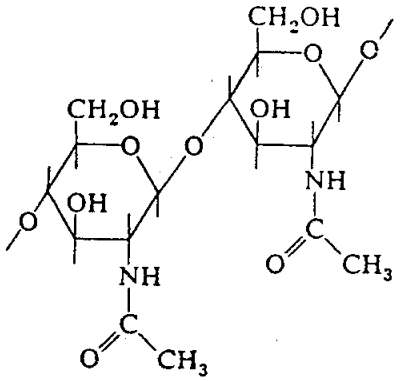


Glucosamine



N Acetylglucosamine

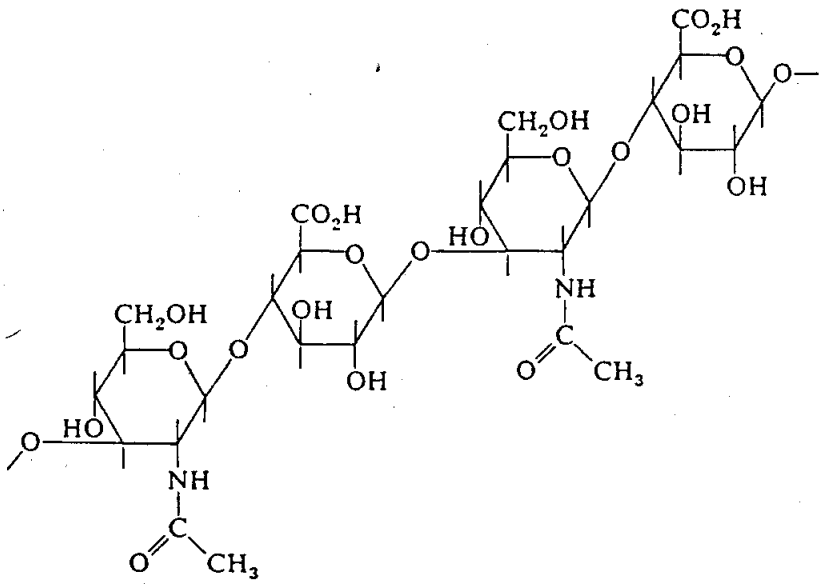
ไคตินเป็นตัวอย่างหนึ่งของโพลีแซคคาไรด์ซึ่งประกอบด้วย N acetylglucosamine ไคตินนี้จะพบในเปลือกกุ้งและปู นอกจากนี้ยังเป็นส่วนประกอบสำคัญของเปลือกนอกที่แข็งของแมลงบางชนิดด้วย N acetylglucosamine ในไคตินจะต่อกันอยู่ด้วยพันธะ $\beta(1 \rightarrow 4)$ ไกลโคซิดิก ไคตินจะไม่ละลายน้ำ และมีความแข็งแรงมากจนยากแก่การที่จะถูกสลายออกเป็นส่วนประกอบย่อย



Chitin

acid mucopolysaccharide

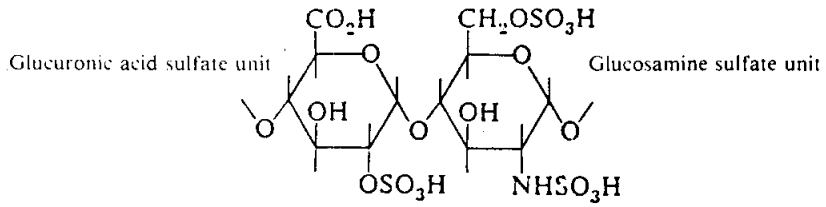
เป็นโพลีแซคคาไรด์ที่มีความหนืด และประกอบขึ้นจาก N - acetylglucosamine กับกรดกลูคูโรนิค ตัวอย่างของ acid mucopolysaccharide ได้แก่ กรดไฮยาลูโรนิค (hyaluronic acid) ซึ่งประกอบขึ้นจากหน่วยของ N - acetylglucosamine เชื่อมต่อกับกรดกลูคูโรนิคด้วยพันธะ $\beta(1 \rightarrow 4)$ ไกลโคซิดิค ซ้ำ ๆ กันเช่นนี้หลาย ๆ หน่วย โดยที่กรดกลูคูโรนิคของหน่วยหนึ่งจะเชื่อมต่อกับ N - acetylglucosamine ของอีกหน่วยหนึ่งด้วยพันธะ $\beta(1 \rightarrow 3)$ ไกลโคซิดิค รูปแบบของพันธะจะเป็นดังแสดง



Hyaluronic acid

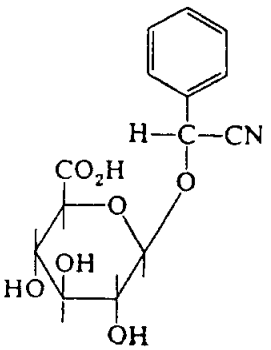
กรดไฮยาลูโรนิคจะพบตาม connective tissue โดยจะทำหน้าที่เหมือนเป็นกาวที่ช่วยยึดเซลล์ต่าง ๆ เข้าไว้ด้วยกัน

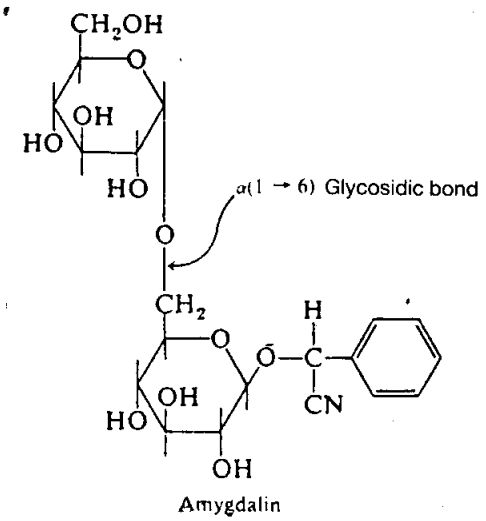
acid mucopolysaccharide อีกตัวหนึ่งคือ เฮปาริน ซึ่งเป็นตัวต้านทานการจับตัวเป็นลิ่มของเลือด



Heparin

มีไกลโคไซด์ตัวหนึ่ง คือ เลทริล (Laetrile) ซึ่งมีกรดกลูคูโรนิคเป็นส่วนประกอบที่เป็นหน่วยน้ำตาล เลทริลนี้ได้ถูกใช้เป็นยารักษาโรคมะเร็ง แต่อย่างไรก็ดียังไม่เป็นที่กระจ่างชัดนักว่าจะได้ผลดีเพียงไร ในปี ค.ศ. 1978 นักเคมีขององค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกา ได้ศึกษาและรายงานว่าเลทริลประกอบขึ้นจาก amygdalin เป็นส่วนใหญ่ ซึ่ง amygdalin นี้เป็นไดแซคคาไรด์ที่พบในธรรมชาติ คือพบในเมล็ดของลูกพีชและแอปริคอท


Laetrile



Amygdalin

5.12 ไกลโคโปรตีน (glycoproteins)

คือโมเลกุลของโปรตีนที่มีคาร์โบไฮเดรทเชื่อมต่ออยู่ด้วย ตัวอย่างได้แก่ คอลลาเจน ไฟบริโนเจน (fibrinogen) ซึ่งมีบทบาทในการแข็งตัวของเลือด อิมมูโนโกลบูลินจี และโปรตีนหลายชนิดของเยื่อเซลล์

5.13 คุณสมบัติทางกายภาพของโมโนแซคคาไรด์

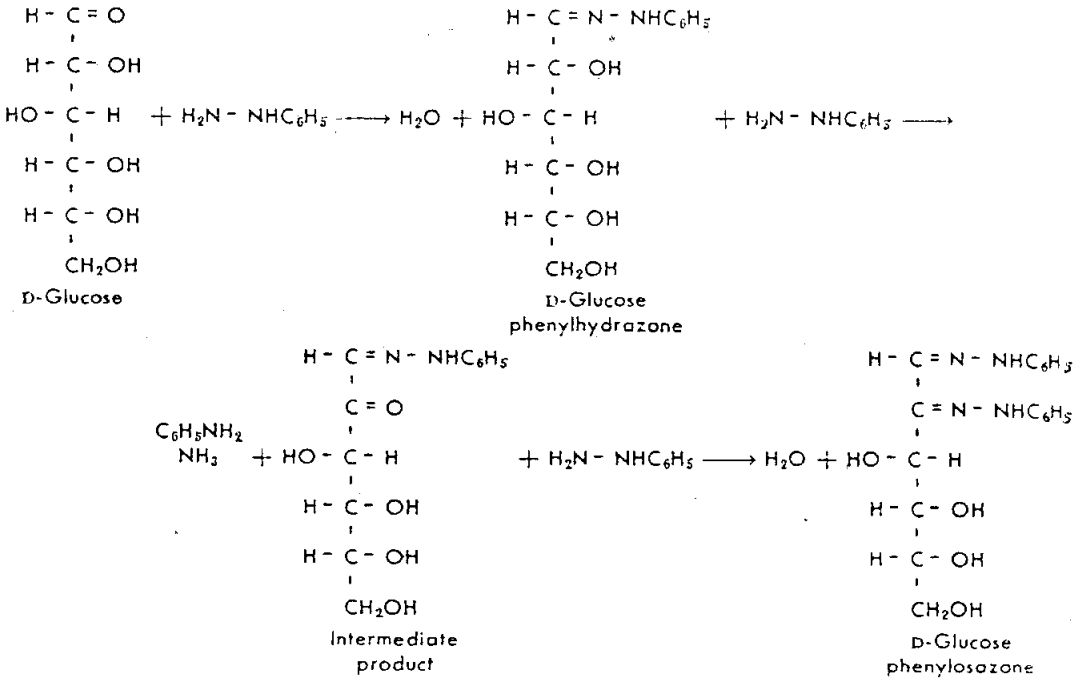
โมโนแซคคาไรด์จะเป็นผลึกของของแข็งที่ไม่มีสี และมีรสหวาน นอกจากนี้ยังสามารถละลายในน้ำได้ดี เนื่องจากสามารถทำพันธะไฮโดรเจนได้ แต่จะละลายเพียงเล็กน้อยในอัลกอฮอล์ และไม่ละลายเลยในอีเทอร์ คลอโรฟอร์ม และเบ็นซีน

5.14 คุณสมบัติทางเคมีของโมโนแซคคาไรด์

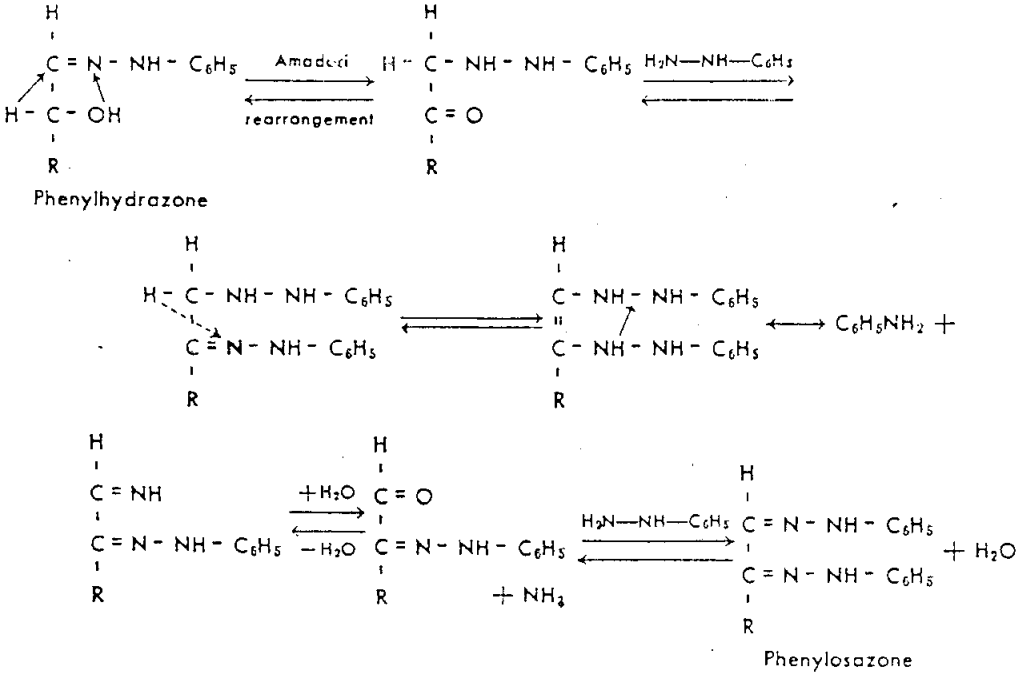
ถ้าแบ่งตามสถานที่เกิดปฏิกิริยาบนโมเลกุลของน้ำตาลแล้ว จะได้ดังนี้คือ

5.14.1 ปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่อัลดีไฮด์และคีโตน

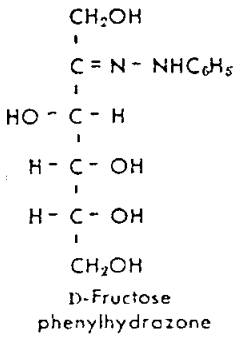
1. ปฏิกิริยากับไฮดราซีนเพื่อเกิดเป็นไฮดราโซนและโอซาโซน ถ้าเติม substituted hydrazine เช่น เฟนิลไฮดราซีนเข้าไปที่หมู่คาร์บอนิลของโมโนแซคคาไรด์ จะได้ไฮดราโซนและถ้าใช้ไฮดราซีนมากเกินพอ คาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิลจะถูกออกซิไดส์ให้เกิดเป็นโอซาโซน (osazones) ขึ้น ด้วยเหตุนี้ น้ำตาลที่มีการจัดตัวต่างกันเพียงแค่ที่คาร์บอนอะตอม 1 หรือ 2 เช่น กลูโคส แมนโนส และฟรุคโตส จะให้โอซาโซนตัวเดียวกัน

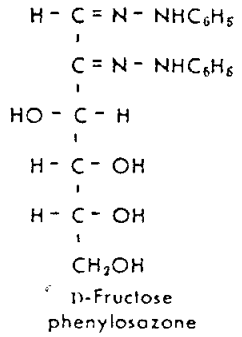


ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟนิลไฮดราโซนให้เป็นเฟนิลโอซาโซนจะมีกลไกของปฏิกิริยาที่ค่อนข้างยุ่งยาก โดย Weygand ได้เสนอว่า โอซาโซนอาจเกิดขึ้นจาก Amadori rearrangement

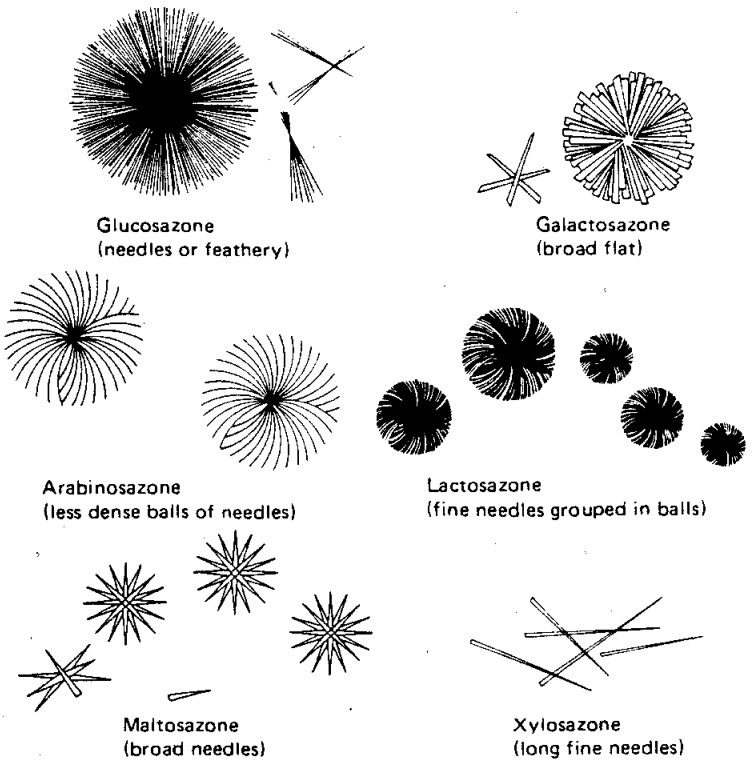


สำหรับฟรุคโตสและคีโตสตัวอื่น ๆ ก็จะทำให้เกิดไฮดราโซนและโอซาโซนขึ้นได้โดยปฏิกิริยาเช่นเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว



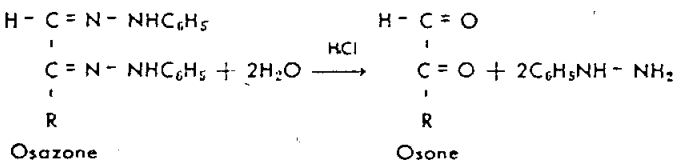


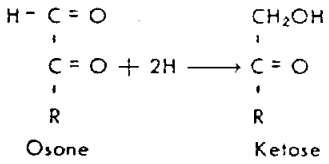
ไฮดราโซนที่เกิดขึ้นจะละลายน้ำได้ทำให้ยากต่อการแยกสกัด ส่วนโอซาโซนจะไม่ค่อยละลายน้ำจึงทำให้ตกผลึกได้ง่าย มีสีเหลืองสด จุดหลอมเหลวสูง และผลึกก็จะมีลักษณะเฉพาะตัวด้วย (รูปที่ 5 – 15) จากคุณสมบัติเหล่านี้เอง จึงทำให้โอซาโซนถูกใช้ช่วยในการพิจารณา configuration ของโครงสร้างน้ำตาลด้วย



รูปที่ 5 - 15 ลักษณะผลึกโอซาโซนที่เห็นจากกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายต่ำ

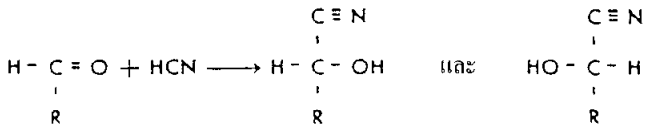
ถ้าให้โอซาโซนทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเข้มข้น จะเกิดการย่อยสลายได้โอโซน (osone) ขึ้น และเมื่อให้โอโซนทำปฏิกิริยาต่อไปกับกรดอซีติคและสังกะสี หมู่อัลดีไฮด์จะถูกรีดิวส์ได้น้ำตาลคีโตสเกิดขึ้น



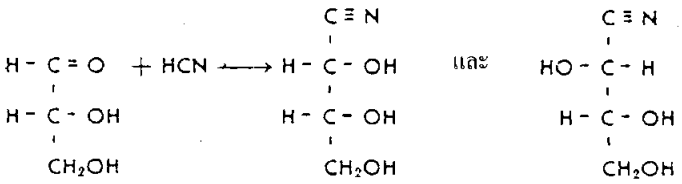


จากปฏิกิริยาทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะเห็นว่าเป็นวิธีการหนึ่งในการเปลี่ยนน้ำตาลอัลโดสให้เป็นน้ำตาลคีโตส ตัวอย่างเช่น เปลี่ยนกลูโคสให้เป็นฟรุคโตสได้

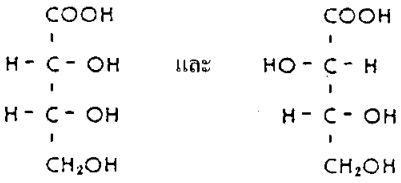
2. *ปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์* (HCN) *เพื่อเกิดเป็น* cyanhydrin HCN จะทำปฏิกิริยากับหมู่อัลดีไฮด์แล้วเกิด cyanhydrin ขึ้น 2 ชนิด



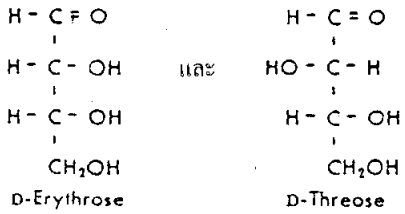
ตัวอย่างเช่น ถ้าให้ HCN ทำปฏิกิริยากับ D - glyceraldehyde จะได้ cyanhydrin 2 ตัว คือ



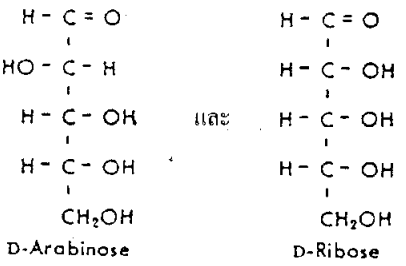
เมื่อไฮโดรไลซ์ cyanhydrin ทั้งสองนี้ จะได้สารที่เป็นกรดขึ้นคือ



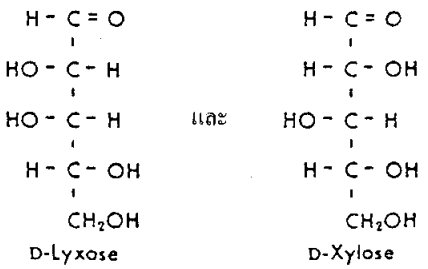
หมู่คาร์บอกซิลของกรดสามารถที่จะถูกรีดิวส์ต่อไป แล้วเกิดเป็นหมู่อัลดีไฮด์ขึ้น ซึ่งก็คือได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำตาลอัลโดเทโทรส 2 ตัวนั่นเอง ได้แก่ D - erythrose และ D - threose



D- erythrose ที่เกิดขึ้นนี้ ถ้านำกลับไปทำปฏิกิริยากับHCN อีกครั้ง แล้วต่อด้วยขบวนการที่กล่าวมาทั้งหมด จะได้น้ำตาลเพนโทส 2 ตัว คือ D - arabinose และ D - ribose



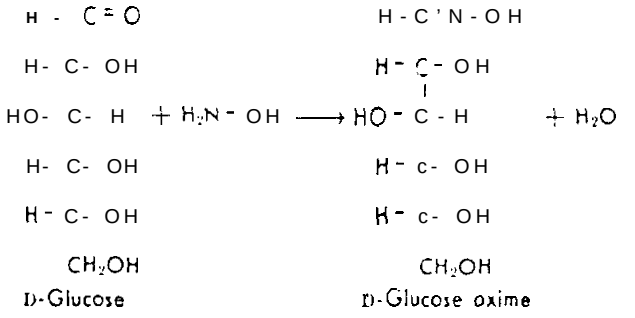
ในทำนองเดียวกัน D - threose ก็จะทำให้เกิดน้ำตาลเพนโทสอีก 2 ตัว คือ D - lyxose และ D - xylose



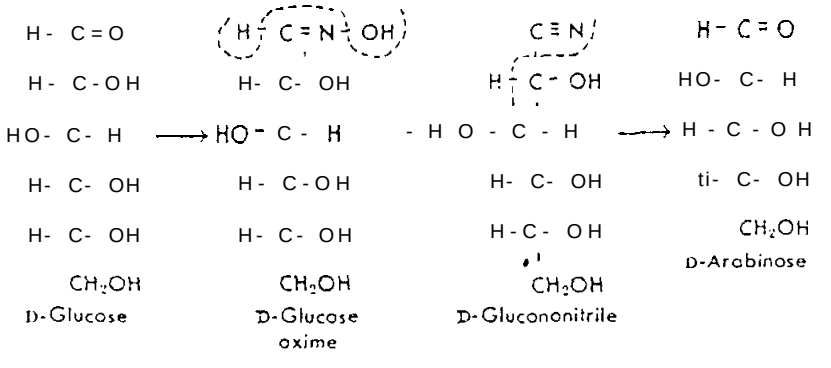
D - pentose แต่ละตัวจากปฏิกิริยาก็จะทำให้เกิด D - hexose ขึ้นได้ต่อไปอีก 2 ตัว ดังนั้น จะได้ D - hexose ทั้งหมด 8 ตัว

ถ้าในตอนเริ่มต้นใช้ L - glyceraldehyde แทน D - glyceraldehyde ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะเป็นน้ำตาล L - tetrose 2 ตัว L - pentose 4 ตัว และ L - hexose 8 ตัวเช่นกัน

3. ปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเอมีนเพื่อเกิดเป็น oximes ไฮดรอกซิลเอมีนจะรวมตัวกับน้ำตาลอัลโดสและคีโตส แล้วเกิดเป็น oxime ได้ ดังสมการ

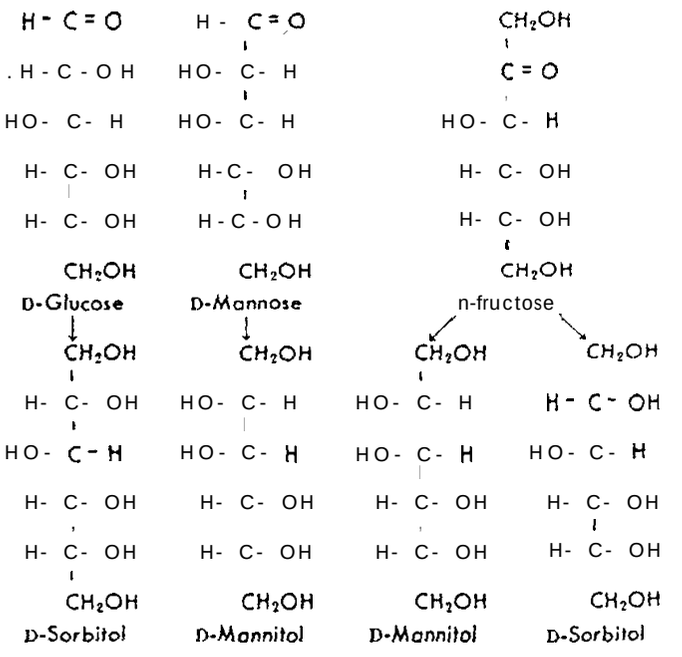


oxime สามารถใช้ในการสังเคราะห์น้ำตาลที่มีคาร์บอนน้อยลงทีละ 1 ตัวได้ โดยวิธีนี้เฮ็กโซสก็จะถูกย่อยเป็นเพนโทส และเพนโทสก็จะทำให้เกิดเทโทรส ไล่กันลงไปตามลำดับ รายละเอียดของขบวนการนี้ เริ่มโดยให้ oxime ทำปฏิกิริยากับอซีติคแอนไฮไดรด์ ซึ่งจะขจัดน้ำออกไป 1 โมเลกุล ทำให้ oxime เปลี่ยนไปเป็น cyanhydrin หรือ nitrile และนอกจากนี้จะเติมอเซทิลเข้าไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลทั้งหลายอีกด้วย (ในแผนผังที่แสดง ได้ละหมู่อเซทิลไว้ในฐานที่เข้าใจ) จากนั้นให้ cyanhydrin ทำปฏิกิริยากับสารละลาย ammoniacal $AgNO_3$ เพื่อขจัด HCN ออก แล้วได้น้ำตาลที่มีหมู่อเซทิล และจำนวนคาร์บอนก็น้อยลง 1 อะตอมด้วย ขั้นตอนสุดท้ายก็คือการย่อยสลายหมู่อเซทิลออกไป แล้วได้น้ำตาลเกิดขึ้น



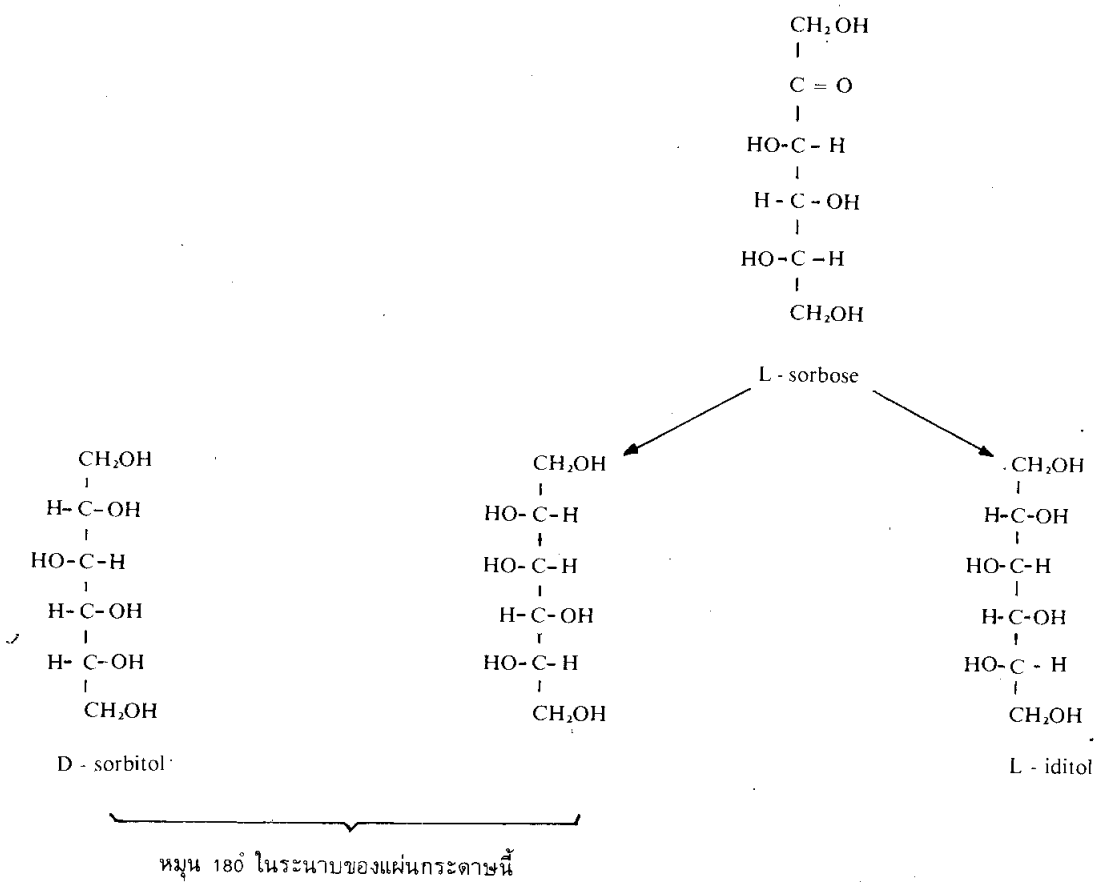
ขบวนการนี้ใช้ได้เฉพาะน้ำตาลที่มีหมู่ฟังก์ชั่นอัลดีไฮด์เท่านั้น นั่นก็คือน้ำตาลคีโตสจะไม่เกิดปฏิกิริยาเหล่านี้เลย

4. *ปฏิกิริยาการรีดิวส์ให้ได้อัลกอฮอล์น้ำตาล* หมู่คาร์บอนิลของอัลโดสหรือคีโตส สามารถที่จะถูกรีดิวส์ให้กลายเป็นโพลีไฮดรอกซีอัลกอฮอล์ได้ โดยใช้โซเดียมอมัลกัม สาร $NaBH_4$ หรือใช้ไฮโดรเจนภายใต้ความดันสูง และต้องมีโลหะหนักเช่น Pt เป็นตัวเร่งด้วย อัลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าอัลดิตอล (alditols) ตัวอย่างของอัลดิตอลที่เกิดจากกลูโคส แมนโนส และฟรุคโตส จะเป็นดังนี้



อัลโดสเมื่อถูกรีดิวส์จะให้อัลกอฮอล์เพียงชนิดเดียว ส่วนคีโตสจะให้อัลกอฮอล์ 2 ชนิด ทั้งนี้ เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้ว คีโตสจะมีคาร์บอนอะตอมที่ไม่สมมาตรเพิ่มขึ้นมา 1 ตัว

สิ่งที่น่าสนใจประการหนึ่งคือ เมื่อรีดิวส์คีโตเฮ็กโซส L - sorbose จะได้ผลิตภัณฑ์อัลกอฮอล์ชนิด L 1 ตัวและชนิด D 1 ตัว คือ L - iditol และ D - sorbitol



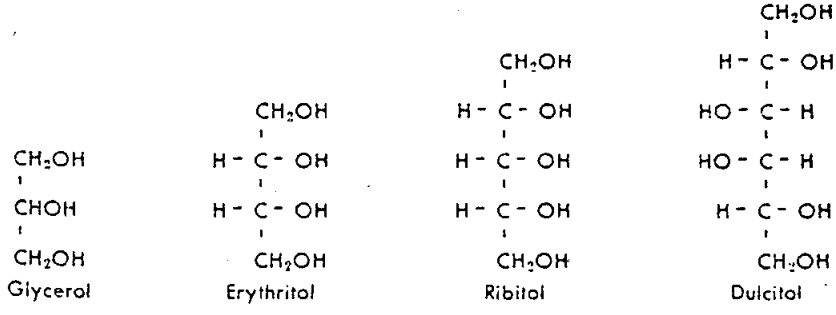
ในกรณีของน้ำตาลบางตัว เช่น

Dหรือ Lกลีเซอราลดีไฮด์ และไดไฮดรอกซีอะซีโตน เมื่อรีดิวส์แล้วจะได้กลีเซอรอล

D หรือ L อีริทโธรส เมื่อรีดิวส์แล้วจะได้อีริทธรีตอล

D หรือ L ไรโบสเมื่อรีดิวส์แล้วจะได้ไรบิตอล

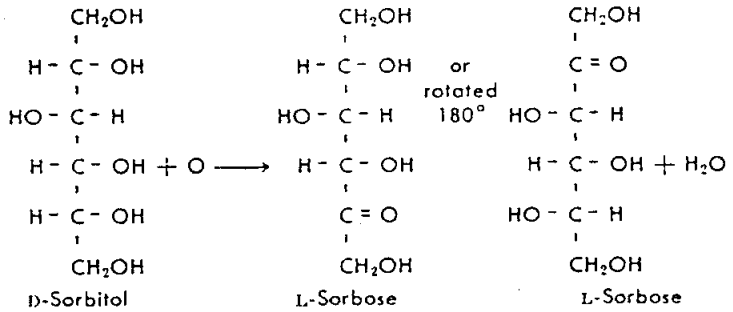
D หรือ L กาแลคโตสเมื่อรีดิวส์แล้วจะได้ดัลซิตอล ซึ่งสูตรของอัลดิตอลเหล่านี้จะเป็น



การที่อัลดิตอลที่เกิดขึ้นไม่มีสัญญลักษณ์ D หรือ L นำหน้า ก็เพราะไม่สามารถหมุนแสงระนาบเดียวได้ (optically inactive) แม้ว่าในโมเลกุลจะมีคาร์บอนอะตอมที่ไม่สมมาตรอยู่ก็ตาม

อัลดิตอลทุกตัวที่กล่าวมาล้วนแล้วแต่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ สามารถตกผลึกได้ ละลายในน้ำและอัลกอฮอล์ และมีรสหวาน

อัลกอฮอล์น้ำตาลส่วนหนึ่งจะถูกออกซิไดส์กลับไปเป็นคีโตสตัวเดิมได้โดยบักเตรีบางชนิดซึ่งต้องใช้ออกซิเจนด้วย ตัวอย่างได้แก่ D - sorbitol จะถูกออกซิไดส์ได้โดย Acetobacter suboxidans แล้วเกิดเป็น L - sorbose

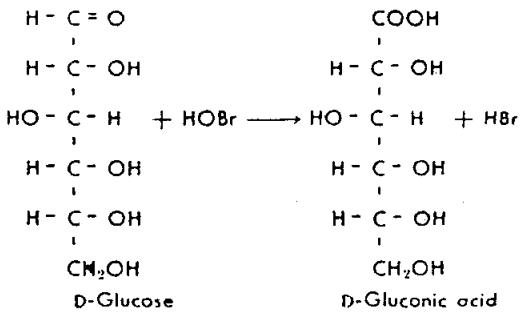


5. ปฏิกิริยาการออกซิไดส์ให้ได้กรดน้ำตาล เมื่อออกซิไดส์อัลโดสโดยควบคุมสภาวะให้เหมาะสม จะเกิดกรดน้ำตาลได้ต่าง ๆ กัน 3 ชนิด คือ กรดอัลโดนิค (monobasic aldonic acid) กรดอัลดาริค (dibasic aldaric acid) หรือกรดยูโรนิค (monobasic uronic acid)

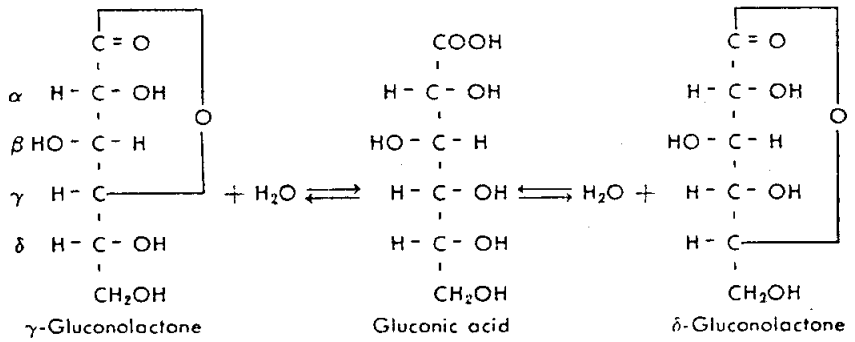
ก. กรดอัลโดนิค เกิดจากการใช้น้ำโบรมีนออกซิไดส์อัลโดส แล้วทำให้หมู่อัลดีไฮด์เปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิล โดยโบรมีนเมื่ออยู่ในน้ำจะทำปฏิกิริยาได้กรดไฮโปโบรมัส (HOBr) ซึ่งทำหน้าที่เป็นออกซิไดซิ่งเอเจนท์

$$Br_2 + HOH \rightleftharpoons HOBr + HBr$$

ตัวอย่างได้แก่การออกซิไดส์กลูโคสให้เป็นกรดกลูโคนิค



กรดอัลโดนิคเมื่อได้รับความร้อนหรือเมื่ออยู่ในสารละลายเอเควียส จะสามารถเปลี่ยนรูปต่อไปเป็นเอสเทอร์วงปิด โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่ง 1 และ หมู่ไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่ง 4 หรือ 5 ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ได้จะถูกเรียกว่า แกมม่า หรือเดลต้าแลคโตนตามลำดับ และในสารละลายเอเควียส กรดกลูโคนิคก็จะอยู่ในสมดุลย์กับกลูโคโนแลคโตนทั้งสองชนิดนี้ด้วย



สำหรับกรดน้ำตาลอื่น ๆ ที่มีคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 5 อะตอมขึ้นไปก็จะให้แลคโตน 2 ชนิดเช่นกัน แต่ถ้าเป็นกรดน้ำตาลที่มี 4 คาร์บอนอะตอมจะให้เฉพาะแกมม่าแลคโตนเท่านั้น แลคโตนจะถูกรีดิวส์กลับเป็นอัลโดสได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับโซเดียมอมัลกัมและต้องมีกรดกำมะถันเจือจางอยู่ด้วย

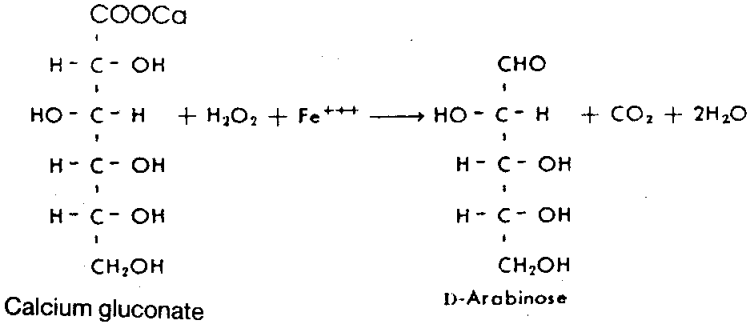
นอกจากน้ำโบรมีนแล้ว อาจใช้ออกซิไดซิ่งเอเจนท์ตัวอื่นได้อีกเช่น ไอโอดีนในสารละลายด่าง และผลิตภัณฑ์ที่ได้ในกรณีนี้จะเป็นเกลือของกรดอัลโดนิค ซึ่งถ้าเป็นเกลือชนิดแคลเซียมแล้ว จะถูกออกซิไดส์ต่อไปได้ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยต้องมี Fe^{3+} เป็นตัวเร่งด้วย และผลของปฏิกิริยาจะได้น้ำตาลที่มีคาร์บอนน้อยลง 1 อะตอม เนื่องจากคาร์บอนอะตอมหนึ่งจะถูกปล่อยออกไปในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์

$$I_2 + 2\,NaOH \rightleftharpoons NaOI + NaI + H_2O$$

$$R\text{-}CHO + NaOI + NaOH \rightarrow R\text{-}COONa + NaI + H_2O$$

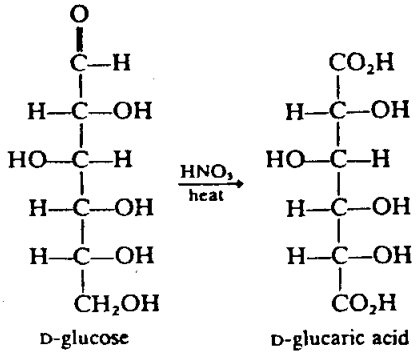
aldose — aldonic acid salt

แคลเซียมกลูโคเนทมักจะถูกใช้เป็นแหล่งให้แคลเซียม เช่นใช้ฉีดเข้าไปในร่างกายทางเส้นเลือดเพื่อช่วยเพิ่มระดับแคลเซียมในเลือด เป็นต้น



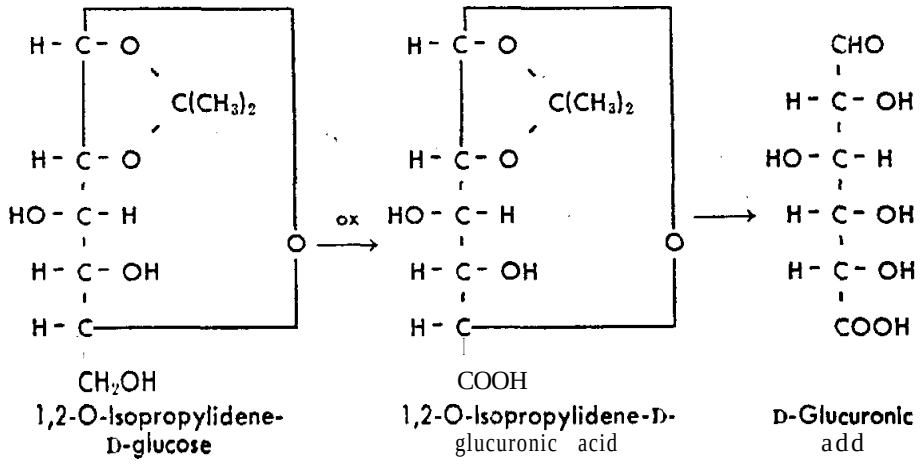
ถ้ากล่าวโดยสรุปสำหรับหัวข้อนี้จะได้ว่า น้ำตาลอัลโดสจะถูกออกซิไดส์ไปเป็นกรดอัลโดนิค แล้วต่อจากนี้ก็สามารถเปลี่ยนไปเกิดเป็นน้ำตาลชนิดที่มีคาร์บอนน้อยลง 1 อะตอมได้อีกด้วย

ข. กรดอัลดาริค เกิดจากการออกซิไดส์อัลโดสโดยใช้กรดไนตริคที่อุ่น สภาวะนี้จะทำให้ทั้งหมู่อัลดีไฮด์และหมู่ไพรมารี่อัลกอฮอล์ของน้ำตาลกลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจึงเป็นกรดน้ำตาลแบบ dibasic มีชื่อว่ากรดอัลดาริค ตัวอย่างได้แก่ ให้ D - glucose ทำปฏิกิริยากับ HNO_3 จะได้ D - glucaric acid



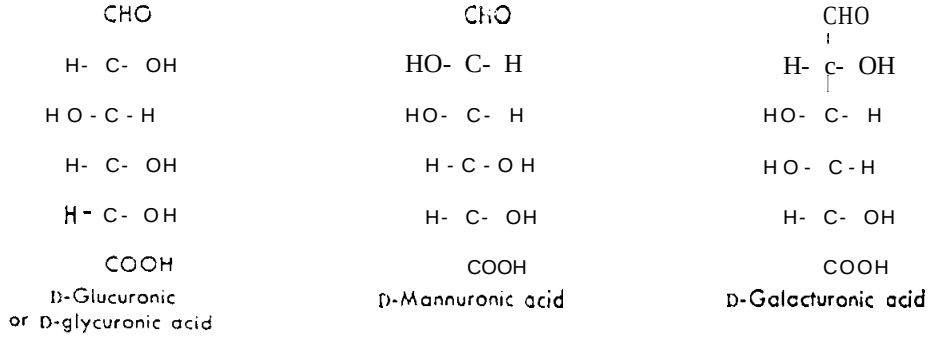
กรดอัลดาริคจะให้ของผสมของแลคโตนที่ยุ่งยากกว่าในกรณีของกรดอัลโดนิค ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่มีคาร์บอกซิล 2 หมู่นั่นเอง ประโยชน์ของกรดอัลดาริคที่สำคัญประการหนึ่งก็คือ เกลือของกรดชนิดนี้จะไม่ค่อยละลายน้ำ ดังนั้นจึงมักจะถูกใช้ในการวินิจฉัยชนิดของน้ำตาล

ค. กรดยูโรนิค เกิดจากการออกซิไดส์อัลโดสในสภาวะที่จะทำให้หมู่ไพรมารี่อัลกอฮอล์เพียงหมู่เดียวเท่านั้นเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอกซิล โดยหมู่อัลดีไฮด์ยังคงเดิมอยู่ การสังเคราะห์กรดยูโรนิคในห้องปฏิบัติการวิธีหนึ่งจึงทำได้โดยเปลี่ยนอัลโดสให้เป็นอนุพันธ์อื่นเสียก่อน เช่น

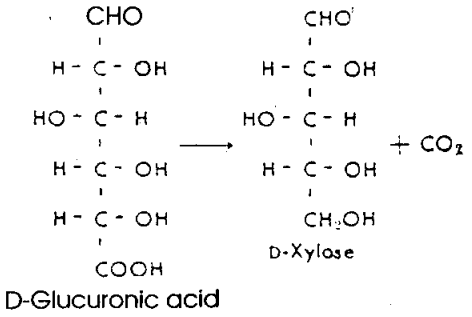


เปลี่ยน D - glucose ให้เป็นอนุพันธ์อซีโตนชนิด 1, 2 - 0 - isopropylidene - D - glucose เพื่อป้องกันหมู่อัลดีไฮด์ แล้วจึงออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนโดยมี activated - platinum carbon เป็นตัวเร่ง จะได้อนุพันธ์ของกรดยูโรนิคชื่อ 1, 2 - 0 - isopropylidene - D - glucuronic acid ขึ้น ซึ่งเมื่อกำจัดอซีโตนออกโดยการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดแล้วก็จะได้กรดยูโรนิคชื่อกลูคูโรนิคเกิดขึ้น

D glucuronic acid จาก D - glucose,D mannuronic acid จาก D mannose และ D galacturonic acid จาก D - galactose เป็นกรดยูโรนิคที่เกิดในธรรมชาติ โดย D - glucuronic acid จะพบในพืช

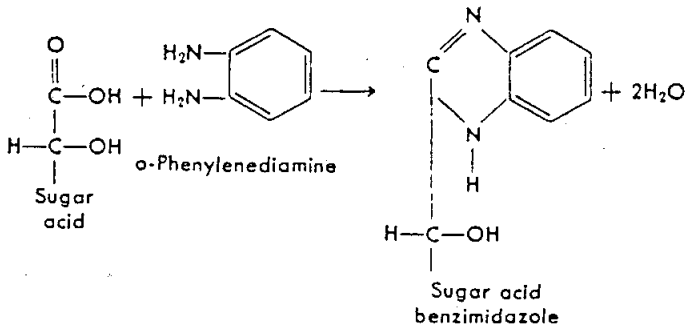


เป็นส่วนประกอบในไกลโคโปรตีน ตลอดจนเกิดในขบวนการของสารกำจัดพิษในร่างกายสัตว์ เช่น การบูร และกรดเบ็นโซอิค และในบักเตรีบางชนิดจะมีเอนไซม์ดีคาร์บอกซีเลสชนิดที่สามารถเปลี่ยน D - glucuronic acid ให้เป็นเพนโทสชนิด D - xylose ได้ด้วย



ในทำนองเดียวกันนี้ จึงคิดว่าเพนโทสส่วนหนึ่งในพืชก็จะเกิดมาจากการที่เฮ็กโซสถูกเปลี่ยนผ่านกรดยูโรนิคมาเช่นกัน

6. *การเกิดเป็นซิมิดาโซลจากกรดน้ำตาล* กรดอัลโดนิค อัลดาริค ยูโรนิค และแซคคารินิค (จะกล่าวถึงในข้อต่อไปคือข้อ 7) สามารถทำปฏิกิริยากับ O - phenyl - enediamine แล้วเกิดเป็นเบ็นซิมิดาโซล ซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่มีประโยชน์ในการพิสูจน์ชนิดของกรดเหล่านี้ ตลอดจนชนิดของน้ำตาลซึ่งเป็นที่มาของกรดเหล่านี้ด้วย

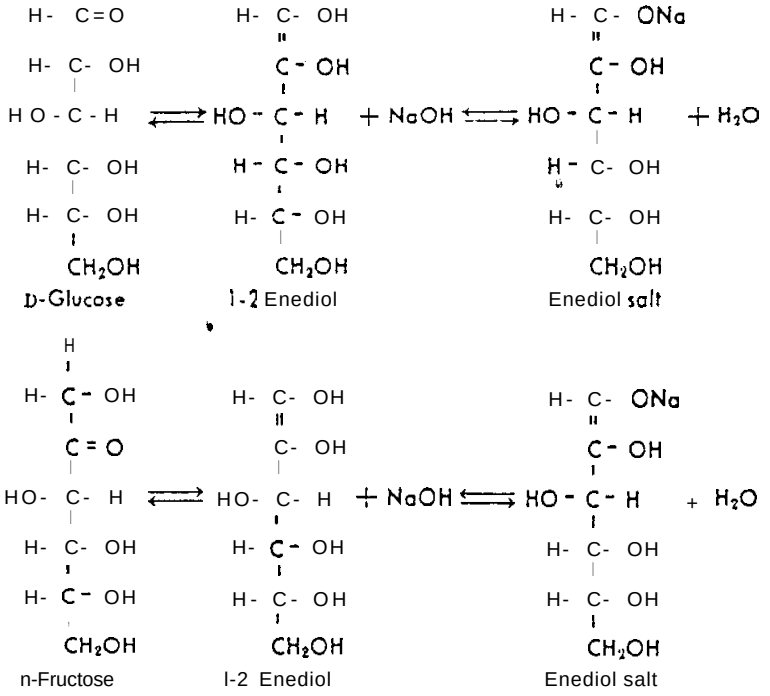


ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ต้องมีกรดที่ร้อนอยู่ด้วย

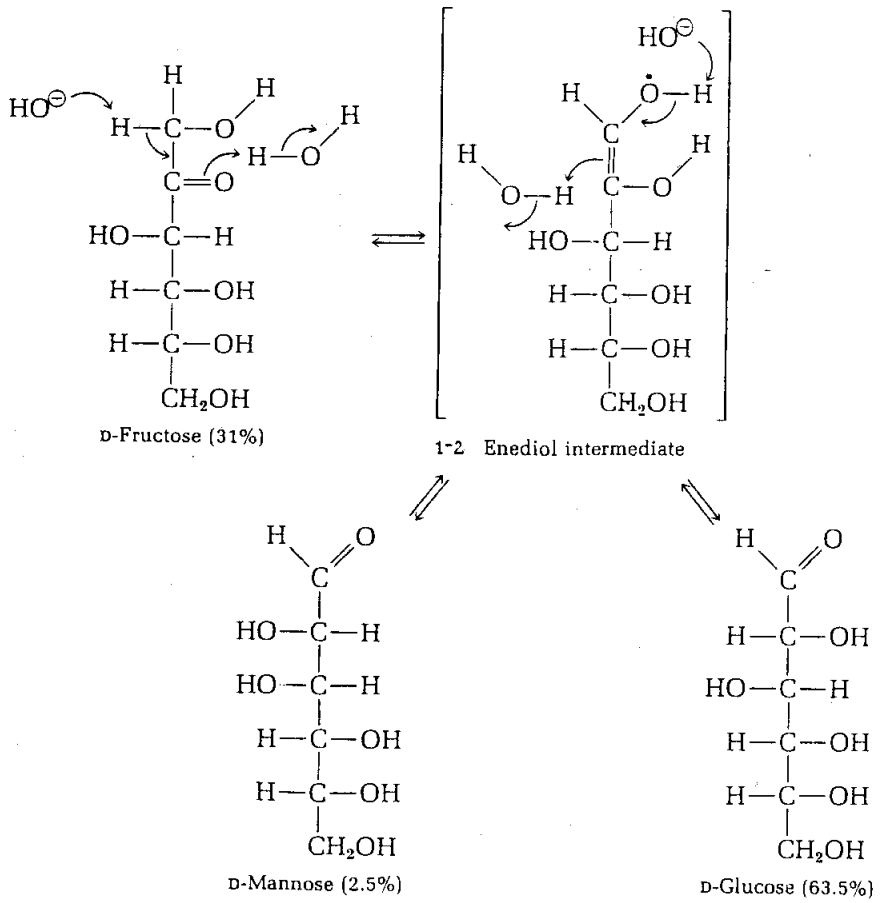
7. *ผลของด่างที่มีต่อน้ำตาล* น้ำตาลจะประพฤติตัวเป็นกรดที่อ่อนมาก และจะเกิดเกลือได้ที่ความเป็นด่างสูง ๆ โดยค่า pK (ซึ่งคือ pH ที่กรดถูกเปลี่ยนเป็นเกลือครึ่งหนึ่ง) ของน้ำตาลบางชนิดมีดังนี้คือ

น้ำตาล	pK_1	pK_2
กลูโคส	12.09	13.85
ฟรุคโตส	11.68	13.24
ซูโครส	12.60	13.52
แลคโตส	11.92	13.44

โมโนแซคคาไรด์ทั้งอัลโดสและคีโตสตลอดจนสารประกอบคาร์โบไฮเดรทที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นอิสระ เมื่ออยู่ในสารละลายด่างจะเกิดทอโทเมอไรซ์และได้เกลืออีนอลขึ้น ซึ่งในกรณีของน้ำตาลนี้จะเป็นอีนไดออล (enediols) เพราะมีไฮดรอกซิล 2 หมู่ เกาะอยู่กับระบบของ C = C น้ำตาล 3 ตัวคือกลูโคส แมนโนส และฟรุคโตสจะมีเกลืออีนไดออลตัวเดียวกัน และเมื่อให้สารละลายน้ำตาล



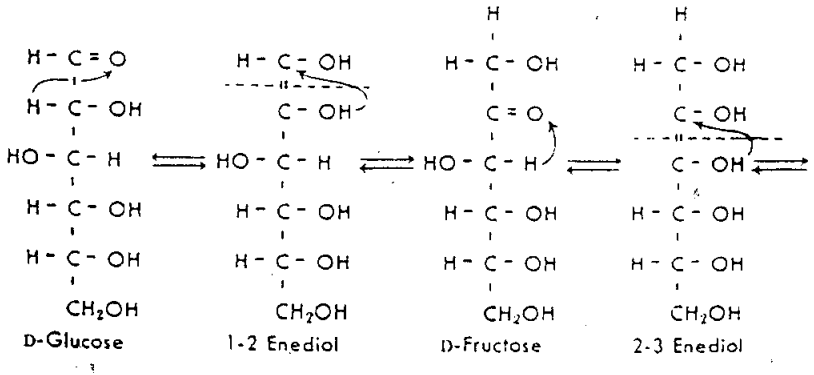
ชนิดหนึ่งในสามชนิดนี้อยู่ในสภาวะที่เป็นด่างอ่อน (0.05 N) อยู่ชั่วระยะเวลาหนึ่ง แล้วเปลี่ยนสภาวะให้เป็นกรด จะเกิดของผสมของน้ำตาลทั้งสามชนิดขึ้น ทั้งนี้เพราะเมื่อเกลืออีนไดออลสลายตัวเป็นอีนไดออลอิสระแล้ว ก็จะเกิดการทอโทเมอไรซ์ไปเป็นกลูโคส แมนโนส และฟรุคโตสได้ดังรูป

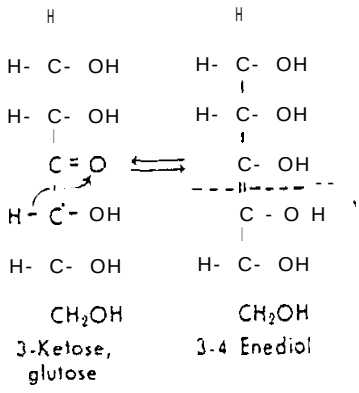


Lobry de Brun–Alberda van Eckenstein rearrangement

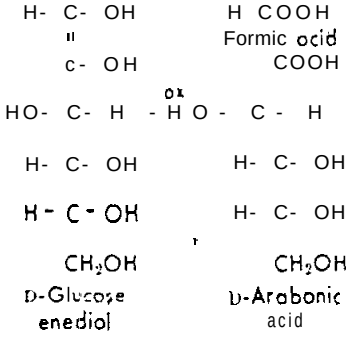
ปฏิกิริยานี้มีชื่อเรียกว่า Lobry de Brun - Alberda van Eckenstein rearrangement

ถ้าน้ำตาลอยู่ในสภาวะที่เป็นด่างแก่ขึ้น (ตั้งแต่ 0.5 N ขึ้นไป) อีนไดออลจะเกิดทั้งหมด 3 ชนิด คือ ชนิด 1 – 2 และ 2 – 3 และ 3 – 4 โดยที่สองชนิดหลังจะเกิดจากน้ำตาลคีโตสที่อยู่ในของผสม ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นขบวนการที่เกิดขึ้น เมื่อให้ D - glucose อยู่ในสภาวะด่าง 0.5 N หรือ

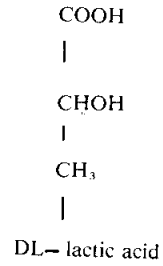




มากกว่า อย่างไรก็ตามอีนไดออลในด่างแก่จะไม่เสถียร โดยบริเวณพันธะคู่จะหักออกทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมขึ้น กล่าวคือ 1 – 2 อีนไดออลจะสลายตัวให้ฟอร์มาลดีไฮด์และเพนโทส 2 – 3 อีนไดออลให้ไกลคอลลิคอัลดีไฮด์ ($CH_2OH \cdot CHO$) และเทโทรส ส่วน 3 – 4 อีนไดออลให้กลีเซอราลดีไฮด์ซึ่งเป็นไทรโอส 2 โมเลกุล ถ้ามีออกซิไดซิ่งเอเจนท์อยู่ด้วย อีนไดออลจะถูกสลายตรงบริเวณพันธะคู่เช่นกัน แต่ในกรณีนี้จะเกิดผลิตภัณฑ์กรดที่มีคาร์บอนอะตอมน้อยกว่าเดิม ตัวอย่างเช่นกลูโคสอีนไดออลจะถูกออกซิไดซ์ได้เป็นกรดฟอร์มิคและกรดอราโบนิค ดังรูป



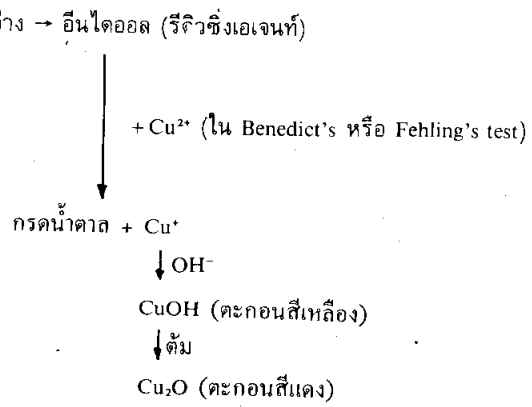
ถ้าน้ำตาลอยู่ในสภาวะที่เป็นด่างแก่ที่สุดและไม่มีออกซิไดซิ่งเอเจนท์อยู่ด้วย จะทำให้เกิดออกซิเดชั่น – รีดักชั่นขึ้นภายในโมเลกุล และมีการจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้ได้ของผสมของกรดแซคคารินิค ตัวอย่างเช่น กลีเซอราลดีไฮด์ในสภาวะเช่นนี้จะทำให้เกิด DL-lactic acid ขึ้น



DL– lactic acid

8. คุณสมบัติในการรีดิวส์ของน้ำตาลเมื่ออยู่ในสารละลายด่าง ดังที่ได้กล่าวแล้วในข้อ 7 ว่า น้ำตาลทุกชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชั่นเป็นอิสระ เมื่ออยู่ในสภาวะด่างจะเกิดทอโทเมอไรซ์ได้อีนไดออลเกิดขึ้น รูปแบบอีนไดออลของน้ำตาลนี้จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงมาก และจะถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนและออกซิไดซิ่งเอเจนท์อื่น ๆ ได้อย่างง่ายดาย นั่นก็คือน้ำตาลในสารละลายด่างจะเป็นรีดิวซิ่งเอเจนท์ที่มีประสิทธิภาพมากนั่นเอง คุณสมบัติในการรีดิวส์ออกซิไดซิ่งอิออนเช่น Ag^{+} Hg^{2+} Cu^{2+} Bi^{3+} หรือ $Fe(CN)_6^{3-}$ นี้ จะถูกใช้ในการตรวจสอบน้ำตาลทั้งทางเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยปฏิกิริยาการทดสอบที่ใช้มากจะได้แก่ Tollen's test Benedict's test และ Fehling's test

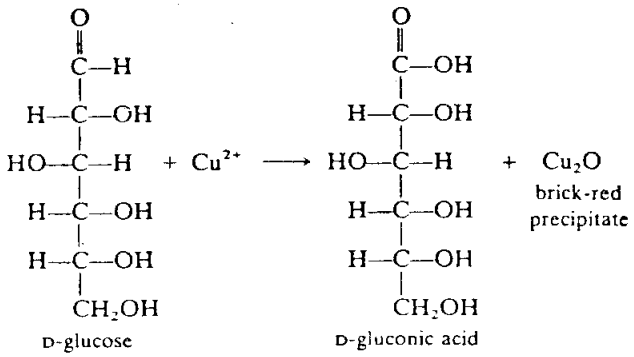
Benedict's และ Fehling's test รีเอเจนท์ในการทดสอบทั้งสองนี้จะเป็น $CuSO_4$ ในสารละลายด่างที่ต่างกัน เมื่อน้ำตาลอยู่ในรีเอเจนท์ทั้งสองนี้ สภาวะด่างก็จะทำให้เกิดอีนไดออลของน้ำตาลขึ้น ซึ่งเป็นรีดิวซิ่งเอเจนท์ที่ว่องไวมาก Cu^{2+} อิออนจาก $CuSO_4$ จะรับอีเล็คตรอนไปจากอีนไดออล



และออกซิไดส์อีนไดออลให้ไปอยู่ในรูปกรดน้ำตาล ส่วนตัวเองก็จะถูกรีดิวส์กลายเป็น Cu^{+} ไป Cu^{+} จะรวมตัวกับ OH^{-} อิออนได้คิวปรัสไฮดรอกไซด์ที่มีสีเหลืองและเมื่อนำไปต้มก็จะเกิดคิวปรัสออกไซด์ Cu_2O ซึ่งเป็นตะกอนสีแดงขึ้นดังปฏิกิริยา

$$2\ CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$$

ถ้าเขียนปฏิกิริยาอย่างรวม ๆ เมื่อนำเอา D - glucose ไปทดสอบด้วย Benedict's หรือ Fehling's test จะได้ดังนี้



Benedict's reagent มีเสถียรภาพมากกว่า Fehling's reagent ดังนั้นจึงถูกใช้ในการตรวจหากลูโคสในปัสสาวะ เพื่อดูว่าบุคคลนั้นเป็นโรคเบาหวานหรือไม่ โดยถ้ามีปริมาณกลูโคสในปัสสาวะสูงกว่า 2% จะให้ผลบวกอย่างมากกับการทดสอบนี้ คือเกิดตะกอนหรือสารละลายสีแดงขึ้น แต่ถ้ามีกลูโคสน้อยกว่านี้น้ำยาที่ใช้ทดสอบจะเพียงแค่เปลี่ยนเป็นสีเขียวหรือเหลืองเท่านั้น

Tollen's test รีเอเจนท์ของการทดสอบนี้จะเป็นสารละลายด่างของ $AgNO_3$ ซึ่งใสและไม่มีสี เช่น $AgNO_3$ ใน NH_4OH ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้

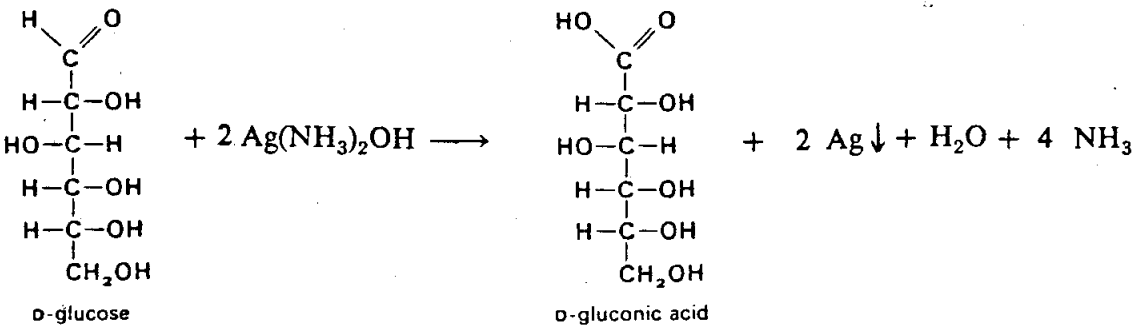
$$AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow NH_4NO_3 + AgOH \downarrow$$

$$2\ AgOH \xrightarrow{\text{แสง}} Ag_2O \downarrow$$

เพื่อป้องกันไม่ให้ AgOH ตกตะกอนเป็น Ag_2O จะต้องมีการเติมสารละลายแอมโมเนียลงไปอีกเล็กน้อย เพื่อละลายตะกอน

$$Ag_2O + 4\ NH_3 \rightarrow 2\ Ag(NH_3)_2^+ OH^-$$

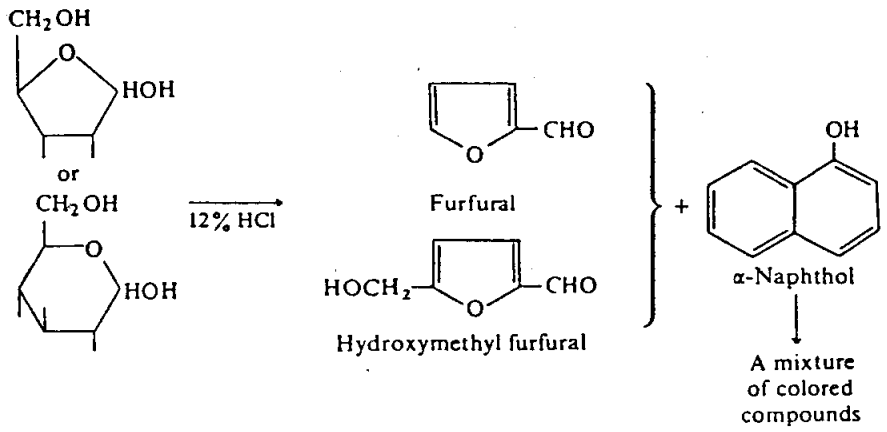
$Ag(NH_3)_2^+$ จะเป็นออกซิไดซิ่งเอเจนท์ ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับอีนไดออลของน้ำตาลแล้วจะกลายเป็นโลหะ Ag เกาะติดอยู่ข้างหลอดทดลองเป็นเงาอย่างเห็นได้ชัด ส่วนน้ำตาลเมื่อถูกออกซิไดส์แล้วก็จะกลายเป็นกรดน้ำตาล ตัวอย่างเมื่อนำเอา D–glucose ไปทดสอบด้วย Tollen's test จะเขียนได้ดังปฏิกิริยา



น้ำตาลที่มีคุณสมบัติในการรีดิวส์ออกซิไดซิ่งอิออนได้ จะเรียกว่าน้ำตาลรีดิวซิ่ง (reducing-sugar) ซึ่งโมโนแซคคาไรด์ทุกชนิดจะเป็นน้ำตาลรีดิวซิ่งทั้งสิ้น ส่วนไกลโคไซด์ของโมโนแซคคาไรด์จะเป็นน้ำตาลน็อนรีดิวซิ่ง เนื่องจากอซีตาลหรือคีตาลนั้นจะมีเสถียรภาพในสารละลายด่าง สำหรับโพลีแซคคาไรด์เช่นอมีโลส ที่จริงนั้นควรเกิดปฏิกิริยารีดิวส์ได้เพราะมีเฮมิอซีตาลคาร์บอนอยู่ที่น้ำตาลตัวสุดท้ายทางปลายสายข้างหนึ่ง แต่เนื่องจากสายโพลีแซคคาไรด์ยาวมาก ดังนั้นเมื่อพิจารณาจำนวนของหมู่ที่ทำปฏิกิริยาได้ภายในสารตัวอย่างนั้น ๆ จะพบว่ามีปริมาณน้อยมากจนทำให้ไม่เห็นผลบวกที่เกิดขึ้นกับ Benedict's หรือ Tollen's test เพราะฉะนั้นโดยทั่วไปแล้ว โพลีแซคคาไรด์ตัวใหญ่ ๆ เช่น แป้ง และเซลลูโลสจึงไม่ถูกจัดเป็นน้ำตาลรีดิวซิ่ง

9. ผลของกรดที่มีต่อคาร์โบไฮเดรท สารประกอบคาร์โบไฮเดรทและโพลีแซคคาไรด์เมื่อนำไปต้มกับกรดแร่เจือจาง (0.5 – 1.0 N) เช่น HCl หรือ H_2SO_4 จะถูกย่อยสลายให้ได้โมโนแซคคาไรด์ ซึ่งค่อนข้างเสถียรในสภาวะเช่นนี้ แต่อย่างไรก็ดีถ้าให้คีโตสอยู่ในสภาวะนี้นาน ๆ เข้าก็จะเกิดการสลายได้เช่นกัน

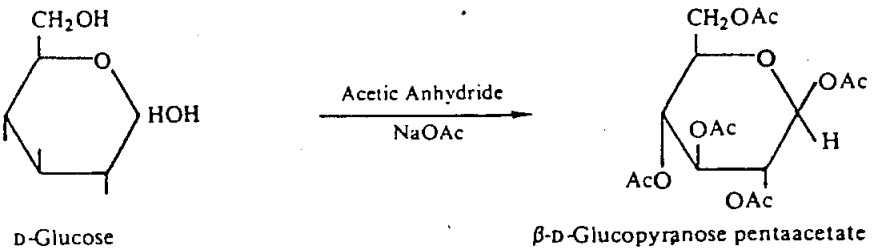
ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรดให้มากขึ้นเป็นหลาย ๆ นอร์มัล โมเลกุลของโมโนแซคคาไรด์จะสลายโดยถ้าต้มน้ำตาลเพนโทสกับกรดเกลือ จะทำให้เกิดอัลดีไฮด์ที่ไม่อิ่มตัวตัวหนึ่งคือเฟอฟูราล (furfural) ในทำนองเดียวกันถ้าต้มน้ำตาลเฮ็กโซสกับกรดเกลือ จะทำให้เกิดไฮดรอกซีเมธิลเฟอฟูราล อัลดีไฮด์ทั้งสองนี้สามารถรวมตัวได้กับสารประกอบฟีโนลิค (phenolic compound) เช่น resorcinol, α – naphthol, anthrone และยังรวมตัวกับเอมีนพวกที่มีความว่องไวได้อีกหลายชนิดด้วย ซึ่งผลที่ได้ก็คือ จะทำให้เกิดสารประกอบที่มีสีต่าง ๆ ขึ้น ทำให้ใช้วิธีนี้เป็นวิธีตรวจสอบคาร์โบไฮเดรททางเชิงปริมาณได้ โดยที่การทดสอบอันหนึ่งที่นิยมใช้ทั่ว ๆ ไปไม่เฉพาะเจาะจงจะได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่างโมโนแซคคาไรด์กับ anthrone ในกรดซัลฟูริคเข้มข้น หลักการนี้ถ้าถูกนำไปใช้โดยเปลี่ยนแปลงภาวะแวดล้อมและสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาไปบ้าง จะทำให้ได้การตรวจสอบที่เฉพาะเจาะจงขึ้น เช่นใช้สำหรับตรวจสอบหาน้ำตาลพวกเพนโทส น้ำตาลคีโตส เป็นต้น



5.14.2 ปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่ไฮดรอกซิล

1. การเกิดไกลโคไซด์ ได้กล่าวถึงแล้วในหัวข้อที่ 5.8

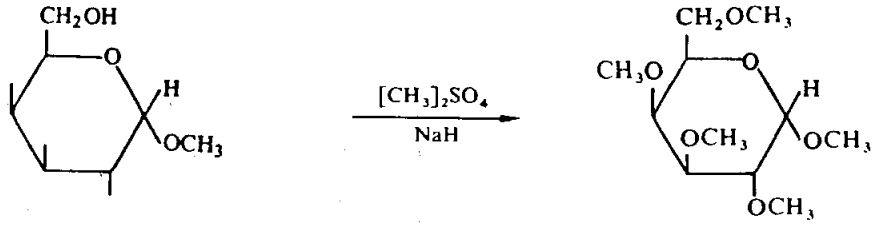
2. การเกิดเอสเทอร์ หมู่อัลกอฮอล์อิสระในโมเลกุลของน้ำตาล สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับเอซิลคลอไรด์ (acyl chloride) หรือแอนไฮไดรด์ของกรด (acid anhydride) ได้ โดยอาศัยการทำงานของตัวเร่งเข้ามาช่วย เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจะคงทนต่อสภาพแวดล้อมที่เป็นกรด แต่จะถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายด้วยด่าง ตัวอย่างของปฏิกิริยาประเภทนี้ แสดงได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้



D-Glucose

β-D-Glucopyranose pentaacetate

3. การเกิดอีเทอร์ ไฮดรอกซิลที่อโนเมอริคาร์บอนสามารถเปลี่ยนเป็นอีเทอร์โดยให้ทำปฏิกิริยากับอัลกอฮอล์ในขณะที่มีกรดอยู่ด้วย (ดูหัวข้อ 5.8) สำหรับไฮดรอกซิลอีก 4 หมู่ที่เหลือของเมธิลกลูโคไซด์จะถูกเปลี่ยนให้เป็นอีเทอร์ได้โดยใช้ไดเมธิลซัลเฟท $(CH_3)_2\,SO_4$ ซึ่งมี NaH เป็นตัวเร่ง



Methyl-α-D-galactopyranoside

Methyl tetra-O-methyl-α-galactopyranoside

หมู่อีเทอร์ที่ตำแหน่ง 2, 3, 4 และ 6 จะมีคุณสมบัติต่างกับอีเทอร์ที่อโนเมอริคคาร์บอน กล่าวคือ สี่หมู่แรกนั้นจะไม่ถูกย่อยสลายโดยปฏิกิริยาที่มีกรดอ่อนเป็นตัวเร่ง

อนุพันธ์ของน้ำตาลที่ถูกเติมหมู่เมธิลอย่างสมบูรณ์นี้ มีประโยชน์อย่างมากในการหาลักษณะของสายคาร์โบไฮเดรท แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาเคมีที่จะทำให้เกิดอนุพันธ์ชนิดนี้ก็ทำได้ยากมาก และบางทีต้องทำซ้ำไปมาอยู่หลายครั้ง กว่าจะเกิด**ปฏิกิริยา**ที่สมบูรณ์ขึ้นได้ ขบวนการนี้จึงมีชื่อเรียกว่า exhaustive methylation

5.15 การหาลักษณะโครงสร้างของสายโพลีแซคคาไรด์

การหาลักษณะของสายโพลีแซคคาไรด์ทำได้หลายวิธีด้วยกัน โดยที่ในสมัยก่อนส่วนใหญ่จะใช้วิธีการทางเคมี แต่ในปัจจุบันนี้ได้หันมาใช้เทคนิคทางกายภาพกันมากขึ้น

วิธีการทางเคมีที่ใช้กันแพร่หลายที่จะกล่าวในที่นี้ มี 2 วิธีด้วยกันคือ

5.15.1 Exhaustive methylation

วิธีนี้ใช้หาตำแหน่งของการเกิดพันธะระหว่างน้ำตาลแต่ละโมเลกุลภายในสายโพลีแซคคาไรด์ โดยเติมหมู่เมธิลลงไป แล้วตามด้วยขบวนการไฮโดรไลซิส จากนั้นแยกเอาผลิตภัณฑ์ทั้งหลายที่ได้จากการย่อยสลายออกมาศึกษา และจากข้อมูลที่ได้ออกมาว่าไฮดรอกซิลหมู่ใดบ้างในสายคาร์โบไฮเดรทที่เดิมเป็นอิสระ สามารถรับเมธิลเข้าไปได้นั้น ก็จะทำให้ทราบว่าตำแหน่งของพันธะไกลโคซิดิคเป็นเช่นไร วิธีนี้ทำได้ดังแสดงในรูปที่ 5 – 16

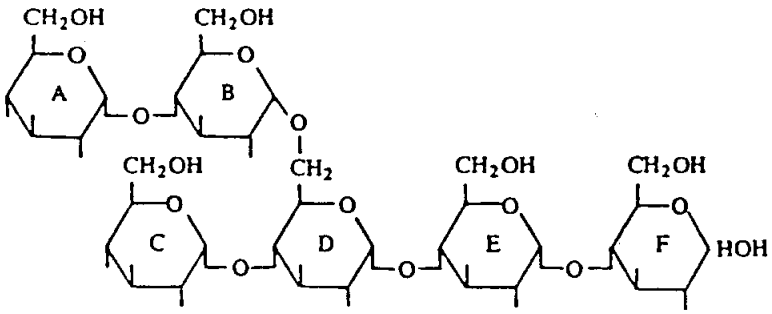
ผลที่ได้จากรูป 5 – 16 จะให้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

– จากการพบว่า ไม่มีผลิตภัณฑ์ตัวใดเลยที่ถูกเติมหมู่เมธิลที่คาร์บอนตำแหน่ง 5 แสดงว่าน้ำตาล (ในตัวอย่างนี้คือกลูโคส) จะต้องอยู่ในรูปไพราโนส

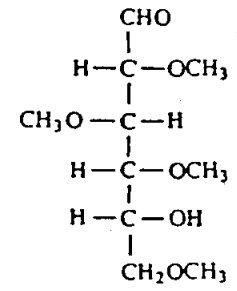
– พบผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่เมธอกซีอยู่ที่คาร์บอนตำแหน่ง 2, 3 และ 6 แสดงว่าส่วนที่เป็นสายตรงของโอลิโกแซคคาไรด์นี้ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะชนิด 1 → 4

– จากการพบ 2, 3 - dimethyl - glucose แสดงว่าสายโอลิโกแซคคาไรด์ต้องมีจุดแยก ซึ่งจะมีพันธะทั้งชนิด 1 → 4 และ 1 → 6

– สำหรับน้ำตาลโมเลกุลที่คาร์บอนตำแหน่ง 5 และ 6 ไม่มีหมู่เมธิลเลย แสดงว่าอาจจะอยู่ในรูปฟูราโนสที่ทำพันธะ 1 → 5 ได้ แต่อย่างไรก็ดี พันธะชนิดนี้มักจะไม่ค่อยพบเกิดขึ้น

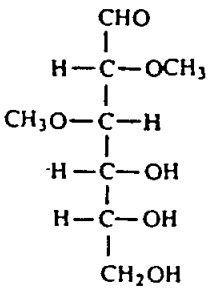


ปฏิกริยา exhaustive methylation ของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระทั้งหมด ติดตามด้วยไฮโดรไลซิส จะทำให้ได้อนุพันธ์ที่แตกต่างกันเกิดขึ้น 3 ชนิด ได้แก่



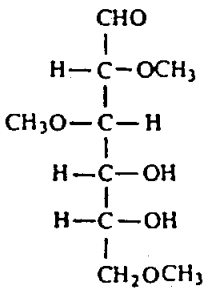
2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-D-glucose

จาก A และ C
ซึ่งเป็นปลายน็อนรีดิวซิ่ง



2,3-Di-*O*-methyl-D-glucose

จาก D
ซึ่งเป็นจุดแยก



2,3,6-Tri-*O*-methyl-D-glucose

จาก B, E และ F
ซึ่งอยู่ภายในและที่ปลายรีดิวซิ่ง

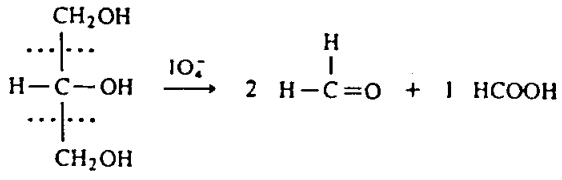
รูปที่ 5 - 16 รูปแสดงโอลิโกแซคคาไรด์ตัวอย่าง และผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นจากขบวนการ exhaustive methylation *และไฮโดรไลซิสของคาร์โบไฮเดรทตัวนี้*

– อโนเมอริคคาร์บอนตำแหน่ง 1 ของน้ำตาลโมเลกุล F ในระหว่างขบวนการอาจจะถูกเติมเมธิลได้เช่นกัน แต่หมู่ที่เกิดขึ้นใหม่จะเป็นไกลโคไซด์ มิใช่อีเทอร์เมธิล ดังนั้นเมื่อผ่านขั้นตอนไฮโดรไลซิส หมู่นี้จะถูกตัดออกไป

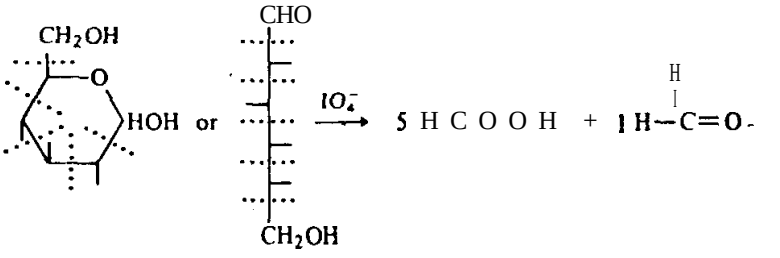
5.15.2 Periodate oxidation

เนื่องจากเทคนิคของ exhaustive methylation มีความยุ่งยากและกินเวลานาน จึงมีการใช้กรรมวิธีอื่นในการหาลักษณะโครงสร้างของคาร์โบไฮเดรท คือใช้กรดเปอร์ไอโอดิค (periodic acid, HIO_4) ซึ่งจะออกซิไดส์และตัดพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกัน โดยที่คาร์บอนอะตอมทั้งสองนั้นจะต้องมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระทั้งคู่ หรือคาร์บอนตัวหนึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนอีกตัวหนึ่งมีหมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตน ทุกครั้งที่มีการออกซิไดส์ ภาวะออกซิเดชั่น (oxidation state) ของคาร์บอนอะตอมก็จะสูงขึ้นระดับหนึ่งเสมอไปตัวอย่างของการออกซิไดส์โดยกรดเปอร์ไอโอดิกแสดงในรูปที่ 5 – 17

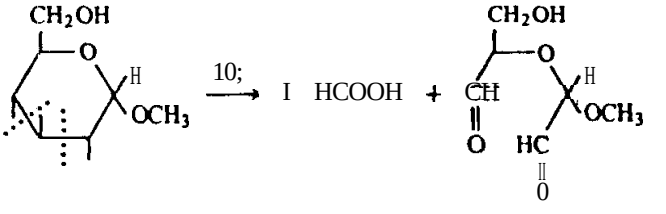
จะเห็นว่าในกรณีของกลีเซอรอล คาร์บอน 2 จะถูกออกซิไดส์สองครั้งได้เป็นกรดฟอร์มิค ในขณะที่คาร์บอน 1 และ 3 กลายเป็นฟอร์มาลดีไฮด์ สำหรับน้ำตาลอิสระ พันธะระหว่างคาร์บอนทุกพันธะจะถูกตัดออกหมด แต่ถ้าเป็นเมธิลไกลโคไซด์ จะมีเพียง 2 พันธะเท่านั้น คือพันธะระหว่างคาร์บอน 2 กับ 3 และคาร์บอน 3 กับ 4 ที่จะถูกตัดออก ทั้งนี้เนื่องจากคาร์บอน 1 มี หมู่เมธอกซีแทนที่ไฮดรอกซิลธรรมดา และไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่ง 5 ก็จะยังคงอยู่ในรูปอซีตาล เนื่องจากสารประกอบนี้เป็นไกลโคไซด์ที่มีความเสถียร สำหรับในกรณีของโอลิโกแซคคาไรด์หรือโพลีแซคคาไรด์ ถ้าต้องการทราบข้อมูลของโครงสร้างมากเท่ากับที่ได้จาก exhaustive methylation ก็จะต้องอาศัยปฏิกิริยาอื่น ๆ เข้ามาช่วย เพราะโพลีเมอร์ที่เกิดจากการออกซิไดส์โดยเปอร์ไอโอเดทนี้เป็นไดอัลดีไฮด์จึงค่อนข้างว่องไว ทำให้แยกออกมาได้ไม่ง่ายนัก ดังนั้นต้องมีการรีดิวส์ให้กลายเป็นอัลกอฮอล์เสียก่อน โดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride, $NaBH_4$) จากนั้นพันธะไกลโคซิดิคซึ่งยังคง



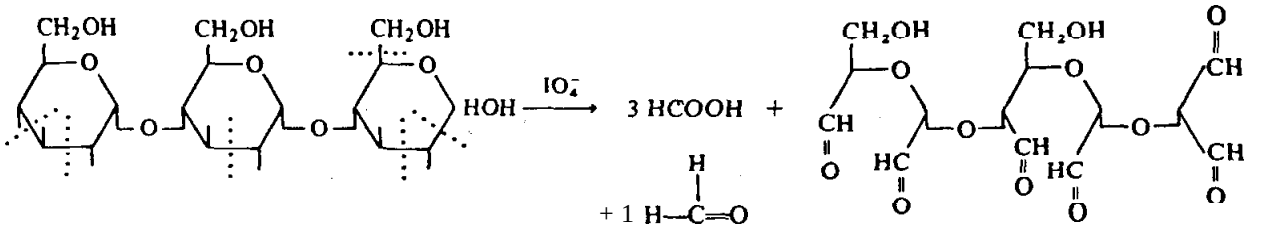
Glycol oxidation



Free sugar oxidation



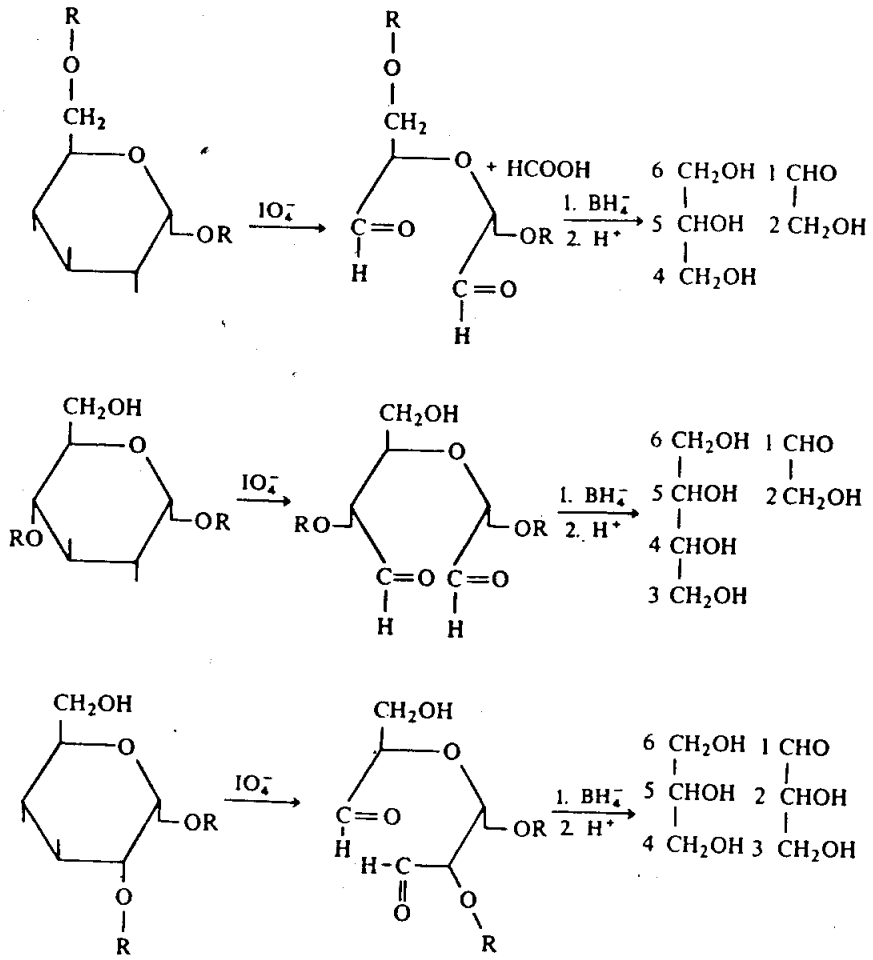
Glycoside oxidation



Oligosaccharide oxidation

รูปที่ 5 - 17 การออกซิไดส์ไกลคอล น้ำตาลอิสระ ไกลโคไซด์ และโอลิโกแซคคาไรด์ โดยใช้กรดเปอร์ไอโอดิค เส้นที่เป็นจุดแสดงถึงพันธะระหว่างคาร์บอนที่ถูกตัดออกในขณะเกิดออกซิเดชั่น

ติดอยู่ในสารประกอบโพลีอัลกอฮอล์ที่ได้ก็จะถูกไฮโดรไลซ์ต่อ แล้วจึงนำเอาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังสุดนี้ไปศึกษาต่อได้ รูปที่ 5 – 18 จะแสดงถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากการนำโพลีเมอร์เส้นตรงชนิดพันธะ 1 → 6, 1 → 4 และ 1 → 2 มาทำปฏิกิริยาดังที่กล่าวมา สำหรับสารประกอบที่มีพันธะชนิด 1 → 3 จะไม่ทำปฏิกิริยากับเปอร์ไอโอเดท เพราะจะไม่มีคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระอยู่ติดกันเลย



รูปที่ 5 - 18 ผลิตภัณฑ์โพลีอัลกอฮอล์ที่จะเกิดขึ้น จากการให้สารประกอบที่มีพันธะชนิด 1 → 6, 1 → 4 *และ* 1 → 2 *ทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิค ติดตามด้วย* $NaBH_4$ *และขบวนการไฮโดรไลซิส*

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

คาร์โบไฮเดรทมีสูตรทั่วไปคือ $(CH_2O)_n$ ประเภทที่มีอัลดีไฮด์เป็นหมู่ฟังก์ชั่นที่มีสถานะออกซิไดส์มากที่สุดเรียกว่าอัลโดส ส่วนประเภทที่มีหมู่คีโตเป็นหมู่ที่ออกซิไดส์มากที่สุดเรียกว่าคีโตส คาร์โบไฮเดรทตัวธรรมดาที่สุดที่มีคาร์บอนที่ไม่สมมาตร 1 ตัว ภายในโมเลกุลได้แก่ D-glyceraldehyde การให้สัญญลักษณ์ทางสเตียริโอเคมีจะใช้ตัว D ถ้าไฮโดรเจนที่เกาะกับคาร์บอนที่ไม่สมมาตรอยู่ทางขวา และใช้ตัว L ถ้าอยู่ทางซ้าย หลักการเขียนสูตรแบบนี้เรียกว่าฟิชเชอร์โปรเจคชั่น โดยคาร์บอนที่มีสถานะออกซิไดส์มากที่สุดจะถูกเขียนไว้บนสุด คาร์โบไฮเดรทที่สำคัญ ๆ ทางชีวภาพส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ D - isomers โมโนแซคคาไรด์ที่มี 5 หรือ 6 คาร์บอนอะตอมจะสามารถอยู่ในรูปวงปิดโดยเกิดเป็นวงแหวน five - membered คือฟูราโนส หรือวงแหวน six - membered คือไพราโนสได้ โดยอัลโดเพนโทสมักอยู่ในรูปฟูราโนส และอัลโดเฮ็กโซสมักอยู่ในรูปไพราโนส เมื่อน้ำตาลเกิดโครงสร้างแบบวงปิดนั้นจะเกิดเฮมิอะซีตาลที่คาร์บอนตำแหน่ง 1 ทำให้เกิดอโนเมอริคคาร์บอนขึ้น ซึ่งถ้าหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งนี้อยู่ในแนว equatorial จะได้เบต้าอโนเมอร์ แต่ถ้าอยู่ในแนว axial จะได้อัลฟาอโนเมอร์ อัลฟาและเบต้าอโนเมอร์สามารถเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างกันได้เรียกว่าเกิด mutarotation ขึ้น สำหรับกลูโคสรูปแบบที่มีเสถียรภาพจะได้แก่เบต้าอโนเมอร์ ส่วนไพราโนสอื่น ๆ ทั้งหมดอัลฟาอโนเมอร์จะมีเสถียรภาพสูงกว่า

ไดแซคคาไรด์ประกอบขึ้นจากโมโนแซคคาไรด์ 2 โมเลกุลเชื่อมต่อกันโดยใช้พันธะไกลโคซิดิค ตัวอย่างได้แก่มอลโตสและเซลโลไบโอสอันเกิดจากกลูโคส 2 โมเลกุลเชื่อมต่อกันโดยพันธะ $\alpha(1 \rightarrow 4)$ และ $\beta(1 \rightarrow 4)$ ตามลำดับ ซูโครสอันเกิดจากกลูโคสกับฟรุคโตส และแลคโตสอันเกิดจากกาแลคโตสกับกลูโคสเป็นต้น ในซูโครสนั้นอโนเมอริคคาร์บอนของโมโนแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบทั้งสองจะมาเชื่อมต่อกัน ทำให้ไดแซคคาไรด์ชนิดนี้ไม่มีคุณสมบัติในการรีดิวส์

โพลีแซคคาไรด์แบ่งได้เป็นโฮโมโพลีแซคคาไรด์กับเฮเทโรโพลีแซคคาไรด์ โฮโมโพลีแซคคาไรด์จะประกอบขึ้นจากหน่วยย่อยชนิดเดียวกันตลอด เช่น ไกลโคเจนซึ่งเป็นโพลีเมอร์ของกลูโคส ส่วนเฮเทโรโพลีแซคคาไรด์จะมีหน่วยย่อยที่ซ้ำ ๆ กัน ซึ่งแต่ละหน่วยย่อยนั้นมีสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปทำพันธะกันอยู่ ตัวอย่างได้แก่กรดไฮยาลูโรนิค ซึ่งมีหน่วยย่อยแต่ละหน่วยเป็น N - acetylglucosamine ที่เชื่อมต่ออยู่กับกรดกลูคูโรนิค โพลีแซคคาไรด์ยังสามารถแบ่งตามหน้าที่ได้เป็นโพลีแซคคาไรด์โครงสร้างกับโพลีแซคคาไรด์สะสมด้วย โดยพวกที่เป็นโครงสร้างที่สำคัญที่สุดได้แก่ เซลลูโลส ซึ่งมีหน่วยย่อยคือกลูโคสเชื่อมต่อกันอยู่โดยพันธะ $\beta(1 \rightarrow 4)$ สำหรับพวกที่ถูกเก็บสะสมไว้ที่สำคัญ ๆ ได้แก่ แป้งและไกลโคเจน ซึ่งประกอบขึ้นจากกลูโคสต่อกันอยู่โดยพันธะ $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ในส่วนที่เป็นสายตรง และพันธะ $\alpha(1 \rightarrow 6)$ ในส่วนที่เป็นจุดแยก

ปฏิกิริยาเคมีของน้ำตาลแบ่งกว้าง ๆ ได้เป็น 2 ประเภทตามสถานที่เกิด คือปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตน และปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่ไฮดรอกซิล ที่หมู่อัลดีไฮด์หรือคีโตนจะเกิดปฏิกิริยาได้มากมาย เช่นใช้เฟนิลไฮดราซีน ทำให้เกิดโอซาโซน ซึ่งมีประโยชน์ในการตรวจสอบ configuration ของน้ำตาล ใช้ HCN ทำให้เกิด cyanhydrin ซึ่งเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาต่อไปอีกจะทำให้เกิดการสังเคราะห์น้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นทีละ 1 ตัวได้ ใช้ไฮดรอกซิลเอมีนทำให้เกิด oxime ซึ่งเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาต่อไปอีกจะทำให้เกิดการสังเคราะห์น้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมน้อยลงทีละ 1 ตัวได้ นอกจากนี้ถ้ารีดิวส์หมู่คาร์บอนิลก็จะได้อัลกอฮอล์น้ำตาลและถ้าออกซิไดส์น้ำตาลอัลโดสภายใต้สภาวะที่เหมาะสมก็จะได้กรดน้ำตาลเกิดขึ้น โดยถ้าออกซิไดส์เฉพาะที่คาร์บอนของหมู่ฟังก์ชั่นอัลดีไฮด์จะได้กรดอัลโดนิค แต่ถ้าออกซิไดส์ที่หมู่ไพรมารี่ อัลกอฮอล์จะได้กรดยูโรนิค และถ้าเป็นที่คาร์บอนอะตอมทั้งบนสุดและล่างสุดจะได้กรดอัลดาริค กรดน้ำตาลทุกชนิดจะทำปฏิกริยากับ O - phenyl - enediamine ได้เบ็นซิมิดาโซล ซึ่งใช้ในการตรวจสอบชนิดของกรดเหล่านี้ตลอดจนชนิดของน้ำตาลที่เป็นแหล่งที่มาของกรดเหล่านี้ด้วย น้ำตาลเมื่ออยู่ในด่างอ่อน (0.05 N) จะเกิดอีนไดออลขึ้น ทำให้มีการทอโทเมอไรซ์ไปเป็นน้ำตาลตัวอื่นได้ เช่น กลูโคส แมนโนส และฟรุคโตสจะเปลี่ยนรูปไปมาซึ่งกันและกันและได้ในสภาวะด่างอ่อน ๆ นี้ ถ้าสภาวะเป็นด่างแก่ขึ้น (0.5 N ขึ้นไป) อีนไดออลจะเกิดมากชนิดขึ้นและไม่เสถียร โดยบริเวณพันธะคู่จะหักออกทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมเกิดขึ้น ส่วนในสภาวะที่เป็นด่างแก่ที่สุดจะได้กรดแซคคารินิค เนื่องจากอีนไดออลจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายมาก จึงทำให้น้ำตาลในสภาวะด่างนี้เป็นรีดิวซิ่งเอเจนท์ที่มีประสิทธิภาพสูงสามารถรีดิวส์ออกซิไดซิ่งอิออนต่าง ๆ ได้ ซึ่งคุณสมบัตินี้ได้ถูกนำไปใช้ในการทดสอบหลายชนิด เช่น Benedict's, Fehling's และ Tollen's test โดยน้ำตาลที่ให้ผลบวกกับการทดสอบเหล่านี้จะเรียกว่าน้ำตาลรีดิวซิ่ง และน้ำตาลที่ให้ผลลบจะเรียกว่าน้ำตาลน็อนรีดิวซิ่ง ถ้าให้คาร์โบไฮเดรทอยู่ในสภาวะที่เป็นกรดอ่อน ๆ (0.5 - 1.0 N) จะเกิดการย่อยให้เล็กลงเป็นโมโนแซคคาไรด์ เมื่อสภาวะความเป็นกรดสูงขึ้น โมเลกุลของโมโนแซคคาไรด์จะถูกย่อยสลาย โดยถ้าเป็นเพนโทสจะได้เฟอฟูราล และเฮ็กโซสจะได้ไฮดรอกซีเมธิลเฟอฟูราล ซึ่งสารทั้งสองนี้สามารถรวมตัวได้กับสารประกอบฟีโนลิคและเอมีนหลายชนิด ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีสี ทำให้ใช้ปฏิกิริยาเหล่านี้ในการตรวจสอบชนิดของคาร์โบไฮเดรทได้ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่สำคัญก็มีการเกิดไกลโคไซด์ เอสเทอร์และอีเทอร์ การหาลักษณะโครงสร้างของสายโพลีแซคคาไรด์ด้วยวิธีทางเคมีที่แพร่หลายมี 2 วิธีด้วยกันคือ exhaustive methylation และ periodate oxidation

คำถามท้ายบท

1. สิ่งต่อไปนี้ ชนิดใดบ้างที่มีเงาในกระจกทับกันไม่สนิท

   แก้วน้ำ

   ลูกบอลล์

   ตะปูควง

   ไม้เบสบอลล์

   ลายนิ้วมือ

2. จงหาว่าโครงสร้างต่อไปนี้มีคาร์บอนที่ไม่สมมาตรหรือไม่ ถ้ามี ให้บอกด้วยว่าตัวใดที่เป็นคาร์บอนไม่สมมาตร

   2.1 CH_3CH_2CHO

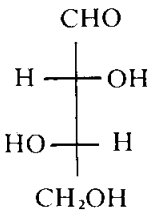
   2.2 $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCHO$

   2.3 $CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HOH$

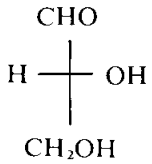
   2.4 $CH_3\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HCHO$

3. จงพิจารณาโครงสร้างต่อไปนี้ว่าเป็นแบบ D หรือ L

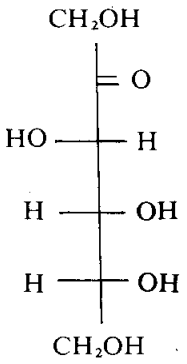
   3.1



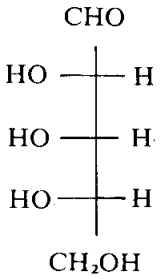
   3.2



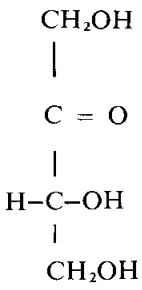
3.3



3.4



4. คีโตสตัวที่ง่ายที่สุดในตระกูล D ได้แก่ คีโตเทโทรสที่ชื่อว่า D - erythulose



4.1 จงเขียนฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของคีโตเพนโทส 2 ตัวในตระกูล D

4.2 จงเขียนฟิชเชอร์โปรเจคชั่นของคีโตเฮ็กโซส 4 ตัวในตระกูล D

4.3 จงเขียนโครงสร้างวงปิดของคีโตเฮ็กโซสมาตัวหนึ่ง

5. จงเขียนฮาเวิธโปรเจคชั่นของ α - D - fructofuranose และจงแสดงด้วยว่าตัวใดคือเฮมิคีตาลคาร์บอน
6. ทำไมอัลฟาอโนเมอร์ของแมนโนสจึงมีเสถียรภาพมากกว่าเบต้าอโนเมอร์
7. จงโยงข้อความทางซ้ายเข้ากับข้อความทางขวาที่เข้าคู่กัน

7.1 D - glucose	ก. อัลกอฮอล์น้ำตาล
7.2 D - glucoside	ข. ไดแซคคาไรด์
7.3 กลีเซอรอล	ค. เฮมิอซีตาล
7.4 ไกลโคเจน	ง. อซีตาล
7.5 มอลโตส	จ. โพลีแซคคาไรด์

8. จงเขียนโครงสร้างของกลูโคสที่อยู่ที่สมดุลย์ ซึ่งมีทั้งอยู่ในรูปที่เป็นสายยาว และรูปที่เป็นเฮมิอซีตาลวงปิด 4 รูป
9. จงเขียนโครงสร้างของอซีตาลที่เกิดจากหมู่ –OH ของคาร์บอน 1 ใน α - D - glucopyranose ทำพันธะไกลโคซิดิคกับคาร์บอนตำแหน่ง 4 ของ D - glucopyranose อีกโมเลกุลหนึ่ง และจงบอกด้วยว่าตัวใดคืออซีตาลคาร์บอน
10. โครงสร้างของอมีโลสแตกต่างจากโครงสร้างของอมีโลเพคตินอย่างไร
11. จงบอกแหล่งที่พบและหน้าที่ของสารต่อไปนี้

    แป้ง

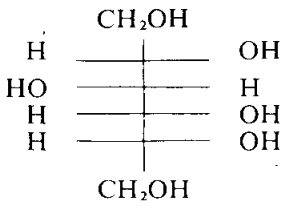
    เซลลูโลส

    ไกลโคเจน
12. ทำไมจึงไม่จัดโพลีแซคคาไรด์เป็นน้ำตาลรีดิวซิ่ง
13. Benedict's reagent สามารถบอกความแตกต่างระหว่างคู่สารต่อไปนี้ได้หรือไม่

    13.1 กลูโคสและแป้ง

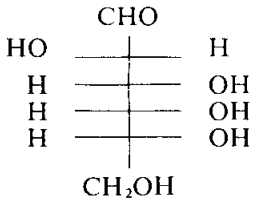
    13.2 ฟรุคโตสและซูโครส

    13.3 ฟรุคโตสและกลูโคส
14. สารที่ให้ความหวานตัวหนึ่งคือซอร์บิตอล มีสูตรฟิชเชอร์โปรเจคชั่นดังนี้

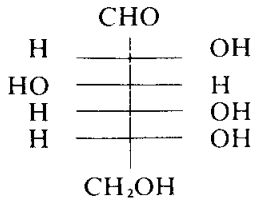


จงพิจารณาน้ำตาลข้างล่างต่อไปนี้ว่า เมื่อถูกรีดิวส์โดยไฮโดรเจนและมี Pt เป็นตัวเร่งแล้ว ตัวใดบ้างที่จะเกิดเป็นซอร์บิตอลได้

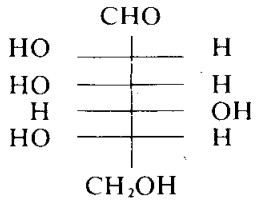
14.1



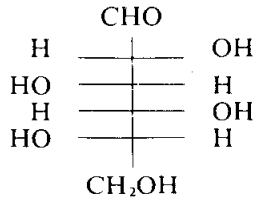
14.2



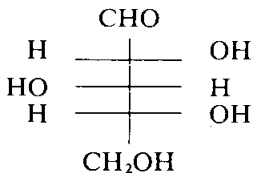
14.3



14.4



14.5



15. น้ำตาล D - aldose สามารถที่จะถูกสังเคราะห์ขึ้นมาได้จาก D - glyceraldehyde โดย ที่สเตียริโอเคมีของคาร์บอนตำแหน่ง 2 จะไม่ถูกรบกวนเลย จากวิธีการนี้ D - erythrose และ D - threose จะถูกสังเคราะห์ขึ้นได้ดังขั้นตอนต่อไปนี้

15.1 ขั้นตอนแรก จะเป็นการเติม HCN เข้าไปที่คาร์บอนิลคาร์บอนของ D - glyceraldehyde จงเขียนโครงสร้างของไดอะสเตียริโอเมอร์ 2 ตัวที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้

15.2 ต่อไปผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกจะถูกสลายด้วยกรด ได้กรดคาร์บอกซีลิค 2 ตัว จงเขียนโครงสร้างของกรดคาร์บอกซีลิคทั้งสองนี้ (คาร์บอน 1 ซึ่งเดิมเป็น CN คาร์บอนขณะนี้จะกลายเป็นคาร์บอกซิลคาร์บอน)

15.3 จากผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนที่สอง จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพื่อได้เป็น D - erythrose และ D - threose

16. จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่จะได้จากปฏิกิริยาระหว่าง α - D - galactopyranose กับรีเอเจนท์ต่อไปนี้

16.1 Tollen's reagent

16.2 $NaBH_4$

16.3 CH_3OH/HCl