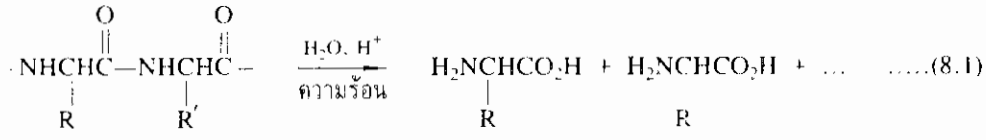
บทที่ 8
ชีวโมเลกุล

การศึกษาชีววิทยาในระดับโมเลกุลเรียกว่า ชีวเคมี (biochemistry) ชีวเคมีเป็นความรู้สาขาหนึ่งของวิชาชีววิทยาและเป็นความรู้สาขาหนึ่งของเคมีอินทรีย์ด้วย โดยทั่วไปแล้วโมเลกุลที่เกี่ยวกับวิชาชีวเคมีซึ่งเรียกว่า ชีวโมเลกุล (biomolecule) นั้น เป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และยุ่งยากซับซ้อนกว่าโมเลกุลที่เราได้เรียนกันมามากนัก นอกจากนั้นสภาพแวดล้อมของชีวโมเลกุลซึ่งเป็นอวัยวะต่าง ๆ ก็แตกต่างจากสภาพแวดล้อมของสารอินทรีย์ซึ่งเป็นเพียงสารละลายเท่านั้น แต่สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของชีวโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลเช่นเดียวกับสารอินทรีย์ การศึกษาชีวเคมีจึงจำเป็นต้องอาศัยพื้นฐานความรู้ทางเคมีอินทรีย์ การเรียนในบทนี้จึงเป็นการเชื่อมความรู้ทางเคมีอินทรีย์ให้เข้ากับความรู้ทางชีวเคมี

ในบทนี้เราจะได้ศึกษาชีวโมเลกุลบางชนิด ซึ่งได้แก่ โปรตีน (protein) คาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) และลิพิด (lipid)

8.1 โปรตีน

โปรตีนเป็นสารประกอบที่สำคัญมากที่สุดอย่างหนึ่งของสิ่งมีชีวิต คำว่า "protein" มาจากภาษากรีก "proteios" ซึ่งแปลว่า "อันดับแรก" โปรตีนเป็นสารประกอบประเภทพอลิ-แอไมด์ ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของโปรตีนทำให้ได้กรดแอลฟาอะมิโน (α amino acid) ชนิดต่าง ๆ แตกตัวออกมา ดังตัวอย่างในสมการ 8.1

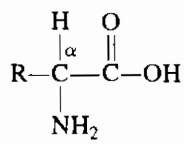


.....(8.1)

ถึงแม้ว่าจะมีการแยกแยะกรดแอลฟาอะมิโนได้มากกว่า 100 ชนิดก็ตาม แต่มีกรดแอลฟาอะมีโนเพียง 20 ชนิดเท่านั้นที่พบในโปรตีนของพืชและสัตว์ กรดแอลฟาอะมีโนทั้ง 20 ชนิดนี้เกิดการเชื่อมโยงกันเป็นโซ่ยาวและยึดเกาะกับโซ่โปรตีนอื่น ๆ มากมายกลายเป็นกล้ามเนื้อ เอ็น ผิวหนัง เล็บ ขนนก ใยไหม ฮีโมโกลบิน เอ็นไซม์ สารต่อต้าน (antibody) และฮอร์โมนต่าง ๆ

ในเรื่องของโปรตีนเราจะได้ศึกษาถึงกรดแอลฟาอะมีโนซึ่งเป็นหน่วยย่อยของโปรตีนก่อน แล้วจึงจะศึกษาถึงเพปไทด์ซึ่งเป็นโปรตีนขนาดสั้น ๆ ก่อนที่จะศึกษาถึงโปรตีนต่อไป

8.1.1 กรดแอลฟาอะมีโน กรดแอลฟาอะมีโนหมายถึงโมเลกุลที่มีหมู่อะมีโน ($-NH_2$) และหมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$) อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน และหมู่อะมีโนจะต้องเกาะที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนของหมู่คาร์บอกซิล ดังสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้



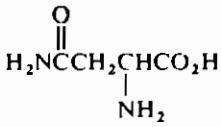
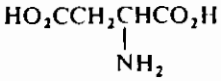
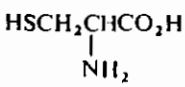
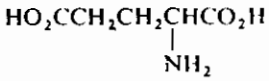
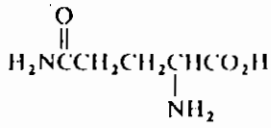
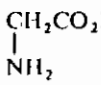
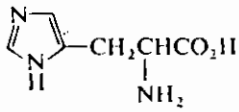
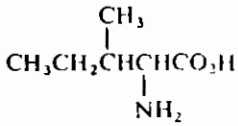
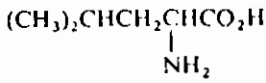
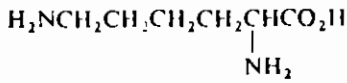
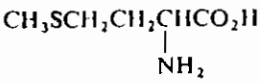
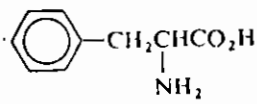
8.1.1.1 **กรดแอลฟาอะมีโนชนิดต่าง ๆ** กรดแอลฟาอะมีโนทั้ง 20 ชนิดซึ่งมีสูตรทั่วไปข้างต้นนี้ มีความแตกต่างกันที่หมู่ $-R$ เท่านั้น ดังนั้นปฏิกิริยาที่แตกต่างกันของกรดแอลฟา-อะมีโนเหล่านี้จึงมีสาเหตุมาจากความแตกต่างของหมู่ $-R$ เหล่านี้นั่นเอง กรดแอลฟาอะมีโนทั้ง 20 ชนิดมีชื่อเรียกดังปรากฏในตาราง 8.1

กรดแอลฟาอะมีโนบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในร่างกายจากกรดแอลฟาอะมีโนตัวอื่นที่มากเกินพอ แต่มีกรดแอลฟาอะมีโนบางชนิดที่ร่างกายสังเคราะห์เองไม่ได้ แต่เป็นที่ต้องการของร่างกายเพื่อสร้างโปรตีน กรดแอลฟาอะมีโนเหล่านี้มีชื่อเรียกว่า กรดอะมีโนจำเป็น (essential amino acid) กรดอะมีโนที่มีเครื่องหมายดอกจันทน์กำกับในตาราง 8.1 เป็นกรดอะมีโนจำเป็น

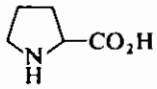
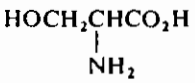
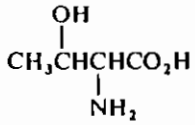
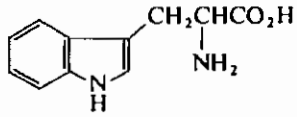
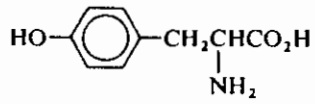
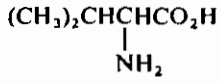
ตาราง 8.1 *กรดแอลฟาอะมีโนในโปรตีน*

ชื่อ	ชื่อย่อ	โครงสร้าง
alanine	ala	CH_3CHCO_2H | NH_2
arginine*	arg	$H_2NCNHCH_2CH_2CH_2CHCO_2H$ ‖ (C=NH) ; | (CH–NH_2) NH ; NH_2

ตาราง 8.1 (ต่อ) *กรดแอลฟาอะมีโนในโปรตีน*

ชื่อ	ชื่อย่อ	โครงสร้าง
asparagine	asn	
aspartic acid	asp	
cysteine	cyS	
glutamic acid	glu	
glutamine	gln	
glycine	gly	
histidine*	his	
isoleucine*	ile	
leucine*	leu	
lysine*	lys	
methionine*	met	
phenylalanine*	phe	

ตาราง 8.1 (ต่อ) *กรดแอลฟาอะมีโนในโปรตีน*

ชื่อ	ชื่อย่อ	โครงสร้าง
proline	pro	
serine	ser	
threonine*	thr	
tryptophan*	try	
tyrosine	tyr	
valine*	val	

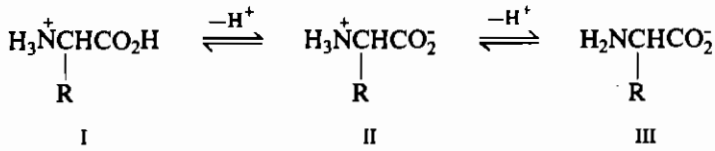
* Essential amino acid

ชนิดของกรดอะมีโนจำเป็นขึ้นอยู่กับชนิดของสัตว์ มีบางชนิดที่ขึ้นอยู่กับแต่ละบุคคล ตัวอย่างเช่น ไทระซีน (tyrosine) ไม่เป็นกรดอะมีโนจำเป็น เพราะว่าไทระซีนสามารถสังเคราะห์ได้จากเฟนิลแอละนีน (phenylalanine) โดยเอ็นไซม์ในร่างกาย แต่มีคนบางคนที่เป็นโรคเฟนิล-คีทีนยูเรีย (phenylketonuria, PKU) ไม่มีเอ็นไซม์ที่จะเปลี่ยนเฟนิลแอละนีนให้เป็นไทระซีน ผู้ป่วยประเภทนี้จึงต้องรับประทานไทระซีนเข้าไปให้พอเพียงและต้องจำกัดปริมาณของเฟนิลแอละนีนไม่ให้มากเกินไปด้วย ส่วนไลซีน (lysine) เป็นกรดอะมีโนจำเป็น มีอยู่มากมายในโปรตีนจากสัตว์ แต่ในข้าวชนิดต่าง ๆ แทบทุกชนิดมีไลซีนน้อยมากไม่เพียงพอกับความต้องการของมนุษย์ การพัฒนาข้าวโพดพันธุ์ใหม่ซึ่งให้ปริมาณไลซีนสูงมากจะช่วยบรรเทาปัญหาการขาดสารอาหารจำพวกไลซีนในภูมิภาคของโลกที่ขาดแคลนอาหารสัตว์ได้บ้าง

8.1.1.2 สภาพกรดและเบส กรดแอลฟาอะมีโนเป็นสารประกอบที่เป็นทั้งกรดและเบสในโมเลกุลเดียวกัน (amphoteric compound) เพราะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดคือหมู่คาร์บอกซิล (—COOH) และหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นเบสคือ หมู่อะมีโน ($—NH_2$)

ในสถานะของแข็งกรดแอลฟาอะมีโนอยู่ในสภาพของไอออนขั้วคู่ (dipolar ion) หรือที่เรียกว่า zwitterion คือเป็นทั้งแคตไอออนและแอนไอออนในโมเลกุลเดียวกัน โดยที่หมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสภาพของคาร์บอกซิเลตไอออน ($-COO^-$) และหมู่อะมีโนอยู่ในสภาพของอัมโมเนียม-ไอออน ($-NH_3^+$)

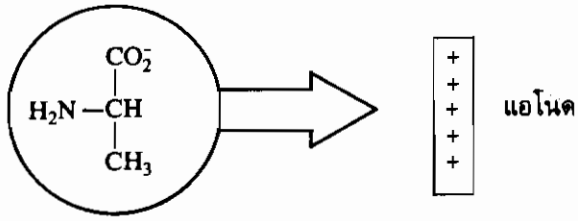
ในสารละลายที่เป็นกลางและสมดุล กรดแอลฟาอะมีโนจะมีสภาพเป็นไอออนชนิดต่าง ๆ คือไอออนขั้วคู่ (II) แคตไอออน (I) และแอนไอออน (III) ดังสมการ 8.2



..... (8.2)

ในสารละลายที่เป็นกรดจะทำให้กรดแอลฟาอะมีโนอยู่ในสภาพแคตไอออน I เป็นส่วนใหญ่ แต่สารละลายที่เป็นด่างจะทำให้กรดแอลฟาอะมีโนอยู่ในสภาพแอนไอออน III เป็นส่วนใหญ่ ถ้าเราสามารถปรับ pH ของสารละลายจนกระทั่งได้ไอออนขั้วคู่ II ปริมาณมากที่สุด และมีปริมาณแคตไอออน I เท่ากับแอนไอออน III แล้ว pH นั้นเรียกว่า pI หรือเรียกว่า จุดไอโซ-อิเล็กทริก (isoelectric point) ที่จุดไอโซอิเล็กทริก กรดแอลฟาอะมีโนจะไม่แสดงอำนาจไฟฟ้า จึงไม่เคลื่อนที่เข้าหาขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วที่จุดไอโซอิเล็กทริกกรดแอลฟาอะมีโนจะละลายได้น้อยที่สุดเพราะมีความเข้มข้นของไอออนขั้วคู่สูงสุด ถ้าทำให้สารละลายเป็นด่างหรือกรดมากขึ้น ความเข้มข้นของไอออน II หรือ III ตัวใดตัวหนึ่งจะเพิ่มขึ้น

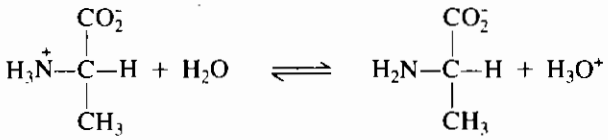
เราสามารถหาจุดไอโซอิเล็กทริกของกรดแอลฟาอะมีโนได้โดยศึกษาการเคลื่อนย้ายสู่ขั้วไฟฟ้า (electrophoresis) ของกรดแอลฟาอะมีโน วิธีทดลองคือ ใช้ขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มลงในสารละลายของกรดแอลฟาอะมีโนที่ละลายในน้ำ เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าลงไป แอนไอออนจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด (ขั้วบวก) (ภาพ 8.1) และแคตไอออนจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทด (ขั้วลบ) ถ้าสามารถปรับ pH ของสารละลายทำให้ไม่มีการเคลื่อนที่สู่ขั้วไฟฟ้าของไอออนใด ๆ แล้ว pH นั้นก็คือจุดไอโซอิเล็กทริกนั่นเอง



ภาพ 8.1 แอนไอออนกำลังเคลื่อนที่เข้าหาแอโนด

จุดไอโซอิเล็กทริกเป็นค่าคงที่เฉพาะตัวของแต่ละกรดแอลฟาอะมีโน และมีค่าอยู่ในช่วงใดช่วงหนึ่งในสามช่วงต่อไปนี้

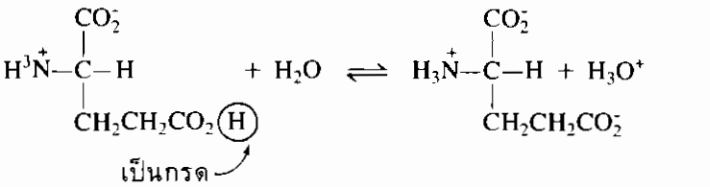
(1) กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกลาง (neutral α–amino acid) เมื่อนำกรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกลาง เช่น แอละนีน (alanine) มาละลายน้ำ สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรดเล็กน้อย เพราะหมู่ $-NH_3^+$ เป็นกรดแก่ แต่หมู่ $-CO_2^-$ เป็นเบสอ่อน ดังนั้นถ้าละลายแอละนีนในน้ำ แอละนีนจะอยู่ในสภาพของแอนไอออน ดังสมการ 8.3



..... (8.3)

ถ้าหยดกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดอย่างอื่นลงไปในสารละลายของแอนะลีน จนทำให้ภาวะสมดุลถูกผลักมาทางซ้าย คือทำให้แอละนีนมีสภาพเป็นไอออนขั้วคู่หรือมีอำนาจไฟฟ้าเป็นศูนย์แล้ว pH ของสารละลายซึ่งทำให้แอละนีนมีประจุไฟฟ้าเป็นศูนย์เรียกว่า จุดไอโซอิเล็กทริก แอละนีนมีจุดไอโซอิเล็กทริกเท่ากับ 6.0 กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกลางโดยทั่วไปมีจุดไอโซอิเล็กทริกที่ pH ประมาณ 5.5–6.0

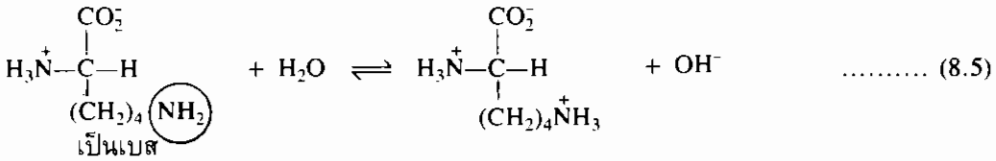
(2) กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรด (acidic α–amino acid) หมู่คาร์บอกซิลหมู่ที่สองในกรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรดจะแตกตัวให้ H^+ แก่ H_2O ทำให้สารละลายของกรดแอลฟาอะมีโนในน้ำมีฤทธิ์เป็นกรด ดังนั้นกรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรดเมื่อละลายในน้ำจึงมีสภาพเป็นแอน-ไอออนซึ่งมีประจุไฟฟ้าลบดังสมการ 8.4 กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรดจึงต้องการกรดที่เติมลงไปในปริมาณมากกว่ากรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกลาง เพื่อผลักภาวะสมดุลให้มาทางซ้ายและทำให้กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรดอยู่ที่จุดไอโซอิเล็กทริก จุดไอโซอิเล็กทริกของกรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นกรดจึงมีจุดไอโซอิเล็กทริกที่ pH ประมาณ 3



..... (8.4)

(3) กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นเบส (basic α–amino acid) กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นเบสมีหมู่อะมีโนเพิ่มขึ้นอีกหมู่หนึ่งจากกรดแอลฟาอะมีโนทั่วไป ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะทำให้กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นเบสกลายเป็นแคตไอออนหรือไอออนบวก ดังสมการ 8.5 กรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นเบสจึงต้องการไฮดรอกไซด์ไอออนเพื่อทำให้กรดแอลฟาอะมีโนกลายเป็นกลางซึ่ง

เป็นจุดไอโซอิเล็กทริก สำหรับกรดแอลฟาอะมีโนที่เป็นเบสมีจุดไอโซอิเล็กทริกในช่วง pH ประมาณ 9–10



..... (8.5)

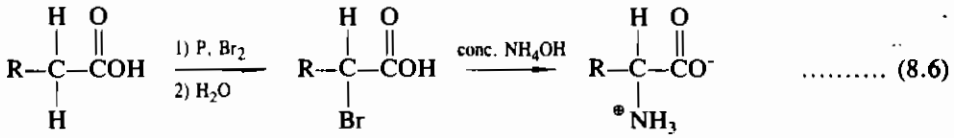
จุดไอโซอิเล็กทริกของกรดแอลฟาอะมีโนบางตัวแสดงในตาราง 8.2 จุดไอโซอิเล็กทริกมีประโยชน์ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์และใช้ประโยชน์ในการแยกกรดแอลฟาอะมีโนต่าง ๆ ออกจากกัน

ตาราง 8.2 *จุดไอโซอิเล็กทริกของกรดแอลฟาอะมีโนบางตัว*

ชื่อ	โครงสร้าง	จุดไอโซอิเล็กทริก
Neutral:		
alanine	CH_3CHCO_2H NH_2	6.00
glutamine	$H_2NC(=O)CH_2CH_2CHCO_2H$ NH_2	5.65
Acidic:		
glutamic acid	$HO_2CCH_2CH_2CHCO_2H$ NH_2	3.22
aspartic acid	$HO_2CCH_2CHCO_2H$ NH_2	2.77
Basic:		
lysine	$H_2N(CH_2)_4CHCO_2H$ NH_2	9.74
arginine	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CHCO_2H$ NH_2	10.76

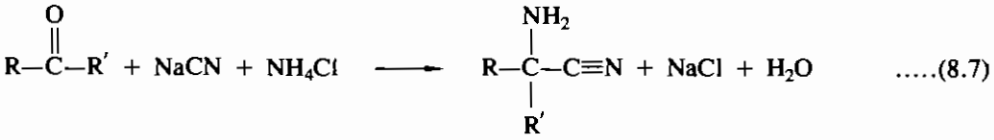
8.1.1.3 การสังเคราะห์ กรดแอลฟาอะมีโนมีวิธีสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

(1) ปฏิกิริยาเฮลล์โวลฮาร์ดซะลินสกี (Hell–Volhard–Zelinski reaction) ปฏิกิริยา **HVZ** ใช้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นสารตั้งต้น แล้วใช้โบรมีนและฟอสเฟอรัสเพียงเล็กน้อยเพื่อเปลี่ยนกรดคาร์บอกซิลิกเป็น α–bromocarboxylic acid เมื่อเติมสารละลายอัมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นลงไปในสารละลายของ α–bromocarboxylic acid จะได้กรดอะมีโนตามต้องการ ดังสมการ 8.6

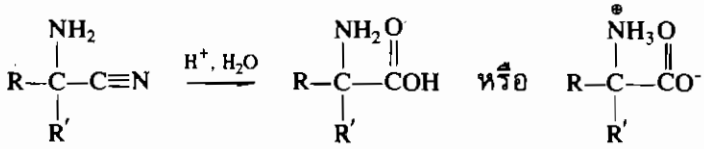


..... (8.6)

(2) การสังเคราะห์แบบสเตรกเกอร์ (strecker synthesis) ปฏิกิริยานี้ใช้แอลดิไฮด์หรือคีโทนเป็นสารตั้งต้น เมื่อให้แอลดิไฮด์หรือคีโทนทำปฏิกิริยากับโซเดียมไซอะไนด์ (sodium cyanide) และอัมโมเนียมคลอไรด์ จะได้ α–amino nitrile (สมการ 8.7) เมื่อทำให้ α–amino nitrile แยกสลายด้วยน้ำ จะได้กรดแอลฟาอะมีโนตามต้องการ (สมการ 8.8)

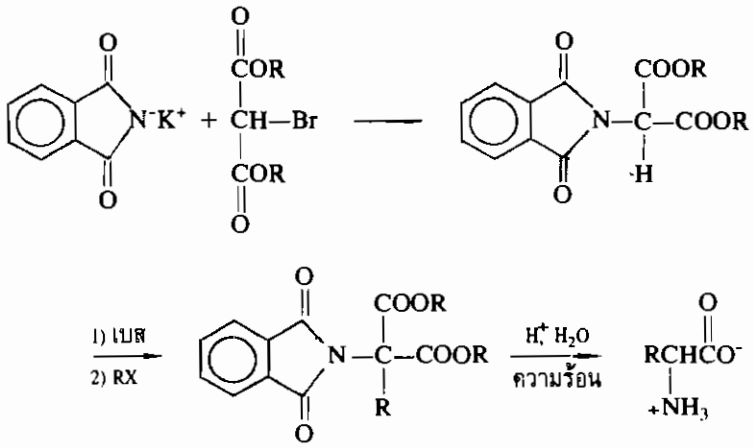


.....(8.7)



.....(8.8)

(3) การสังเคราะห์แบบกาบริเอล (Gabriel synthesis) วิธีนี้ประยุกต์มาจากวิธีสังเคราะห์แบบกาบริเอลซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้เตรียมอะมีน วิธีนี้มักให้ผลได้สูงและแยกออกมาเป็นสารบริสุทธิ์ได้ง่าย

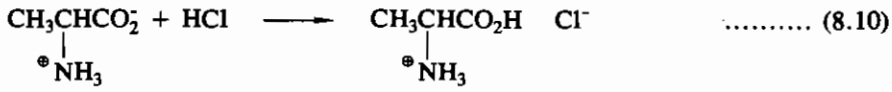


.....(8.9)

ขั้นแรกเป็นปฏิกิริยาระหว่างโพแทสเซียมแทลิไมด์กับ α–bromomalonic ester (α–bromomalonic ester เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง malonic ester กับโบรมีนในคาร์บอนเททระคลอไรด์) ได้อนุพันธ์ของแทลิไมด์ ซึ่งเมื่อให้ทำปฏิกิริยาแอลคิเลชันโดยเลือกใช้หมู่แอลคิลให้สอดคล้องกับหมู่ –R ในกรดแอลฟาอะมีโนที่ต้องการ และต่อด้วยปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรด ก็จะได้กรดแอลฟาอะมีโนตามต้องการ (สมการ 8.9)

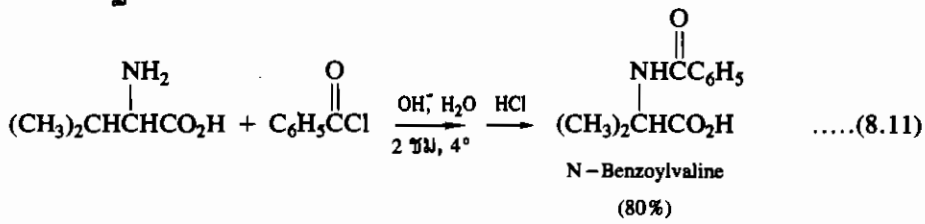
8.1.1.4 สมบัติทางเคมี

*(1) **ปฏิกิริยากับกรดแร่*** กรดแอลฟาอะมีโนทำปฏิกิริยากับกรดแร่ที่แก่จะได้เกลือที่มักไม่ละลายน้ำ (สมการ 8.10) เมื่อต้องการกรดแอลฟาอะมีโนกลับคืน ต้องให้เกลือเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับเบสอินทรีย์ที่แก่ เช่น พีระดีน



..... (8.10)

*(2) **ปฏิกิริยากับแอซิทิลคลอไรด์หรืออะซีติกแอนไฮไดรด์*** ปฏิกิริยาเอซิเลชันด้วยหมู่อะมีโนของกรดแอลฟาอะมีโนจะเกิดได้ดีที่สุดในสารละลายที่เป็นด่าง เพราะทำให้หมู่อะมีโนเป็นอิสระ ทำให้เข้าทำปฏิกิริยาได้ว่องไวขึ้น ดังสมการ 8.11

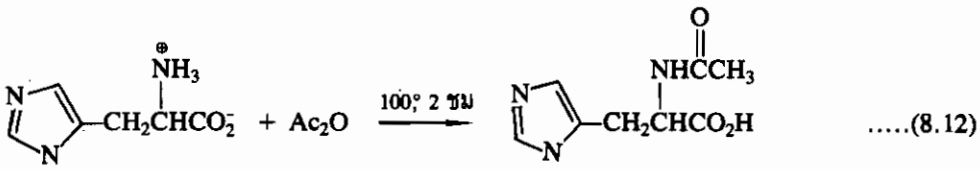


N–Benzoylvaline

(80%)

.....(8.11)

นอกจากนี้อาจใช้อะซีติกแอนไฮไดรด์แทนกรดเฮไลด์ก็ได้ ดังสมการ 8.12

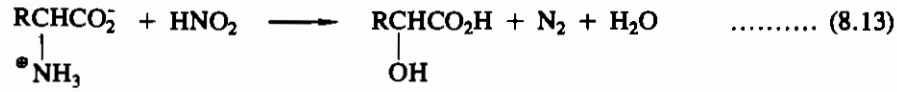


N–Acetythistidine

(80%)

.....(8.12)

*(3) **ปฏิกิริยากับกรดไนทรัส*** หมู่อะมีโนในกรดแอลฟาอะมีโนทำปฏิกิริยากับกรดไนทรัสให้แก๊สไนโตรเจนออกมา ดังสมการ 8.13



..... (8.13)

ฟองแก๊สไนโตรเจนที่ผุดออกมาจะมีปริมาณเป็นสัดส่วนกับจำนวนหมู่อะมีโน จึงเป็นวิธีที่ใช้วัดจำนวนหมู่อะมีโนในกรดแอลฟาอะมีโนในเพปไทด์และในโปรตีนได้

*(4) **ปฏิกิริยากับกรดไฮดริออดิก*** เมื่อต้มกรดแอลฟาอะมีโนกับกรดไฮดริออดิก (hydriodic acid) ที่อุณหภูมิ 200° หมู่อะมีโนจะถูกขจัดออกไปกลายเป็นแก๊สอัมโมเนีย และทำให้กรดแอลฟาอะมีโนกลายเป็นกรดไขมัน (fatty acid) ดังสมการ 8.14

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{RCHCO_2H} \xrightarrow{HI,\ 200^\circ} RCH_2CO_2H + NH_3 \qquad \text{..... (8.14)}$$

(5) ปฏิกิริยากับแบเรียมไฮดรอกไซด์ เมื่อต้มกรดแอลฟาอะมีโนกับแบเรียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในน้ำ จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (decarboxylation) ได้อะมีนดังสมการ 8.15

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{RCHCO_2H} \xrightarrow{\Delta} RCH_2NH_2 + CO_2 \qquad \text{..... (8.15)}$$

(6) ปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เมื่อต้มกรดแอลฟาอะมีโนกับแอลกอฮอล์โดยมีแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์เป็นตัวเร่ง จะได้เอสเทอร์ดังสมการ 8.16

$$H_2NCH_2CO_2H + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow Cl^-H_3\overset{+}{N}CH_2CO_2CH_2CH_3 + H_2O \qquad \text{.....(8.16)}$$

(7) ปฏิกิริยานินไฮดริน นินไฮดริน (ninhydrin) หรือ indane−1,2,3−trione hydrate ทำปฏิกิริยากับกรดแอลฟาอะมีโนให้ผลผลิตเป็นสารที่มีสีน้ำเงิน กลไกปฏิกิริยายังไม่ทราบแน่ชัด แต่เชื่อว่าน่าจะเป็นไปตามแผนปฏิกิริยา 8.1

ปฏิกิริยานินไฮดรินใช้พิสูจน์เอกลักษณ์และวัดปริมาณกรดแอลฟาอะมีโน กรดแอลฟาอะมีโนทุกชนิดให้สีน้ำเงินในปฏิกิริยานินไฮดริน ยกเว้นโพรลีน (proline) และไฮดรอกซิโพรลีน (hydroxyproline) ซึ่งให้สีเหลือง

หมายเหตุ ในหัวข้อ 8.1.1.4

ปฏิกิริยา (1)−(4) เป็นปฏิกิริยาเกิดที่หมู่อะมีโน

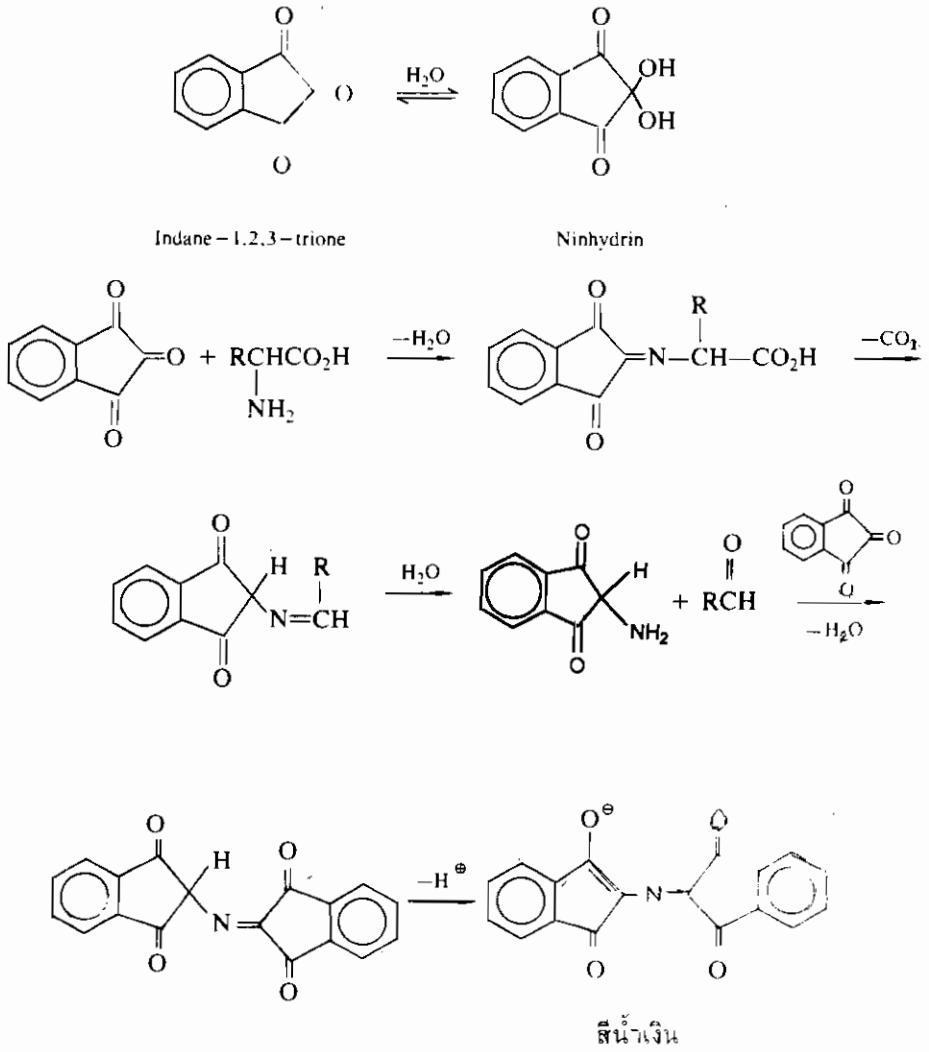
ปฏิกิริยา (5)−(6) เป็นปฏิกิริยาเกิดที่หมู่คาร์บอกซิล

ปฏิกิริยา (7) เป็นปฏิกิริยาเกิดที่หมู่อะมีโนและหมู่คาร์บอกซิล

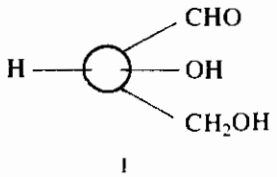
8.1.1.5 สเตอรีโอเคมี การกำหนดทิศทางของอะตอมรอบไครัลคาร์บอนแต่ดั้งเดิมในกรดแอลฟาอะมีโนใช้ระบบ D/L และใช้กันมาเป็นเวลานานประมาณกว่าครึ่งศตวรรษก่อนที่จะมีระบบใหม่ คือระบบ R/S (บทที่ 1) ที่เรานิยมใช้กันอยู่ทุกวันนี้ อย่างไรก็ตาม โครงแบบระบบ D/L ก็ยังเป็นที่นิยมใช้กันแพร่หลายในปัจจุบันในสาขาวิชาชีววิทยาและสาขาวิชาชีวเคมี เริ่มแรกทีเดียวโครงแบบ D/L ของสารประกอบต่าง ๆ เป็นโครงแบบสัมพัทธ์ (relative configuration) เพราะเป็นโครงแบบที่ได้จากการเปรียบเทียบกับโครงแบบของสารอ้างอิงมาตรฐาน ซึ่งก็คือ กลิเซอแรลดิไฮด์ (glyceraldehyde, CH_2CHCHO) การที่กลิเซอแรลดิไฮด์ได้รับเลือก

OH OH

เป็นสารอ้างอิงมาตรฐานก็เพราะกลิเซอแรลดิไฮด์เป็นคาร์โบไฮเดรตที่สามัญที่สุดคือ เป็น aldotriose เป็นสารกัมมันต์แสง และสามารถใช้เปรียบเทียบโครงแบบเพื่อหาโครงแบบสัมพัทธ์ของคาร์โบไฮเดรตตัวอื่น ๆ ได้ นอกจากนี้แล้วกลิเซอแรลดิไฮด์มีหมู่ฟังก์ชันนัลที่ว่องไวมาก ทำให้สามารถเปลี่ยนเป็นสารอินทรีย์อื่น ๆ หรือเกี่ยวโยงกับสารอินทรีย์อื่น ๆ ได้มากมาย กลิเซอแรลดิไฮด์มีสองอิแนนทีโอเมอร์ คือ (+)–glyceraldehyde ซึ่งหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ตามเข็มนาฬิกา ถูกกำหนดให้มีโครงแบบ I ซึ่งเรียกว่า D–glyceraldehyde และ (–)–glyceraldehyde ซึ่งหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ทวนเข็มนาฬิกา ถูกกำหนดให้มีโครงแบบ II ซึ่งเรียกว่า L–glyceraldehyde

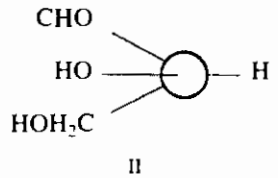


แผนปฏิกิริยา 8.1 *กลไกปฏิกิริยานินไฮดริน*



I

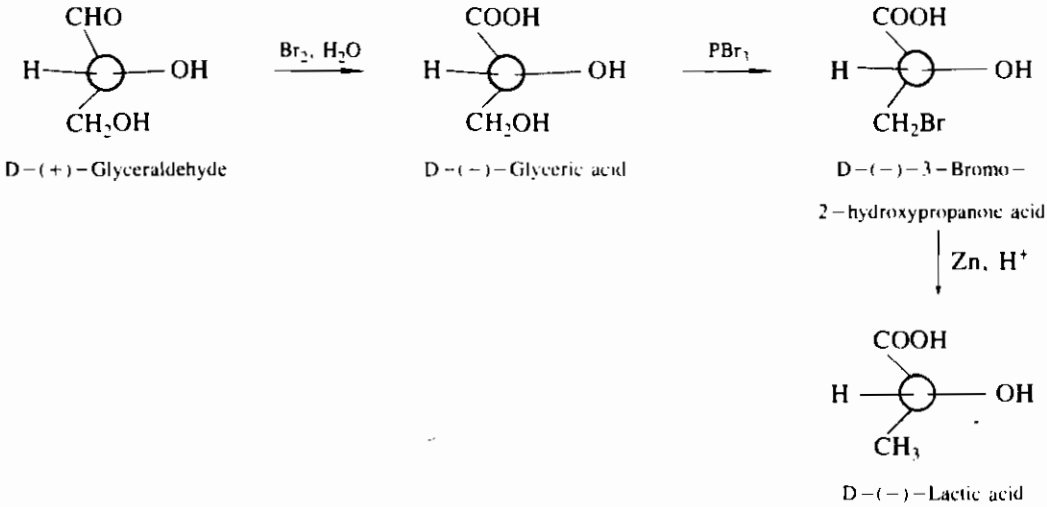
D – Glyceraldehyde



II

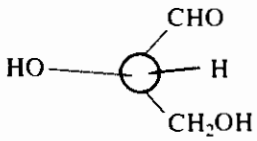
L – Glyceraldehyde

สารตัวอย่างที่ต้องการเปรียบเทียบโครงแบบกับ D – glyceraldehyde หรือ L – glyceraldehyde สามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาเคมี ซึ่งต้องระวังไม่ให้มีการแตกพันธะที่เชื่อมกับไครัลคาร์บอน ถ้าสารอินทรีย์ไดเตรียมจาก D – glyceraldehyde ก็มีโครงแบบ D ดังตัวอย่างใน แผนปฏิกิริยา 8.2

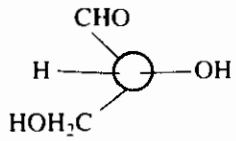


แผนปฏิกิริยา 8.2 *การเปรียบเทียบโครงแบบกับกลีเซอแรลดีไฮด์*

กรดแอลฟาอะมีโนที่มีทิศทางรอบไครัลคาร์บอนเหมือนกับโครงแบบของ L – glyceraldehyde ถูกกำหนดให้มีโครงแบบ L และถ้ามีทิศทางรอบไครัลคาร์บอนเหมือนกับ D – glyceraldehyde ถูกกำหนดให้มีโครงแบบ D ดังภาพ 8.2 และภาพ 8.3



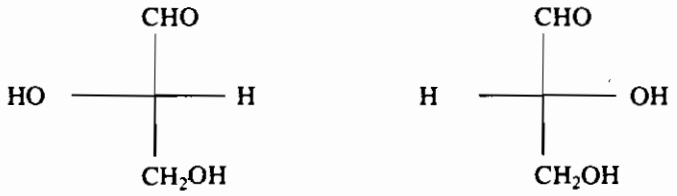
L – Glyeraldehyde



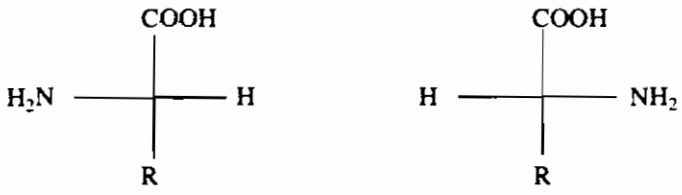
D – Glyceraldehyde

L – Amino acid D – Amino acid

ภาพ 8.2 การเปรียบเทียบโครงแบบของกรดแอลฟาอะมีโนกับโครงแบบของกลิเซอแรลดิไฮด์ โดยใช้โครงสร้างแบบลูกกลมกับก้านไม้



L – Glyceraldehyde D – Glyceraldehyde



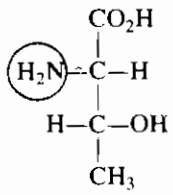
L – Amino acid D – Amino acid

ภาพ 8.3 การเปรียบเทียบโครงแบบของกรดแอลฟาอะมีโนกับโครงแบบของกลิเซอแรลดิไฮด์ โดยใช้โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์

จากตาราง 8.1 จะเห็นว่ากรดแอลฟาอะมีโนทุกตัวยกเว้นไกลซีนมีไครัลคาร์บอนอย่างน้อยหนึ่งอะตอม จากการทดสอบพบว่ากรดแอลฟาอะมีโนทุกตัวยกเว้นไกลซีนเป็นสารกัมมันต์แสง การศึกษาทางสเตอรีโอเคมีของกรดแอลฟาอะมีโนธรรมชาติได้ค้นพบว่า กรดแอลฟา-อะมีโนธรรมชาติเหล่านี้มีโครงแบบเป็น L – amino acid

ต่อมาในปี ค.ศ. 1951 J.M. Bijvoet แห่งมหาวิทยาลัย Utrecht ประเทศเนเธอร์แลนด์ ซึ่งศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X – ray diffraction) ได้พิสูจน์ยืนยันว่า สมมติฐานที่ตั้งไว้คือ (+) – glyceraldehyde มีโครงแบบเป็น D – glyceraldehyde และ (–) – glyceraldehyde มีโครงแบบเป็น L – glyceraldehyde นั้นเป็นสมมติฐานที่กลายเป็นจริง ดังนั้นโครงแบบ D/L ของสารประกอบต่าง ๆ จึงกลายเป็นโครงแบบสัมบูรณ์ (absolute configuration) ต่อมาเมื่อมีระบบ R/S ซึ่งเป็นระบบที่กำหนดโครงแบบสัมบูรณ์ระบบใหม่เกิดขึ้น โครงแบบ D ก็คือโครงแบบ R และโครงแบบ S ก็คือโครงแบบ L นั่นเอง

อนึ่ง กรดแอลฟาอะมีโนที่มีไครัลคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม ให้พิจารณาชนิดของโครงแบบที่ไครัลคาร์บอนที่ตำแหน่งตัวเลขน้อยที่สุด นั่นคือแอลฟาคาร์บอนของหมู่คาร์บอกซิล เช่น threonine ซึ่งเป็นกรดแอลฟาอะมีโนธรรมชาติมีโครงแบบ L ที่ C–2



L – Threonine

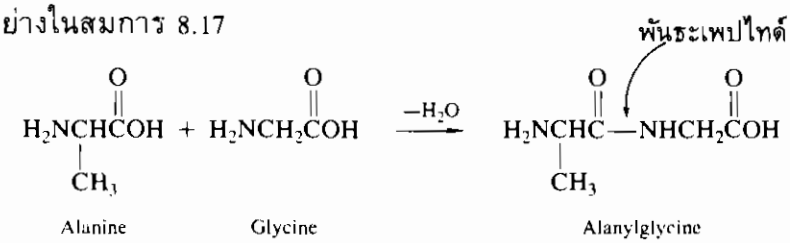
กรดแอลฟาอะมีโนในธรรมชาติพบว่ามีโครงแบบ L ดังตาราง 8.3 ซึ่งแสดงค่าการหมุนจำเพาะของกรดแอลฟาอะมีโนธรรมชาติบางตัวด้วย

ตาราง 8.3 *โครงแบบสัมบูรณ์และค่าการหมุนจำเพาะของกรดแอลฟาอะมีโนธรรมชาติ*

กรดแอลฟาอะมีโน	โครงแบบสัมบูรณ์	ค่าการหมุนจำเพาะ*
Alanine	L	+1.8
Phenylalanine	L	−34.5
Leucine	L	−11.0
Isoleucine	L	+12.4
Proline	L	−86.2
Tryptophan	L	−33.7
Lysine	L	+13.5

* $[\alpha]_D^{25}$ (H_2O)

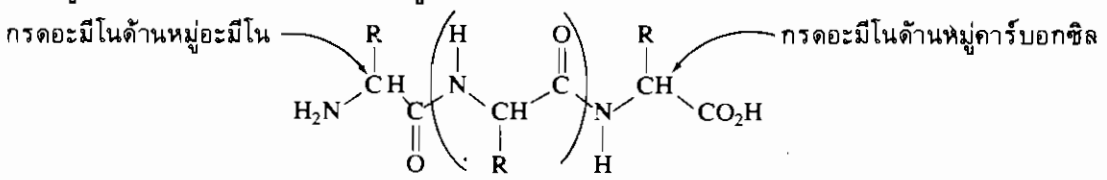
8.1.2 เพปไทด์ เพปไทด์ (peptide) ประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโนตั้งแต่สองหน่วยขึ้นไปมาต่อเข้าด้วยกัน รอยเชื่อมระหว่างกรดแอลฟาอะมีโนแต่ละคู่ซึ่งเป็นพันธะระหว่างหมู่อะมีโนของกรดแอลฟาอะมีโนตัวหนึ่งกับหมู่คาร์บอกซิลของกรดแอลฟาอะมีโนอีกตัวหนึ่งมีชื่อเรียกว่า พันธะแอไมด์ (amide bond) แต่มีชื่อเรียกในทางชีวเคมีว่า พันธะเพปไทด์ (peptide bond) ดังตัวอย่างในสมการ 8.17



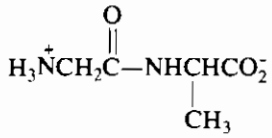
Alanine Glycine Alanylglycine ..... (8.17)

กรดแอลฟาอะมีโนแต่ละตัวในโมเลกุลของเพปไทด์เรียกว่า หน่วย (unit) หรือ residue เพปไทด์ที่ประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโน 2 หน่วย, 3 หน่วย, 4 หน่วย และ 5 หน่วย มีชื่อเรียกว่า ไดเพปไทด์ (dipeptide) ไทรเพปไทด์ (tripeptide) เททระเพปไทด์ (tetrapeptide) และเพนทะเพปไทด์ (pentapeptide) ตามลำดับ ส่วนพอลิเพปไทด์ (polypeptide) หมายถึง เพปไทด์ที่ประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโนหลายหน่วย ทั้งเพปไทด์และโปรตีนต่างก็ประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโนที่มาต่อเข้าด้วยกัน แต่มีความแตกต่างกันที่จำนวนกรดแอลฟาอะมีโนเท่านั้น กล่าวคือ เพปไทด์คือพอลิแอไมด์ซึ่งมีกรดแอลฟาอะมีโนน้อยกว่า 50 หน่วย ส่วนโปรตีนคือพอลิแอไมด์ซึ่งมีกรดแอลฟาอะมีโนจำนวน 50 หน่วย หรือมากกว่า

8.1.2.1 โครงสร้างและการเรียกชื่อ การเขียนสูตรโครงสร้างของเพปไทด์และโปรตีนมีหลักเกณฑ์เดียวกันคือ ให้ปลายโซ่ที่มีหมู่อะมีโน (N−terminal) อยู่ทางซ้าย และให้ปลายโซ่ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (C−terminal) อยู่ทางขวา

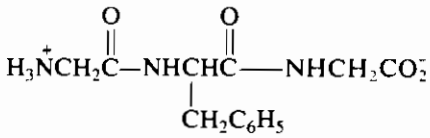


การเรียกชื่อเพปไทด์หรือโปรตีน ให้เริ่มเรียกชื่อกรดแอลฟาอะมีโนจากปลายสุดซ้ายมือไปหากรดแอลฟาอะมีโนปลายสุดขวามือตามลำดับ และให้เปลี่ยนคำลงท้ายของชื่อกรดแอลฟาอะมีโนทุกตัวเป็น −yl ยกเว้นชื่อของกรดแอลฟาอะมีโนที่อยู่ปลายสุดขวามือทางด้านหมู่คาร์บอกซิล เนื่องจากการเรียกชื่อโดยวิธีนี้ค่อนข้างจะยุ่งยากและไม่ชัดเจน จึงมีวิธีเรียกชื่ออีกวิธีหนึ่งโดยใช้ชื่อย่อของกรดแอลฟาอะมีโนซึ่งประกอบด้วยตัวอักษรสามตัวและให้มีเครื่องหมาย − หรือ คั่นระหว่างชื่อกรดแอลฟาอะมีโน ดังตัวอย่างต่อไปนี้



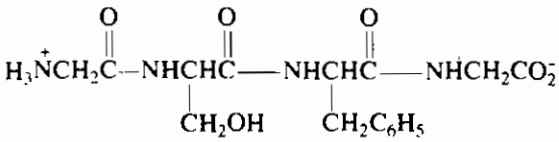
Glycylalanine

gly·ala



Glycylphenylalanylglycine

gly·phe·gly



Glycylserylphenylalanylglycine

gly·ser·phe·gly

8.1.3 ชนิดของโปรตีน โปรตีน (protein) จำแนกตามหน้าที่ได้สองประเภท คือ โปรตีนเส้นใย (fibrous protein) และโปรตีนก้อนกลม (globular protein)

8.1.3.1 โปรตีนเส้นใย โปรตีนเส้นใยมีลักษณะเป็นเส้นยาวคล้ายเส้นด้าย โซ่โปรตีนทั้งหลายจะเรียงขนานกันและยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทนทานต่อแรงดึง ไม่ละลายน้ำ ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของสัตว์ จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งคือ โปรตีนโครงสร้าง (structural protein) เช่น โปรตีนของผิวหนัง ผม ขน เล็บ เขาสัตว์ ขนนก เส้นเอ็น กระดูก เป็นต้น

8.1.3.2 โปรตีนก้อนกลม โปรตีนก้อนกลมมีโครงสร้างเป็นโซ่ยาวเช่นเดียวกับโปรตีนเส้นใย แต่ขดเป็นก้อนโดยให้โซ่กิ่งที่ไม่มีขั้ว (nonpolar side chain) เช่น หมู่แอลคิลซุกซ่อนอยู่ภายในทรงกลม พวกโซ่กิ่งที่ไม่มีขั้วจะดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ส่วนโซ่กิ่งที่มีขั้ว (polar side chain) จะหันออกอยู่บริเวณผิวทรงกลมเพื่อสร้างพันธะไฮโดรเจนกับตัวทำละลายต่าง ๆ และกับน้ำได้ โปรตีนชนิดนี้จึงละลายได้ในน้ำ ทำหน้าที่ควบคุมกลไกของปฏิกิริยาต่าง ๆ ในร่างกาย เช่น ฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ทำหน้าที่ขนถ่ายออกซิเจนจากปอดไปยังเซลล์ต่าง ๆ ในร่างกาย อินซูลิน (insulin) ทำหน้าที่ในกระบวนการเมแทบอลิซึม (metabolism) ของคาร์โบไฮเดรต สารต่อต้าน (antibody) ทำหน้าที่ต่อต้านโปรตีนที่แปลกปลอมและเป็นอันตรายต่อร่างกาย ไฟบริโนเจน (fibrinogen) ทำหน้าที่ห้ามเลือดโดยการเปลี่ยนจากโปรตีนก้อนกลมที่ละลายน้ำเป็นโปรตีนเส้นใยที่ไม่ละลายน้ำซึ่งเรียกว่า ไฟบริน (fibrin) เป็นการอุดตันทางเดินของเลือด และฮอร์โมน (hormone) ทำหน้าที่ส่งข่าวสารไปยังส่วนต่าง ๆ ในร่างกาย เป็นต้น

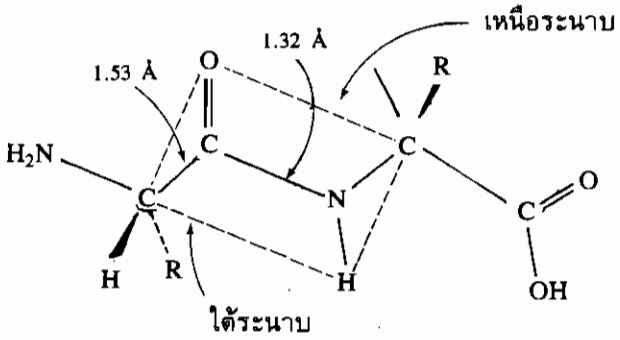
8.1.4 พันธะในโปรตีน พันธะในโปรตีนแบ่งเป็นสองชนิด คือ พันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) และพันธะนอนโคเวเลนต์ (noncovalent bond) สำหรับพันธะโคเวเลนต์ในโปรตีนมีสองชนิด คือ พันธะเพปไทด์และพันธะไดซัลไฟด์

8.1.4.1 พันธะโคเวเลนต์

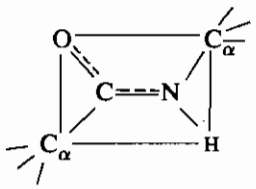
(1) พันธะเพปไทด์ พันธะเพปไทด์เป็นพันธะโคเวเลนต์ซึ่งเชื่อมกรดแอลฟาอะมิโนแต่ละหน่วยเข้าด้วยกันเป็นเพปไทด์หรือโปรตีน แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่ไม่สร้างพันธะที่ไนโตรเจน

อะตอม สามารถเคลื่อนที่ไปที่หมู่คาร์บอนีลได้ จึงทำให้พันธะเพปไทด์หรือพันธะ C—N ในแอไมด์มีสภาพพันธะคู่เล็กน้อย

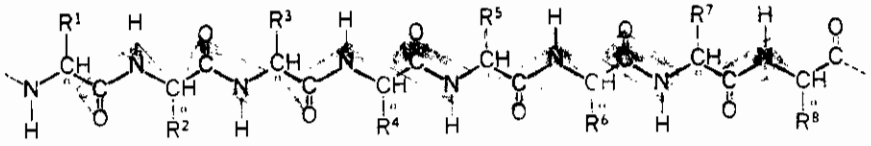
ข้อยืนยันที่แสดงว่าพันธะเพปไทด์มีสภาพพันธะคู่ก็คือความยาวพันธะ พันธะเพปไทด์มีความยาวสั้นกว่าพันธะเดี่ยว C—N โดยทั่วไป กล่าวคือ พันธะ C—N ในแอไมด์มีความยาว 1.32 Å แต่พันธะเดี่ยว C—N ในอะมีนมีความยาว 1.47 Å



การที่อิเล็กตรอนของไนโตรเจนสามารถเคลื่อนที่เข้าไปในหมู่คาร์บอนีลได้ ทำให้สภาพเบสที่ไนโตรเจนลดลง นอกจากนี้เนื่องจากพันธะเพปไทด์มีสภาพพันธะคู่ จึงทำให้พันธะ C—N ถูกตรึงไว้ ไม่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ และอะตอมต่าง ๆ ที่เกาะกับหมู่คาร์บอนีลและที่เกาะกับไนโตรเจนอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน

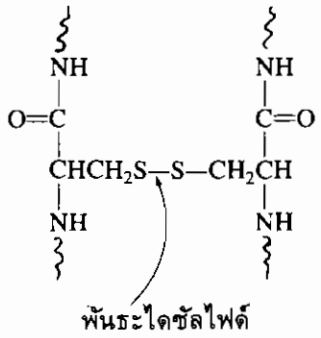


พันธะที่ยังหมุนได้อย่างอิสระในเพปไทด์และโปรตีน คือ พันธะ C_α—N และพันธะ C_α—C



นอกจากนี้แล้วการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ยังพบว่า โซ่กิ่ง (R) ซึ่งเกาะอยู่กับระนาบของพันธะเพปไทด์จะอยู่ตรงข้ามกันเพื่อลดการปะทะกันระหว่างโซ่กิ่งด้วยกัน

(2) พันธะไดซัลไฟด์ พันธะไดซัลไฟด์ (disulfide bond) เป็นพันธะโคเวเลนต์ซึ่งเชื่อมระหว่างกรดแอลฟาอะมีโนในโซ่เพปไทด์หรือโซ่โปรตีนที่ตำแหน่งซิสทะอีน (cysteine)

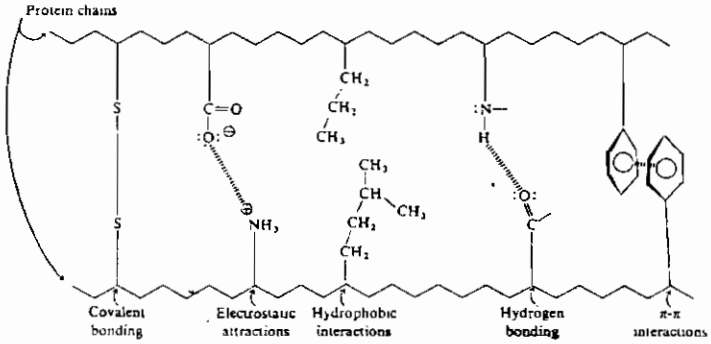


ไดซัลไฟด์ (R—S—S—R) เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างอ่อนของสารประกอบประเภทไทออล (thiol) พันธะไดซัลไฟด์ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายทำให้ได้ไทออลกลับคืนมา ดังสมการ 8.18

$$2RSH \underset{\text{รีดักชัน}}{\overset{\text{ออกซิเดชัน}}{\rightleftharpoons}} RSSR \qquad \text{..... (8.18)}$$

พันธะไดซัลไฟด์ที่เชื่อมระหว่างซิสทะอีนสองหน่วยในโซ่เดียวกันจะทำให้เกิดเป็นวงในโซ่ขึ้น แต่ถ้าพันธะไดซัลไฟด์เชื่อมระหว่างซิสทะอีนสองหน่วยซึ่งอยู่คนละโซ่จะเป็นการเชื่อมโซ่ทั้งสองเข้าด้วยกัน

8.1.4.2 พันธะนอนโคเวเลนต์ นอกจากพันธะโคเวเลนต์ที่ได้กล่าวมาแล้ว โปรตีนยังมีพันธะนอนโคเวลนต์ซึ่งจะช่วยให้รูปทรงต่าง ๆ ของโปรตีนคงรูปคงร่างอยู่ได้โดยไม่เปลี่ยนแปลง พันธะนอนโคเวเลนต์เหล่านี้ได้แก่ แรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) อันตรกิริยาของหมู่อะตอมที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interaction) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) และอันตรกิริยาระหว่างพันธะพาย ($\pi - \pi$ interaction) (ดูภาพ 8.4)

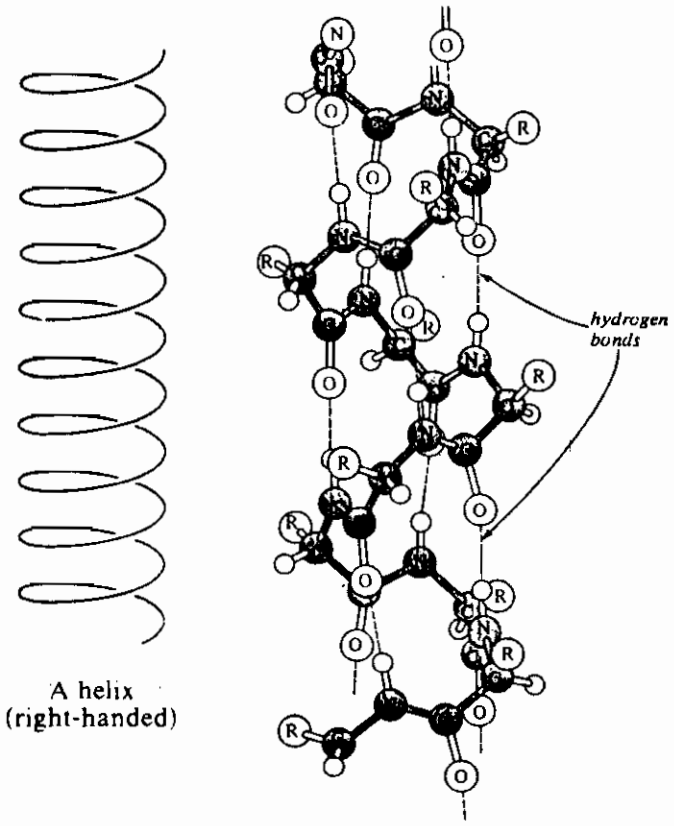


ภาพ 8.4 พันธะโคเวเลนต์และพันธะนอนโคเวเลนต์ในโปรตีน

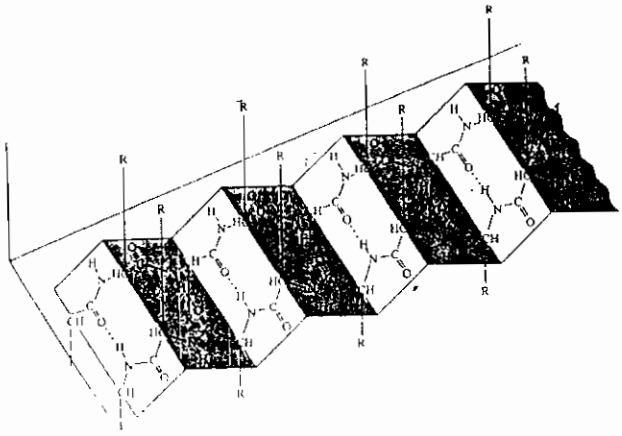
8.1.5 โครงสร้างของโปรตีน โครงสร้างของโปรตีนแบ่งได้เป็นสี่ระดับ คือ โครงสร้างปฐมภูมิ (primary structure) โครงสร้างทุติยภูมิ (secondary structure) โครงสร้างตติยภูมิ (tertiary structure) และโครงสร้างจตุตถภูมิ (quarternary structure)

8.1.5.1 โครงสร้างปฐมภูมิ โครงสร้างปฐมภูมิเป็นโครงสร้างที่บอกถึงจำนวนและลำดับการจัดเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมีโนในโซ่โปรตีนโดยไม่ต้องแสดงตำแหน่งของพันธะต่าง ๆ

8.1.5.2 โครงสร้างทุติยภูมิ โครงสร้างทุติยภูมิเป็นโครงสร้างของโปรตีนอันเป็นผลมาจากอันตรกิริยาแบบไม่สร้างพันธะ (nonbonding interaction) ของหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ ในโปรตีน ทำให้โปรตีนมีโครงรูปที่สำคัญได้สองแบบ คือ รูปเกลียวชนิดแอลฟา (α–helix) ดังภาพ 8.5 และรูปแผ่นหยักลอนชนิดเบตา (β–pleated sheet) ดังภาพ 8.6

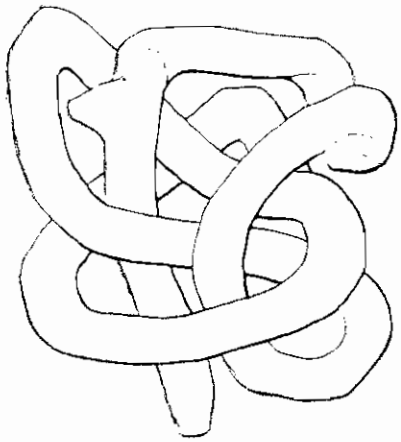


ภาพ 8.5 โครงสร้างทุติยภูมิแบบหนึ่งของโปรตีนเป็นรูปเกลียวชนิดแอลฟา



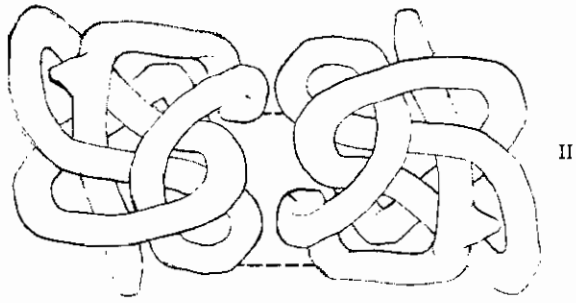
ภาพ 8.6 โครงสร้างทุติยภูมิอีกแบบหนึ่งของโปรตีนเป็นรูปแผ่นหยักลอนชนิดเบตา

8.1.5.3 **โครงสร้างตติยภูมิ** โครงสร้างตติยภูมิเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการขดและพับไปมาของโซ่โปรตีนรูปเกลียว ทำให้โปรตีนมีลักษณะเป็นก้อนและคงรูปคงร่างไว้ด้วยอันตรกิริยาแบบไม่สร้างพันธะและพันธะไดซัลไฟด์ (ภาพ 8.7)



ภาพ 8.7 โครงสร้างตติยภูมิของโปรตีน

8.1.5.4 **โครงสร้างจตุตถภูมิ** โครงสร้างจตุตถภูมิเป็นโครงสร้างของโปรตีนที่ประกอบด้วยโครงสร้างตติยภูมิประกบเข้าคู่กัน แต่ละโครงสร้างตติยภูมิในโครงสร้างจตุตถภูมิเรียกว่า มอนอเมอร์ มอนอเมอร์ทั้งหลายในโครงสร้างจตุตถภูมิจะยึดเหนี่ยวกันไว้ด้วยอันตรกิริยาแบบไม่สร้างพันธะ ตัวอย่างเช่น ฮีโมโกลบินเป็นเททระเมอร์ซึ่งประกอบด้วยโซ่เพปไทด์สี่โซ่ซึ่งแต่ละโซ่มีลักษณะเป็นโครงสร้างตติยภูมิแล้วมาประกบกัน เอนไซม์ชื่อ phosphorylase เป็นไดเมอร์ซึ่งประกอบด้วยโซ่เพปไทด์สองโซ่ โดยที่แต่ละโซ่มีโครงสร้างตติยภูมิมาประกบเข้าคู่กัน ดังภาพ 8.8

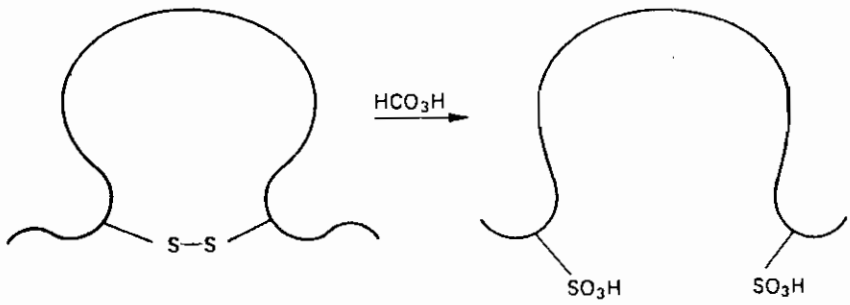


ภาพ 8.8 โครงสร้างจตุตถภูมิของโปรตีน

8.1.6 การหาโครงสร้างปฐมภูมิของโปรตีน การวิเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาเคมีจะทำให้เราทราบโครงสร้างปฐมภูมิของโปรตีนได้ การทราบโครงสร้างปฐมภูมิจะทำให้เราทราบโครงสร้างทุติยภูมิ โครงสร้างตติยภูมิ และโครงสร้างจตุตถภูมิได้ในที่สุด การหาโครงสร้างปฐมภูมิมีสี่ขั้นตอนดังต่อไปนี้

8.1.6.1 ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์ ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์ (complete hydrolysis) เป็นการทำให้กรดแอลฟาอะมีโนทั้งหมดในพอลิเพปไทด์หรือโปรตีนแตกตัวเป็นกรดแอลฟาอะมีโนอิสระ

ก่อนที่จะทำให้พอลิเพปไทด์หรือโปรตีนแยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์จะต้องทำลายพันธะไดซัลไฟด์ซึ่งมีอยู่ในพอลิเพปไทด์หรือโปรตีนเสียก่อน โดยการออกซิไดส์ซัลไฟด์ด้วยกรดเพอร์ออกซิฟอร์มิก (peroxyformic acid) ซึ่งจะเปลี่ยนซิสทะอีนเป็นกรดซิสทะอิก (cysteic aicd) สองหน่วย (สมการ 8.19) แต่ถ้าโปรตีนไม่มีพันธะไดซัลไฟด์ก็ข้ามขั้นตอนนี้ไปได้

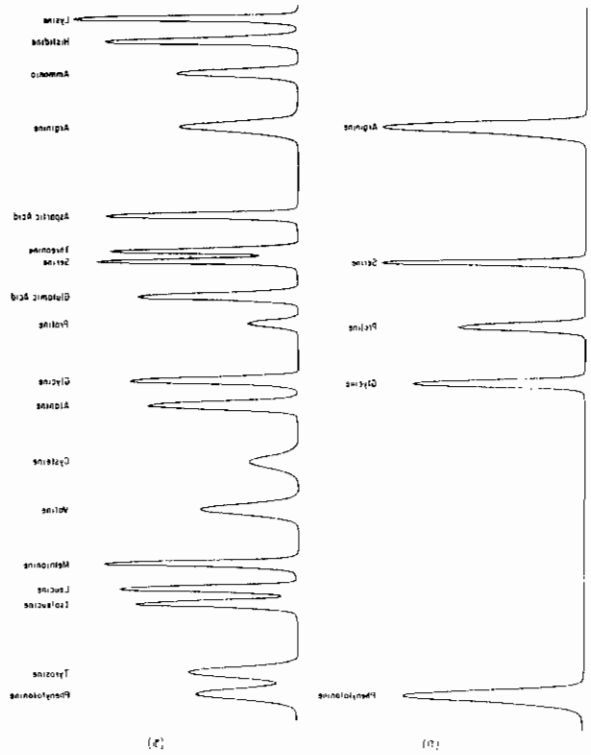


..... (8.19)

ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์ที่พันธะแอไมด์ในพอลิเพปไทด์หรือโปรตีน ใช้ 6*N* HCl ที่อุณหภูมิ 110° ต้มเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งนับว่านานเพียงพอที่จะทำให้กรดแอลฟาอะมีโนทุกตัวในโปรตีนแตกตัวออกมาเป็นอิสระ สารละลายจากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำนี้เมื่อทำให้บริสุทธิ์และนำไปวิเคราะห์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแล้ว จะทำให้ทราบปริมาณและอัตราส่วนของกรดแอลฟาอะมีโนชนิดต่าง ๆ ในโปรตีนนั้นได้ (ภาพ 8.9)

8.1.6.2 ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วน ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วน (partial hydrolysis) จะตัดพอลิเพปไทด์หรือโปรตีนเป็นเส้นสั้น ๆ มีหลายวิธี วิธีที่ดีที่สุดคือใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง เอนไซม์ที่ทำหน้าที่นี้เรียกว่า proteolase ซึ่งจะทำหน้าที่ตัดโปรตีนขาดเฉพาะแห่ง proteolase มีหลายตัว ได้แก่

(1) ทริปซิน (trypsin) เป็นเอนไซม์ที่จะตัดโปรตีนขาดทางด้านขวาของ lysine (lys) และ arginine (arg)



ภาพ 8.9 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดแอลฟาอะมีโนโดยโครมาโทกราฟี
(ก) โครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง
(ข) โครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานที่ทราบชนิดของกรดแอลฟาอะมีโนและมีจำนวนโมลเท่า ๆ กัน

(2) คีโมทริปซิน (chymotrypsin) เป็นเอนไซม์ที่จะตัดโปรตีนขาดทางด้านขวาของ phenylalanine (phe), tryptophan (trp) และ tyrosine (tyr)

(3) เพปซิน (pepsin) เป็นเอนไซม์ที่จะตัดโปรตีนขาดทางด้านขวาของ phenylalamine (phe), tryptophan (trp), tyrosine (tyr), leucine (leu), aspartic acid (asp) และ glutamic acid (glu)

นอกจากจะใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งแล้ว ยังมีอีกวิธีหนึ่งคือการใช้สารเคมีเป็นตัวเร่งในการตัดพอลิเพปไทด์หรือโปรตีนเป็นท่อนสั้น ๆ สารเคมีที่กล่าวถึงนี้คือ ไซแอโนเจนโบรไมด์ (cyanogen bromide, CNBr) สารเคมีนี้จะตัดโปรตีนขาดทางด้านขวาของ methionine (met)

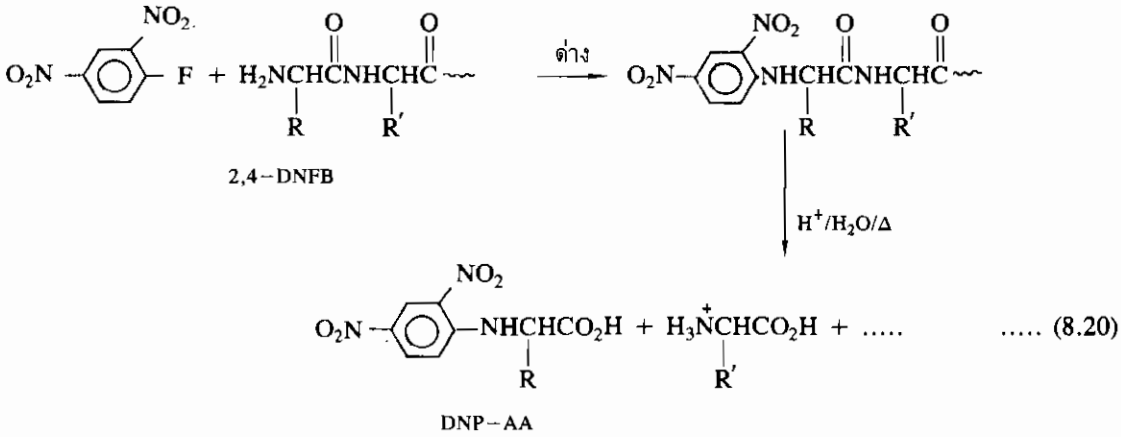
หลักการของปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วนก็คือ ให้พอลิเพปไทด์หรือโปรตีนทำปฏิกิริยาโดยใช้เอนไซม์ตัวใดตัวหนึ่ง โดยมากมักจะใช้ทริปซินเพราะทำให้เกิดการแยกสลายด้วยน้ำที่ตำแหน่งตามต้องการได้ดีที่สุด สารละลายจากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำจะถูกนำไปแยกเอาเพปไทด์ชนิดต่าง ๆ ออกจากกันโดยวิธีโครมาโทกราฟี เพปไทด์เส้นสั้น ๆ แต่ละเส้นที่ได้จากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วนของโปรตีนจะประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโนประมาณ 2–20 หน่วย

กระบวนการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วนจะกระทำใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยใช้เอนไซม์ตัวอื่นทำการแยกสลายโปรตีนชนิดเดียวกันด้วยน้ำ แต่โดยมากจะใช้สารเคมีคือไซแอโนเจนโบรไมด์

เพปไทด์ท่อนสั้น ๆ ทั้งหลายที่ได้จากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วนทั้งสองครั้งจะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อหาลำดับการเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมีโนต่อไป

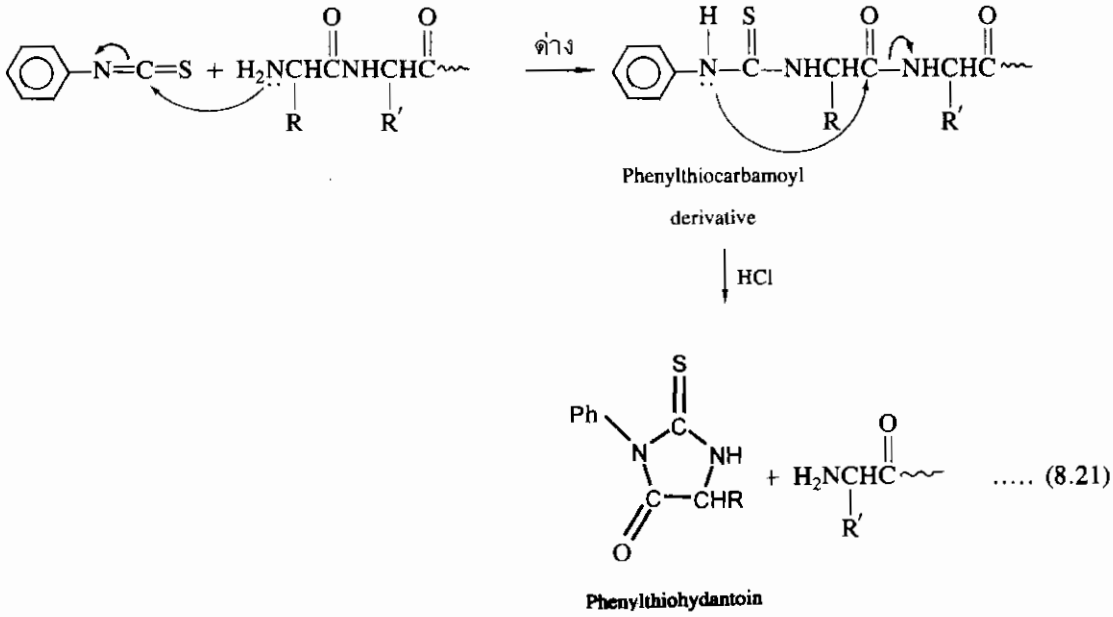
8.1.6.3 การหากรดแอลฟาอะมีโนปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโน การหาชนิดของกรดแอลฟาอะมีโนที่ปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนมีสองวิธีคือ วิธีของแซงเออร์ (Sanger method) และการทำให้แตกสลายแบบเอดมัน (Edman degradation)

(1) วิธีของแซงเออร์ หมู่อะมีโนที่ปลายโซ่ของพอลิเพปไทด์หรือโปรตีนเมื่อทำปฏิกิริยากับ 2,4–dinitrofluorobenzene (2,4–DNFB) ในเอทานอล จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แอโรแมทิกด้วยนิวคลีโอไฟล์ ทำให้หมู่อะมีโนที่ปลายโซ่โปรตีนมีหมู่ 2,4–DNP เกาะอยู่ ซึ่งจะถูกนำไปให้แยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์ต่อไป กรดแอลฟาอะมีโนทุกตัวในโซ่โปรตีนจะแตกตัวออกมาเป็นอิสระ ส่วนกรดแอลฟาอะมีโนที่ปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนจะมีหมู่ 2,4–DNP เกาะอยู่ด้วย ซึ่งมีชื่อย่อว่า DNP–AA เป็นสารสีเหลือง (สมการ 8.20) เมื่อแยก DNP–AA ออกมาและพิสูจน์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแล้ว ก็จะทราบว่ากรดแอลฟาอะมีโนที่ปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนเป็นกรดแอลฟาอะมีโนตัวใด



..... (8.20)

(2) การทำให้แตกสลายแบบเอดมัน วิธีนี้ค้นพบโดย Pehr Edman จากสถาบัน Max Planck Institute of Biochemistry เมือง Munich ประเทศเยอรมันนี เป็นวิธีที่นิยมใช้กันแพร่หลายมากที่สุด วิธีนี้เป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่อะมีโนกับ phenyl isothiocyanate ให้ผลผลิตเป็นสารประกอบประเภทไทโอยูเรีย (thiourea) ต่อจากนั้นจะให้ทำปฏิกิริยาการแยกสลายอย่างอ่อนด้วยน้ำที่มีกรดเกลือ จะทำให้กรดแอลฟาอะมีโนเฉพาะที่อยู่ปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนเพียงหมู่เดียวหลุดออกมาในสภาพของ phenylthiohydantoin (สมการ 8.21) ซึ่งจะถูกแยกออกไปเพื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ต่อไป



..... (8.21)

ข้อดีของวิธีของเอดมันก็คือ หลังจากปฏิกิริยาการแยกสลายอย่างอ่อนด้วยน้ำแล้ว กรดแอลฟาอะมีโนที่เหลืออยู่ในโซ่เพปไทด์จะไม่แตกตัวออกมาเป็นอิสระ ดังนั้นโซ่เพปไทด์ที่เหลือจึงสามารถเวียนกลับไปวิเคราะห์ซ้ำอีกได้ โดยที่หมู่อะมีโนตัวใหม่จะเป็นของกรดแอลฟาอะมีโนตัวในถัดเข้าไป กระบวนการทั้งหมดของวิธีเอดมันซึ่งรวมทั้งการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยสามารถกระทำได้อย่างอัตโนมัติในเครื่องมือสำเร็จที่เรียกว่า Protein sequentor ในทางปฏิบัติ การวิเคราะห์กรดแอลฟาอะมีโนจากปลายโซ่ตามวิธีของเอดมันไม่ควรเกิน 15–20 หน่วย ถ้ามากกว่านี้สารละลายอาจมีกรดแอลฟาอะมีโนชนิดต่าง ๆ ปะปนกันมากเกินไป อาจทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนได้

8.1.6.4 การหากรดแอลฟาอะมีโนปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิล วิธีที่ประสบผลสำเร็จในการวิเคราะห์กรดแอลฟาอะมีโนที่ปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิลคือวิธีที่ใช้เอนไซม์ซึ่งเป็นวิธีที่ดีกว่าใช้สารเคมี กรดแอลฟาอะมีโนที่อยู่ปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิลจะถูกดึงออกจากโซ่โดยใช้เอนไซม์ชื่อ carboxypeptidase ซึ่งสกัดได้จากตับอ่อน กรดแอลฟาอะมีโนที่หลุดออกมาจะถูกนำไปเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ต่อไป ส่วนโซ่เพปไทด์ที่เหลือ กรดแอลฟาอะมีโนตัวในถัดไปทางด้านหมู่คาร์บอกซิลก็จะเป็นกรดแอลฟาอะมีโนปลายโซ่ตัวใหม่ต่อไป เอนไซม์ดังกล่าวก็จะทำหน้าที่ดึงกรดแอลฟาอะมีโนตัวใหม่ที่ปลายโซ่ให้หลุดออกมาอีก เช่นนี้เรื่อยไป จะทำให้ทราบชนิดของกรดแอลฟาอะมีโนจากปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิลเป็นลำดับ ในทางปฏิบัติควรวิเคราะห์เพียง 3–4 หน่วย มิฉะนั้นอาจได้ข้อมูลที่ไม่ถูกต้อง

ตัวอย่าง Eicosapeptide เป็นเพปไทด์ชนิดหนึ่งซึ่งประกอบด้วยกรดแอลฟาอะมีโนจำนวน 20 หน่วย มีองค์ประกอบดังนี้ gly_2, ala_4, leu_4, phe_3, trp, lys_2, met_2, ser, arg จากการวิเคราะห์กรดแอลฟาอะมีโนที่ปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนโดยวิธีของแซงเออร์พบว่าเป็น alanine และที่ปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิล โดยใช้เอนไซม์ชื่อ carboxypeptidase พบว่าเป็น phenylalanine เพปไทด์นี้ถูกแยกสลายด้วยน้ำโดยใช้เอนไซม์ทริปซินเป็นตัวเร่งจะถูกตัดเป็นสี่ท่อน คือ เป็นไทรเพปไทด์หนึ่งท่อน เพนทะเพปไทด์สองท่อน และเฮปทะเพปไทด์หนึ่งท่อน เพปไทด์สั้น ๆ ทั้งสี่ท่อนนี้ได้ถูกนำไปวิเคราะห์หาลำดับการเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมีโนและปรากฏผลดังนี้

T_1 : trp · phe · arg

T_2 : ala · leu · gly · met · lys

T_3 : leu · gly · leu · leu · phe

T_4 : ala · ala · ser · met · ala · phe · lys

จากผลการทดลองถึงขั้นนี้ทำให้เราทราบว่า T_3 ซึ่งมี phenylalanine เป็นหน่วยสุดท้ายที่ปลายโซ่เป็นชิ้นส่วนที่อยู่ทางปลายขวามือ และ T_2 หรือ T_4 ซึ่งมี alanine อยู่ทางปลายโซ่ด้านหมู่อะมีโนจะเป็นชิ้นส่วนท่อนแรกที่อยู่ทางปลายซ้ายมือ แต่ไม่สามารถบอกได้ในขั้นนี้ว่าท่อนแรกทางซ้ายมือจะเป็น T_2 หรือ T_4 ดังนั้นข้อมูลที่ได้จนถึงขั้นนี้จึงไม่เพียงพอที่จะตัดสินได้ว่าเพปไทด์ดังกล่าวมีลำดับการเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมิโนตลอดทั้งเส้นเป็นอย่างไร

ขั้นต่อไปจึงต้องนำ eicosapeptide มาอีกจำนวนหนึ่ง และให้แยกสลายด้วยน้ำโดยใช้ไซแอโนเจนโบรไมด์เป็นตัวเร่ง ทำให้แบ่งเพปไทด์เป็นเส้นสั้น ๆ ได้ 3 ท่อน เมื่อแยกเพปไทด์เส้นสั้น ๆ ทั้งสามท่อนออกจากกันแล้ว ก็นำไปวิเคราะห์หาลำดับการเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมีโนแต่ละท่อนต่อไป และปรากฏผลดังนี้

C_1 : ala · leu · gly · met

C_2 : ala · phe · lys · leu · gly · leu · leu · phe

C_3 : lys · trp · phe · arg · ala · ala · ser · met

จากผลการทดลองโดยใช้ไซแอโนเจนโบรไมด์ทำให้ทราบว่า C_2 ซึ่งมี phenylalnine อยู่ทางปลายโซ่ด้านหมู่คาร์บอกซิลเป็นชิ้นส่วนที่อยู่ปลายสุดขวามือของโซ่เพปไทด์

โดยการเริ่มต้นจากชิ้นส่วนที่อยู่ปลายสุดข้างใดข้างหนึ่งที่เราทราบแน่นอนแล้วก่อน ซึ่งในตัวอย่างนี้คือ T_3 และ C_2 ที่ได้จากทั้งสองปฏิกิริยาเป็นชิ้นส่วนทางขวามือสุด และโดยการจัดให้กรดแอลฟาอะมีโนในโซ่เพปไทด์ทั้งสองสายให้ตรงกันแล้ว จะทำให้เราทราบลำดับการเรียงตัวของกรดแอลฟาอะมีโนทั้งสายได้ ดังต่อไปนี้

T_3 : leu·gly·leu·leu·phe·

C_2 : ala·phe·lys·leu·gly·leu·leu·phe

T_4 : ala·ala·ser·met·ala·phe·lys

C_3 : lys·trp·phe·arg·ala·ala·ser·met

T_1 : trp·phe·arg

T_2 : ala·leu·gly·met·lys

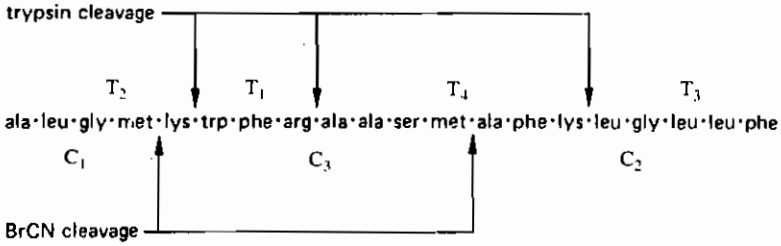
C_1 : ala·leu·gly·met

---

ala·leu·gly·met·lys·trp·phe·arg·ala·ala·ser·met·ala·phe·lys·leu·gly·leu·leu·phe

---

จะเห็นได้ว่าเมื่อโซ่เพปไทด์ในตัวอย่างข้างต้นถูกแยกสลายด้วยน้ำโดยใช้เอนไซม์และไซแอโนเจนโบรไมด์เป็นตัวเร่ง จะตัดโซ่เพปไทด์ขาดที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้



8.2 คาร์โบไฮเดรต

คาร์โบไฮเดรตเป็นสารประกอบประเภทพอลิไฮดรอกซิแอลดิไฮด์ (polyhydroxy aldehyde) หรือพอลิไฮดรอกซิคีโทน (polyhydroxy ketone) หรือสารประกอบใดที่ถูกแยกสลายด้วยน้ำแล้วให้พอลิไฮดรอกซิแอลดิไฮด์หรือพอลิไฮดรอกซิคีโทน

คาร์โบไฮเดรตแบ่งออกเป็นประเภทต่าง ๆ ดังนี้

(1) ***มอโนแซ็กคาไรด์ (monosaccharide)*** คือ คาร์โบไฮเดรตที่ไม่สามารถแยกสลายด้วยน้ำได้ต่อไปอีกแล้ว

(2) ***ไดแซ็กคาไรด์ (disaccharide)*** คือ คาร์โบไฮเดรตที่แยกสลายด้วยน้ำแล้วให้มอโนแซ็กคาไรด์สองโมเลกุล

(3) ***ไทรแซ็กคาไรด์ (trisaccharide)*** คือ คาร์โบไฮเดรตที่แยกสลายด้วยน้ำแล้วให้มอโนแซ็กคาไรด์สามโมเลกุล

(4) ***เททระแซ็กคาไรด์ (tetrasaccharide)*** คือ คาร์โบไฮเดรตที่แยกสลายด้วยน้ำแล้วให้มอโนแซ็กคาไรด์สี่โมเลกุล

(5) ***พอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide)*** คือ คาร์โบไฮเดรตที่แยกสลายด้วยน้ำแล้วให้มอโนแซ็กคาไรด์หลายโมเลกุล

คาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยมอโนแซ็กคาไรด์ 2–9 โมเลกุล มีชื่อเรียกรวมกันว่า ออลิโกแซ็กคาไรด์ (oligosaccharide) มอโนแซ็กคาไรด์และออลิโกแซ็กคาไรด์มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า น้ำตาล (sugar)

8.2.1 มอโนแซ็กคาไรด์

8.2.1.1 ประเภทของมอโนแซ็กคาไรด์

(1) ***จำแนกตามหมู่ฟังก์ชันนัล*** ถ้าจำแนกมอโนแซ็กคาไรด์ตามประเภทของหมู่ฟังก์ชันนัลแล้ว จะมีมอโนแซ็กคาไรด์สองประเภทคือ

แอลโดส (aldose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีหมู่แอลดิไฮด์เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล

คีโทส (ketose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีหมู่คีโทนเป็นหมู่ฟังก์ชันนัล

(2) จำแนกตามจำนวนคาร์บอนอะตอม ถ้าจำแนกมอโนแซ็กคาไรด์ตามจำนวนคาร์บอนอะตอมแล้ว จะมีมอโนแซ็กคาไรด์ประเภทต่าง ๆ ดังนี้

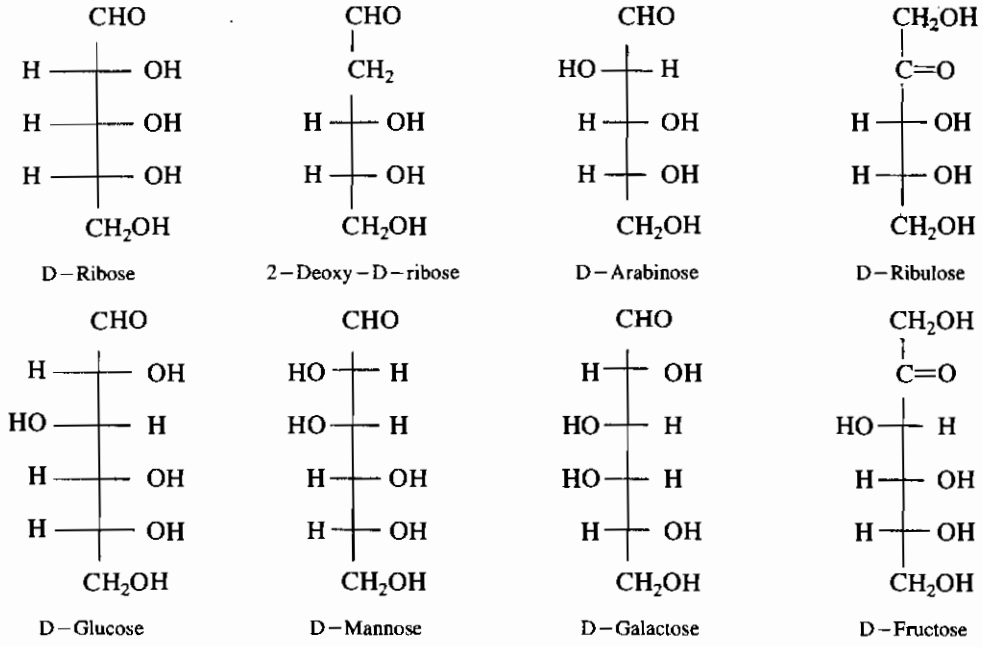
ไทรโอส (triose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีคาร์บอนสามอะตอม

เทโทรส (tetrose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีคาร์บอนสี่อะตอม

เพนโทส (pentose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีคาร์บอนห้าอะตอม

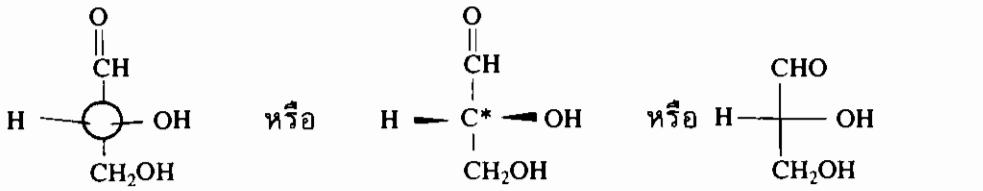
เฮกโซส (hexose) คือ มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีคาร์บอนหกอะตอม

การจำแนกมอโนแซ็กคาไรด์ทั้งสองประเภทมักจะใช้คู่กันไปเพื่อบอกชนิดของหมู่ฟังก์ชันนัลและจำนวนคาร์บอนอะตอม เช่น แอลโดสที่มีคาร์บอนสี่อะตอมเรียกว่า แอลโดเทโทรส (aldotetrose) คีโทสที่มีคาร์บอนห้าอะตอมเรียกว่า คีโทเพนโทส (ketopentose) เป็นต้น (ภาพ 8.10)

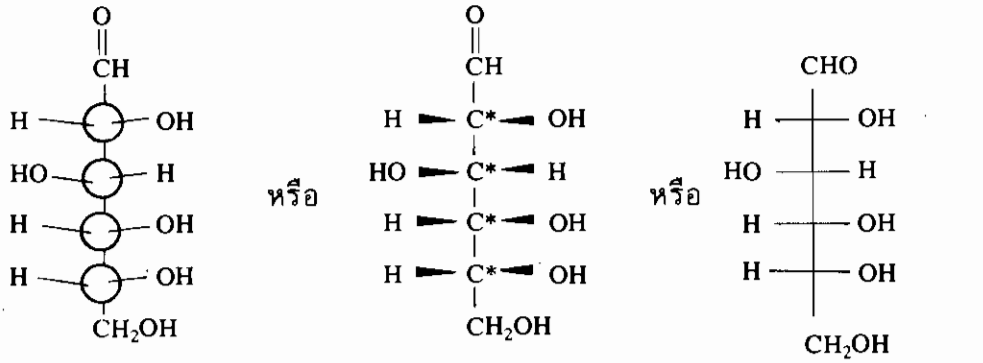


ภาพ 8.10 โครงสร้างภาพฉายแบบฟิสเชอร์ของมอโนแซ็กคาไรด์ที่สำคัญบางตัว

8.2.1.2 ภาพฉายแบบฟิสเชอร์ มอโนแซ็กคาไรด์ทุกตัวยกเว้น dihydroxyketone มีไครัลคาร์บอนอย่างน้อยหนึ่งอะตอม กลิเซอแรลดิไฮด์มีไครัลคาร์บอนหนึ่งอะตอม ส่วนกลูโคสมีไครัลคาร์บอนถึงสี่อะตอม ในปี ค.ศ. 1880 Emil Fischer ซึ่งได้รับการยกย่องว่าเป็นบิดาวิชาเคมีสาขาคาร์โบไฮเดรต เป็นผู้คิดค้นวิธีเขียนสูตรโครงสร้างของคาร์โบไฮเดรต โดยใช้สัญลักษณ์เป็นรูปกากบาทแสดงทิศทางของอะตอมรอบ ๆ ไครัลคาร์บอน สูตรโครงสร้างที่เขียนตามแบบของฟิสเชอร์เรียกว่า สูตรภาพฉายแบบฟิสเชอร์ (Fischer Projcction formula) หรือภาพฉายแบบฟิสเชอร์ (Fischer Projection) ดังตัวอย่างต่อไปนี้



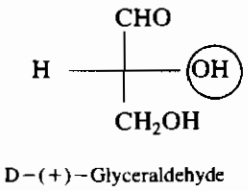
D–Glyceraldehyde ภาพฉายแบบฟิสเชอร์



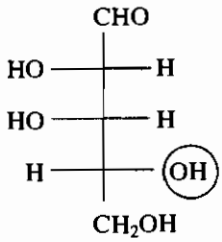
D–Glucose ภาพฉายแบบฟิสเชอร์

ภาพฉายแบบฟิสเชอร์เป็นภาพสองมิติ แต่มีความหมายเป็นสามมิติ หมายความว่า อะตอมหรือหมู่อะตอมที่อยู่ในแนวนอนของรูปกากบาท (ทางซ้ายและขวาของไครัลคาร์บอน) มีทิศทางชี้เข้าหาผู้อ่าน ส่วนอะตอมหรือหมู่อะตอมที่อยู่ในแนวตั้ง (บนและล่างของไครัลคาร์บอน) มีทิศทางชี้ออกจากผู้อ่าน จุดตัดของเส้นแนวนอนและแนวตั้งคือไครัลคาร์บอน ในการเขียนสูตรโครงสร้างของมอโนแซ็กคาไรด์ตามแบบของฟิสเชอร์นั้น กำหนดให้หมู่คาร์บอนีลซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันนัลที่ออกซิไดส์ได้ง่ายที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งยอดบนสุดของโมเลกุล ดังนั้นคาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนีลจึงเป็นคาร์บอนอะตอมตำแหน่ง 1 คาร์บอนอื่น ๆ ในโมเลกุลให้อยู่ในตำแหน่งถัดลงมาในแนวดิ่ง

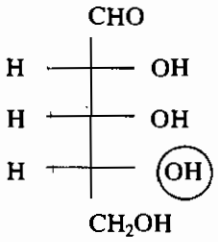
8.2.1.3 การเรียกชื่อในระบบ D/L ระบบ D/L ใช้บอกทิศทางของอะตอมที่ไครัล-คาร์บอนสุดท้าย (ตัวเลขตำแหน่งมากที่สุด) ของคาร์โบไฮเดรตที่เป็นโซ่เปิด คาร์โบไฮเดรตที่มีโครงแบบ D คือคาร์โบไฮเดรตที่มีสเตอรีโอเคมีที่ไครัลคาร์บอนซึ่งอยู่ไกลที่สุดจากหมู่คาร์บอนีลเหมือนกับ D–glyceraldehyde นั่นคือมีหมู่ –OH อยู่ทางขวาของไครัลคาร์บอนตัวสุดท้าย ส่วนคาร์โบไฮเดรตที่มีหมู่ –OH อยู่ทางซ้ายของไครัลคาร์บอนตัวสุดท้ายจะมีโครงแบบ L ดังตัวอย่างต่อไปนี้



D–(+)–Glyceraldehyde



D–Lyxose

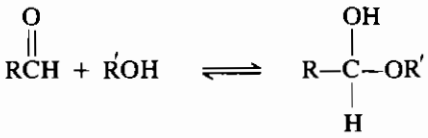


D–Ribose

มอโนแซ็กคาไรด์ธรรมชาติเกือบทุกชนิดเป็นชนิด D คือมีหมู่ –OH ที่ไครัลคาร์บอนอะตอมสุดท้ายอยู่ทางขวาของโมเลกุล เช่น D–glucose, D–fructose, D–mannose เป็นต้น

จงสังเกตว่า ระบบ D/L หรือระบบ R/S ไม่มีความเกี่ยวข้องกับทิศทางการหมุนระนาบแสง (+/–) แต่อย่างใด

8.2.1.4 โครงสร้างเป็นวง กลูโคสมีหมู่แอลดิไฮด์ที่คาร์บอน-1 และมีหมู่ไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่ง 2, 3, 4, 5 และ 6 โดยปกติแล้วแอลกอฮอล์สามารถทำปฏิกิริยากับแอลดิไฮด์ให้ผลผลิตประเภทเฮมิแอซิแทล (hemiacetal) ดังสมการ 8.22

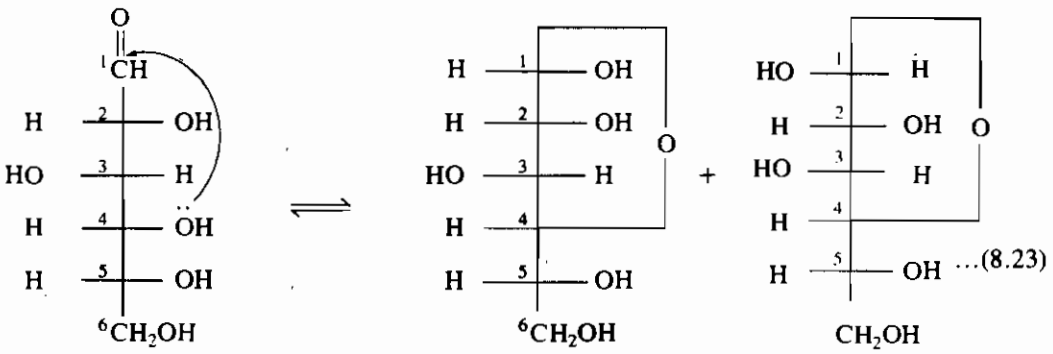


..... (8.22)

Hemiacetal

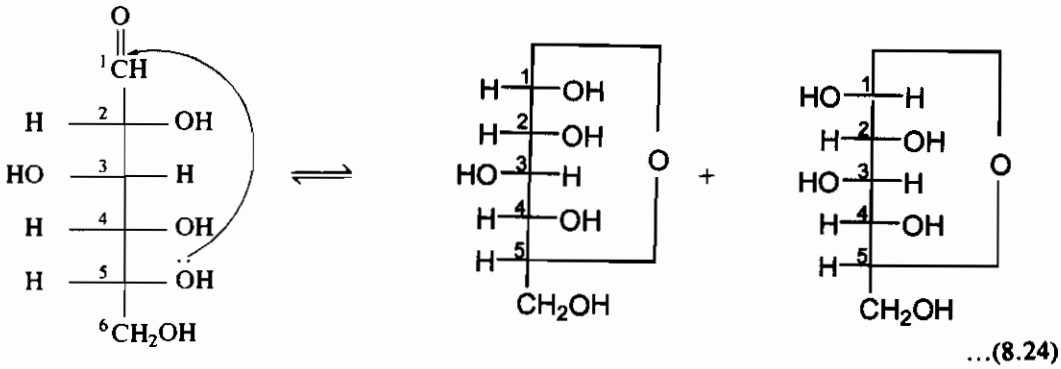
ดังนั้นเมื่อนำกลูโคสมาละลายน้ำ หมู่แอลดิไฮด์และหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลเดียวกันของกลูโคส จึงทำปฏิกิริยากันได้ และให้ผลผลิตประเภทเฮมิแอซิแทลเช่นเดียวกัน แต่เฮมิแอซิแทลที่เกิดจากหมู่ –CHO และหมู่ –OH ในโมเลกุลเดียวกันอย่างเช่นกลูโคส จะทำให้โมเลกุลกลายเป็นวงเรียกว่า วงเฮมิแอซิแทล (cyclic hemiacetal) วงเฮมิแอซิแทลของกลูโคสอาจเป็นวงขนาดสาม สี่ ห้า หก หรือเจ็ดอะตอม ซึ่งเกิดจากการใช้ออกซิเจนที่คาร์บอนตำแหน่ง 2, 3, 4, 5 หรือ 6 ตามลำดับ เข้าเกาะกับหมู่คาร์บอนิล อย่างไรก็ตามเราจะพบกลูโคสขนาดวงหกอะตอมเป็นส่วนใหญ่ เพราะในทางอุณหพลศาสตร์ วงขนาดหกอะตอมจะเสถียรกว่า โดยปกติแล้วปฏิกิริยาการม้วนเป็นวงที่มีขนาดห้าและหกอะตอมจะเกิดได้ง่ายกว่าวงขนาดที่เล็กกว่าหรือใหญ่กว่าวงขนาดห้าและหกอะตอม ในขณะเดียวกันจากการศึกษาเปรียบเทียบอัตราการเกิดวงขนาดห้าอะตอมกับวงขนาดหกอะตอมแล้ว พบว่าวงขนาดห้าอะตอมเกิดได้เร็วกว่าหรือว่องไวกว่า แต่เมื่อปล่อยให้สู่ภาวะสมดุลแล้ว จะพบว่ามีวงขนาดหกอะตอมมากกว่าเพราะเสถียรกว่า (วงขนาดหกอะตอมมีความเครียดเชิงมุมน้อยกว่าและมีการสับหว่างของ

หมู่แทนที่ทำให้ลดการปะทะกันระหว่างหมู่แทนที่ต่าง ๆ) ปฏิกิริยาการม้วนเป็นวงของกลูโคส จึงเป็นตัวอย่างหนึ่งของปฏิกิริยาที่แสดงถึงการเกิดผลผลิตที่เป็นไปได้สองชนิด คือผลผลิตที่ควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และผลผลิตที่ควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์



...(8.23)

ภาพฉายแบบฟิสเชอร์ดัดแปลง
ของวงเฮมิแอซิแทลขนาดห้าอะตอม



...(8.24)

ภาพฉายแบบฟิสเชอร์ดัดแปลง
ของวงเฮมิแอซิแทลขนาดหกอะตอม

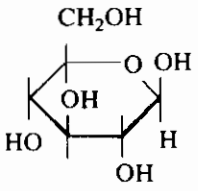
จากโครงสร้างของวงเฮมิแอซิแทลในสมการ 8.23 และ 8.24 จะสังเกตได้ว่า คาร์บอน–1 (คาร์บอนของหมู่แอลดิไฮด์) ซึ่งเดิมเมื่อเป็นโซ่เปิดไม่เป็นไครัลคาร์บอน แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ –OH จะกลายเป็นไครัลคาร์บอนในวงเฮมิแอซิแทล ทำให้วงเฮมิแอซิแทลของกลูโคสมีไดแอสเตอรีโอเมอร์เพิ่มขึ้นหนึ่งคู่

8.2.1.5 การเรียกชื่อโครงสร้างที่เป็นวง มอโนแซ็กคาไรด์ที่มีโครงสร้างเป็นวงเฮมิแอซิแทลขนาดห้าอะตอม ให้มีชื่อลงท้ายว่า ฟิวระโนส (furanose) ส่วนมอโนแซ็กคาไรด์ที่มีโครงสร้างเป็นวงเฮมิแอซิแทลขนาดหกอะตอมให้มีชื่อลงท้ายว่า ไพระโนส (pyranose) คำว่า furan– และ pyran– มาจากชื่อของเฮทเทอโรไซเดิลที่มีออกซิเจนอยู่ในวงขนาดห้าอะตอมและขนาดหกอะตอมตามลำดับ

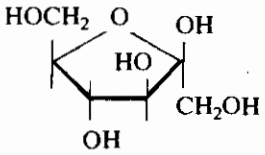
Furan

Pyran

การเรียกชื่อ ให้ตัดคำว่า –se ซึ่งเป็นท้ายชื่อของน้ำตาลโซ่เปิด แล้วเติมคำว่า furanose เมื่อเป็นวงเฮมิแอซิแทลขนาดห้าอะตอม หรือ pyranose เมื่อเป็นวงแฮมิแอซิแทลขนาดหกอะตอม ตัวอย่างเช่น D–glucopyranose คือ D–glucose ขนาดวงหกอะตอม D–fructofuranose คือ ฟรุกโตสขนาดวงห้าอะตอม เป็นต้น



D–Glucopyranose

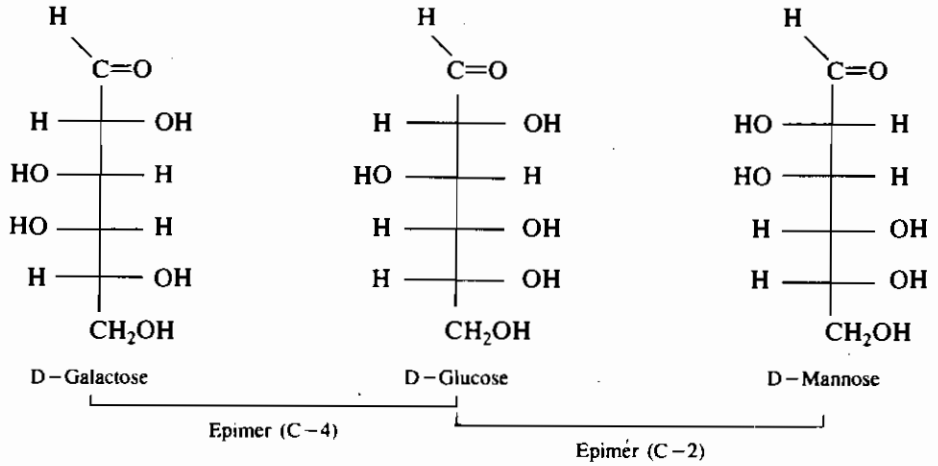


D–Fructofuranose

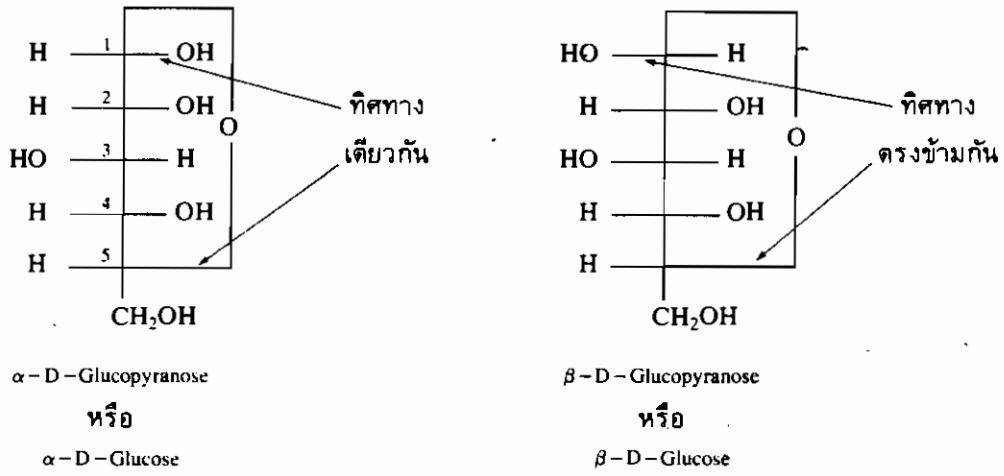
ถึงแม้ว่ากลูโคสที่ละลายในน้ำจะอยู่ในสภาพของวงไพระโนสเป็นส่วนใหญ่ก็ตาม แต่เมื่ออยู่ในเอนไซม์กลูโคสอาจอยู่ในสภาพของวงฟิวระโนสซึ่งปรากฏอยู่ในผลิตภัณฑ์ธรรมชาติหลายชนิด ตัวอย่างเช่น กรดไรโบนิวคลีอิก (ribonucleic acid, RNA) พบว่ากลูโคสอยู่ในสภาพของวงฟิวระโนส ไม่ใช่ไพระโนส

8.2.1.6 เอพิเมอร์และแอโนเมอร์

เอพิเมอร์ (epimer) คือ ไอโซเมอร์เชิงแสงที่มีโครงแบบสัมบูรณ์ แตกต่างกันที่ไครัลคาร์บอนตัวใดตัวหนึ่งเท่านั้น การเปลี่ยนโครงแบบที่เอพิเมอริกคาร์บอน (epimeric carbon) จะเปลี่ยนเอพิเมอร์หนึ่งเป็นอีกเอพิเมอร์หนึ่ง ตัวอย่างเช่น D–glucose, D–galactose และ D–mannose ต่างก็เป็นไดแอสเตอรีโอเมอร์ซึ่งกันและกัน นอกจากนี้ D–mannose กับ D–glucose ยังเป็นเอพิเมอร์ซึ่งกันและกัน และ D–galactose กับ D–glucose ก็เป็นเอพิเมอร์ซึ่งกันและกันด้วย



แอโนเมอร์ (anomer) คือ ไตแอสเตอรีโอเมอร์ที่มีโครงแบบแตกต่างกันที่แอโนเมอริกคาร์บอน (คาร์บอนที่มีออกซิเจนเกาะอยู่สองอะตอม) เท่านั้น ตัวอย่างเช่น D – glucose เมื่อเป็นวงเฮมิแอซิแทลจะมีไครัลคาร์บอนเกิดขึ้นใหม่อีกหนึ่งแห่ง คือที่คาร์บอน – 1 หรือคาร์บอนีลคาร์บอน และมีไตแอสเตอรีโอเมอร์เพิ่มขึ้นอีกหนึ่งคู่ ไตแอสเตอรีโอเมอร์คู่นี้มีโครงแบบที่แตกต่างกันที่ C – 1 ซึ่งเป็นแอโนเมอริกคาร์บอน (สมการ 8.24) ไดแอสเตอรีโอเมอร์คู่นี้จึงมีชื่อเรียกเฉพาะลงไปว่า แอโนเมอร์ แอโนเมอร์ของ D – glucose มีชื่อเรียกว่า α – D – glucose และ β – D – glucose การกำหนดโครงแบบเป็น α หรือ β โดยใช้ภาพฉายแบบฟิสเชอร์ตัดแปลง (modified Fischer projection) มีหลักเกณฑ์ดังนี้ ถ้าหมู่แทนที่ที่คาร์บอน – 1 มีทิศทางเดียวกับหมู่แทนที่ที่ไครัลคาร์บอนไกลสุด (คือ คาร์บอน – 5 ของกลูโคส) แอโนเมอร์นั้นคือ แอลฟา-แอโนเมอร์ (α – anomer) แต่ถ้าหมู่แทนที่ที่คาร์บอน – 1 มีทิศทางตรงข้ามกับหมู่แทนที่ที่ไครัลคาร์บอนไกลสุด แอโนเมอร์นั้นคือ เบตาแอโนเมอร์ (β – anomer)

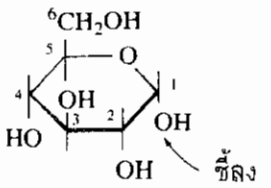


α – D – Glucopyranose
หรือ
α – D – Glucose

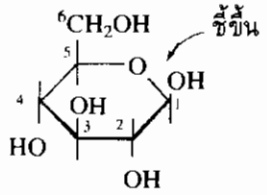
β – D – Glucopyranose
หรือ
β – D – Glucose

8.2.1.7 ภาพฉายแบบฮาเวิร์ท ถึงแม้ว่าภาพฉายแบบฟิสเชอร์จะใช้ได้ดีสำหรับคาร์โบไฮเดรตแบบโซ่เปิดเพื่อแสดงทิศทางของอะตอมรอบไครัลคาร์บอนก็ตาม แต่ภาพฉายแบบฟิสเชอร์ไม่เหมาะที่จะใช้แทนโครงสร้างของคาร์โบไฮเดรตที่เป็นวงเฮมิแอซิแทล เพราะพันธะ C—O ในวงเฮมิแอซิแทลของภาพฉายแบบฟิสเชอร์มีขนาดยาวเกินไปและโค้งมนเกินความจริง ในปี ค.ศ. 1926 Sir W. N. Haworth แห่งมหาวิทยาลัยเบอร์มิงแฮม ประเทศอังกฤษ ได้คิดค้นการเขียนสูตรโครงสร้างที่เป็นวงของน้ำตาลขึ้น สูตรโครงสร้างนี้เรียกว่า ภาพฉายแบบฮาเวิร์ท (Haworth projection)

การเขียนภาพฉายแบบฮาเวิร์ทของ D–glucose นั้น ถ้าหมู่ —OH ที่เกาะกับแอนโนเมอริกคาร์บอนชี้ลงและมีทิศทางตรงข้ามกับหมู่ $-CH_2OH$ ที่คาร์บอน–5 แสดงว่าเป็นแอลฟาแอโนเมอร์ แต่ถ้าหมู่ —OH ที่เกาะกับแอโนเมอริกคาร์บอนชี้ขึ้นและมีทิศทางเดียวกับหมู่ $-CH_2OH$ แสดงว่าเป็นเบตาแอโนเมอร์



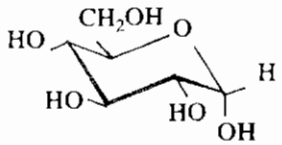
α–D–(+)–Glucose



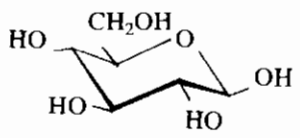
β–D–(+)–Glucose

จงสังเกตว่าหมู่อะตอมใดที่อยู่ทางขวาในภาพฉายแบบฟิสเชอร์จะอยู่ข้างล่างของระนาบในภาพฉายแบบฮาเวิร์ท และหมู่อะตอมใดที่อยู่ทางซ้ายในภาพฉายแบบฟิสเชอร์จะอยู่ข้างบนของระนาบในภาพฉายแบบฮาเวิร์ท

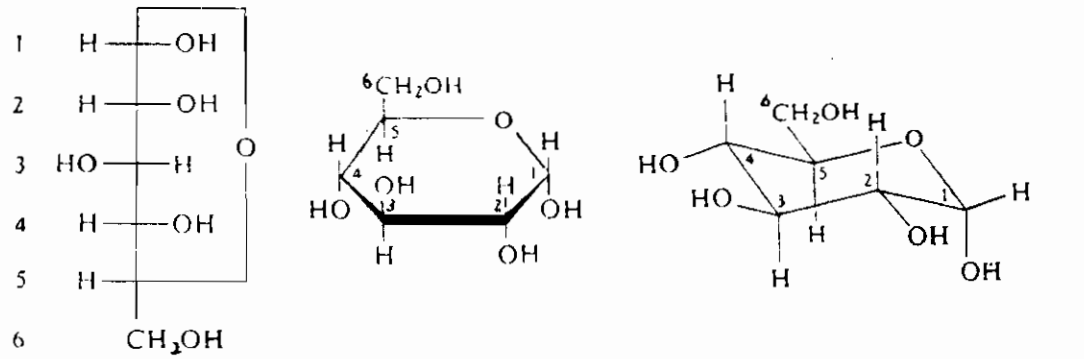
8.2.1.8 โครงรูปแบบเก้าอี้ ในปี ค.ศ. 1950 R. E. Reeves ได้ค้นพบว่า โครงรูปที่แท้จริงของกลูโคสไม่ใช่รูปหกเหลี่ยมวงแบนตามแบบของฮาเวิร์ท แต่เป็นรูปหกเหลี่ยมที่หักขึ้นหักลง (pucker) เป็นโครงรูปแบบเก้าอี้ (chair conformation) เช่นเดียวกับไซโคลเฮกเซน การเขียนโครงรูปแบบเก้าอี้จะให้หมู่แทนที่ทั้งหลายอยู่ในแนวนอน (equatorial position) เพื่อลดการปะทะกันระหว่างหมู่แทนที่ในแนวตั้งที่ตำแหน่ง 1 และ 3 (1,3–interaction)



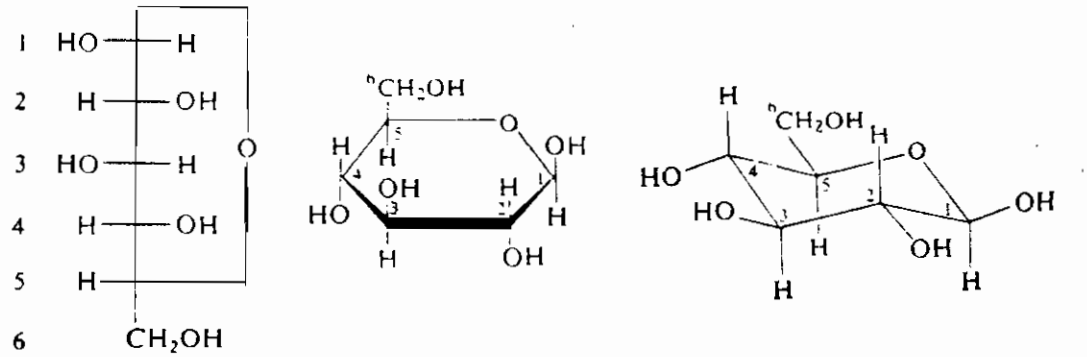
α–D–(+)–Glucose



β–D–(+)–Glucose



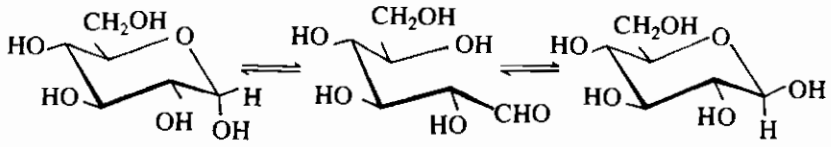
α−D−(+)−Glucose (m.p. 146°, [α] = +112°)



β−D−(+)−Glucose (m.p. 150°, [α] = +19°)

8.2.1.9 มิวทะโรเทชัน กลูโคสที่บริสุทธิ์มีโครงแบบได้สองแบบ คือ α−D−glucose และ β−D−glucose, α−D−glucose บริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลว 146° และมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ +112° ส่วน β−D−glucose บริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลว 150° และมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ +19° เมื่อนำผลึกของกลูโคสชนิดแอลฟาหรือเบตาอย่างใดอย่างหนึ่งมาละลายน้ำจะปรากฏว่าค่าการหมุนจำเพาะจะเปลี่ยนไปอย่างช้า ๆ จนถึงภาวะสมดุลจะมีค่าคงที่เท่ากับ +52.7° การเปลี่ยนแปลงการหมุนระนาบแสงที่เกิดขึ้นได้เองอย่างช้า ๆ นี้เรียกว่า มิวทะโรเทชัน (mutarotation)

มิวทะโรเทชันเกิดขึ้นจากแอโนเมอร์หนึ่งเปลี่ยนไปเป็นอีกแอโนเมอร์หนึ่งโดยผ่านโครงสร้างแบบโซ่เปิด ไม่ว่าจะเริ่มต้นจาก α−D−glucose หรือ β−D−glucose ผลที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายอยู่ในภาวะสมดุลจะประกอบด้วย β−D−glucose 64%, α−D−glucose 36% และกลูโคสแบบโซ่เปิด 0.02% (สมการ 8.25) เสมอ ค่าการหมุนจำเพาะที่ภาวะสมดุลจะมีค่าที่เป็นผลลัพธ์จากโครงแบบทั้งสามของกลูโคส

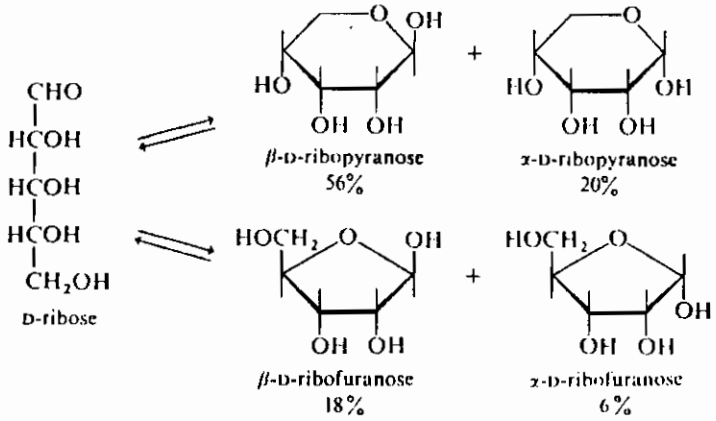


.....(8.25)

α–D–Glucose (36%) โซ่เปิด (0.02%) β–D–Glucose (64%)

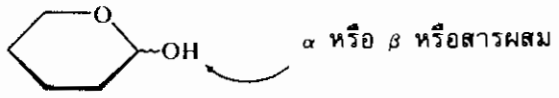
จงสังเกตว่าที่ภาวะสมดุลจะมีเบตาแอโนเมอร์มากกว่าแอลฟาแอโนเมอร์ เพราะเบตา-แอโนเมอร์เสถียรกว่า

มอโนแซ็กคาไรด์ตัวอื่น ๆ ก็แสดงมิวทะโรเทชันในสารละลายของน้ำด้วย แอลโดสตัวอื่น ๆ ที่มีหมู่ –OH ที่ C–5 จะมีโครงสร้างเป็นวงไพระโนสเป็นส่วนใหญ่ และในภาวะสมดุลจะมีโครงสร้างแบบอื่นเป็นองค์ประกอบแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของแอลโดส ตัวอย่างเช่น D–ribose ในน้ำจะประกอบด้วย β–pyranose 56%, α–pyranose 20%, β–furanose 18%, α–furanose 6% และโซ่เปิดที่มีหมู่แอลดิไฮด์เล็กน้อย ดังสมการ 8.26

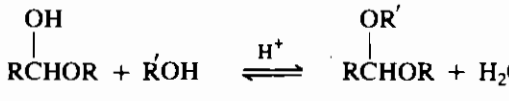


.....(8.26)

เนื่องจากหมู่ –OH ที่เกาะกับ C–1 ในวงเฮมิแอซิแทล สามารถเปลี่ยนไปมาเป็นแบบแอลฟาหรือเบตาเมื่อละลายในน้ำ ดังนั้นถ้าไม่ต้องการเจาะจงว่ามอโนแซ็กคาไรด์เป็นแบบแอลฟาหรือเบตา ให้เขียนพันธะระหว่าง C–1 กับหมู่ –OH เป็นเส้นหยัก เพื่อแสดงว่าเป็นแอลฟาหรือเบตา หรือสารผสมของแอลฟากับเบตา

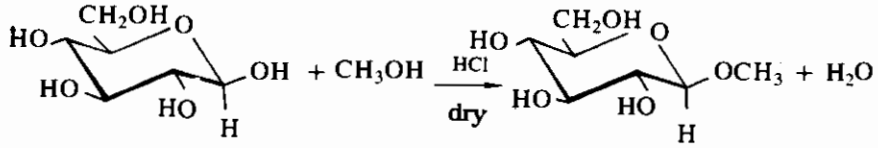


8.2.1.10 ไกลโคไซด์ เมื่อเฮมิแอซิแทลทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ จะให้ผลผลิตประเภทแอซิแทล (acetal) ดังสมการ 8.27



Acetal ..... (8.27)

ดังนั้นถ้าให้เฮมิแอซิแทลของ D−glucose ทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยมีไฮโดรเจนคลอไรด์ที่แห้งเป็นตัวเร่ง จะได้แอซิแทลดังสมการ 8.28

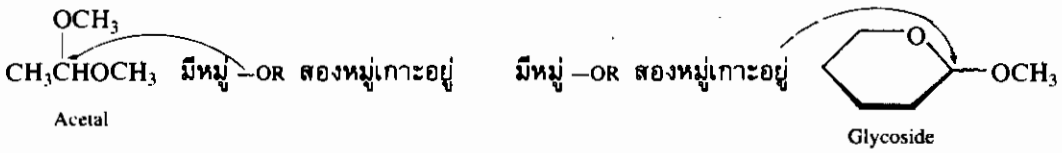


β-D-Glucose+α-anomer Methyl β-D-Glucoside+α-anomer ..... (8.28)

(glycoside)

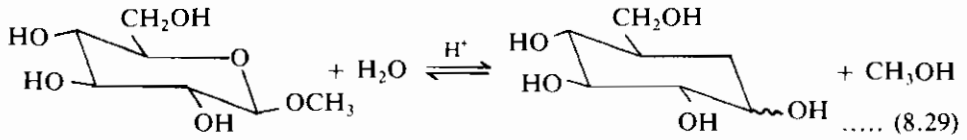
แอซิแทลของมอโนแซ็กคาไรด์เรียกว่า ไกลโคไซด์ (glycoside) ไกลโคไซด์ของมอโนแซ็กคาไรด์มีชื่อเรียกโดยตัดคำว่า −se ท้ายชื่อน้ำตาลออก แล้วเติมคำว่า −oside แทน เช่น ไกลโคไซด์ที่ได้จากกลูโคสเรียกว่า glucoside ไกลโคไซด์ที่ได้จากฟรุกโตสมีชื่อเรียกว่า fructoside เป็นต้น นอกจากนี้ชื่อของไกลโคไซด์จะนำหน้าด้วยชื่อหมู่แอลคิลที่เกาะกับแอโนเมอริกออกซิเจน (anomeric oxygen) อีกด้วย

ในไกลโคไซด์จะมีไกลโคไซด์คาร์บอน (glycoside carbon) ซึ่งเป็นคาร์บอน−1 ของน้ำตาลพวกแอลโดส จะสังเกตเห็นได้ง่ายเพราะมีหมู่ —OR เกาะอยู่สองหมู่



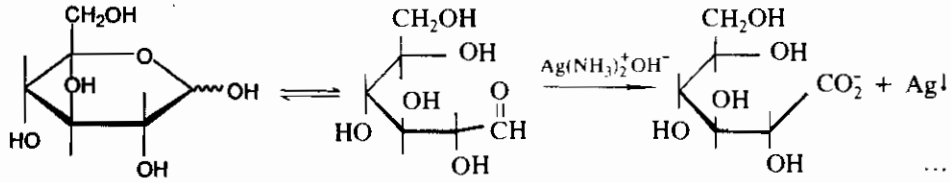
Acetal Glycoside

ถึงแม้ว่าเฮมิแอซิแทลของมอโนแซ็กคาไรด์ที่ละลายในน้ำจะอยู่ในภาวะสมดุลกับอีกแอโนเมอร์หนึ่งพร้อมด้วยโครงสร้างแบบโซ่เปิดก็ตาม แต่แอซิแทลในสารละลายที่เป็นกลางหรือเป็นด่างจะมีเสถียรภาพมาก ดังนั้นไกลโคไซด์ที่ละลายในน้ำจึงไม่อยู่ในภาวะสมดุลกับโครงสร้างแบบโซ่เปิดหรือกับอีกแอโนเมอร์หนึ่ง แต่ในสารละลายที่เป็นกรด ไกลโคไซด์จะถูกแยกสลายด้วยน้ำให้ผลผลิตเป็นเฮมิแอซิแทลกลับคืนมา (สมการ 8.29) ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาผันกลับของการเตรียมไกลโคไซด์

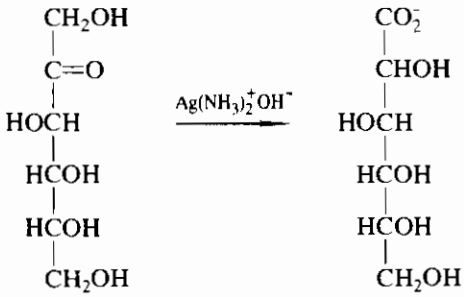

..... (8.29)

8.2.1.11 สมบัติทางเคมี

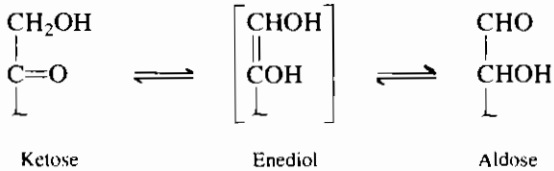
(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยทั่วไปแล้วเมื่อหมู่แอลดิไฮด์ถูกออกซิไดส์จะกลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล น้ำตาลชนิดใดก็ตามที่ถูกออกซิไดส์ได้ด้วยตัวออกซิไดส์อย่างอ่อน เช่น ทอลเลนส์-รีเอเจนต์ (Tollens' reagent) ซึ่งเป็นสารละลายของ $Ag(NH_3)_2^+$ ในเบสจัดว่าเป็น น้ำตาลรีดิวซิ่ง (reducing sugar) ซึ่งหมายถึงน้ำตาลที่สามารถรีดิวซ์ตัวออกซิไดส์ได้ วงเฮมิแอซิแทลของน้ำตาลพวกแอลโดสทุกชนิดถูกออกซิไดส์ได้ เพราะน้ำตาลเหล่านี้อยู่ในสมดุลกับโครงสร้างแบบโซ่เปิด ซึ่งมีหมู่แอลดิไฮด์เป็นอิสระ ดังสมการ 8.30


..... (8.30)

ถึงแม้ว่าฟรุกโตสมีหมู่ฟังก์ชันนัลเป็นคีโทน แต่ฟรุกโตสก็เป็นน้ำตาลรีดิวซิ่งด้วย ดังสมการ 8.31


..... (8.31)

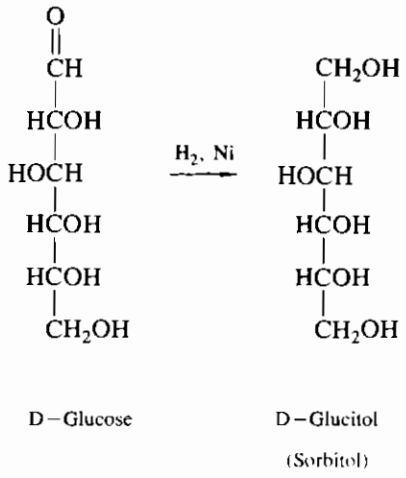
การที่ฟรุกโตสถูกออกซิไดส์ได้อย่างง่ายดายทั้ง ๆ ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลเป็นคีโทน เพราะในสารละลายที่เป็นด่าง ฟรุกโตสจะอยู่ในสมดุลกับแอลดิไฮด์โดยปฏิกิริยาทอทอมเมอริซึม (tautomerism) ให้อินเทอร์มีเดียตคือ อีนไดออล (enediol) ก่อน แล้วจึงกลายเป็นแอลดิไฮด์ภายหลัง ดังสมการ 8.32


.....(8.32)

Ketose Enediol Aldose

ส่วนสารประกอบประเภทไกลโคไซด์นั้น หมู่คาร์บอนีลถูกเปลี่ยนไปอยู่ในสภาพของแอซิแทล จึงทำปฏิกิริยากับทอลเลนส์รีเอเจนต์ไม่ได้ ดังนั้นไกลโคไซด์จึงเป็นน้ำตาลนอนรีดิวซิ่ง (nonreducing sugar)

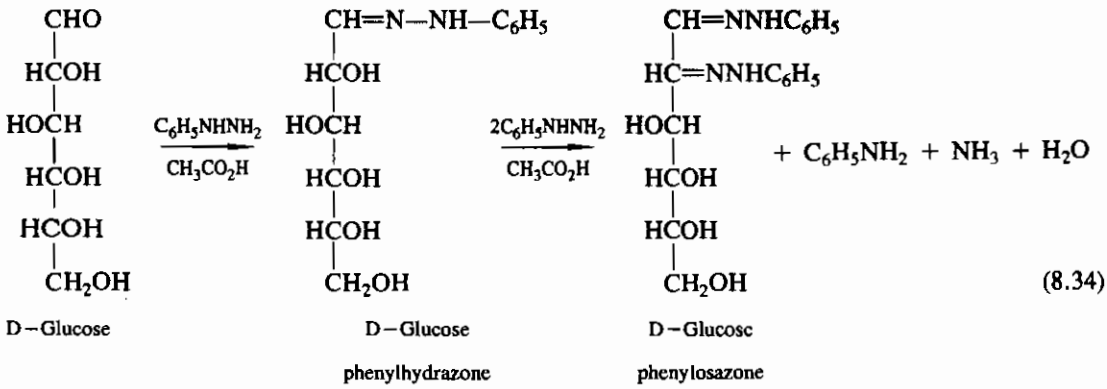
(2) ปฏิกิริยารีดักชัน หมู่คาร์บอนีลในน้ำตาลไม่ว่าจะเป็นชนิดแอลโดสหรือคีโทสจะถูกรีดิวซ์โดยตัวรีดิวซ์ เช่น แก๊สไฮโดรเจนที่มีตัวเร่ง หรือโลหะไฮไดรด์ ให้ผลผลิตประเภทพอลิแอลกอฮอล์ซึ่งเรียกว่า แอลดิทอล (alditol) พวกพอลิแอลกอฮอล์มีคำลงท้ายว่า –itol เช่น D–glucitol หรือ sorbitol เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยารีดักชันของ D–glucose เป็นต้น ดังสมการ 8.33



D–Glucose D–Glucitol (Sorbitol) ..... (8.33)

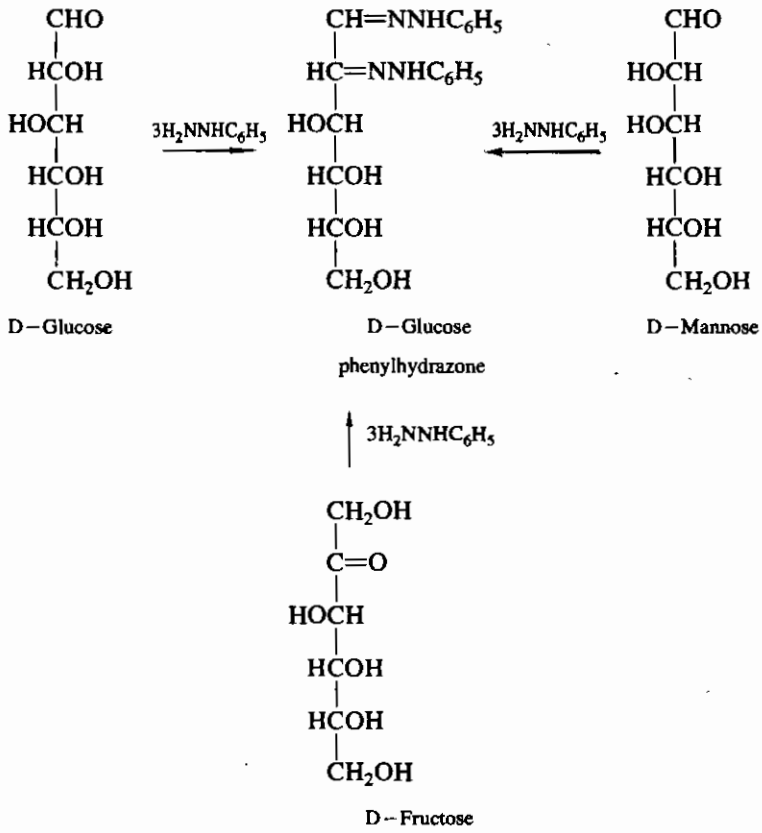
D–glucitol ในธรรมชาติพบอยู่ในผลไม้ต่าง ๆ นอกจากนี้ยังพบในสาหร่ายและสาหร่ายทะเลอีกด้วย D–glucitol ที่สังเคราะห์ขึ้นเรียกว่า น้ำตาลเทียม

(3) ปฏิกิริยากับเฟนิลไฮดระซีน Emil Fischer เป็นผู้ริเริ่มใช้เฟนิลไฮดระซีน (phenylhydrazine) ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำตาล ฟิสเชอร์พบว่ามอโนแซ็กคาไรด์อย่างเช่นกลูโคสใช้โมเลกุลแบบโซ่เปิดที่มีหมู่แอลดิไฮด์เป็นอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับเฟนิลไฮดระซีนในกรดอะซีติกให้ผลผลิตประเภทเฟนิลไฮดระโซน (phenylhydrazone) แต่เฟนิลไฮดระโซนที่ได้จะทำปฏิกิริยาต่อไปกับเฟนิลไฮดระซีนอีกสองโมเลกุล ให้ผลผลิตสุดท้ายที่เรียกว่า โอซะโซน (osazone) ดังสมการ 8.34



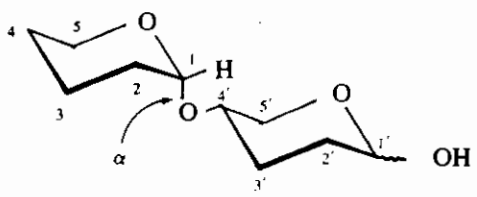
(8.34)

โอซะโซนเป็นผลึกสีเหลืองสด โอซะโซนของน้ำตาลแต่ละชนิดมีจุดหลอมเหลวเฉพาะตัว จุดหลอมเหลวของโอซะโซนจึงใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำตาลได้ จากการที่กลูโคสเปลี่ยนเป็นโอซะโซน ทำให้คาร์บอน–2 ในกลูโคสไม่เป็นไครัลคาร์บอนอีกต่อไป นอกจากนี้เมื่อเปลี่ยน D–mannose และ D–fructose เป็นโอซะโซน จะได้โอซะโซนที่เหมือนกับโอซะโซนของ D–glucose ทุกประการ (สมการ 8.35) ทำให้ทราบว่า D–glucose, D–mannose และ D–fructose มีทิศทางของอะตอมที่ C–3, C–4 และ C–5 เหมือนกัน

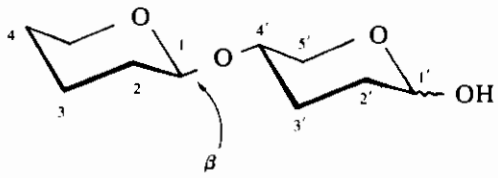


.....(8.35)

8.2.2 ไดแซ็กคาไรด์ ไดแซ็กคาไรด์คือ คาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยมอโนแซ็กคาไรด์สองโมเลกุลซึ่งเชื่อมโยงกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycoside link, โดยที่หมู่ —OH ที่คาร์บอน–1 ของมอโนแซ็กคาไรด์โมเลกุลหนึ่งจะควบแน่นกับหมู่ —OH ของมอโนแซ็กคาไรด์อีกโมเลกุลหนึ่ง ลักษณะการเชื่อมโยงของพันธะไกลโคไซด์จะเป็นแบบ α หรือ β ขึ้นอยู่กับหมู่ —OH ที่คาร์บอน–1 ว่ามีทิศทางเป็น α หรือ β ถ้าหมู่ —OH ที่คาร์บอน–1 เป็นแบบ α ควบแน่นกับหมู่ —OH ที่คาร์บอน —4′ ของอีกโมเลกุลหนึ่ง พันธะไกลโคไซด์ก็จะเป็นแบบ $1.4'-\alpha$ แต่ถ้าหมู่ —OH ที่คาร์บอน–1 เป็นแบบ β พันธะไกลโคไซด์จะเป็นแบบ $1.4'-\beta$



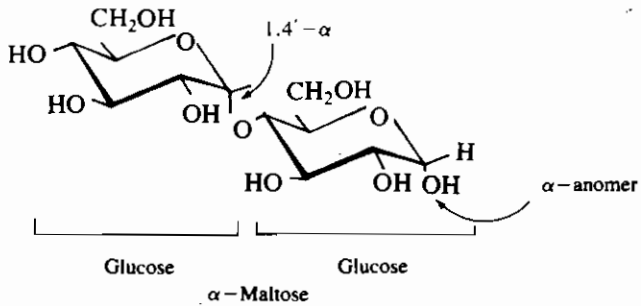
$1.4'-\alpha$ link



$1,4'-\beta$ link

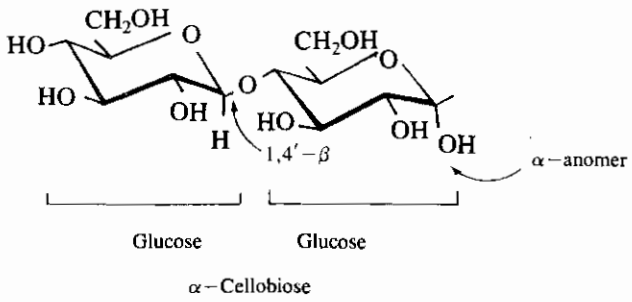
ไดแซ็กคาไรด์เป็นผลึกของแข็ง ละลายได้ในน้ำ มีสองประเภทคือ ประเภทน้ำตาลรีดิวซิงและประเภทน้ำตาลนอนรีดิวซิง ไดแซ็กคาไรด์ธรรมชาติมีหลายชนิด แต่ที่จะกล่าวถึงในที่นี้คือ มอลโทส (maltose) เซลโลไบโอส (cellobiose) แลกโทส (lactose) และซูโครส (sucrose)

8.2.2.1 มอลโทส มอลโทส (maltose) เป็นน้ำตาลในมอลต์ (malt) ในมอลต์มีเอนไซม์ชื่อ diastase ซึ่งสามารถย่อยสลายแป้งด้วยน้ำให้เป็นมอลโทสได้ มอลโทสเป็นผลึกสีขาว มีจุดหลอมเหลว 160–165° ละลายได้ในน้ำ เมื่อทำให้มอลโทสแยกสลายด้วยน้ำในกรดเจือจางหรือในเอนไซม์ชื่อมอลเทส (maltase) มอลโทสจะแตกตัวให้กลูโคสสองโมเลกุล มอลโทสเป็นน้ำตาลรีดิวซิงเพราะสามารถรีดิวซ์สารละลายเฟห์ลิง มอลโทสเปลี่ยนเป็นโอซะโซนได้และเกิดมิวทะโรเทชันได้ด้วย ปฏิกิริยาเหล่านี้แสดงให้เห็นว่ากลูโคสวงหนึ่งในมอลโทสจะเปิดให้หมู่แอลดิไฮด์เป็นหมู่อิสระที่จะทำปฏิกิริยาได้



α−Maltose

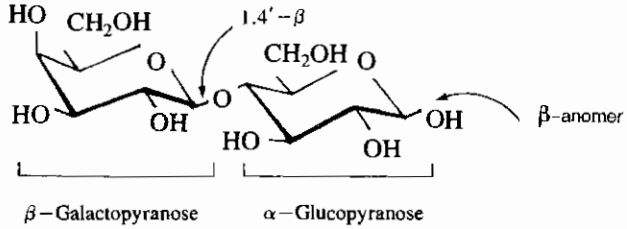
8.2.2.2 เซลโลไบโอส เมื่อให้เซลลูโลสทำปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วน (partial hydrolysis) จะได้ไดแซ็กคาไรด์ที่เรียกว่า เซลโลไบโอส (cellobiose) เซลโลไบโอสประกอบด้วยกลูโคสสองโมเลกุลต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์แบบ 1,4′ เช่นเดียวกับมอลโทส แต่ต่างจากมอลโทสตรงที่พันธะ 1,4′ เป็นชนิดเบตา ไม่ใช่แอลฟา



α−Cellobiose

ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของเซลโลไบโอสในกรด จะให้กลูโคสสองโมเลกุลเช่นเดียวกับมอลโทส

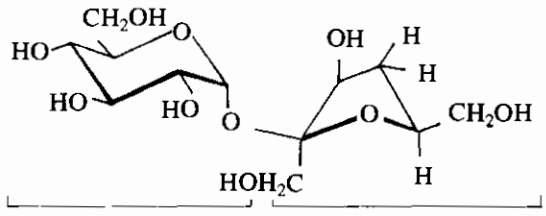
8.2.2.3 แลกโทส แลกโทส (lactose) เป็นน้ำตาลที่พบในน้ำนมของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม มีอยู่ในน้ำนมประมาณ 5% แลกโทสเป็นผลึกสีขาว มีจุดหลอมเหลว 203° สลายตัวที่จุดหลอมเหลว ละลายได้ในน้ำ เมื่อทำให้แลกโทสแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรดเจือจางหรือในเอนไซม์ชื่อแลกเทส (lactase) แลกโทสจะแตกตัวให้ D−glucose และ D−galactose ที่มีจำนวนโมเลกุลอย่างละเท่า ๆ กัน แลกโทสเป็นน้ำตาลรีดิวซิงเพราะสามารถรีดิวซ์สารละลายเฟห์ลิงได้ แลกโทสเปลี่ยนเป็นโอซะโซนและเกิดมิวทะโรเทชันได้ด้วย



β−Lactose

8.2.2.4 ซูโครส ซูโครส (sucrose) เป็นน้ำตาล พบมากในต้นอ้อยและหัวบีท เป็นผลึกของแข็ง มีจุดหลอมเหลว 180° มีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากับ +66.5° ละลายได้ในน้ำ เมื่อให้ความร้อนแก่ซูโครสที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว ซูโครสจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล เรียกว่า แคระเมล (caramel) กรดซัลฟิวริกเข้มข้นจะทำให้ซูโครสสลายตัวเป็นคาร์บอนซึ่งมีสีดำ เมื่อทำให้ซูโครสแยกสลายตัวด้วยน้ำจะได้ D−glucose กับ D−fructose ที่มีจำนวนโมเลกุลอย่างละเท่าๆ กัน แสดงว่าซูโครสหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยกลูโคสหนึ่งโมเลกุล และ D−fructose หนึ่ง

โมเลกุล ซูโครสไม่เป็นน้ำตาลรีดิวซิง เพราะไม่รีดิวซ์สารละลายเฟห์ลิง (Fehling's solution) นอกจากนี้ซูโครสเปลี่ยนเป็นโอซะโซนไม่ได้และไม่เกิดมิวทะโรเทชัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหมู่แอลดิไฮด์ของกลูโคสและหมู่คีโทของฟรุกโทสในซูโครสไม่สามารถกลับคืนเป็นอิสระได้ และแสดงให้เห็นว่ากลูโคสและฟรุกโตสในซูโครสเชื่อมโยงกันโดยใช้หมู่แอลดิไฮด์ของกลูโคสและหมู่คีโทของฟรุกโตส



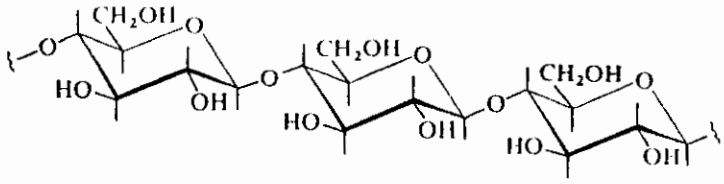
α – Glucopyranose β – Fructofuranose

Sucrose

8.2.3 พอลิแซ็กคาไรด์ พอลิแซ็กคาไรด์ที่สำคัญมีสามชนิดคือ เซลลูโลส (cellulose) ซึ่งทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของพืช แป้ง (starch) ซึ่งเป็นแหล่งอาหารที่สะสมไว้ในพืช และไกลโคเจน (glycogen) ซึ่งเป็นคาร์โบไฮเดรตที่สะสมในสัตว์ พอลิแซ็กคาไรด์เหล่านี้แต่ละโมเลกุลประกอบด้วยกลูโคสนับร้อยหรือนับพันหน่วยมาต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ พันธะไกลโคไซด์เหล่านี้ถูกทำลายได้โดยปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ

8.2.3.1 เซลลูโลส เซลลูโลส (cellulose) เป็นสารอินทรีย์ที่มีมากที่สุดในโลก เป็นส่วนประกอบในพืชที่เป็นโครงสร้าง ในใบไม้แห้งมีเซลลูโลสประมาณ 10–20% โดยน้ำหนัก และในลำต้นของพืชมีเซลลูโลสประมาณ 50% โดยน้ำหนัก กระดาษกรองที่ใช้ในห้องปฏิบัติการประกอบด้วยเซลลูโลสเกือบ 100%

เมื่อศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลสจะพบว่า เซลลูโลสประกอบด้วย D–glucose ต่อกันเชิงเส้นตรงด้วยพันธะเบตาไกลโคไซด์ ซึ่งเชื่อมระหว่างแอโนเมอริกคาร์บอนของกลูโคสโมเลกุลหนึ่งกับหมู่ –OH ที่คาร์บอน–4 ของกลูโคสโมเลกุลถัดไป ถ้าแยกสลายเซลลูโลสด้วยน้ำที่มีกรด HCl อยู่ 40% จะได้ D–glucose แตกตัวออกมาประมาณ 95% แต่ถ้าใช้เอนไซม์จะแยกสลายเซลลูโลสได้ไม่สมบูรณ์ ทำให้ได้เซลโลไบโอสแทน เซลลูโลสในธรรมชาติแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยกลูโคสประมาณ 10,000–15,000 หน่วย มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1.6–2.4 ล้าน ความแข็งแรงของเนื้อไม้เกิดจากเซลลูโลสหลาย ๆ เส้นซึ่งยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนมามัดรวมกันเหมือนเกลียวเชือก



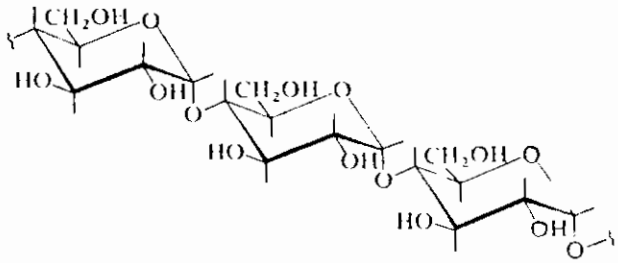
Cellulose

เซลลูโลสไม่มีเฮมิแอซิแทลคาร์บอน จึงไม่เกิดมิวทะโรเทชัน และไม่ถูกออกซิไดส์โดยทอลเลนส์รีเอเจนต์ อันที่จริงเซลลูโลสมีเฮมิแอซิแทลคาร์บอนที่ปลายโมเลกุล แต่เนื่องจากเป็นส่วนประกอบเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับโมเลกุลมหึมาของเซลลูโลส จึงไม่สามารถสังเกตได้ว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น

สัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมไม่มีเอนไซม์สำหรับย่อยเซลลูโลส แต่ในแบคทีเรียและสัตว์เซลล์เดียวบางชนิดมีเอนไซม์ชื่อ เซลลูเลส (cellulase) ใช้ย่อยเซลลูโลส สัตว์กินหญ้าสามารถกินเซลลูโลสเป็นอาหารได้ เพราะจุลินทรีย์ในกระเพาะอาหารและลำไส้ของสัตว์เหล่านั้นช่วยย่อยเซลลูโลส ผลผลิตจากการย่อยสลายเซลลูโลสจึงเป็นอาหารของสัตว์กินหญ้าต่อไป

8.2.3.2 แป้ง แป้ง (starch) เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส แป้งเป็นอาหารของพืชที่สะสมในราก หัว ผล หรือเมล็ด แป้งประกอบด้วยแอมิโลส (amylose) ซึ่งละลายน้ำประมาณ 20% และแอมิโลเพกติน (amylopectin) ซึ่งไม่ละลายน้ำ ประมาณ 80%

(1) แอมิโลส (amylose) เมื่อแอมิโลสถูกแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรดเจือจาง จะให้ D−glucose เพียงชนิดเดียวเท่านั้น แต่ถ้าใช้เอนไซม์ชื่อ diastase แทนกรดเจือจาง จะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำเพียงบางส่วนได้มอลโทสซึ่งเป็นไดแซ็กคาไรด์แทน แอมิโลสประกอบด้วยกลูโคสต่อกันแบบ 1,4′−α เป็นเส้นยาว ไม่มีโซ่กิ่ง แอมิโลสแตกต่างจากเซลลูโลสที่พันธะไกลโคไซด์ เซลลูโลสมีพันธะไกลโคไซด์แบบเบตา แต่แอมิโลสมีพันธะไกลโคไซด์แบบแอลฟา ความแตกต่างของพันธะไกลโคไซด์ทำให้แอมิโลสมีสมบัติแตกต่างจากเซลลูโลส แต่ละโมเลกุลของแอมิโลสมีกลูโคสประมาณ 250 หน่วย จำนวนกลูโคสอาจมีมากกว่าหรือน้อยกว่า 250 หน่วย ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพืช

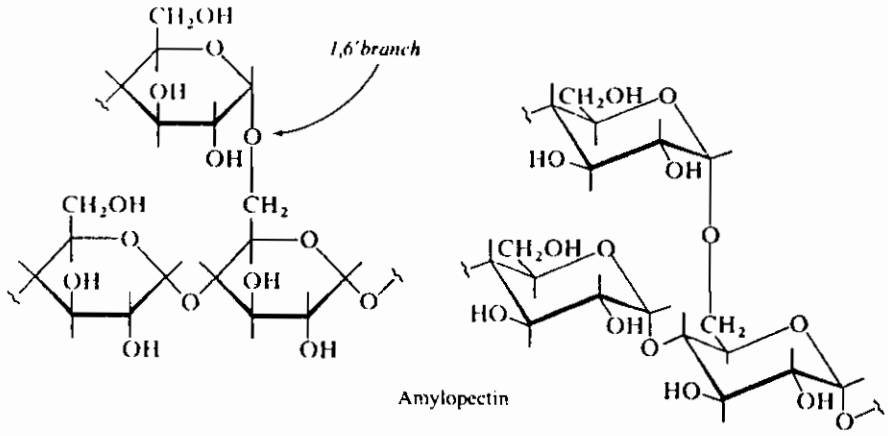


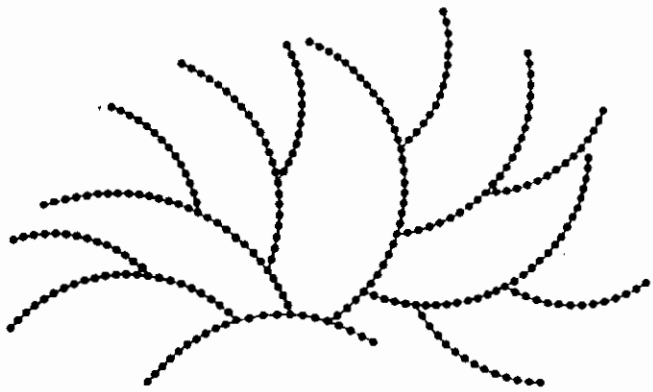
Amylose

เมื่อหยดสารละลายของไอโอดีนลงไปในแอมิโลส โมเลกุลของแอมิโลสจะพันรอบโมเลกุลของไอโอดีน (ภาพ 8.11) และเกิดอันตรกิริยาทางอิเล็กตรอนระหว่างแอมิโลสกับไอโอดีน ทำให้เกิดเป็นสีน้ำเงินขึ้น วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่ใช้ทดสอบแป้ง

ภาพ 8.11 โมเลกุลของไอโอดีนถูกกักอยู่ในเกลียวของแอมิโลส

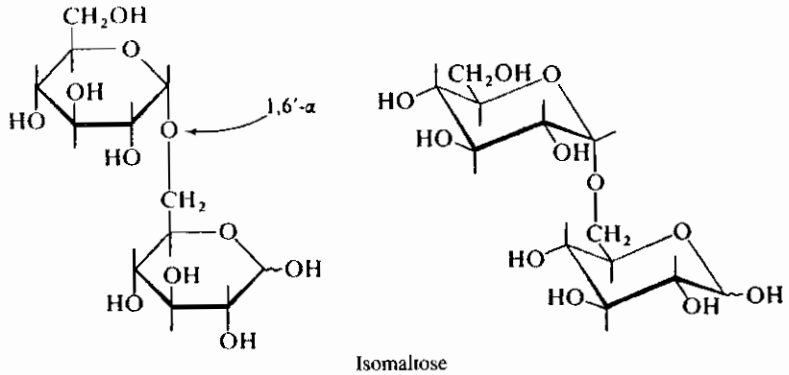
(2) แอมิโลเพกติน (amylopectin) แอมิโลเพกตินเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีขนาดใหญ่กว่าแอมิโลส แต่ละโมเลกุลประกอบด้วยกลูโคสอย่างน้อย 1,000 หน่วย โซ่หลักของแอมิโลเพกตินประกอบด้วย 1.4′−α−D−glucose เช่นเดียวกับแอมิโลส แต่แอมิโลเพกตินแตกต่างจากแอมลิโลสตรงที่แอมิโลเพกตินมีโซ่กิ่งแตกออกไปทุก ๆ ประมาณ 24−30 หน่วยกลูโคส (ภาพ 8.12) ตรงกิ่งที่แยกออกไปกลูโคสจะต่อกันแบบ 1.6′−α−glycosidic bond





ภาพ 8.12 โครงสร้างโมเลกุลของแอมิโลเพกติน (จุดดำแต่ละจุดหมายถึงโมเลกุลของกลูโคส)

เมื่อแอมิโลเพกตินถูกย่อยสลายด้วยน้ำที่เป็นกรดเจือจาง จะให้ D–glucose เพียงชนิดเดียวเท่านั้น แต่ถ้าใช้เอนไซม์ diastase แทนกรดเจือจาง จะได้มอลโทสและไอโซมอลโทส (isomaltose) ซึ่งเป็นไดแซ็กคาไรด์ทั้งคู่ ไอโซมอลโทสเป็นไดแซ็กคาไรด์ที่ต่อกัน แบบ 1,6′–α เป็นชิ้นส่วนจากบริเวณที่มีโซ่กิ่งแตกแขนงออกไป



Isomaltose

6–O–(α–D–glucopyranosyl)–D–glucopyranose

แอมิโลเพกตินไม่ละลายน้ำ ให้สีม่วงแดงในสารละลายไอโอดีน วิธีนี้จึงเป็นวิธีทดสอบว่ามีแอมีโลเพกตินอยู่ในสารละลายหรือไม่

8.2.3.3 ไกลโคเจน ไกลโคเจน (glycogen) คือคาร์โบไฮเดรตที่สะสมในเซลล์ของสัตว์ พบมากในตับและกล้ามเนื้อ ไกลโคเจนมีโครงสร้างโมเลกุลเช่นเดียวกับแอมิโลเพกติน แต่ต่างกันตรงที่ไกลโคเจนมีโซ่กิ่งแตกออกไปมากกว่า โซ่กิ่งจะแตกออกไปทุก ๆ ประมาณ 10–12 หน่วยกลูโคส บางแห่งอาจแตกกิ่งห่างออกไปเพียง 6 หน่วยกลูโคสเท่านั้น ไกลโคเจนให้สีม่วงแดงในสารละลายของไอโอดีน เมื่อถูกแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรดเจือจางจะแตกตัวให้ D–glucose อย่างเดียว น้ำหนักโมเลกุลของไกลโคเจนประมาณ 1,000,000–5,000,000

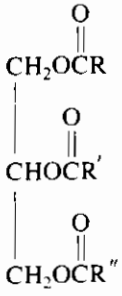
8.3 ลิพิด

ลิพิด (lipid) คือ สารอินทรีย์ธรรมชาติจำพวกหนึ่งที่จัดอยู่ในกลุ่มเดียวกันโดยไม่คำนึงถึงชนิดของหมู่ฟังก์ชันนัล สมบัติทางเคมี หรือลักษณะโครงสร้างโมเลกุล แต่สารอินทรีย์เหล่านี้จัดเป็นประเภทลิพิดเพราะมีสมบัติทางกายภาพที่เหมือนกันอยู่อย่างหนึ่งคือ สมบัติการละลาย ลิพิดไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ต่อไปนี้ชนิดใดชนิดหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งชนิด ซึ่งได้แก่ ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม เบนซีน หรือตัวทำละลายที่มีสภาพมีขั้วใกล้เคียงกัน

ลิพิดมีอยู่ทั่วไปในสิ่งมีชีวิต มีบทบาทสำคัญหลายอย่างในเนื้อเยื่อของพืชและสัตว์ ลิพิดในมนุษย์ทำหน้าที่เป็นแหล่งสะสมพลังงาน เป็นเชื้อเพลิงในเมแทบอลิซึม เป็นส่วนประกอบของโครงสร้างในเยื่อหุ้มเซลล์ เป็นวิตามิน และเป็นตัวควบคุมเมแทบอลิซึม

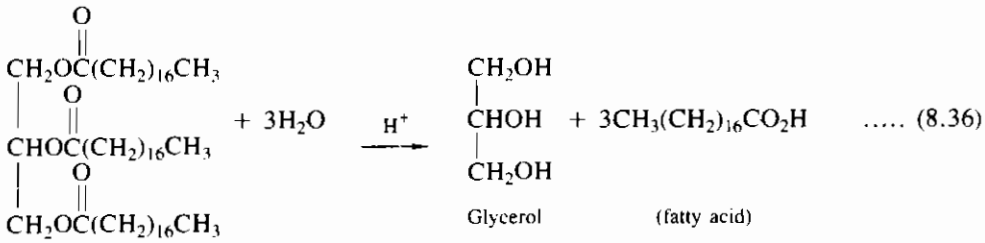
ลิพิดจำแนกเป็นลิพิดที่ไม่ทำปฏิกิริยากับเบส เช่น steroid และลิพิดที่ทำปฏิกิริยากับเบส ได้แก่ ไขมัน (fat) น้ำมัน (oil) และไข (wax) ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะลิพิดที่ทำปฏิกิริยากับเบสเท่านั้น

8.3.1 ไขมันและน้ำมัน ไขมันและน้ำมันมีสูตรทั่วไปเรียกว่า ไทรกลิเซอไรด์ (triglyceride) หรือไทรเอซิลกลิเซอรอล (triacylglycerol) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า กลิเซอไรด์ (glyceride) ซึ่งหมายถึง กลิเซอรอล (glycerol) ที่มีหมู่เอสเทอร์สามหมู่ กลิเซอไรด์ที่เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องเรียกว่า ไขมัน (fat) ส่วนกลิเซอไรด์ที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องเรียกว่า น้ำมัน (oil) กลิเซอไรด์จากสัตว์มักเป็นไขมัน และกลิเซอไรด์จากพืชมักเป็นน้ำมัน



Triglyceride

เมื่อนำไขมันหรือน้ำมันมาแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรด จะได้กลิเซอรอลและกรดไขมัน (fatty acid) ดังตัวอย่างในสมการ 8.36



Glycerol (fatty acid) ..... (8.36)

ไขมันและน้ำมันจากธรรมชาติมักเป็นกลิเซอไรด์ผสม (mixed glyceride) หมายความว่าเป็นกลิเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันที่แตกต่างกัน

กรดไขมันจากธรรมชาติเกือบทุกชนิดมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่ เพราะสิ่งมีชีวิตสังเคราะห์ไขมันจากหมู่แอซิทิล (acetyl) ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนสองอะตอมอยู่ใน acetyl-coenzyme A ดังสมการ 8.37

$$8CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SCoA \xrightarrow{\text{หลายขั้นตอน}} CH_3(CH_2)_{14}CO_2H \qquad \text{..... (8.37)}$$

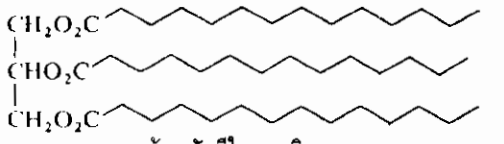
Acetylcoenzyme A — Palmitic acid

ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนในกรดไขมันมีทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว (ตาราง 8.4) กรดไขมันไม่อิ่มตัวในธรรมชาติที่มีมากที่สุดคือ กรดโอลีอิก (oleic acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่หนึ่งพันธะ กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่มากกว่าหนึ่งพันธะพบมากในน้ำมันพืชต่าง ๆ

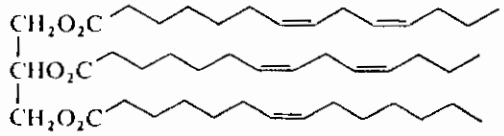
ตาราง 8.4 *กรดไขมันบางชนิดและแหล่งที่พบ*

ชื่อกรดไขมัน	สูตร	แหล่งที่พบ
กรดไขมันอิ่มตัว		
Butyric	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	ไขมันในน้ำนม
Palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	ไขมันพืชและสัตว์
Stearic	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	ไขมันพืชและสัตว์
กรดไขมันไม่อิ่มตัว		
Palmitoleic	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	ไขมันพืชและสัตว์
Oleic	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	ไขมันพืชและสัตว์
Linoleic	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	น้ำมันพืช
Linolinic	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	น้ำมันลินสีด

กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เกิดในธรรมชาติมีโครงแบบที่มีพันธะคู่เป็นแบบซิส (ภาพ 8.13) ซึ่งทำให้ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันไม่สามารถซ้อนกันได้สนิท ทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำ ดังนั้นกลิเซอไรด์ที่มีพันธะคู่มาก ๆ จึงเป็นน้ำมัน ส่วนกรดไขมันอิ่มตัวมีโครงรูปแบบซิกแซกโดยตลอด (ภาพ 8.12) ทำให้โมเลกุลซ้อนกันได้สนิทดี และเกิดแรงดึงดูดแบบแวนเดอร์วาลส์อย่างแรง ดังนั้นกลิเซอไรด์ชนิดอิ่มตัวจึงเป็นไขมันหรือเป็นของแข็ง



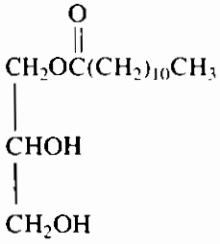
ช้อนกันดีในแลดทิช



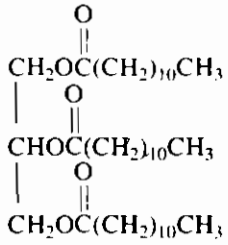
ช้อนกันไม่ดีในแลดทิช

ภาพ 8.13 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของกลิเซอไรด์อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว

8.3.1.1 การเรียกชื่อ ตำแหน่งของคาร์บอนทั้งสามของกลิเซอรอลในกลิเซอไรด์เรียกว่า ตำแหน่งแอลฟา เบดา และแกมมา ตามลำดับ การเรียกชื่อกลิเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันชนิดเดียวกัน ให้ระบุตำแหน่งคาร์บอนในกลิเซอรอลที่มีกรดไขมันเกาะพร้อมทั้งชื่อกรดไขมัน ถ้ามีกรดไขมันเหมือนกันหนึ่งหมู่ สองหมู่ หรือสามหมู่ ให้เติมคำว่า mono หรือ di หรือ tri หน้าชื่อกรดไขมันด้วย ต่อไปให้ตัดคำลงท้ายของชื่อกรด –ic acid ออก แล้วเปลี่ยนเป็น –in แทน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

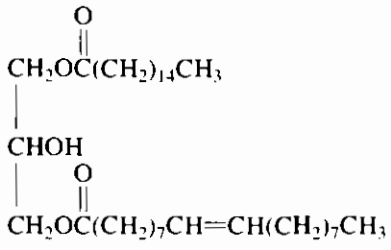


α – Monolaurin



Trilaurin

ถ้ากลิเซอไรด์ประกอบด้วยกรดไขมันแตกต่างกัน ให้เรียกชื่อกรดไขมันทีละชื่อ จะเริ่มจากปลายข้างใดก่อนก็ได้ กรดไขมันที่เป็นชื่อหลัก (ชื่อขวาสุด) ให้เปลี่ยนคำลงท้าย –ic acid เป็น –in ส่วนชื่อกรดไขมันอื่น ๆ ให้เปลี่ยนคำลงท้าย –ic acid เป็น –o– แทน พร้อมทั้งระบุตำแหน่งคาร์บอนในกลิเซอรอลที่เกาะอยู่ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



α – Palmito – γ – olein

หรือ α – Oleo – γ – palmitin

8.3.1.2 การวิเคราะห์ไขมันและน้ำมัน ชนิดและคุณภาพของไขมันและน้ำมันสามารถทราบได้โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของไขมันและน้ำมัน การทดสอบทางกายภาพทำได้โดยหาจุดหลอมเหลว จุดแข็งตัว ความหนาแน่น และดัชนีหักเหของแสงในไขมันหรือน้ำมัน การทดสอบทางเคมีซึ่งทำให้ทราบชนิดและคุณภาพของกรดไขมันมีวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

(1) ค่ากรด (acid value) คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้ไขมันหรือน้ำมันจำนวนหนึ่งกรัมเป็นกลาง เป็นตัวเลขที่วัดปริมาณกรดที่แตกออกมาเป็นอิสระ ทำการทดลองโดยใช้สารละลายของไขมันหรือน้ำมันที่ละลายใน 95% เอทานอลที่ร้อน มีฟีนอลเทลีนเป็นอินดิเคเตอร์ แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KOH

(2) ค่าสะพอนิฟิเคชัน (saponification value) คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องการทำให้กรดที่แยกสลายจากกลิเซอไรด์เป็นกลาง เมื่อไขมันหรือน้ำมันจำนวนหนึ่งกรัมถูกแยกสลายด้วยน้ำอย่างสมบูรณ์จะทำให้กรดไขมันทั้งหมดแตกตัวออกมา

(3) ค่าไอโอดีน (iodine number) คือ จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับไขมันหรือน้ำมันจำนวนหนึ่งกรัม เป็นตัวเลขที่วัดระดับสภาพไม่อิ่มตัวของกรดไขมัน

8.3.1.3 สมบัติทางเคมี

(1) ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน คำว่า "saponify" แปลว่า "ทำสบู่" ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันคือปฏิกิริยาที่ทำให้เอสเทอร์แยกสลายด้วยน้ำที่เป็นเบส ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของเอสเทอร์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะให้ผลผลิตเป็นเกลือโซเดียมของกรดคาร์บอกซิลิก ดังสมการ 8.38

$$RCOR' + NaOH \longrightarrow RCONa + R'OH \qquad \text{..... (8.38)}$$

แต่ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของกลิเซอไรด์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ผลผลิตเป็นเกลือโซเดียมของกรดไขมัน ซึ่งเป็นโซ่ยาวมีคาร์บอน 12–18 อะตอมที่เรียกว่า สบู่ ดังสมการ 8.39

$$\begin{array}{l} CH_2O_2C(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CHO_2C(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2O_2C(CH_2)_{16}CH_3 \end{array} + 3NaOH \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3CH_3(CH_2)_{16}CO_2Na^+ \qquad \text{..... (8.39)}$$

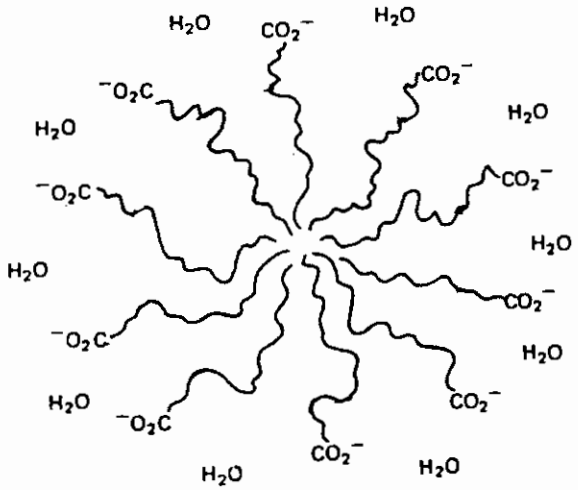
Tristearin — Sodium stearate (สบู่)

สบู่คือเกลือโซเดียมของกรดไขมันหรือเกลือโพแทสเซียมของกรดไขมันซึ่งเป็นโซ่ยาว ได้จากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของไขมันหรือน้ำมันด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สบู่ที่ทำขึ้นใช้เริ่มแรกในสมัยก่อนทำจากไขมันวัวหรือไขมันหมูผสมกับขี้เถ้า

ของไม้ (ขี้เถ้าของไม้มีเกลือแอลคะไลต่าง ๆ เช่น K_2CO_3) สบู่มีประโยชน์ในการละลายสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว สมบัติการละลายสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วของสบู่สามารถอธิบายได้โดยพิจารณาจากสูตรโครงสร้างของสบู่

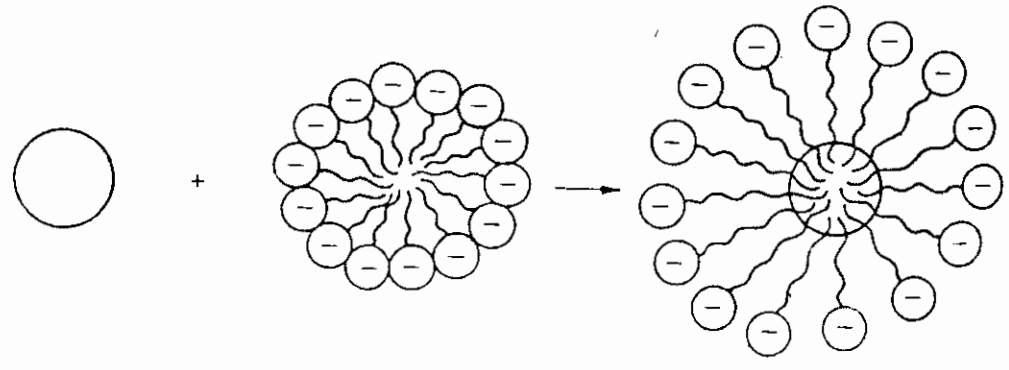
$$\underbrace{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}_{\text{nonpolar}}\underbrace{CO_2^-K^+}_{\text{polar}}$$

โมเลกุลของสบู่ประกอบด้วยส่วนหัวซึ่งเป็นขั้วลบและส่วนที่เหลือเป็นโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีขั้ว ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว (nonpolar) ส่วนหัวซึ่งเป็นไอออนเป็นส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และละลายได้ในน้ำ จากหลักที่ว่า "like dissolves like" เมื่อผสมสบู่กับน้ำ ส่วนหัวของโมเลกุลสบู่สามารถละลายน้ำได้ แต่ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุลจะไม่ละลายน้ำ ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุลสบู่จะแสวงหาสภาพแวดล้อมที่ไม่มีขั้วเช่นเดียวกัน ดังนั้นส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของสบู่จะมารวมกันกลายเป็นกลุ่มก้อน เรียกว่า ไมเซลล์ (micelle) ดังภาพ 8.14 ดังนั้นไมเซลล์คือโมเลกุลของสบู่นับเป็นร้อย ๆ โมเลกุลมารวมกันเป็นกลุ่มก้อน มีส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนซ่อนอยู่ภายในไมเซลล์ และให้ส่วนหัวซึ่งเป็นขั้วลบโผล่ออกมาที่ผิวหน้าของไมเซลล์และสัมผัสกับน้ำ เนื่องจากที่ผิวรอบไมเซลล์มีแต่ประจุลบ ไมเซลล์ทั้งหลายซึ่งมีประจุลบเหมือนกันจึงผลักกัน ทำให้ไมเซลล์ทั้งหลายของสบู่กระจัดกระจายอยู่ในน้ำ



ภาพ 8.14 ไมเซลล์ของสบู่ในน้ำ

เนื่องจากแต่ละโมเลกุลของสบู่มีทั้งส่วนที่ละลายได้ในน้ำและส่วนที่ไม่ละลายในน้ำ จึงทำให้สบู่สามารถกำจัดน้ำมันหรือสิ่งสกปรกที่ไม่มีขั้วหรือไม่ละลายน้ำได้ เพราะสบู่จะใช้ส่วนของโมเลกุลที่เป็นไฮโดรคาร์บอนละลายสิ่งสกปรกชนิดที่ไม่มีขั้วเหล่านั้นและให้เข้าไปอยู่ภายในไมเซลล์ (ภาพ 8.15) การขยี้ผ้าหรือให้ผ้ากลิ้งหรือแกว่งอยู่ในเครื่องซักผ้าจะช่วยให้สิ่งสกปรกหลุดออกจากผ้าและละลายอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายยิ่งขึ้น



ภาพ 8.15 กลไกการทำงานของสบู่

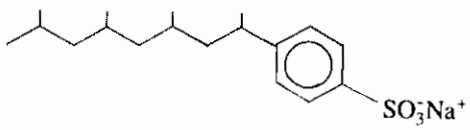
สบู่มีข้อเสียประการหนึ่งคือ เมื่อใช้สบู่ในน้ำกระด้าง ไอออนในน้ำกระด้างซึ่งได้แก่ Ca^{++} และ Mg^{++} จะทำปฏิกิริยากับสบู่เกิดเป็นตะกอนสีเหลือง ไม่ละลายน้ำ ดังสมการ 8.40

$$\underset{\text{สบู่}}{2CH_3(CH_2)_{16}CO_2Na} + Ca^{2+} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Calcium stearate}\\ \text{สบู่}}}{[CH_3(CH_2)_{16}CO_2]_2Ca} + 2Na^+ \quad \ldots\ldots (8.40)$$

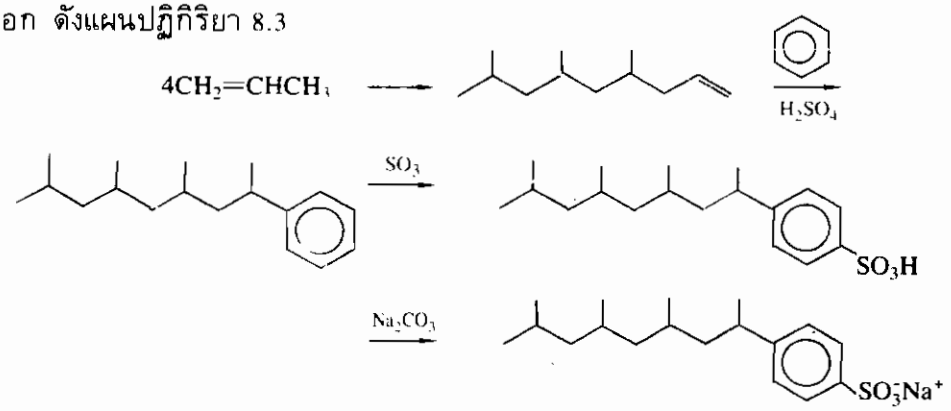
สารซักฟอก (detergent) มีกลไกในการชำระล้างเช่นเดียวกับสบู่ โมเลกุลของสารซักฟอกประกอบด้วยแอลเคนซึ่งไม่มีขั้วเป็นโซ่ยาวและมีหมู่ที่มีขั้วที่ปลายโซ่ข้างหนึ่งเช่นเดียวกับสบู่ แต่ต่างกันที่หมู่ที่มีขั้วของสารซักฟอกเป็นเกลือโซเดียมซัลฟะเนต (sodium sulfonate)

สารซักฟอกมีข้อดีที่ได้เปรียบกว่าสบู่คือ สารซักฟอกสามารถใช้ได้ดีในน้ำกระด้าง เกลือแคลเซียมหรือแมกนีเซียมของแอลเคนซัลฟะเนตสามารถละลายในน้ำได้ ดังนั้นสารซักฟอกจึงไม่เป็นตะกอนในน้ำกระด้าง

สารซักฟอกชนิดแรกที่ผลิตขึ้นและใช้กันมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1933 มีสูตรโครงสร้างเป็น alkylbenzenesulfonate ที่มีโซ่กิ่งมาก เช่น



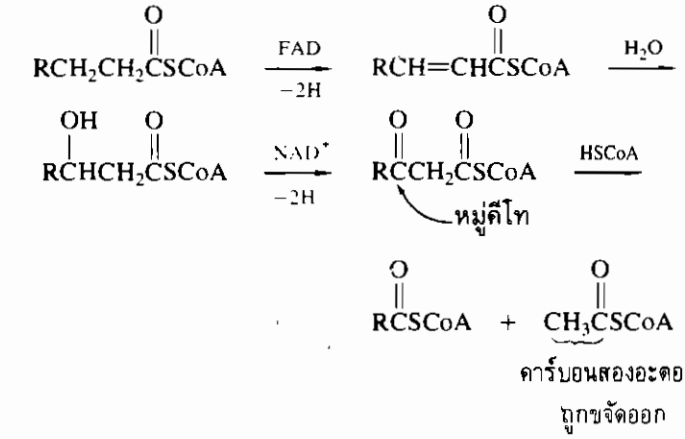
ส่วนที่เป็นแอลคิลของสารซักฟอกในยุคแรกนั้นสังเคราะห์ขึ้นโดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของโพรพิลีน และให้หมู่แอลคิลเข้าเกาะกับวงเบนซีนโดยปฏิกิริยาฟรีเดลคราฟตส์แอลคิเลชัน ต่อจากนั้นจึงให้ทำปฏิกิริยาซัลฟะเนชัน และในขั้นสุดท้ายเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับเบสจะได้สารซักฟอก ดังแผนปฏิกิริยา 8.3



สารซักฟอก

แผนปฏิกิริยา 8.3 *ตัวอย่างการเตรียมสารซักฟอก*

ข้อเสียประการหนึ่งของสารซักฟอก คือ ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เพราะจุลินทรีย์ธรรมชาติที่อยู่ในดินสามารถย่อยสลายหมู่แอลคิลที่เป็นโซ่เชิงเส้นตรงเท่านั้น ให้เป็นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็ก ๆ ที่ไม่มีอันตราย แต่จุลินทรีย์ธรรมชาติไม่สามารถย่อยสลายหมู่แอลคิลที่มีโซ่กิ่งได้ สาเหตุที่จุลินทรีย์ย่อยสลายได้เฉพาะหมู่แอลคิลที่ไม่มีโซ่กิ่ง ก็เพราะว่าหมู่แอลคิลจะถูกตัดออกทีละสองคาร์บอนอะตอมโดยหมู่คีโทเอสเทอร์ ถ้ามีโซ่กิ่ง โซ่กิ่งจะเป็นอุปสรรคต่อการสร้างหมู่คีโท และทำให้การย่อยสลายชะงักลงตรงที่มีโซ่กิ่งนั้น การย่อยสลายของหมู่แอลคิลแสดงในปฏิกิริยา 8.4



แผนปฏิกิริยา 8.4 *การย่อยสลายหมู่แอลคิล*

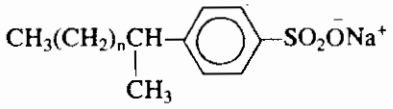
ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้สารซักฟอกสะสมอยู่ในดินหรือในแม่น้ำลำคลอง ประเทศสหรัฐอเมริกาจึงได้ห้ามผลิตสารซักฟอกซึ่งมีหมู่แอลคิลเป็นโซ่กิ่งออกมาใช้ ในปี ค.ศ. 1965 ได้มีการผลิตสารซักฟอกชนิดแอลเคนซัลฟะเนตเชิงเส้นตรงซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ $CH_3(CH_2)_nCH_2SO_3^-Na^+$ สารซักฟอกชนิดนี้สามารถถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ได้หมดหรือเกือบหมด ตัวอย่างของสูตรสารซักฟอกได้แก่

$CH_3(CH_2)_nCH_2SO_2\bar{O}Na^+$

Sodium alkyl sulfonate

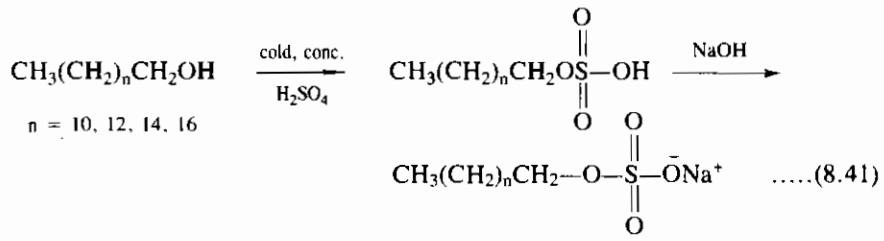
$CH_3(CH_2)_nCH_2OSO_2\bar{O}Na^+$

Sodium alkyl sulfate

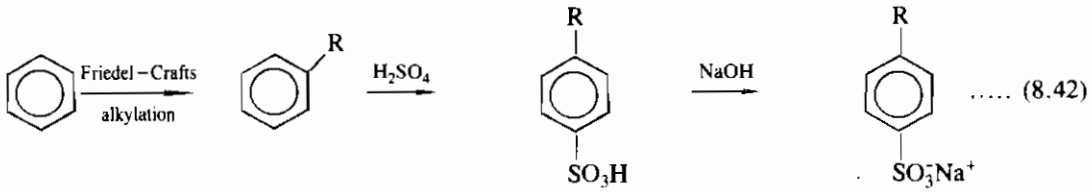


Sodium alkylbenzenesulfonate

การเตรียม sodium alkyl sulfate และ sodium alkylbenzensulfonate แสดงในสมการ 8.41 และ 8.42 ตามลำดับ

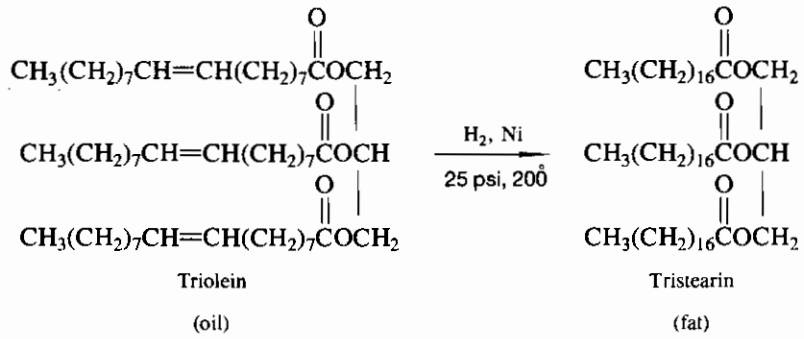


.....(8.41)



..... (8.42)

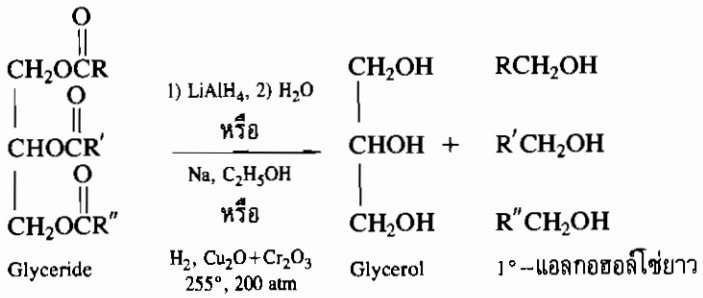
(2) ปฏิกิริยารีดักชัน น้ำมันเป็นสารประกอบไม่อิ่มตัว มีสถานะเป็นของเหลว น้ำมันพืชสามารถแปรรูปเป็นไขมันซึ่งมีสถานะของแข็งได้โดยปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่มีตัวเร่ง (catalytic hydrogenation) และมีภาวะปฏิกิริยาไม่รุนแรง กรรมวิธีการทำน้ำมันให้เป็นไขมันใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความดันต่ำประมาณ 20–40 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิประมาณ 175–200° และมีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 8.43



..... (8.43)

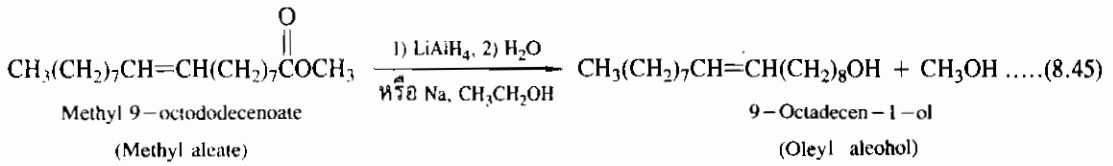
เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำให้น้ำมันกลายเป็นของแข็ง มีความดันต่ำ จึงเกิดแต่ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่พันธะคู่เท่านั้น โดยไม่เกิดการแตกพันธะ C—O แต่อย่างใด การแตกพันธะ C—O ต้องใช้ภาวะปฏิกิริยารุนแรงมากกว่านี้หลายเท่า ในทางปฏิบัติจะต้องมีการควบคุมปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนไว้ไม่ให้เกิดอย่างสมบูรณ์ หมายความว่า ควรมีพันธะคู่เหลืออยู่บ้าง ถ้าหากเกิดการเติมไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์โดยไม่มีพันธะคู่เหลืออยู่เลย จะทำให้ได้ไขมันที่แข็งเกินไป การเติมไฮโดรเจนลงไปในน้ำมันเพียงบางส่วน เช่น การเติมไฮโดรเจนลงไปในน้ำมันข้าวโพด น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดฝ้าย และน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เป็นต้น ทำให้น้ำมันเหล่านี้กลายเป็นเนยเทียม (margarine) หรือไขมันประกอบอาหาร (cooking fat) พวกเนยเทียมหรือไขมันประกอบอาหารมักมีราคาไม่แพง เพราะใช้น้ำมันพืชเป็นวัตถุดิบซึ่งหาได้ง่ายและมีราคาถูก จากการศึกษาพบว่าคอเลสเทอรอล (cholesterol) ที่เกาะตามผนังหลอดเลือดอาจมาจากไขมันอิ่มตัว ดังนั้นผู้บริโภคจึงหันมาใช้น้ำมันพืชในการปรุงอาหารแทนน้ำมันสัตว์กันมากขึ้น

การเติมไฮโดรเจนที่มีภาวะปฏิกิริยารุนแรงหรือใช้ $LiAlH_4$ และน้ำ/หรือใช้ Na ในเอทานอล เป็นตัวรีดิวซ์ จะเกิดการแตกหักของพันธะ C—O ทำให้ได้แอลกอฮอล์ (สมการ 8.44) ซึ่งนำไปใช้เตรียมสารซักฟอกได้

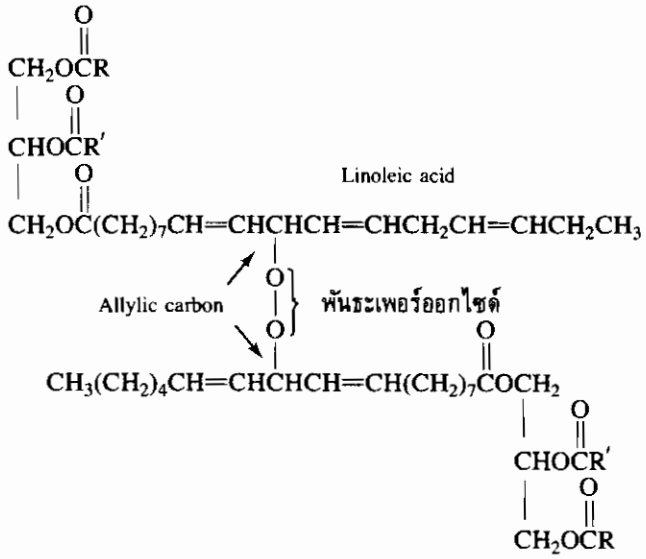


..... (8.44)

เนื่องจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งจะเกิดการเติมไฮโดรเจนที่พันธะคู่ของ C=C ด้วย ถ้าต้องการหลีกเลี่ยงไม่ให้พันธะคู่ C=C ถูกทำลาย ควรใช้โซเดียมในเอทานอล หรือใช้ $LiAlH_4$ ในอีเทอร์แห้งตามด้วยน้ำแทน ดังสมการ 8.45



(3) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน น้ำมันชนิดไม่อิ่มตัวจะพบอยู่ในสีทา (paint) และน้ำมันชักเงา (varnish) ด้วย เมื่อเราทาสีหรือทาน้ำมันชักเงา น้ำมันชนิดไม่อิ่มตัวที่อยู่ในสีทาหรือน้ำมันชักเงาจะกลายเป็นของแข็งเคลือบผิวหน้าของวัสดุ เราจึงมักเรียกน้ำมันชนิดไม่อิ่มตัวที่ใช้ในงานประเภทนี้ว่า น้ำมันชักแห้ง (drying oil) แต่แท้ที่จริงแล้วน้ำมันดังกล่าวไม่ได้เกิดการแห้งแต่อย่างใด แต่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างน้ำมันและแก๊สออกซิเจนในอากาศ น้ำมันลินสีด (linseed) เป็นน้ำมันที่ผสมอยู่ในสีทา เมื่อน้ำมันลินสีดสัมผัสกับแก๊สออกซิเจนในอากาศ จะเกิดพันธะเพอร์ออกไซด์ (peroxide linkage) ระหว่างโมเลกุลของน้ำมันลินสีดนั้น เช่นเดียวกับปฏิกิริยาวัลคะไนเซชันในยาง เนื่องจากแอลลิลิกไฮโดรเจนมีความว่องไวมาก จะเห็นได้ว่าพันธะเพอร์ออกไซด์จะอยู่ระหว่างแอลลิลิกคาร์บอนของโมเลกุลต่าง ๆ แต่ละโมเลกุลของน้ำมันลินสีดสามารถเกิดพันธะเพอร์ออกไซด์ได้หลายพันธะ เพราะว่า R และ R′ มักมีพันธะคู่อยู่ด้วย เมื่อมีการเชื่อมโยงด้วยพันธะเพอร์ออกไซด์มากขึ้น น้ำมันลินสีดจะ "แห้ง" กลายเป็นพอลิเมอร์เคลือบผิววัสดุไว้อย่างแข็งแรง



สีทาประกอบด้วยส่วนผสมที่สำคัญสี่อย่าง คือ

(1) น้ำมันลินสีด ทำหน้าที่เคลือบผิว

(2) สี ซึ่งเป็นออกไซด์ของโลหะ ทำให้สีทามีสีต่าง ๆ

(3) เกลือโคบอลต์หรือแมกนีเซียมหรือตะกั่วของกรดคาร์บอกซิลิก ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาให้แห้งเร็วขึ้น

(4) ตัวทำละลายประเภทไฮโดรคาร์บอนซึ่งระเหยง่าย เช่น น้ำมันสน (turpentine) หรือน้ำมันปิโตรเลียม จะช่วยลดความหนืดของสีทา ทำให้ทาสีได้เรียบสม่ำเสมอ

เมื่อทาสีบนวัตถุใด ตัวทำละลายซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนจะระเหยออกไปก่อน ที่เหลืออยู่คือน้ำมันลินสีด สี และโลหะซึ่งเป็นตัวเร่ง น้ำมันลินสีดจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศกลายเป็นสารเคมีเคลือบผิว การเก็บรักษาสีทาไว้ไม่ให้ถูกออกซิเจนและผสมด้วยตัวทำละลายที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา จะทำให้สีทาเก็บไว้ได้ไม่แห้ง

ไขมันและน้ำมันที่มีกลิ่นเหม็นหืนเรียกว่า สารเหม็นหืน (rancid compound) การเหม็นหืนเกิดจากปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งในสองปฏิกิริยาคือ ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เนยเหลว (butter) ที่เก็บไว้ในที่ชื้นและร้อนจะเกิดการเหม็นหืนได้ เพราะว่าเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ ทำให้ได้กรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ แตกตัวออกมาเป็นอิสระ กลิ่นเหม็นหืนเป็นกลิ่นของ butyric acid และ caproic acid (hexanoic acid) เอนไซม์ในเนยชื่อ lipase จะช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น การป้องกันเนยเหลวไม่ให้เกิดการเหม็นหืนทำได้โดยการเก็บเนยเหลวไว้ในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิดและในที่เย็น เช่น ในตู้เย็น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันมักเกิดกับกลิเซอไรด์ไม่อิ่มตัว กลไกปฏิกิริยายังไม่ทราบแน่ชัด แต่เชื่อว่าเกิดเป็นเพอร์ออกไซด์ก่อน โดยที่ออกซิเจนเข้าเกาะที่แอลลิลิกไฮโดรเจน ในเวลาต่อมาอาจเกิดการสลายตัวของเพอร์ออกไซด์และมีการแตกของพันธะคู่ด้วย ทำให้เกิดเป็นกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำแตกตัวออกมาเป็นอิสระ เป็นสาเหตุทำให้เกิดกลิ่นเหม็นหืน เราสามารถทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดช้าลงได้โดยการเติมตัวยับยั้งที่เรียกว่า สารต้านออกซิเดชัน (anti-oxidant) ลงไปในอาหารที่มีกลิเซอไรด์ ตัวยับยั้งเช่น ไวตามินอี และ ascorbic acid (ไวตามินซี) สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เร็วกว่ากลิเซอไรด์ จึงช่วยลดการเหม็นหืนได้

8.3.2 ไข ไข (wax) คือ มอโนเอสเทอร์ธรรมชาติซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งเป็นโซ่ยาวมีจำนวนคาร์บอนไม่น้อยกว่า 16 อะตอม กับส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นโซ่ยาวมีจำนวนคาร์บอนไม่น้อยกว่า 16 อะตอมเช่นเดียวกัน มีสูตรทั่วไปคือ

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R' \qquad \text{เมื่อ } R \text{ และ } R' \text{ มีจำนวนคาร์บอน } 16-36 \text{ อะตอม}$$

ส่วนที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ในไขจะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่เสมอ เพราะถูกสร้างขึ้นจากกรดไขมันในน้ำมันพืช นอกจากนี้แล้วไขธรรมชาติมักเป็นของผสมที่ประกอบด้วยเอสเทอร์ต่าง ๆ และสิ่งเจือปนอื่น ๆ เช่น กรดที่แตกตัวออกมาเป็นอิสระ แอลกอฮอล์ที่เป็นโซ่ยาว คีโทน และแอลเคน

ไขเป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เป็นสารประกอบธรรมชาติที่เคลือบอยู่ตามผิวหนัง เช่น ขน ขนนกของสัตว์ หรือตามผิวใบไม้และผลไม้ของพืช ไขที่ได้จากสัตว์หรือพืชที่สำคัญมีดังนี้

(1) สเปอร์มะเซตี (spermarceti) เป็นไขจากหัวปลาวาฬ ประกอบด้วย cetyl palmitate เป็นส่วนใหญ่ (cetyl alcohol คือ 1-hexadecanol) มีจุดหลอมเหลว 42-47° ใช้ทำเครื่องสำอาง เทียนไข เป็นต้น มีสูตรดังนี้

$$C_{15}H_{31}\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_{16}H_{33}$$

Spermaceti

Cetyl palmitate

(1-hexadecyl hexadecanoate)

(2) ขี้ผึ้ง (beeswax) เป็นไขจากรังผึ้งซึ่งเป็นเอสเทอร์ผสม ประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีคาร์บอน 26-28 อะตอม กับส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอน 28-32 อะตอม มีจุดหลอมเหลว 60-82° ใช้ทำลิปสติก ยาขัดรองเท้า เป็นต้น มีสูตรดังนี้

$$C_{25\text{-}27}H_{51\text{-}55}\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_{28\text{-}32}H_{57\text{-}65}$$

(3) ไขคาร์โนบะ (carnauba wax) ได้จากไขที่เคลือบใบปาล์มชนิดหนึ่งในประเทศบราซิล เอสเทอร์ส่วนใหญ่ในไขคาร์โนบะเป็นเอสเทอร์ผสม ประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 16-28 อะตอม กับส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 30-32 อะตอม มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูงคือ 80-87° เนื่องจากไขคาร์โนบะบค่อนข้างแข็งและกันน้ำได้ดี จึงใช้เป็นส่วนผสมในการทำไขขัดเงารถยนต์ พื้นห้อง รองเท้า และใช้เคลือบเงากระดาษคาร์บอน เป็นต้น ไขคาร์โนบะมีสูตรดังนี้

$$C_{15\text{-}27}H_{51\text{-}55}\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_{30\text{-}32}H_{61\text{-}65}$$

คำถามบทที่ 8

8.1 เมื่อละลายกรดแอลฟาอะมีโนต่อไปนี้ในน้ำ สารละลายจะเป็นกรด ด่าง หรือเกือบเป็นกลาง

(1) glutamic acid
(2) glutamine
(3) leucine
(4) lysine
(5) serine

8.2 มอโนโซเดียมกลูทะเมด (monosodium glutamate, MSG) หรือที่เรียกกันว่า ผงชูรส มีสูตรโครงสร้างเป็นอย่างไร (ควรพิจารณาก่อนว่าหมู่คาร์บอกซิลใดในกรดกลูแทมิกเป็นกรดแก่กว่า)

8.3 จงแสดงวิธีเตรียมไกลซีน (glycine) จากกรดอะซีติก โดยปฏิกิริยา HVZ

8.4 จงแสดงวิธีเตรียมแอละนีน (alanine) จากแอซิแทลดีไฮด์ โดยวิธีสังเคราะห์แบบสเตรกเกอร์

8.5 จงแสดงวิธีเตรียมเฟนิลแอละนีน (phenylalanine) โดยวิธีสังเคราะห์แบบกาบริเอล

8.6 จงเตรียมเฟนิลแอละนีนจากโทลูอีนและให้เลือกใช้สารประกอบแอลิแฟทิกและสารอนินทรีย์ได้ตามต้องการ แต่ใช้วิธีเตรียมต่อไปนี้

(1) ปฏิกิริยา HVZ
(2) วิธีสังเคราะห์แบบสเตรกเกอร์
(3) วิธีสังเคราะห์แบบกาบริเอล

8.7 จงเขียนสูตรโครงสร้างของอินเทอร์มีเดียตจากปฏิกิริยาการเตรียมโพรลีน (proline)

potassium phthalimide + bromomalonic ester $\longrightarrow$ A

$$A + Br(CH_2)_3Br \xrightarrow{NaOC_2H_5} B(C_{18}H_{20}O_6NBr)$$

B + potassium acetate $\longrightarrow$ $C(C_{20}H_{23}O_8N)$

$$C \xrightarrow[2)\ H_3^+,\ \text{ความร้อน}]{1)\ NaOH,\ \text{ความร้อน},} D(C_5H_{11}O_3N)$$

D + HCl $\longrightarrow$ E $(C_5H_{10}H_2NCl)$ $\longrightarrow$ โพรลีน

8.8 ปฏิกิริยาระหว่างไกลซีนกับรีเอเจนต์ต่อไปนี้ จะให้ผลผลิตอะไร

(1) สารละลาย NaOH ในน้ำ
(2) สารละลาย HCl ในน้ำ
(3) benzoyl chloride + NaOH ในน้ำ
(4) acetic anhydride
(5) $NaNO_2$ + HCl
(6) C_2H_5OH + H_2SO_4

8.9 จงเขียนสเตอรีโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของทรีอะนีน (threonine) ทรีอะนีนซึ่งเป็นกรดแอลฟา-อะมีโนธรรมชาติมีชื่อเรียกเกี่ยวข้องกับชื่อของน้ำตาลเทโทรสธรรมชาติที่ชื่อว่า threose จากประวัติความเป็นมาของชื่อทรีอะนีนท่านคิดว่าทรีอะนีนธรรมชาติควรมีสูตรโครงสร้างเป็นอย่างไร

8.10 ที่อุณหภูมิห้อง N,N−dimethylformamide ให้สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมดังนี้

a singlet, δ 2.88, 3H
b singlet, δ 2.97, 3H
c singlet, δ 8.02, 1H

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น สัญญาณ a และ b จะกว้างขึ้นและรวมเข้าด้วยกัน จนในที่สุดที่อุณหภูมิ 170° สัญญาณทั้งสองรวมเป็นสัญญาณเดียวกันที่มีลักษณะเป็นยอดเดี่ยวแหลม จงอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น

8.11 จงเขียนโครงสร้างของไทรเพปไทด์ : leu−lys−met

8.12 จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของไทรเพปไทด์ซึ่งประกอบด้วย ala, gly และ phe โดยใช้ชื่อย่อของกรดแอลฟาอะมีโนแทนสูตรโครงสร้าง

8.13 จากการวิเคราะห์ปริมาณของผลผลิตจากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของ *salmine* ซึ่งเป็นพอลิเพปไทด์ชนิดหนึ่ง พบว่ามีปริมาณของกรดแอลฟาอะมีโนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

กรดแอลฟาอะมีโน	**กรัม/100 กรัม** *salmine*
Isoleucine	1.28
Alanine	0.89
Valine	3.68
Glycine	3.01
Serine	7.29
Proline	6.90
Arginine	86.40

(1) อยากทราบว่ากรดแอลฟาอะมีโนต่าง ๆ เหล่านี้มีอัตราส่วนเป็นเท่าไรใน salmine หรือมีสูตรเอมพิริคัลเป็นอย่างไร

(2) ทำไมน้ำหนักทั้งหมดรวมกันจึงเกินหนึ่งร้อยกรัม

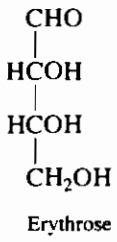
8.14 น้ำหนักโมเลกุลของ salmine ในข้อ 8.13 มีค่าประมาณ 10,000 อยากทราบว่า salmine มีจำนวนกรดแอลฟาอะมีโนอย่างละเท่าใด หรือมีสูตรโมเลกุลเป็นอย่างไรนั่นเอง

8.15 จงหาโครงสร้างของเพนทะเพปไทด์ซึ่งเมื่อแยกสลายบางส่วนด้วยน้ำให้ไทรเพปไทด์สามเส้นดังต่อไปนี้

gly – glu – arg, glu – arg – gly, arg – gly – phe

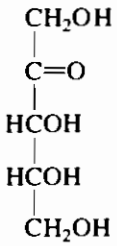
8.16 มอโนแซ็กคาไรด์ต่อไปนี้เป็นมอโนแซ็กคาไรด์ชนิดใด

(1)



Erythrose

(2)



Ribulose

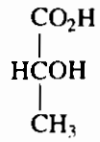
8.17 (1) D – fructose มีกี่ไครัลคาร์บอน

(2) 2 – ketohexose มีกี่สเตอรีโอไอโซเมอร์

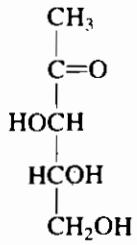
(3) จงเขียนภาพฉายแบบฟิสเชอร์แสดงสเตอรีโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของ D – fructose โดยให้หมู่ $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ อยู่ที่ C – 2 และหมู่ –OH อยู่ทางขวาของ C – 5

8.18 แต่ละไครัลคาร์บอนของสารประกอบต่อไปนี้ มีโครงแบบ R หรือ S และมีโครงแบบ D หรือ L

(1)



(2)



8.19 การเปลี่ยน L−(+)−lactic เป็น (+)−2−butanol มีขั้นตอนดังนี้

$$\text{L}-(+)-\text{lactic acid} \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H_2SO_4} \text{A} \xrightarrow{Na,\ C_2H_5OH} \text{B}$$

$$\text{B} \xrightarrow{HBr} \text{C} \xrightarrow{KCN} \text{D} \xrightarrow{H_2O,\ HCl,\ \text{ความร้อน}} \text{E} \xrightarrow{CH_3OH,\ HCl} \text{F}$$

$$\text{F} \xrightarrow{Na,\ CH_3COOH} \text{G} \xrightarrow{HI} \text{H} \xrightarrow{H_2,\ Pd} (+)-2-\text{butanol}$$

อยากทราบว่า (+)−2−butanol มีโครงสร้างสัมบูรณ์เป็นอะไร

8.20 จงเขียนกลไกปฏิกิริยาแสดงมิวทะโรเทชันของ D−(+)−glucose ในสารละลายที่เป็นกรด

8.21 จงเขียนสูตรโครงสร้างของผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง D−(+)−galactose กับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

(1) aydroxylamine
(2) phenylhydrazine
(3) CH_3OH, HCl
(4) H_2, Ni

8.22 เมื่อ (−)−fructose ซึ่งเป็นคีโทเฮกโซสทำปฏิกิริยากับเฟนิลไฮดระซีน จะได้ผลผลิตคือโอซะโซนซึ่งเหมือนกับโอซะโซนที่เตรียมได้จาก (+)−glucose หรือจาก (+)−mannose อยากทราบว่าโครงแบบของ (−)−fructose เกี่ยวข้องกับโครงแบบของ (+)−glucose และ (+)−mannose อย่างไร

8.23 จงเขียนสูตรโครงสร้างของ α−maltose และ β−maltose

8.24 จงเขียนสูตรโครงสร้างของผลผลิตจากปฏิกิริยาต่อไปนี้

(1) α−maltose $\xrightarrow{H_2O,\ H^+}$
(2) α−cellobiose $\xrightarrow{H_2O,\ H^+}$
(3) β−cellobiose $\xrightarrow{H_2O,\ H^+}$
(4) α−cellobiose $\xrightarrow{\text{Tollens' reagent}}$

8.25 จงเปรียบเทียบเสถียรภาพระหว่าง β−maltose กับ β−cellobiose ว่าตัวไหนจะเสถียรกว่ากัน เพราะเหตุใด

8.26 จงเขียนสูตรโครงสร้างทั้งหมดหรือเพียงส่วนหนึ่งของผลผลิตซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

(1) สารละลายร้อนของ H_2SO_4 ในน้ำ, ตามด้วยน้ำ
(2) น้ำร้อน

(3) สารละลายร้อนของ NaOH ในน้ำ

8.27 ลิพิดคืออะไร ลิพิดในร่างกายของคนเรามีหน้าที่อะไรบ้าง

8.28 กรดไขมันคืออะไร จงยกตัวอย่างไทรกลิเซอไรด์มาหนึ่งชนิด (เขียนสูตรและชื่อ)

8.29 ไทรกลิเซอไรด์อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวมีสมบัติทางกายภาพอะไรที่แตกต่างกัน

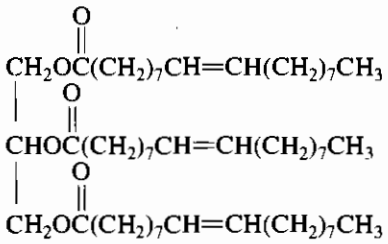
8.30 ถ้าพันธะคู่แบบซิสของไทรกลิเซอไรด์ไม่อิ่มตัวชนิดหนึ่งเปลี่ยนไปเป็นพันธะคู่แบบแทรนส์ ทำให้สารประกอบใหม่นี้มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้นกว่าเดิมและใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของไทรกลิเซอไรด์เดิมที่ถูกรีดิวซ์เป็นไทรกลิเซอไรด์อิ่มตัว ทำไมจุดหลอมเหลวของไทรกลิเซอไรด์ที่มีพันธะคู่แบบแทรนส์ จึงใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของไทรกลิเซอไรด์ชนิดเดียวกันที่อิ่มตัว

8.31 จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของ tristearin

8.32 สบู่คืออะไร โมเลกุลของสบู่รวมตัวกันเป็นไมเซลล์ได้อย่างไร

8.33 จงเขียนสูตรโครงสร้างของ triolein ถ้า triolein ทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่ความดัน 25 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิ 200° จะให้ผลผลิตอะไร

8.34 จงเขียนสมการแสดงขั้นตอนต่าง ๆ ในการเตรียมจากสารซักฟอกที่มีสูตรทั่วไปเป็นโซเดียมแอลคิลซัลเฟตจาก triolein ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆