



Hóa học Glucid (Carbohydrat)

BS. Chi Mai

Mục tiêu



- Trình bày được định nghĩa, phân loại, danh pháp monosaccharid
- Trình bày được tính chất khử của monosaccharid
- Trình bày được cấu tạo, tính chất khử và nguồn gốc của sucrose, lactose và maltose
- Trình bày được nguồn gốc, cấu tạo, vai trò của tinh bột, glycogen, cellulose

Glucid (Carbohydrat)

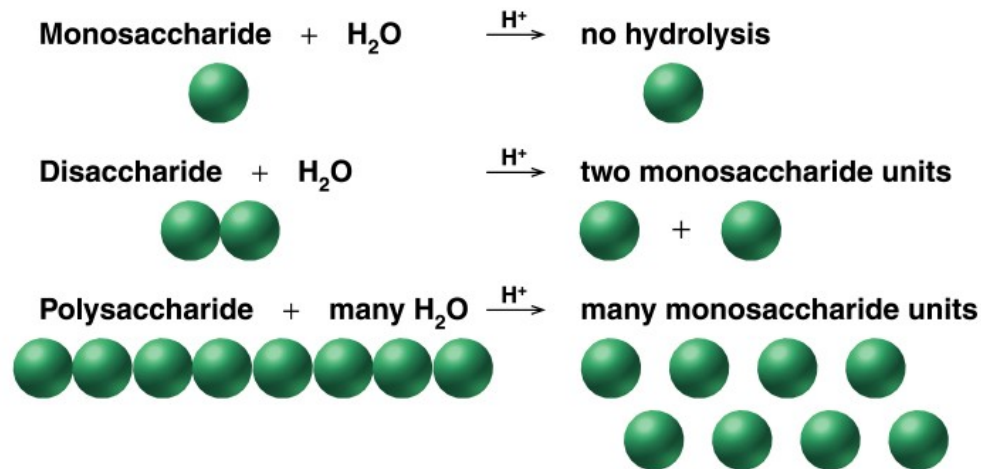


- ❑ Là các hợp chất hữu cơ có nhiều nhất trong tự nhiên
- ❑ Nguồn cung cấp năng lượng chính trong bữa ăn của chúng ta
- ❑ Vai trò cấu trúc và bảo vệ của vách tế bào vi khuẩn và thực vật, mô liên hợp ở động vật
- ❑ Bôi trơn các khớp xương, tham gia vào sự nhận biết và kết dính các tế bào.
- ❑ Kết hợp với lipid và protein tạo các chất liên hợp glucid
- ❑ Cấu tạo bởi các nguyên tố C, H và O
- ❑ Được tổng hợp từ CO_2 , H_2O
- ❑ Saccharid, nghĩa là “đường”
- ❑ Nhìn chung, công thức tổng quát là $(\text{C}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ với $n \geq 3$

Phân loại Carbohydrat



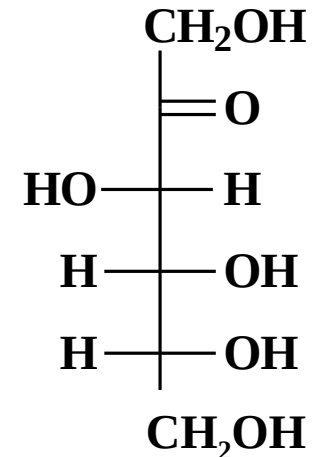
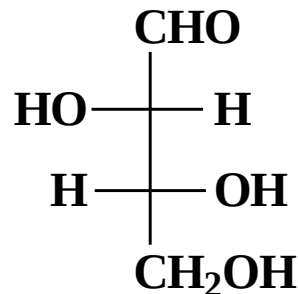
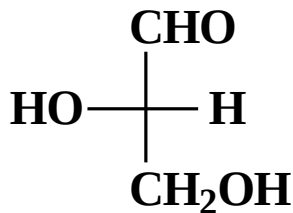
- Monosaccharid
 - Không thể bị thủy phân thành các carbohydrat nhỏ hơn
 - Đường đơn (Simple carbohydrates)
- Carbohydrat phức tạp:
 - Oligosaccharid: 2-14 monosaccharid
 - Polysaccharid: > 14 monosaccharid: thuần, tạp



1. Monosaccharid



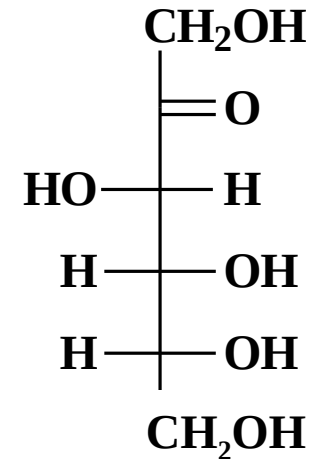
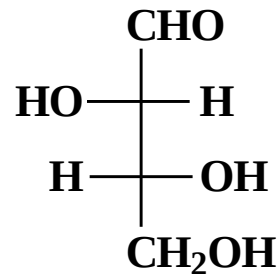
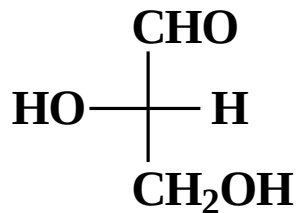
- Khái niệm về monosaccharid
 - Là các dẫn xuất aldehyd hoặc ceton của các polyalcol. (Một C là nhóm carbonyl; các C còn lại gắn với –OH)
 - Không phân nhánh có từ 3-8 C
 - Chúng không bị thủy phân thành các phần tử nhỏ hơn
- Aldose
 - Có nhóm aldehyd (carbon 1)
- Cetose
 - Có nhóm ceton (carbon 2)



Cách gọi tên monosaccharid



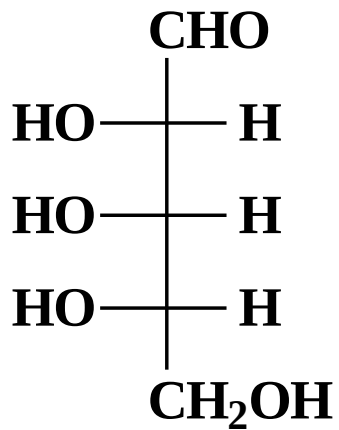
- Danh pháp: số carbon + “ose”.
 - **triose** = 3 carbon
 - **tetrose** = 4 carbon
 - **pentose** = 5 carbon
 - **hexose** = 6 carbon
- Thêm tiếp đầu ngữ aldo- hay ceto- biểu thị chức khử aldehyd hay ceton.
 - Aldohexose
 - Cetohehexose
- Tên riêng:
 - Glucose (Aldohexose)
 - Fructose (Cetohehexose)



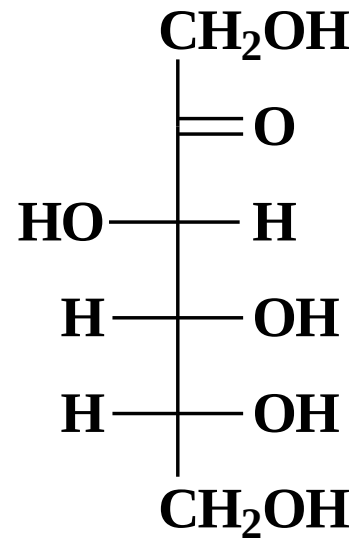
Test nhanh



Phân loại 2 monosaccharid sau:



A

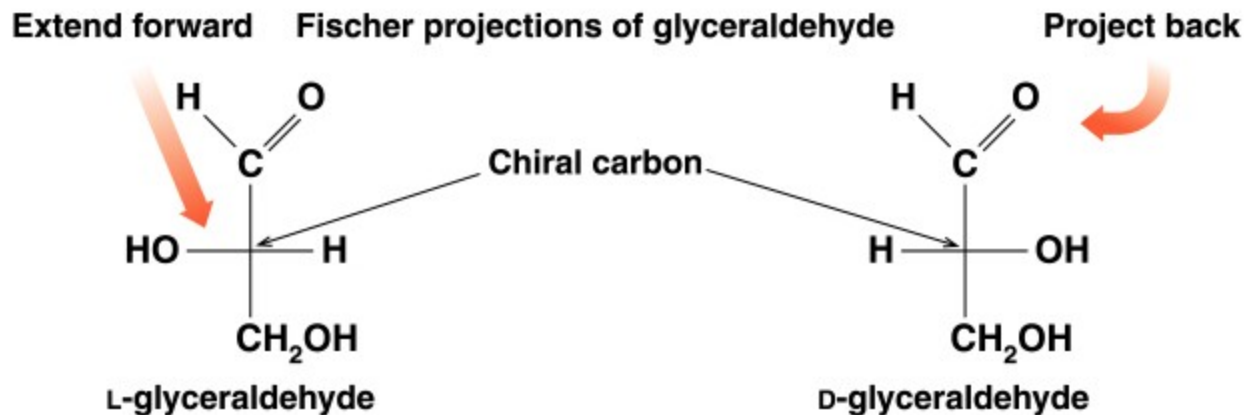


B

Công thức hình chiếu Fischer



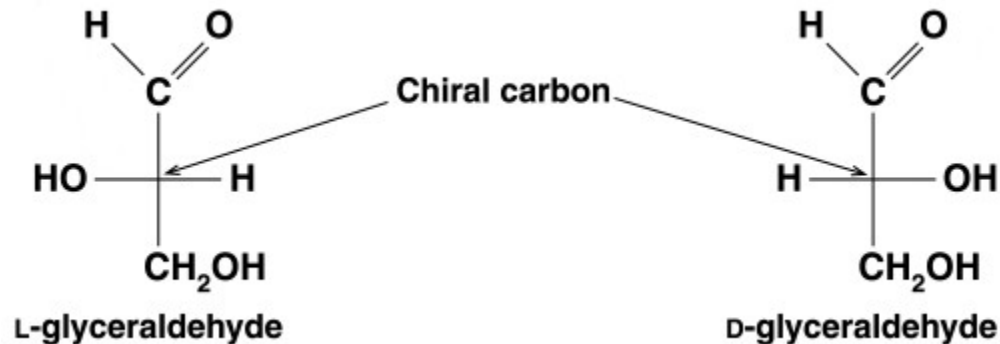
- Dùng biểu diễn cấu tạo thẳng của carbohydrat
- C oxy hóa cao nhất ở vị trí trên cùng (C1)
- Dùng đường nằm ngang cho các liên kết về phía trước
- Dùng đường thẳng đứng cho các liên kết về phía sau



Đồng phân D và L



- Theo quy ước, **L** chỉ cấu trúc có nhóm —OH của C* cuối cùng về phía tay trái
- **D** chỉ cấu trúc có nhóm —OH của C* về phía tay phải



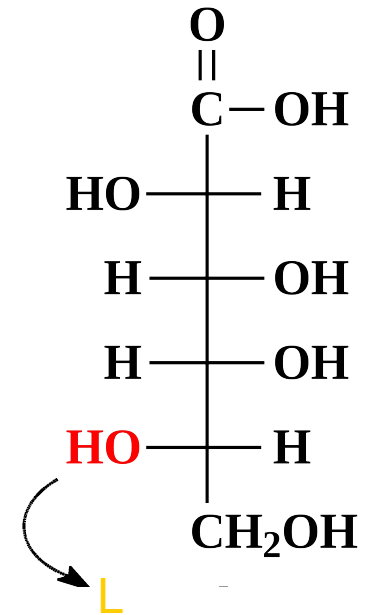
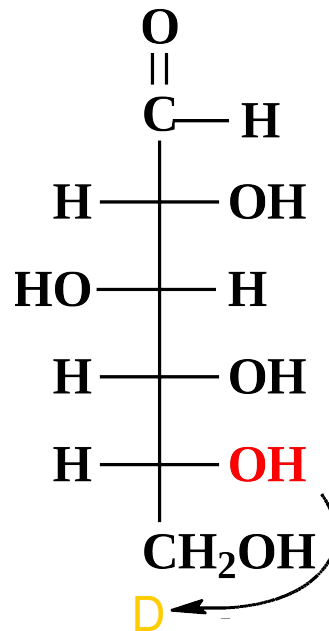
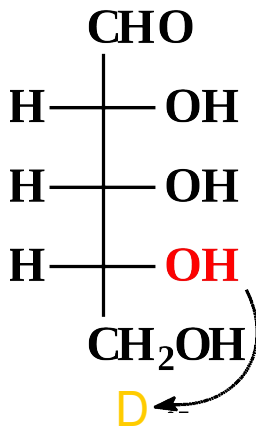
L

D

D và L Monosaccharid



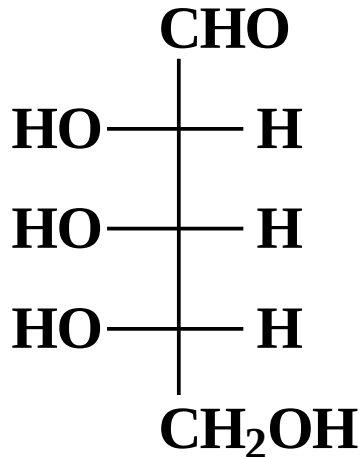
- Hóa lập thể được xác định bằng C bất đối ở xa nhóm carbonyl nhất
- Phần lớn monosaccharid tìm thấy trong tự nhiên thuộc dãy D



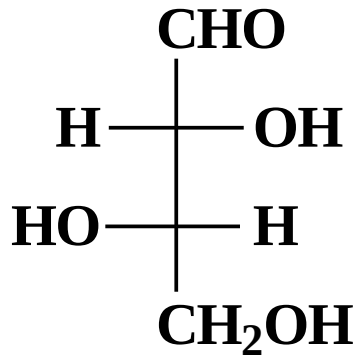
Test nhanh



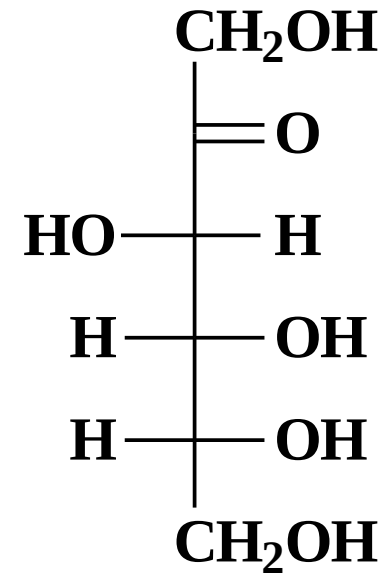
- Hãy chỉ ra đồng phân dãy D và L :



Ribose



Threose

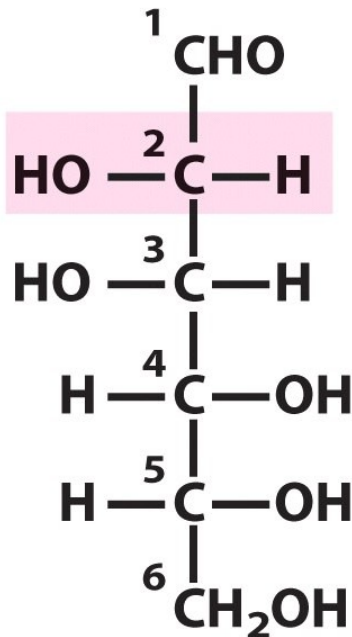


Fructose

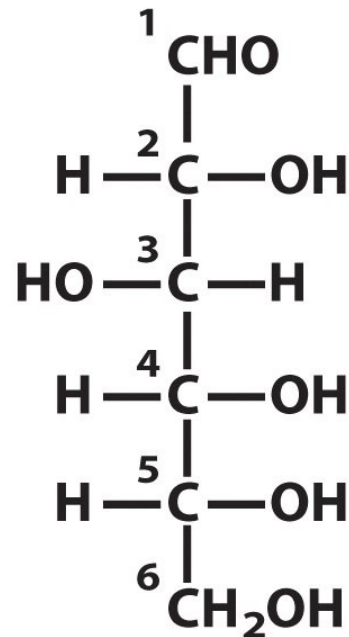
Các đồng phân epimer



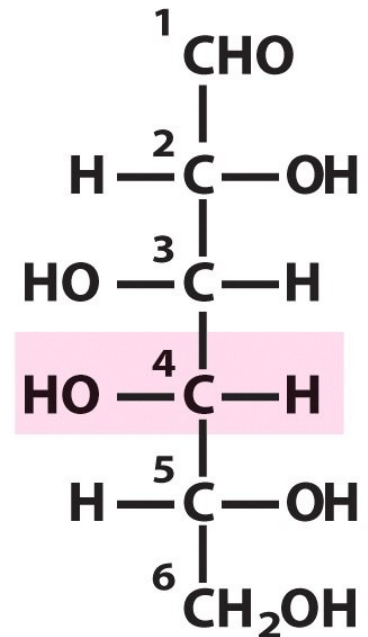
- Các đường chỉ khác nhau 1 trung tâm dị lập thể



D-Mannose
(epimer at C-2)



D-Glucose

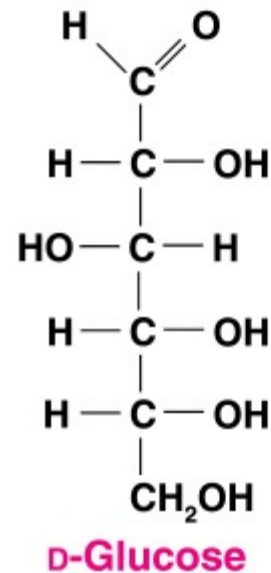


D-Galactose
(epimer at C-4)

D-Glucose

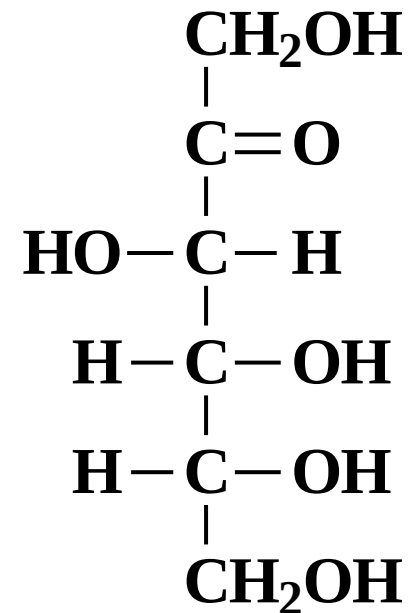


- Là hexose phổ biến nhất, còn gọi dextrose
- Có trong hoa quả, si rô và mật ong
- aldohexose có công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$
- Là đường có trong máu
- Đơn vị cấu tạo của nhiều disaccharid và polysaccharid



D-Fructose

- ❑ Cetoheptose $C_6H_{12}O_6$
- ❑ Khác glucose ở C1 và C2 (vị trí của nhóm carbonyl)
- ❑ Là carbohydrat có vị ngọt nhất (thứ hai là sucrose)
- ❑ Tìm thấy trong nước quả và mật ong
- ❑ Sinh ra từ thủy phân sucrose
- ❑ Chuyển thành glucose trong cơ thể

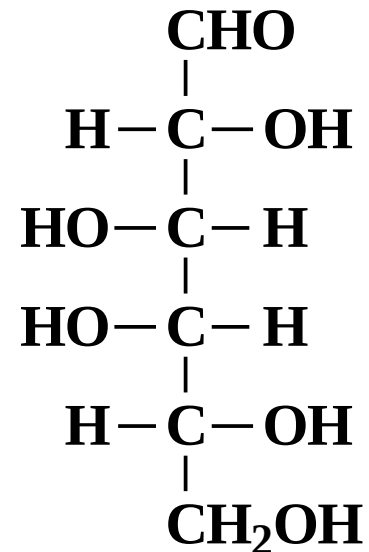


D-Fructose

D-Galactose



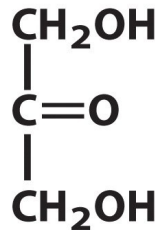
- Aldohexose
- Khác D-glucose ở C4
- Không tìm thấy dạng tự do trong tự nhiên
- Sinh ra từ lactose, một disaccharid (trong sữa)
- Vai trò quan trọng trong màng tế bào hệ thần kinh trung ương



D-Galactose

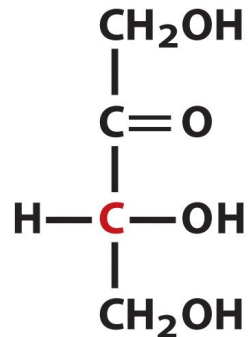
D-Ketoses

Three carbons



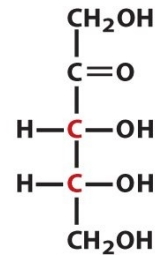
Dihydroxyacetone

Four carbons

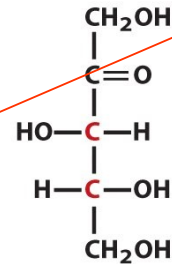


D-Erythrulose

Five carbons



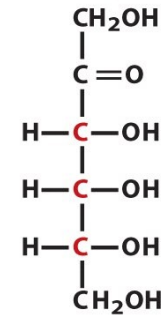
D-Ribulose



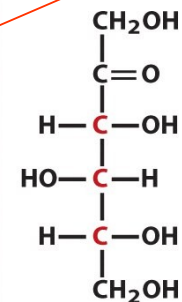
D-Xylulose

D-Ketoses

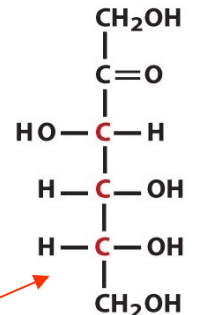
Six carbons



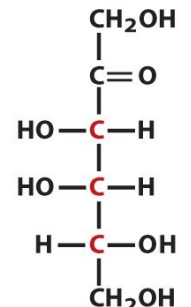
D-Psicose



D-Sorbose



D-Fructose



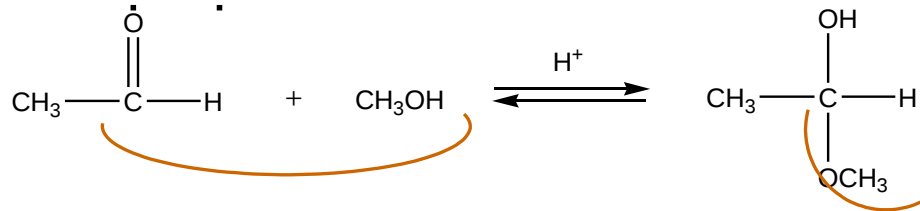
D-Tagatose

Ghi nhớ!

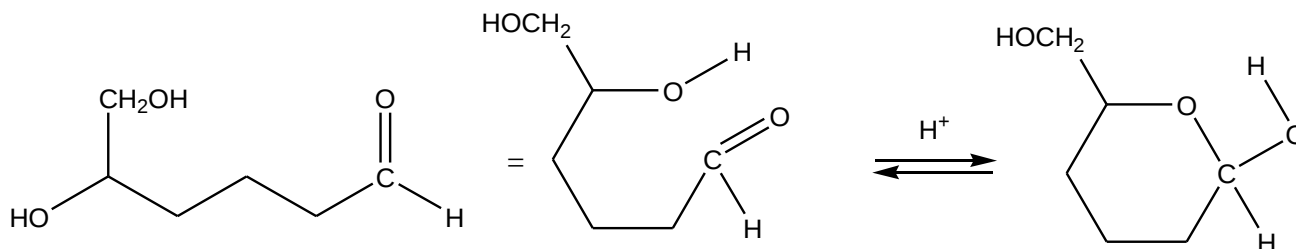
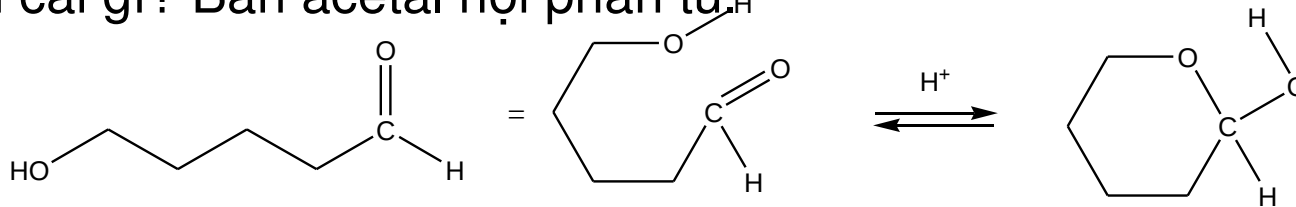
Hemiacetal hay hemiacetal (bán acetal hay bán cetal)



- Hemiacetal là gì? Phản ứng giữa nhóm aldehyd hoặc ceton với alcol tạo bán acetal
- Hemiacetal được tạo thành như thế nào?



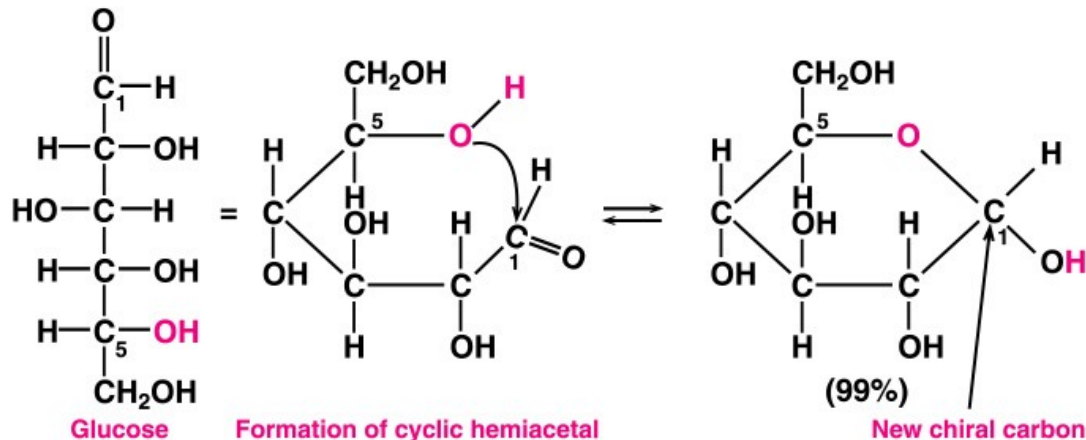
- Nếu alcol và carbonyl trong nội phân tử liên kết với nhau sẽ tạo thành cái gì? Bán acetal nội phân tử?



Cấu tạo vòng của monosaccarid

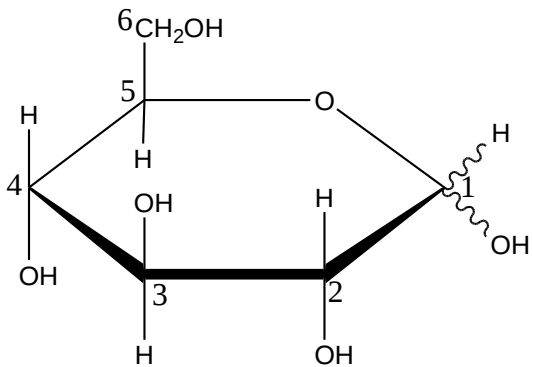


- Các monosaccarid có từ 5 C trở nên thường có cấu trúc vòng, thường tạo vòng 5- hoặc 6-cạnh
- Nhóm Hydroxyl ở C5 phản ứng với aldehyd hoặc ceton

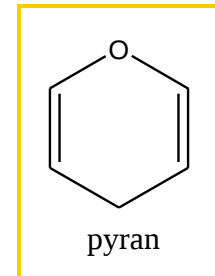


- Công thức Haworth biểu diễn cấu trúc vòng
 - Được biểu diễn từ công thức hình chiếu Fischer
 - C1 ở phía bên tay phải
 - Cấu trúc vòng của đồng phân dây D có nhóm CH₂OH cuối cùng ở phía trên mặt phẳng vòng(C6)
 - Nhóm -OH ở bên trái trong công thức thẳng(C3) ở phía trên
 - Nhóm -OH ở bên phải trong công thức thẳng (C2, C4) ở phía dưới

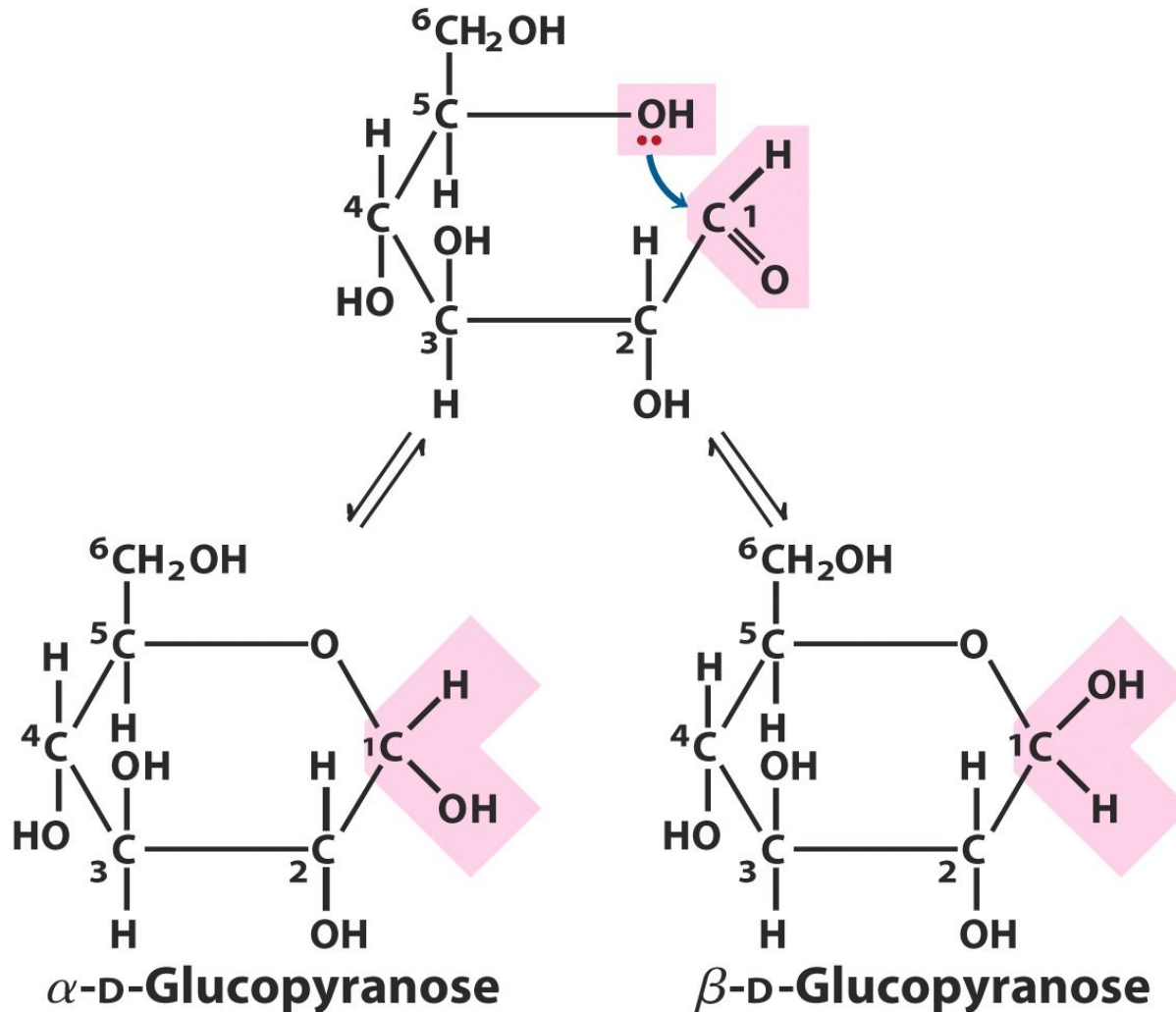
Pyranose



□ Giống như nhân Pyran



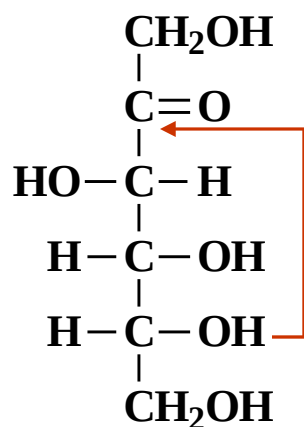
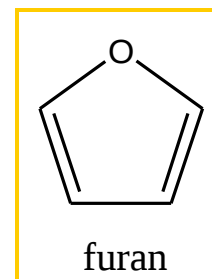
Đồng phân α và β của D-Glucose



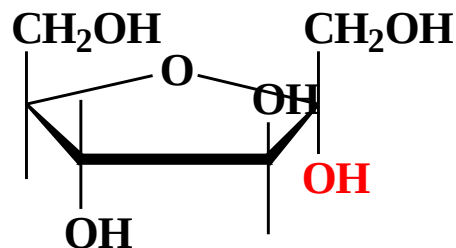
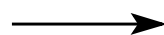
Cấu trúc vòng của Fructose



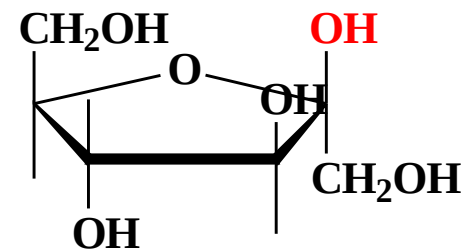
- Là cetoheptose, fructose tạo cấu trúc vòng khi nhóm —OH ở C5 phản ứng với nhóm ceton ở C2
- Tạo vòng 5 cạnh
- **furanose**: giống nhân furan



D-Fructose

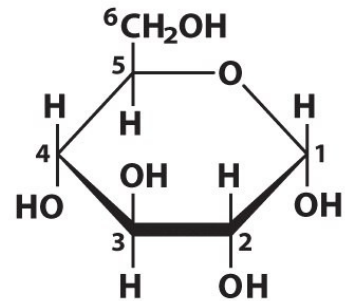


α -D-Fructose

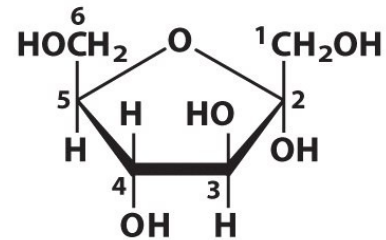


β -D-Fructose

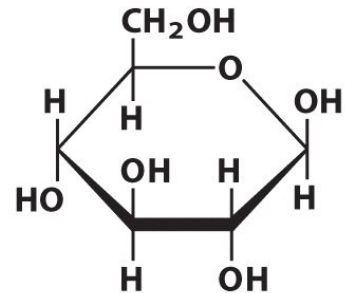
Pyranose và Furanose



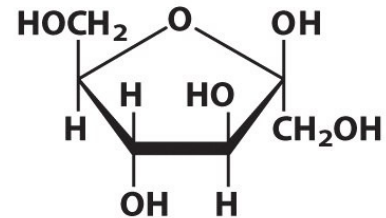
α -D-Glucopyranose



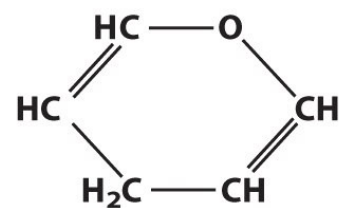
α -D-Fructofuranose



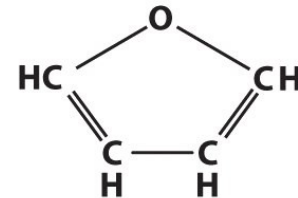
β -D-Glucopyranose



β -D-Fructofuranose



Pyran

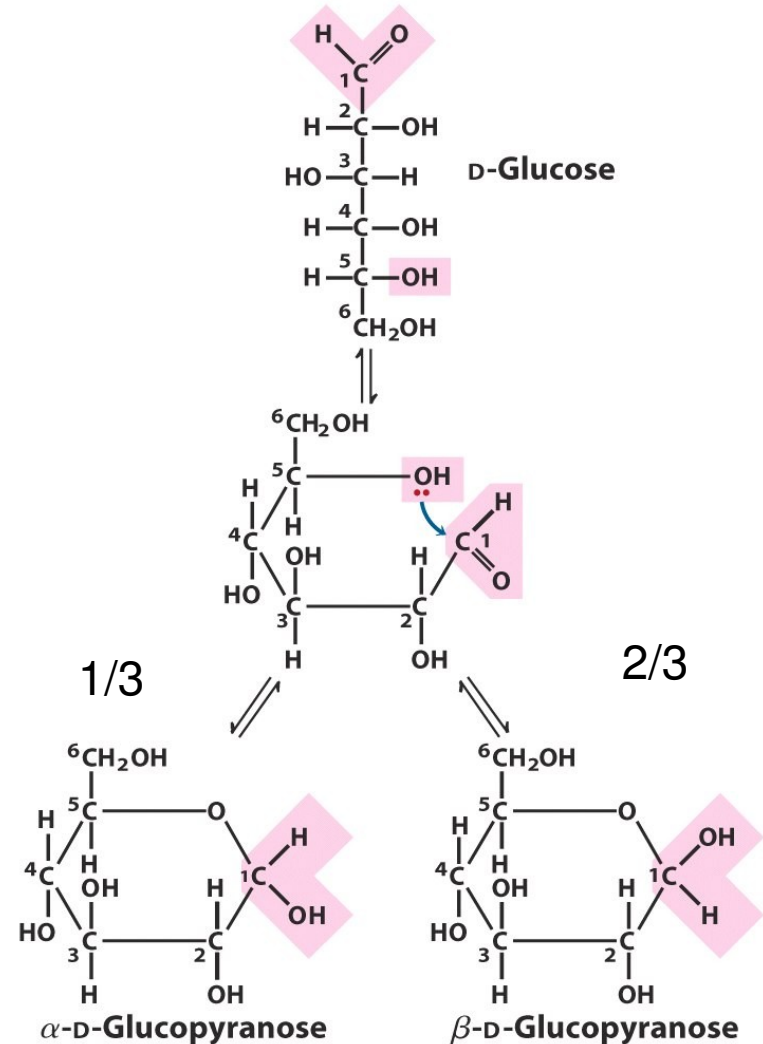


Furan

Sự chuyển dạng của monosaccharid



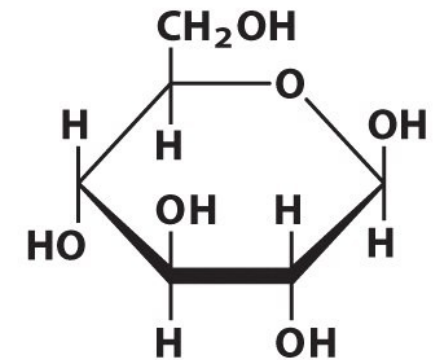
- Trong dung dịch, các dạng cấu trúc vòng và thẳng có thể chuyển đổi qua lại
- Sự chuyển đổi giữa 2 dạng đồng phân alpha và beta gọi là Mutarotation.
- Chỉ có một lượng rất nhỏ saccharid ở dạng mạch thẳng



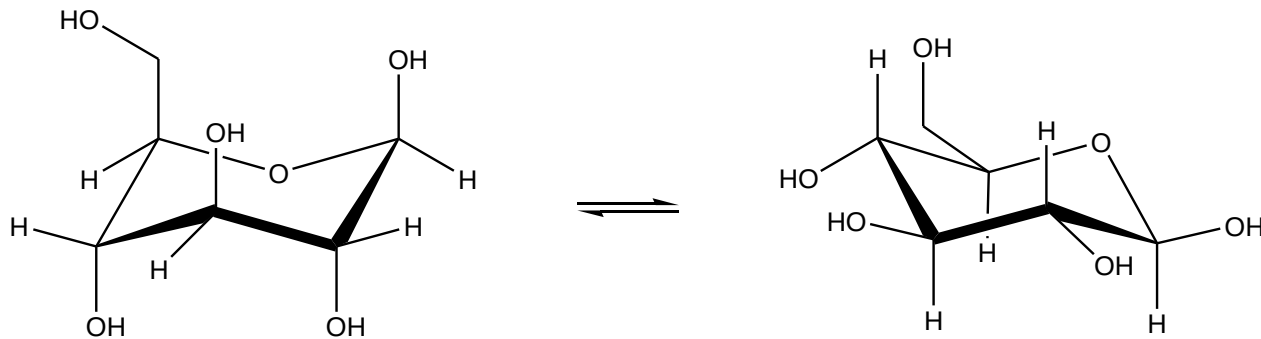
Tính ổn định của cấu trúc vòng



- Vòng Pyranose không phải ở dạng phẳng
- Cấu trúc dạng ghế là ổn định nhất



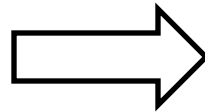
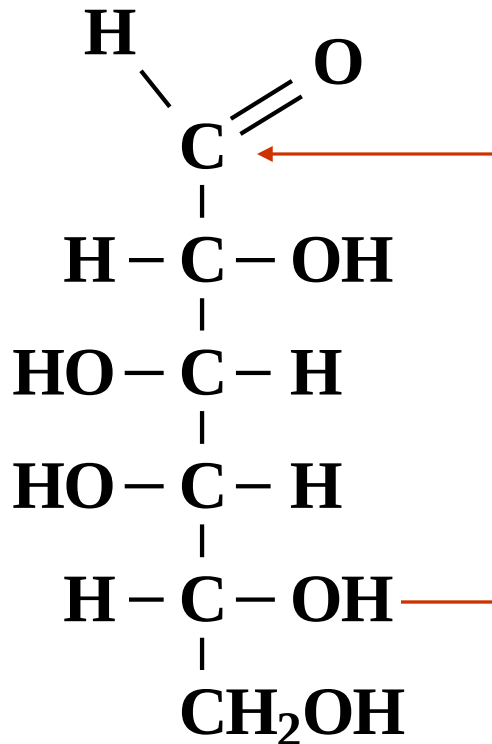
β -D-Glucopyranose



Test nhanh



Viết cấu tạo vòng của α -D-galactose:



α -D-galactose

Tính chất hóa học của monosaccarid

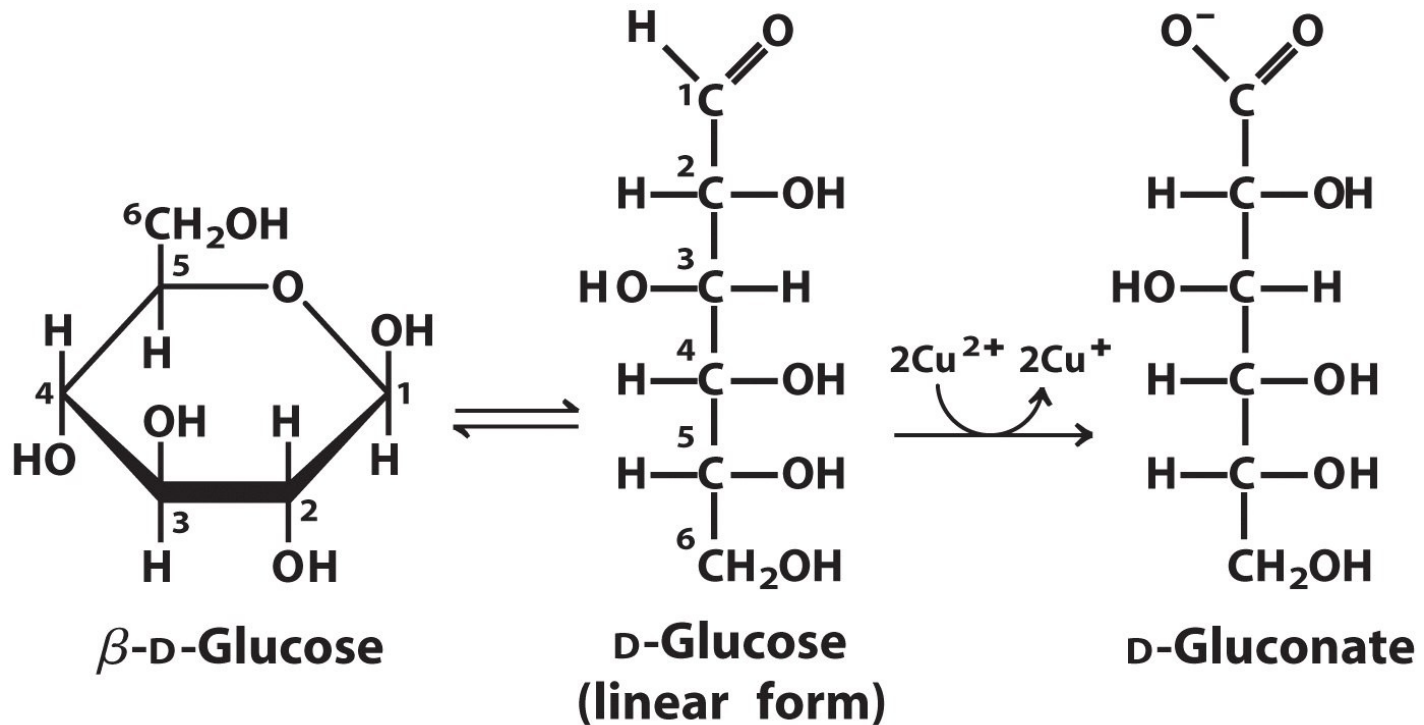


- Oxy hóa nhóm aldehyd của aldose
 - Tạo acid aldonic
- Khử nhóm carbonyl của aldose hoặc cetose
 - Alditol
- Phản ứng giữa nhóm $-OH$ bán acetal với alcol tạo acetal hoặc cetal
 - Glycosid

Oxy hóa Monosaccharid



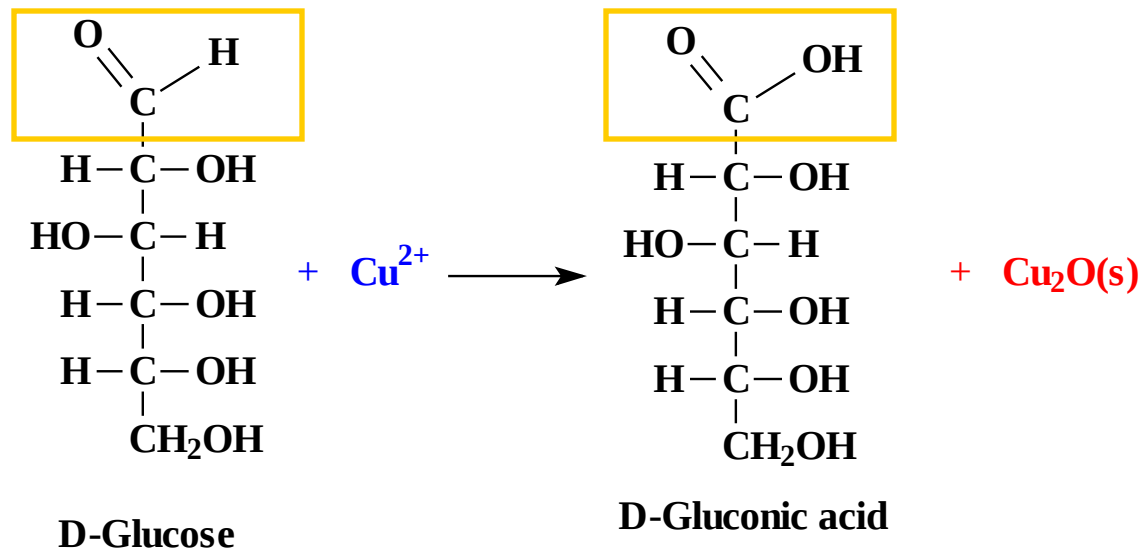
- Aldose → acid aldonic



Đường khử (Reducing Sugar)



- Tất cả các monosacarid đều có tính khử (bị oxy hóa)
- Thử nghiệm Benedict
 - Nhóm Carbonyl bị oxy hóa thành acid carboxylic
 - Cu^{++} bị khử



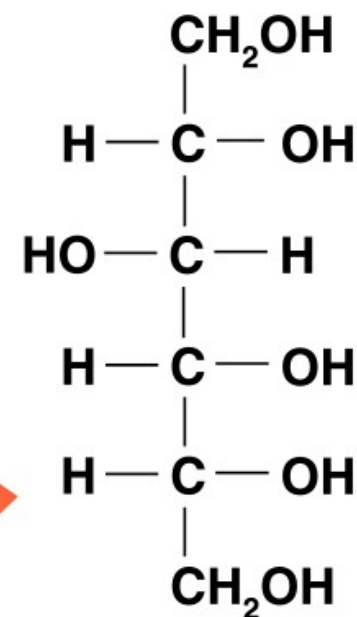
Khử các monosaccharid



- Sự khử nhóm carbonyl sinh ra các polyalcol, hay các *alditol*
- D-Glucose bị khử thành D-glucitol (còn gọi là sorbitol)



n U.S.A. Wm. Wrigley Jr. Com
©1983. Made of: sorbitol, gum
, natural and artificial flavors,
rs, aspartame, BHT (to maintain
ketonurics: contains phenyla



D-Sorbitol

Tính chất hóa học của monosaccarid

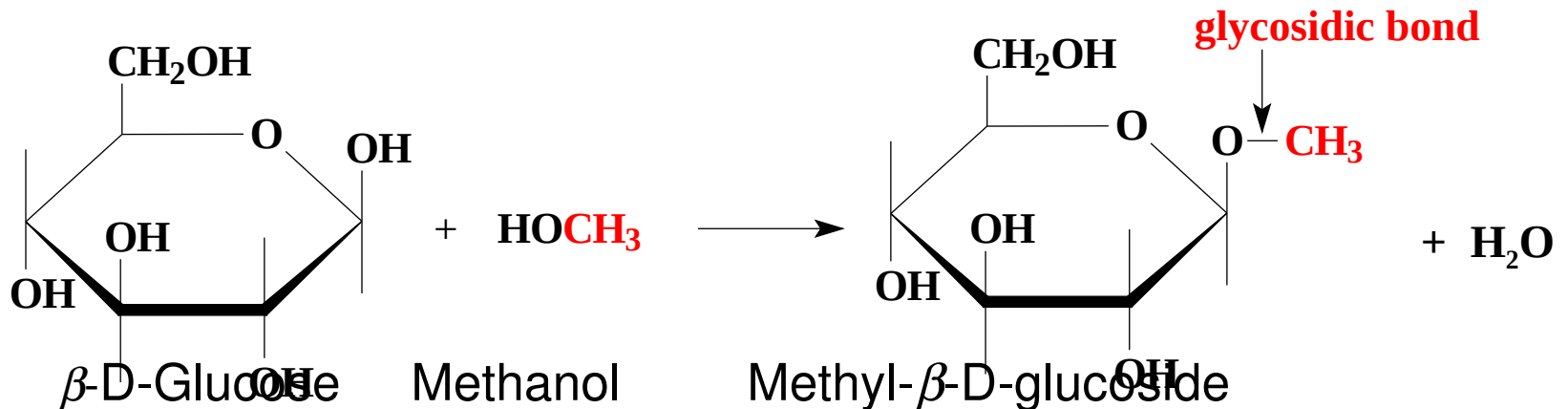


- Sự chuyển dạng lẫn nhau của monosaccarid: glucose, fructose và mannose có thể chuyển dạng lẫn nhau trong môi trường kiềm yếu
- Dẫn xuất este: các este phosphat đóng vai trò quan trọng trong chuyển hóa glucid.

Các Glycosid và liên kết glycosid



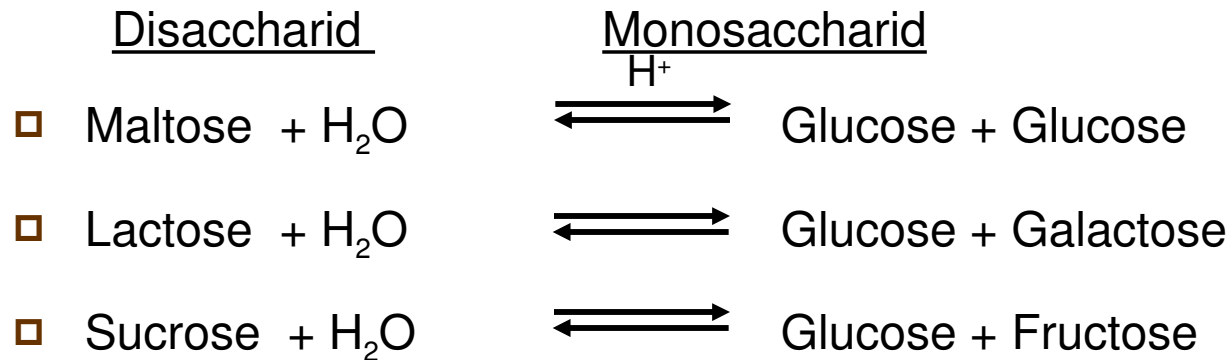
- Khi một monosaccharid dạng vòng phản ứng với một alcol:
 - Tạo ra một **glycosid** (acetal)
 - Liên kết được tạo thành là liên kết **glycosid** (α hoặc β)



Disaccharid



- Là oligosaccharid
- Bao gồm 2 monosaccharid



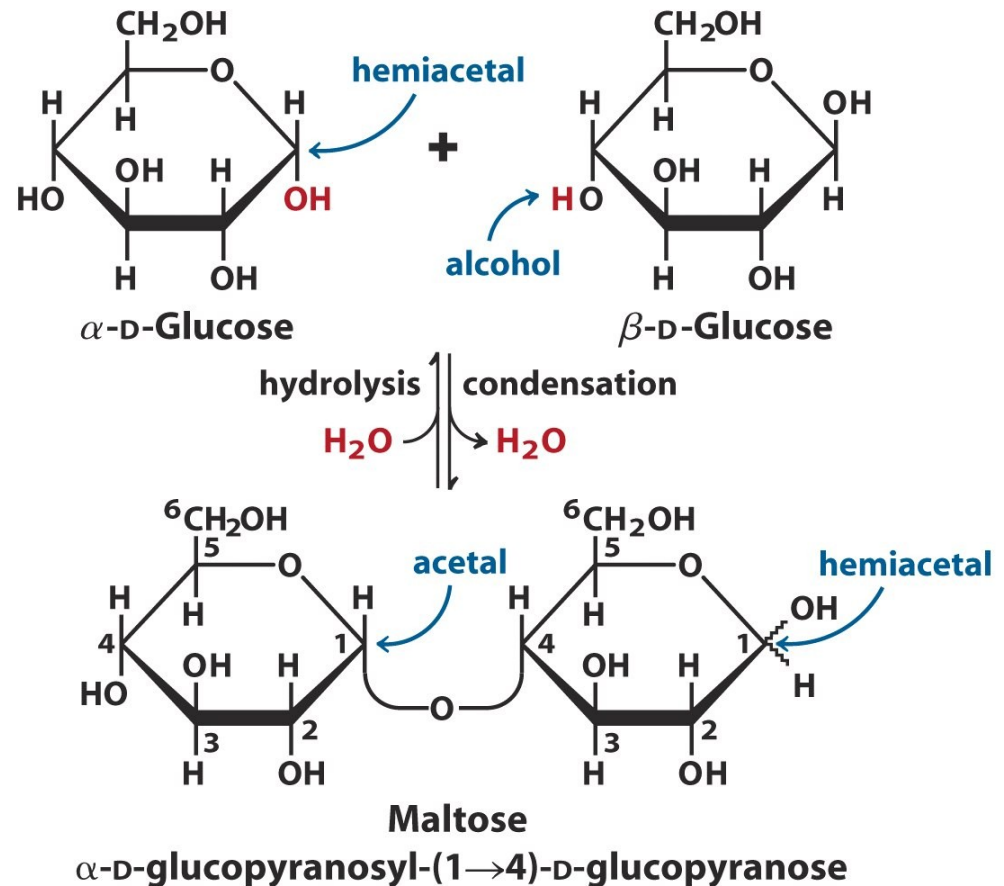
Maltose



- Đường kẹo mạch nha
- Hai phân tử D-glucose liên kết với nhau bởi liên kết

α -1,4-glycosid

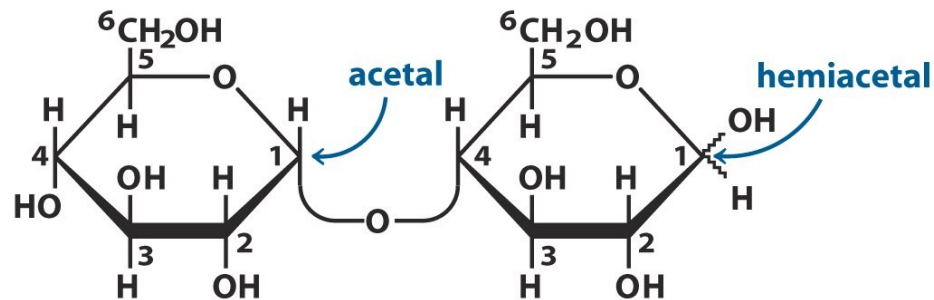
- Sinh ra từ thủy phân tinh bột
- Có tính khử



Tên gọi của Disaccharid



- Gọi tên đường thứ nhất
 - Thêm furano hoặc pyrano
- Liên kết glycosid ở trong ngoặc đơn(# → #)
- Gọi tên đường thứ hai



Maltose

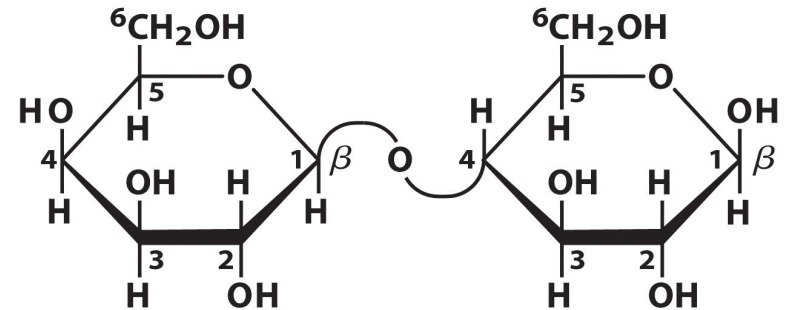
α -D-glucopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose

Lactose và Sucrose



□ Lactose

- Đường sữa
- Galactose và glucose
- Liên kết β -1,4-glycosid
- Có tính khử

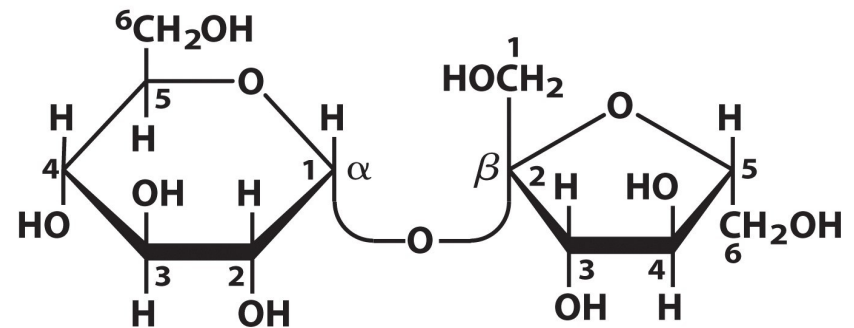


Lactose (β form)

β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose
Gal(β 1 \rightarrow 4)Glc

□ Sucrose

- Đường ăn
- Glucose và fructose
- Liên kết α,β -1,2-glycosid
- Không có tính khử



Sucrose

α -D-glucopyranosyl β -D-fructofuranoside
Glc(α 1 \leftrightarrow 2 β)Fru

Độ ngọt của các chất có vị ngọt



- Đường và các chất ngọt nhân tạo khác nhau về độ ngọt
- Mỗi chất ngọt được so với sucrose, được quy ước giá trị là 100
- Aspartame
 - L aspartyl phenylalananyl methyl este.
 - Nguy hiểm với bệnh nhân phenylketonuric

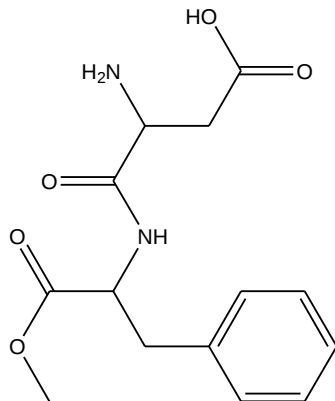


Table 16.2 Relative Sweetness of Sugars and Artificial Sweeteners

	Sweetness Relative to Sucrose (= 100)
Monosaccharides	
Galactose	30
Sorbitol	36
Glucose	75
Fructose	175
Disaccharides	
Lactose	16
Maltose	33
Sucrose	100 ← reference standard
Artificial Sweeteners (Noncarbohydrate)	
Sucralose	600
Aspartame	18,000
Saccharin	45,000

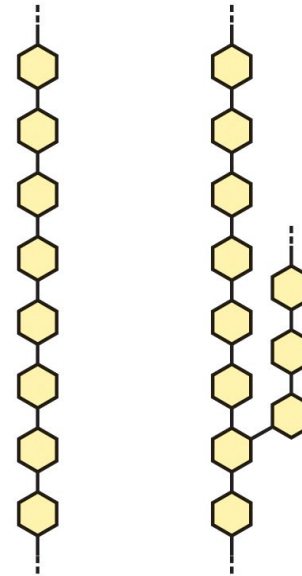
Polysaccharid



- Còn gọi là glycan
- Là carbohydrat phức tạp
- Các monosaccharid liên kết với nhau bởi liên kết glycosid
- Có thể mạch thẳng hoặc phân nhánh
- Polysaccharid thuần
 - Do 1 loại monosaccharid tạo nên
- Polysaccharid tạp
 - > 1 loại monosaccharid
 - Các chuỗi lặp lại
- Cấu trúc được xác định bằng phương pháp thủy phân (glycosidase) và NMR

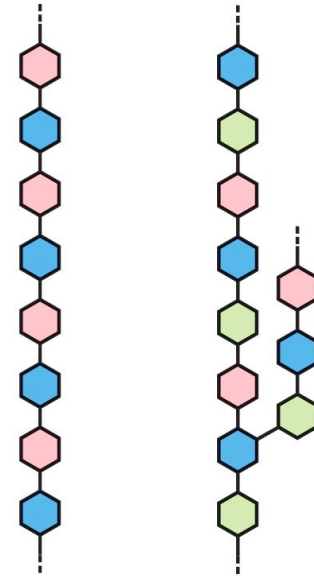
Homopolysaccharides

Unbranched Branched



Heteropolysaccharides

Two monomer types, unbranched Multiple monomer types, branched



Polysaccharid



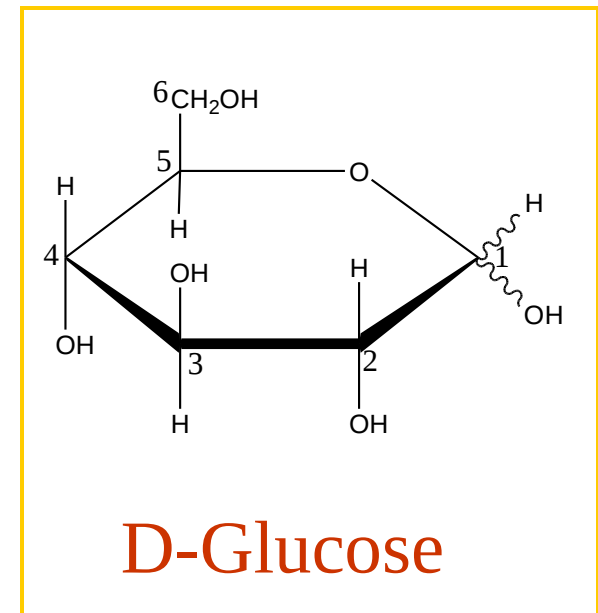
1. Thuần

□ Cấu trúc:

- Cellulose
- Chitin

□ Dự trữ:

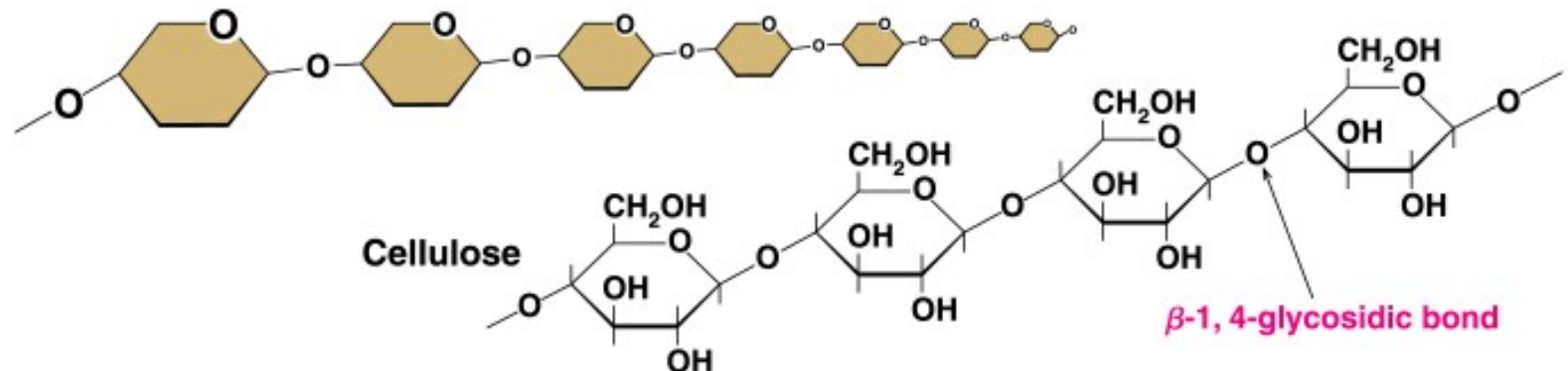
- Tinh bột (Amylose và Amylopectin)
- Glycogen



2. Tạp: Glycosaminoglycan

Cellulose

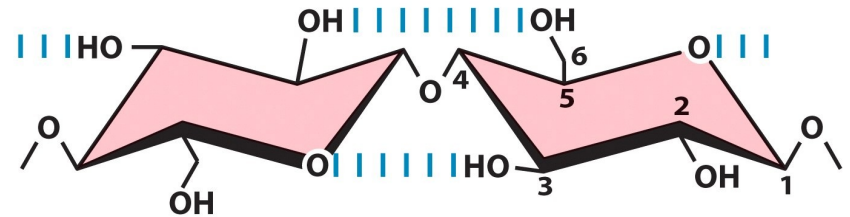
- Thành tế bào thực vật
- Polyme mạch thẳng
- Có thể tới 15000 gốc Glc
- Liên kết β -1 \rightarrow 4 glycosid
- Dạng sợi rất chắc
- Không tan trong nước
- Bị thủy phân bởi cellulase (chậm)
 - Có ở động vật ăn cỏ, môi, nấm gỗ



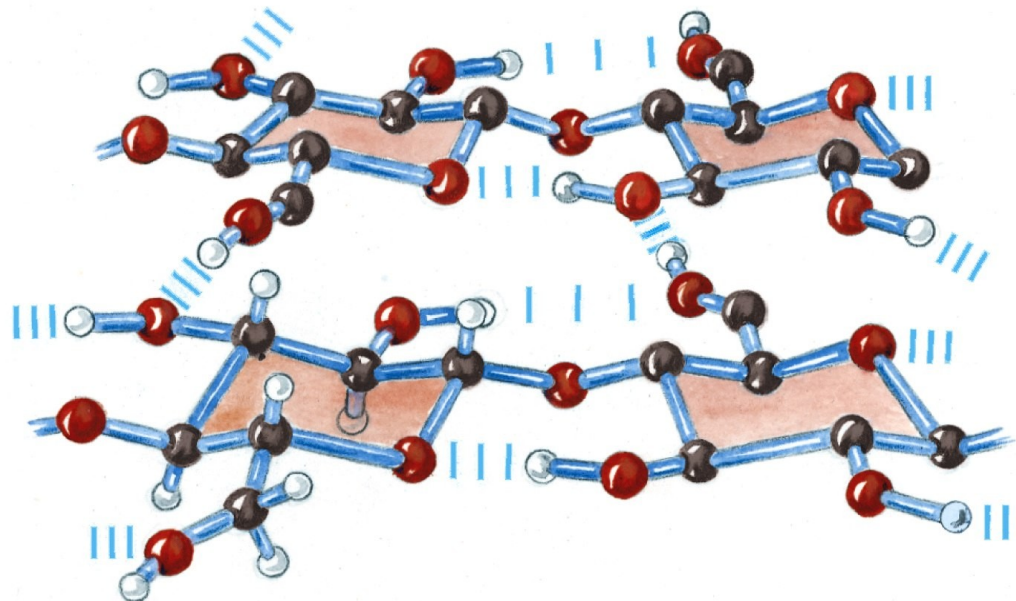
Cấu trúc của Cellulose



- Các chuỗi thẳng song song
- Các liên kết H giữa các chuỗi



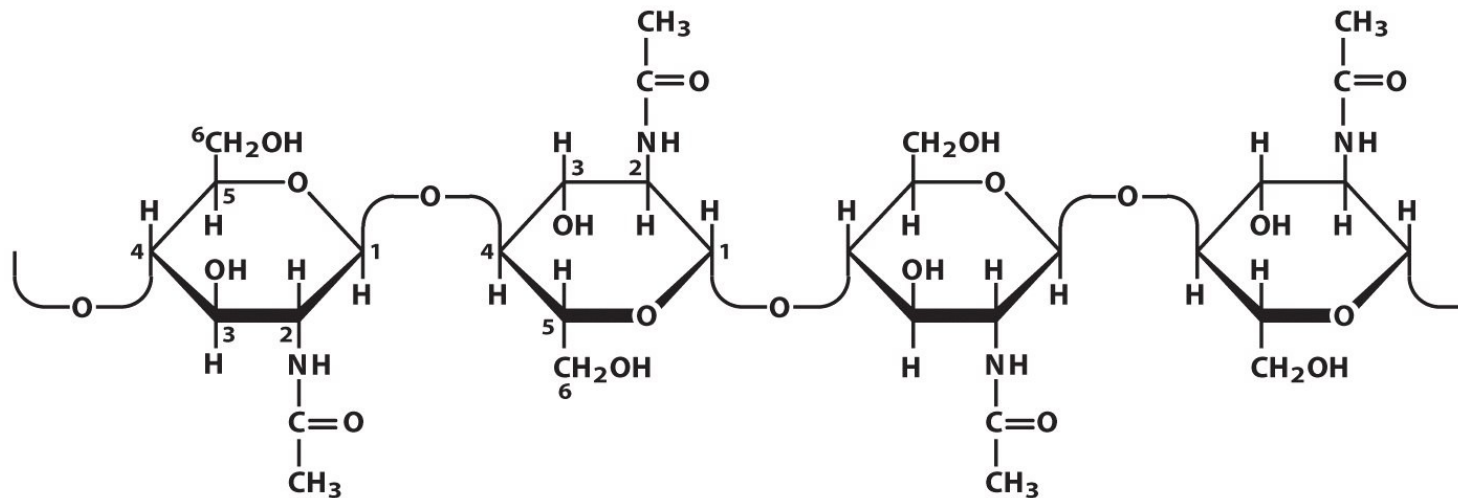
(β 1 \rightarrow 4)-linked D-glucose units



Chitin



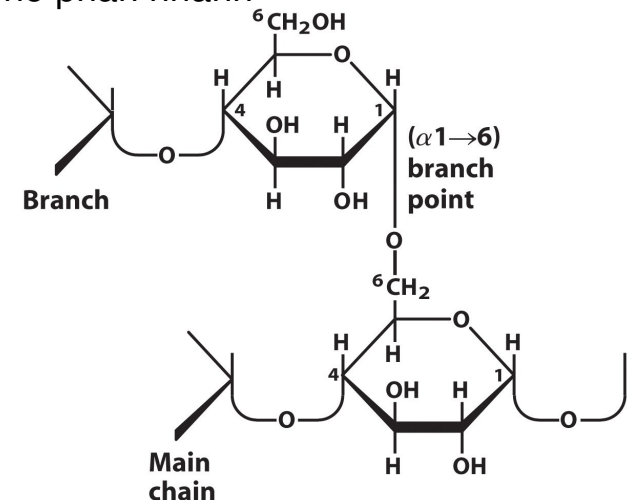
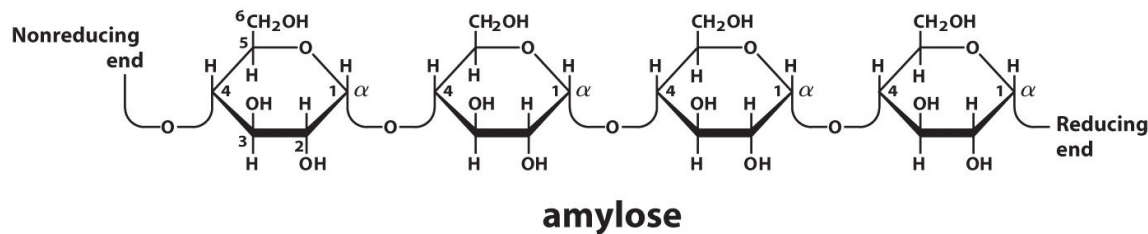
- Tương tự cellulose, trừ $-\text{OH}$ ở C2 được thay bởi acetamid
 - Dẫn xuất osamin
 - Polyme của N-acetyl-D-glucosamin
- Rất cứng
- Cấu tạo bộ xương của động vật chân đốt



Tinh bột



- Thành phần chính trong bữa ăn của người
- Nguồn cung cấp năng lượng chính trong nhiều loại thực phẩm
- Cấu tạo gồm amylose (15-25%) và amylopectin (75- 85%)
- Amylose
 - Đơn vị cấu tạo là glucose
 - Mạch thẳng do liên kết α -1,4 glycosid
 - Tạo xoắn trái
- Amylopectin
 - Phân nhánh (~ 24- 30 gốc có một nhánh)
 - Liên kết α -1,4- tạo mạch thẳng và liên kết α -1,6-glycosid ở chỗ phân nhánh



Glycogen



- Là dạng tinh bột động vật
- Cấu trúc tương tự amylopectin, nhưng phân nhánh nhiều hơn, nhánh ngắn hơn

Thủy phân polysaccharid



- Enzyme trong nước bọt và dạ dày (amylase, một glycosidase) có thể thủy phân liên kết α -1,4 glycosid trong tinh bột, nhưng không thủy phân được liên kết β -1,4 glycosid của cellulose

Glycosaminoglycan (polysaccharid tạp)



- ❑ Tạo matrix giống như gel bao quanh collagen ở sụn, gân, xương
- ❑ Polysaccharid không phân nhánh
- ❑ Độ đàn hồi và độ quán tính cao
- ❑ Xen kẽ acid uronic và hexosamine
- ❑ Thường chứa các nhóm sulfat

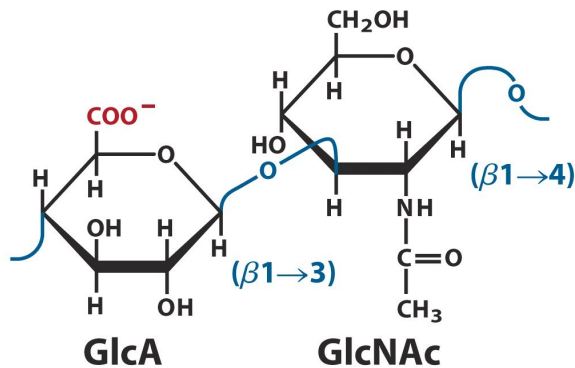
Glycosaminoglycan



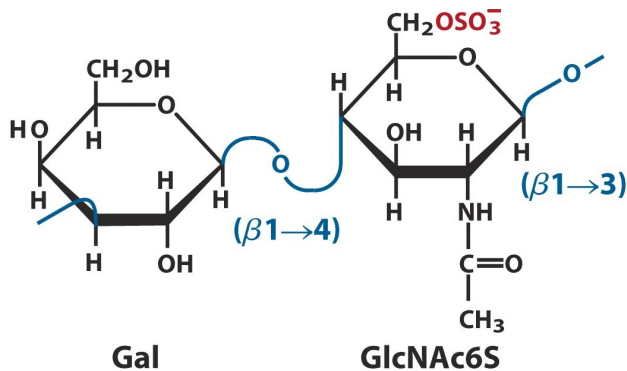
Glycosaminoglycan Repeating disaccharide

Number of disaccharides per chain

Hyaluronate
~50,000



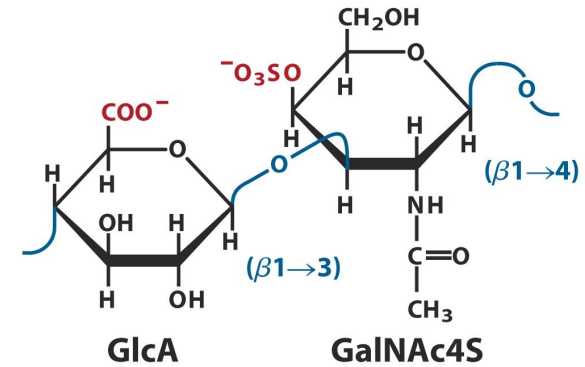
Keratan sulfate
~25



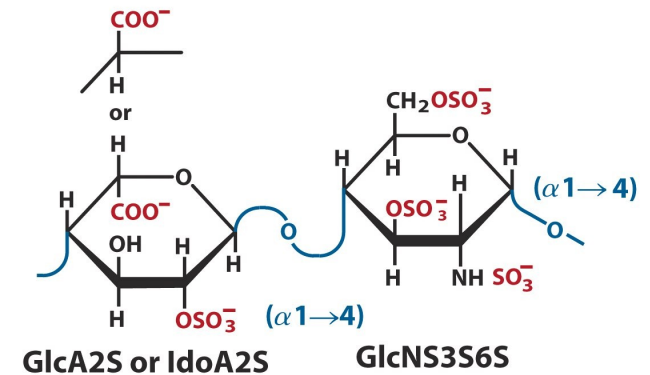
Glycosaminoglycan Repeating disaccharide

Number of disaccharides per chain

Chondroitin 4-sulfate
20-60



Heparin
15-90



Summary of Polysaccharides



TABLE 7-2 Structures and Roles of Some Polysaccharides

<i>Polymer</i>	<i>Type*</i>	<i>Repeating unit[†]</i>	<i>Size (number of monosaccharide units)</i>	<i>Roles/significance</i>
Starch				Energy storage: in plants
Amylose	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, linear	50-5,000	
Amylopectin	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, with (α 1 \rightarrow 6)Glc branches every 24-30 residues	Up to 10^6	
Glycogen	Homo-	(α 1 \rightarrow 4)Glc, with (α 1 \rightarrow 6)Glc branches every 8-12 residues	Up to 50,000	Energy storage: in bacteria and animal cells
Cellulose	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)Glc	Up to 15,000	Structural: in plants, gives rigidity and strength to cell walls
Chitin	Homo-	(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc	Very large	Structural: in insects, spiders, crustaceans, gives rigidity and strength to exoskeletons
Dextran	Homo-	(α 1 \rightarrow 6)Glc, with (α 1 \rightarrow 3) branches	Wide range	Structural: in bacteria, extracellular adhesive
Peptidoglycan	Hetero-; peptides attached	4)Mur2Ac(β 1 \rightarrow 4)GlcNAc(β 1	Very large	Structural: in bacteria, gives rigidity and strength to cell envelope
Agarose	Hetero-	3)D-Gal(β 1 \rightarrow 4)3,6-anhydro-L-Gal(α 1	1,000	Structural: in algae, cell wall material
Hyaluronate (a glycosaminoglycan)	Hetero-; acidic	4)GlcA(β 1 \rightarrow 3)GlcNAc(β 1	Up to 100,000	Structural: in vertebrates, extracellular matrix of skin and connective tissue; viscosity and lubrication in joints

*Each polymer is classified as a homopolysaccharide (homo-) or heteropolysaccharide (hetero-).

Mục lục, phần 2



- Các chất liên hợp glucid (Glycoconjugates)
 - Glycolipid
 - Glycoprotein
 - Proteoglycan
 - Peptidoglycan
- Xác định cấu trúc của carbohydrat

Các chất liên hợp glucid (Glycoconjugates)

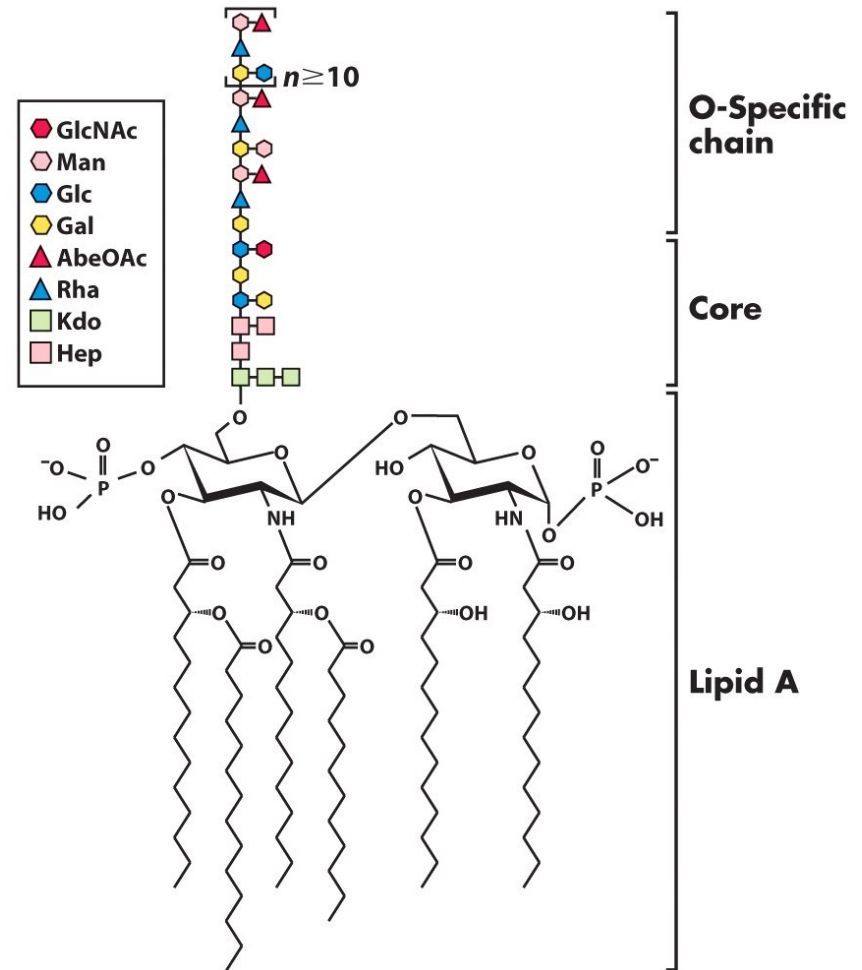


- Liên kết đồng hóa trị giữa carbohydrat và các sinh phân tử
- Glycoprotein
- Glycolipid
- Chức năng của các oligosaccharid:
 - Cấu trúc
 - Ưa nước (protein surface)
 - Cấu hình hạn chế
 - Tính phản ứng
 - Kết gắn bề mặt và ảnh hưởng đến tính phản ứng
 - Nhận biết bề mặt
 - Đánh dấu các protein
 - Giao tiếp giữa các tế bào

Glycolipid



- Lipid cấu trúc màng
- Đầu ưa nước là các oligosaccharid
- Các vị trí nhận biết



Glycoprotein

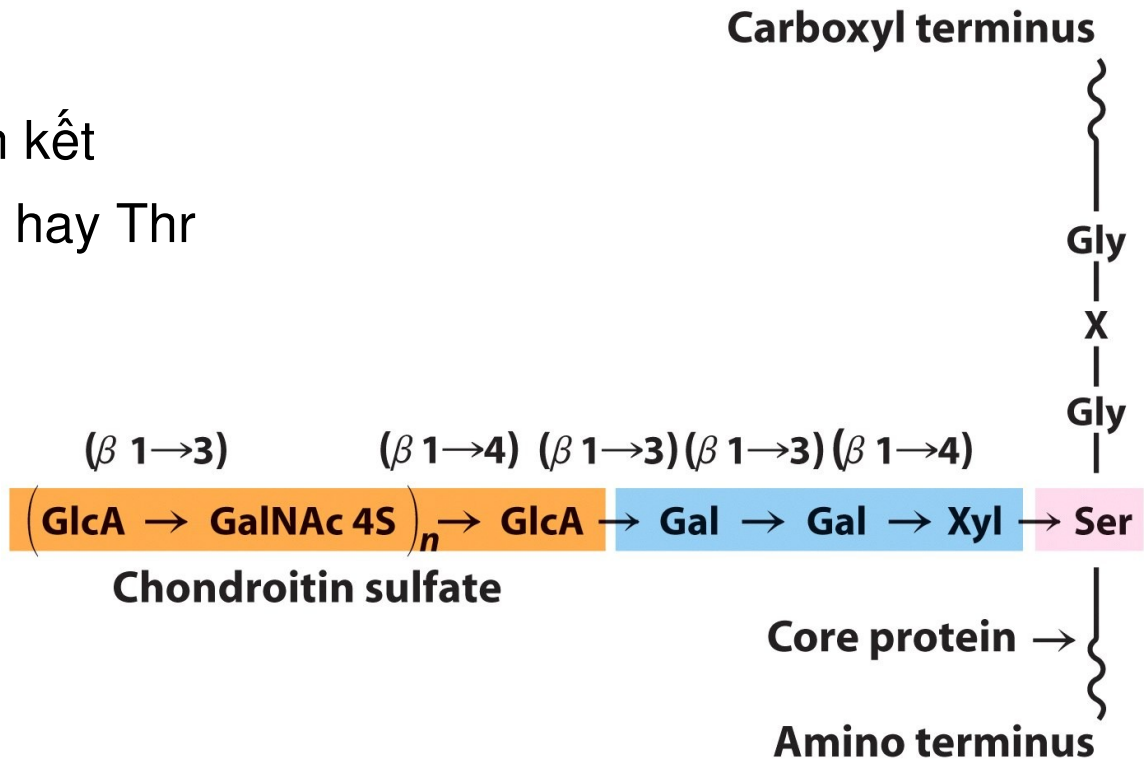


- Protein liên kết với carbohydrat
- Microheterogeneity
 - Thành phần thay đổi
 - Phần glucid có thể chiếm 1-70% hoặc hơn
- Nhiều chức năng khác nhau
 - Cấu trúc, vận chuyển, enzym, receptor...
- Chuỗi carbohydrat
 - Thường ngắn (oligosaccharid)
 - Có thể phân nhánh
 - Được tổng hợp bằng các phản ứng enzym
 - Liên kết đồng hóa trị với polypeptid

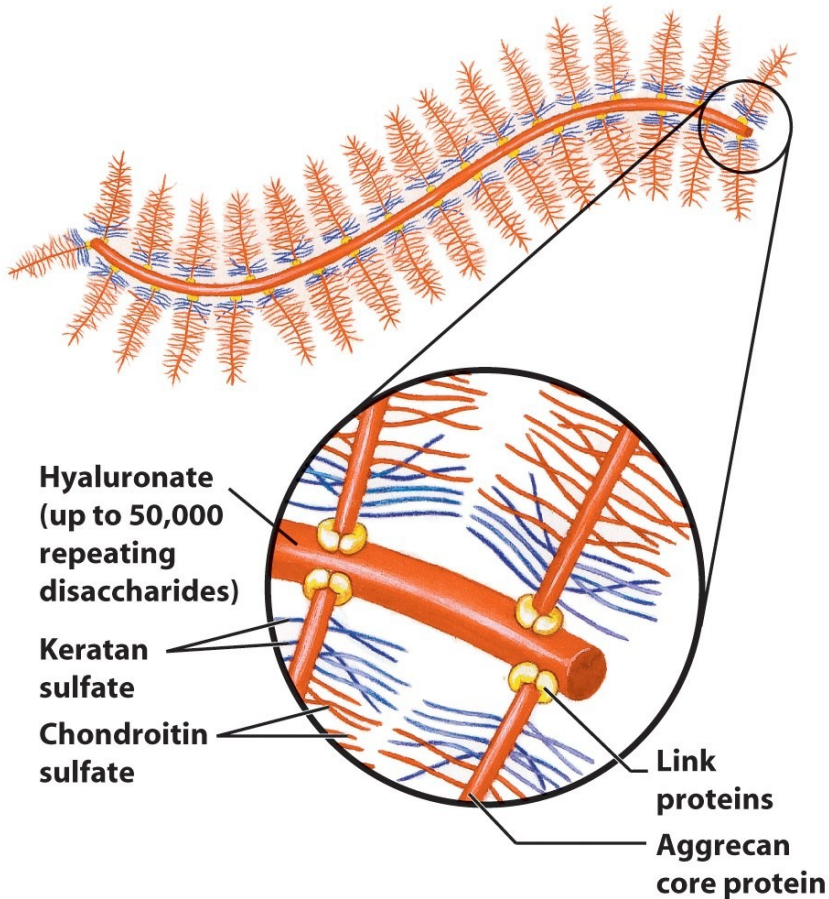
Proteoglycans



- Sự kết hợp của protein với glycosaminoglycan ở ngoài tế bào
- Lõi là protein
- Oligosaccharid tạo liên kết glycosid với O của Ser hay Thr

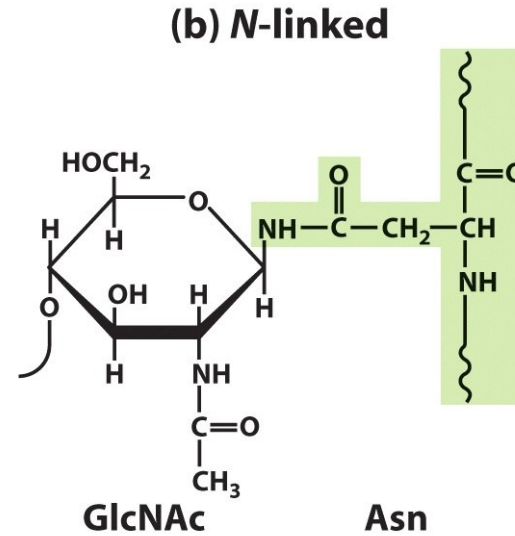
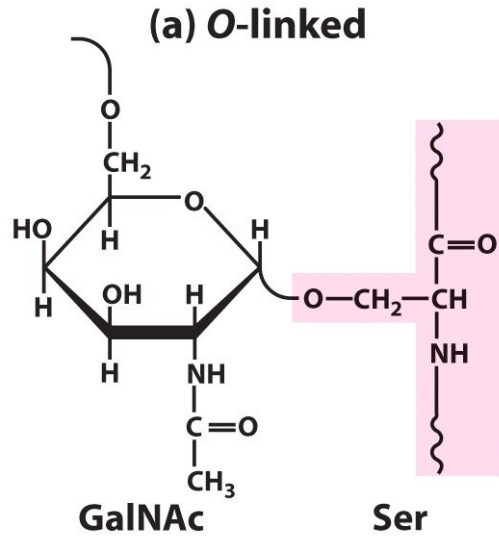


Proteoglycan Aggregates



- Bộ khung
 - 4000-40000 Å
 - Đơn phân tử hyalurnoat
- Các Protein
 - Có thể tới 100
 - Many types
- Oligosaccharides
 - N-linked
 - O-linked
 - Sulfonated
- Highly hydrated
 - Anionic
 - Extended structure
- High resilience

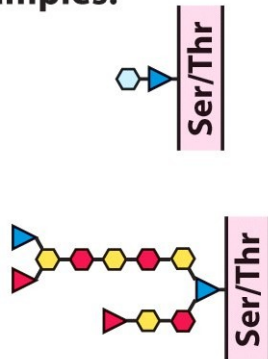
N- and O-linkages



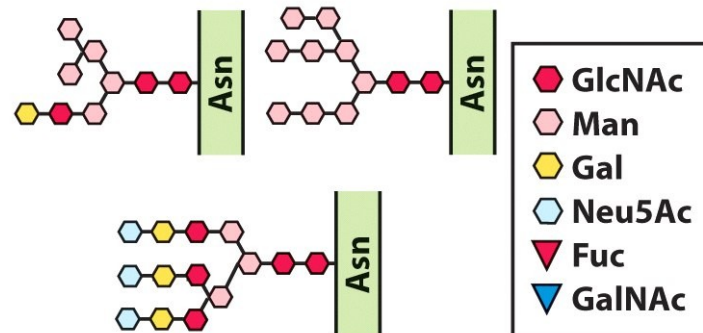
α -glycosidic bond

β -glycosidic bond

Examples:



Examples:



- GlcNAc
- Man
- Gal
- ◊ Neu5Ac
- ▼ Fuc
- ▲ GalNAc

Peptidoglycan



- ❑ Vách tế bào vi khuẩn
- ❑ Liên kết đồng hóa trị giữa polysaccharid và các chuỗi polypeptid
- ❑ D-acid amin chống lại tác dụng thủy phân của peptidase
- ❑ Lysozyme có thể thoái hóa vách tế bào
- ❑ Penicillin có thể ức chế tổng hợp

