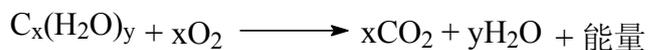


第十七章 碳水化合物

(carbohydrate) (sugar)

在动植物体内大量存在



通式 $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 从结构上看碳水化合物是羟基醛酮或其缩聚物

1 单糖:不能水解的多羟基醛酮.eg. 葡萄糖,果糖,核糖等.

2 低聚糖:能水解成两三个或几个分子单糖的碳水化合物.eg. 蔗糖,麦芽糖。

3 多糖: 水解成 10 个以上单糖分子的化合物

§ 17. 1. 单糖的结构

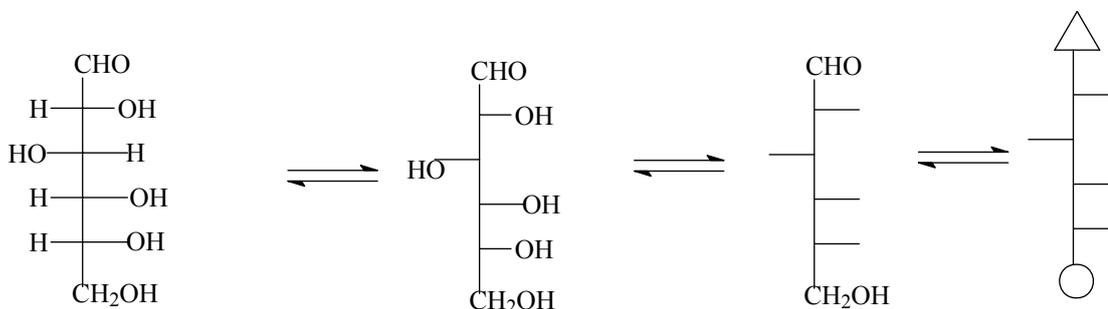
羟基: 醛糖

酮糖

一、单糖的构型:

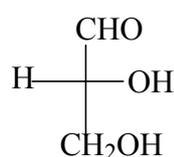
戊醛糖有 $2^3=8$ 个对映体, 己醛糖有 $2^4=16$ 个对映体。以(+)-葡萄糖为例。

1、开链式结构

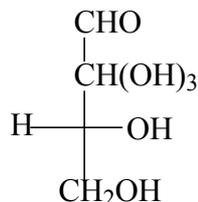


2、构型的标记: 以 D-(+)-甘油醛为标准

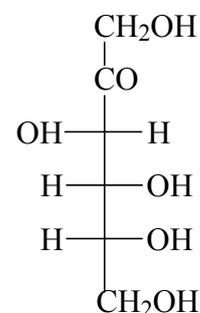
以编号最大的一个手性 C 原子的构型与 D-(+)-甘油醛相比较



D-(+)-甘油醛

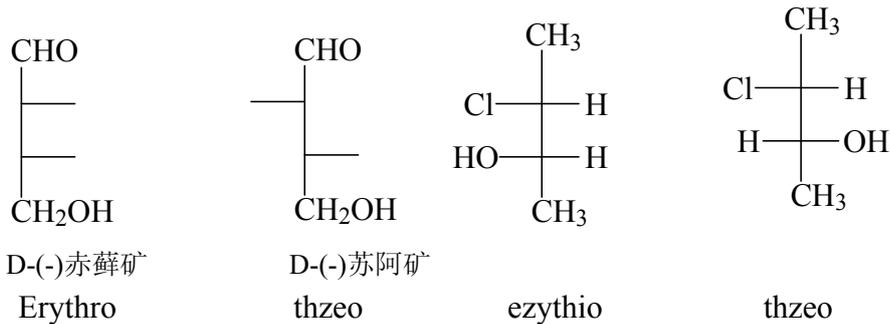


D-(+)-葡萄糖



D-(+)-果糖

自然界中存在的糖绝大多数是 D 型的, P519



二、单糖的环状结构

(1) 变旋现象(mutaiotation < 50°C 时)

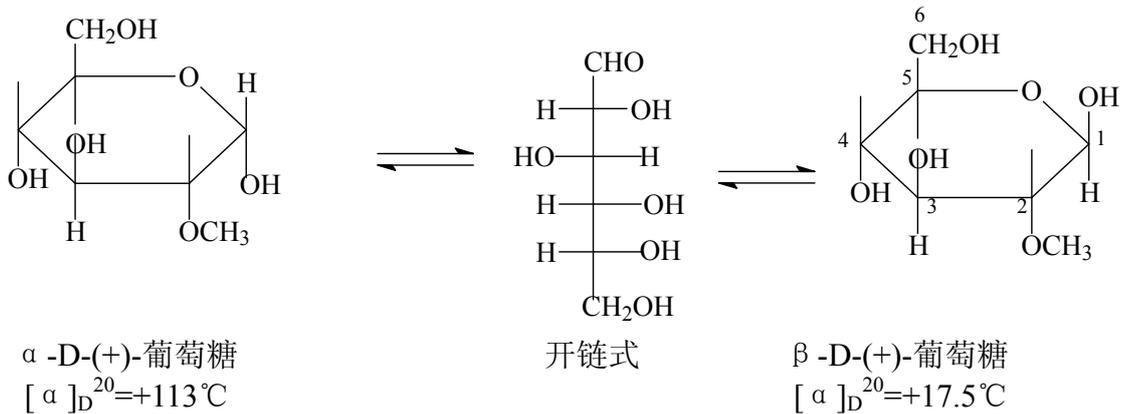
D-(+)-葡萄糖 - { α -D-(+): mp. 146°C. $[\alpha]_D^{20} = +113^\circ\text{C}$

β -D-(+): mp. 150°C. $[\alpha]_D^{20} = +17.5^\circ\text{C}$

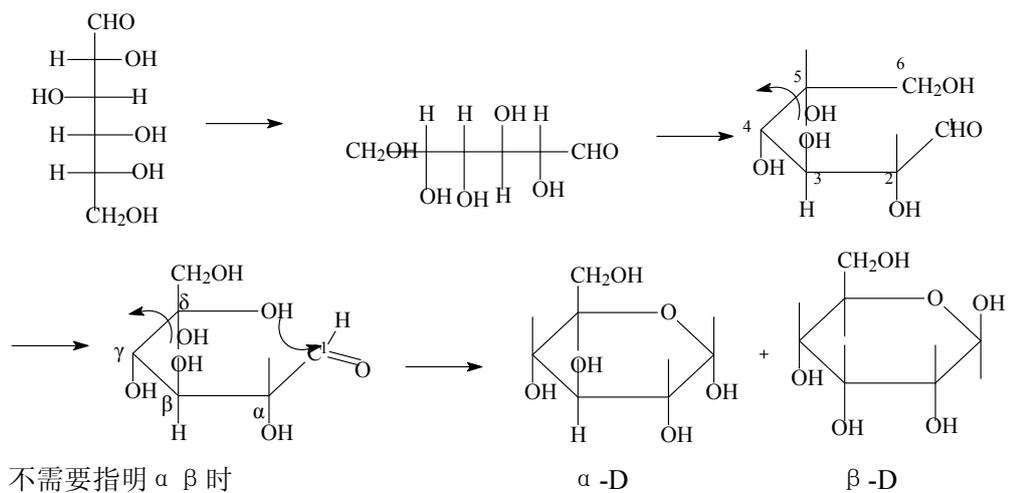
这种新配制的溶剂,比旋光度随时间而变化.最终达到一个恒定值的现象-变旋现象

(2) 环状结构

D-(+)-葡萄糖在酸催化下与甲醇反应.只能导入一个甲基.说明它原为一个半缩醛,得到 α -甲基 D-(+)葡萄糖苷和 β -甲基 D-(-)葡萄糖苷.



将开链式写成环状式的过程

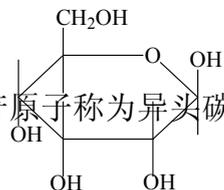


不需要指明 α β 时

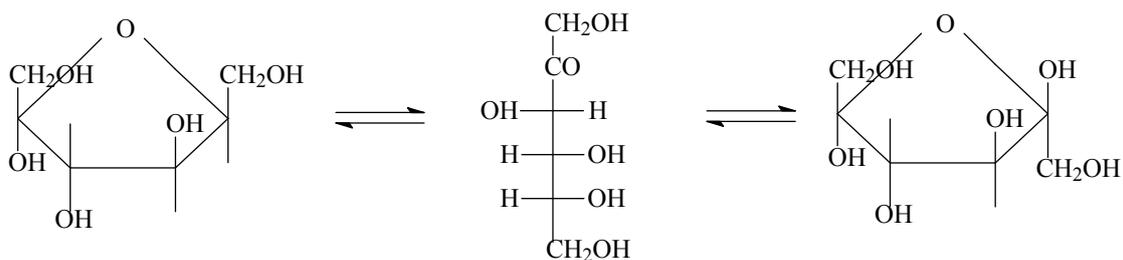
Haworth 式二者互为差向异构体

在糖类中,这种差向异构体称为异头

碳(anomous) 苷原子称为异头碳(anomeric carbon) δ -氧环式的骨架与吡喃相似,

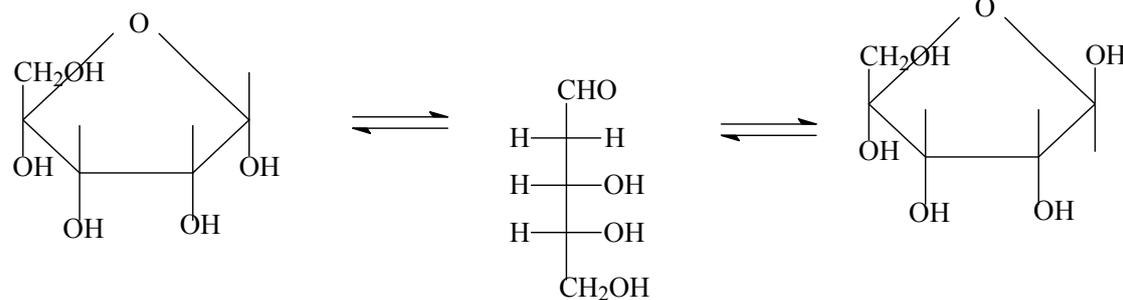


因此把六元环结构的糖类称为吡喃糖,例如 D-(-)果糖:



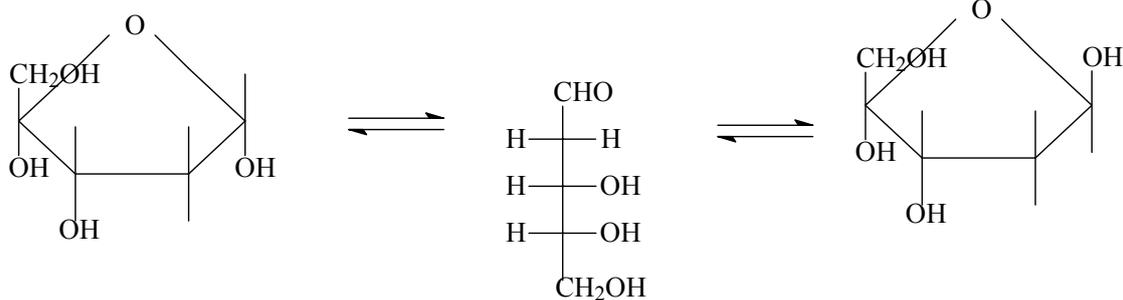
α -D-(-)-呋喃果糖

β -D-(-)-呋喃果糖



α -D-(-)-呋喃核糖

β -D-(-)-呋喃核糖

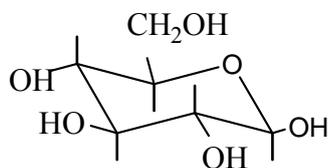


α -D-2-脱氧呋喃核糖

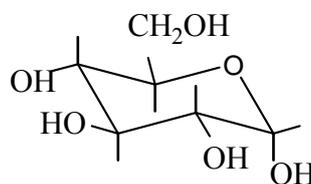
β -D-2 脱氧呋喃核糖

三.单糖的构象

1 吡喃糖的构象

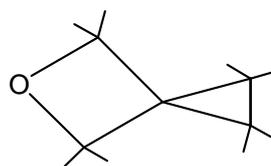
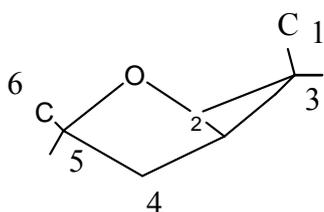


β -D-(+)-葡萄糖
63%



α -D-(+)-葡萄糖
37%

2.呋喃糖的构象



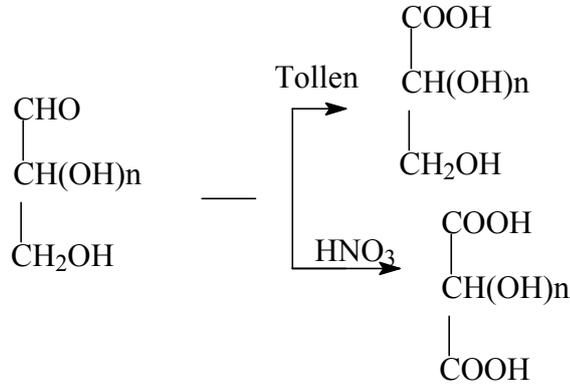
果糖(信封式)

核糖(粗形式)

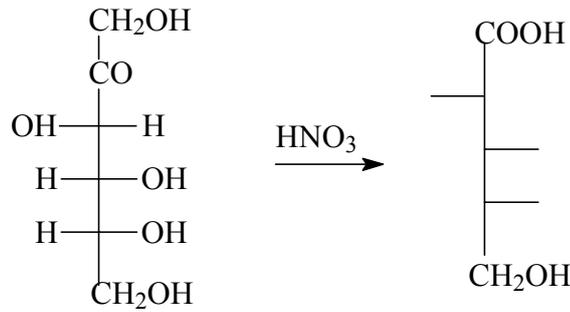
§.17.2 单糖的化学性质

- 首先:1 醇羟基具有醇的一般性质,成醚,成酯等
- 2 能发生羟基的某些反应,反应时环状异构体不断转变成开链式
- 3 苷羟基的特殊反应

一. 氧化反应



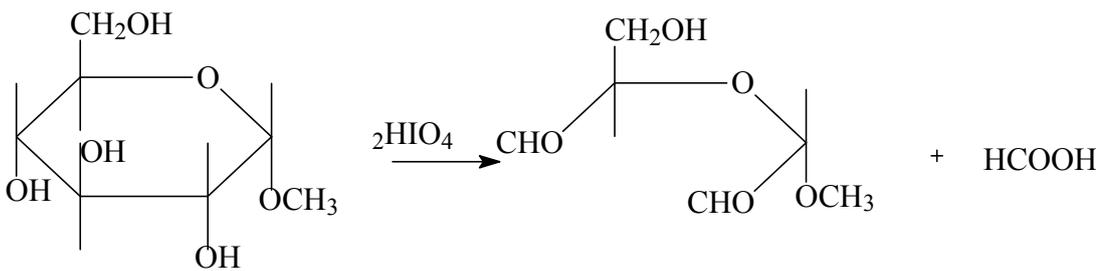
酮糖与溴水无作用,用溴水可区别醛糖和酮糖(但酮糖也可被 feiling 和 Tollen 试剂氧化)



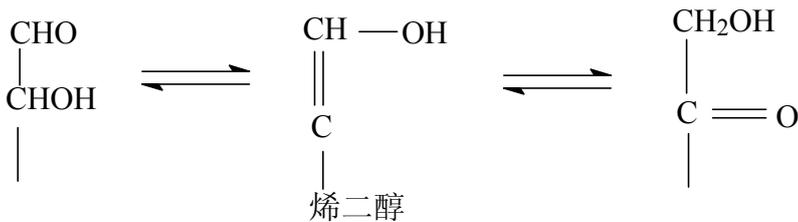
D-果糖

D-阿拉伯糖二酸

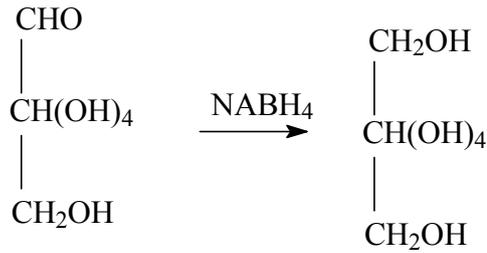
糖苷也可被 HIO₄ 氧化: P525



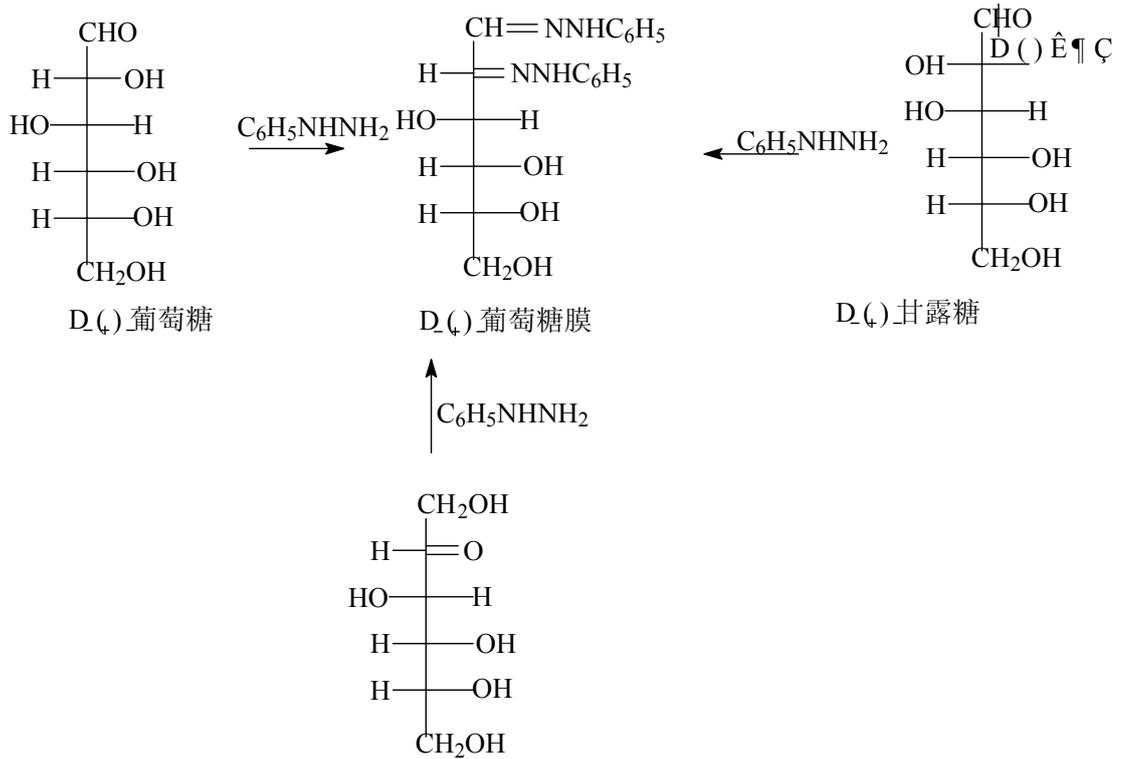
醛糖和酮糖都可以与 tollen 试剂, feiling 试剂作用



二还原反应

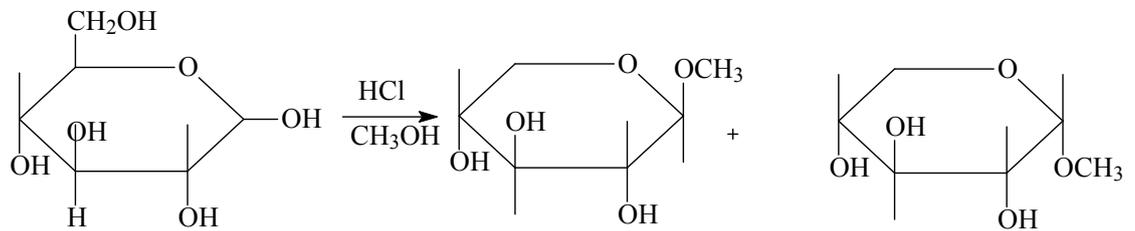


三 成 膜 反 应 ; 糖 的 定 性 鉴 定

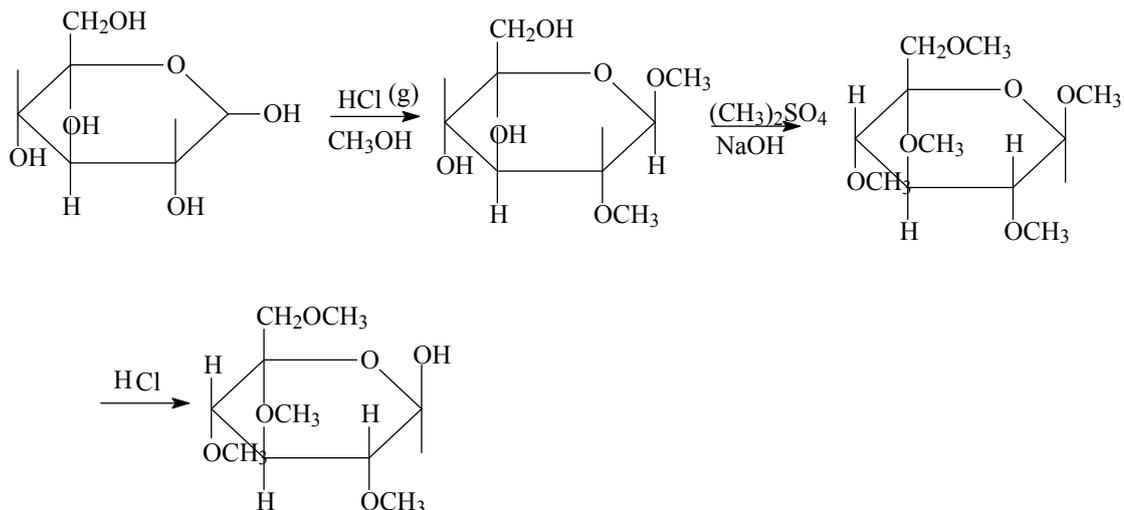


不同糖具有不同的晶形,成膜时间也不同,成膜反应可用作糖的定性鉴定.不同的糖即使生成相同的膜反应速度和时间也不同.

五.生成糖苷;苷羟基上的氢原子被其它基团取代的产物-糖苷



苷较稳定是偏醛.但在稀酸和酶的作用下,易水解为后来的糖和早醇
六,甲基化:

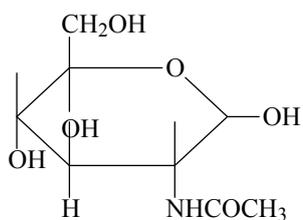


17.3.4 单糖的衍生物

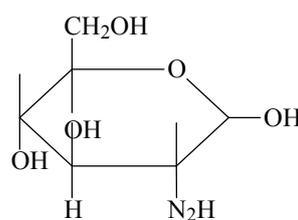
一脱氧单糖: **P531(照书讲)**

二氨基糖: 单糖上的羟基被氨基取代后的衍生物, 也叫糖胺

例如:



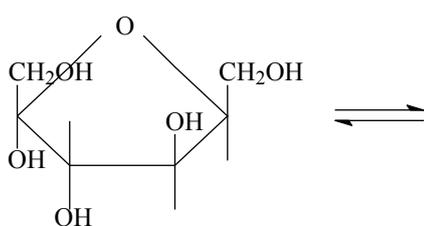
α -D-2-氨基葡萄糖(葡萄糖胺)



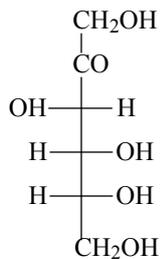
D-2-乙酸氨基葡萄糖

其它: P385

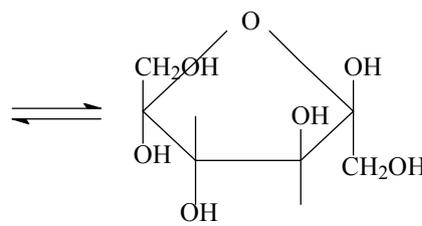
三糖酸:



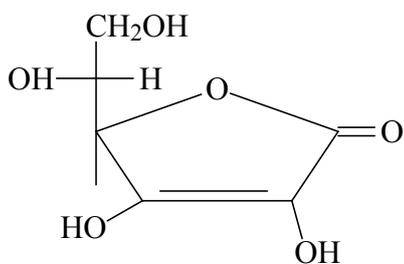
D-葡萄糖- δ -内酯



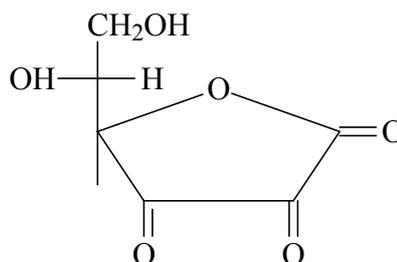
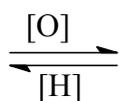
D-葡萄糖酸



D-葡萄糖内酯

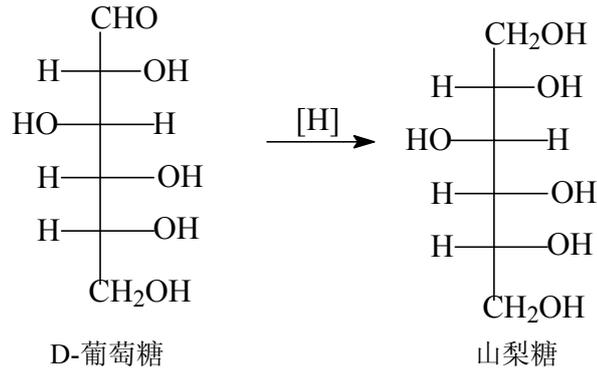


L-抗坏血酸

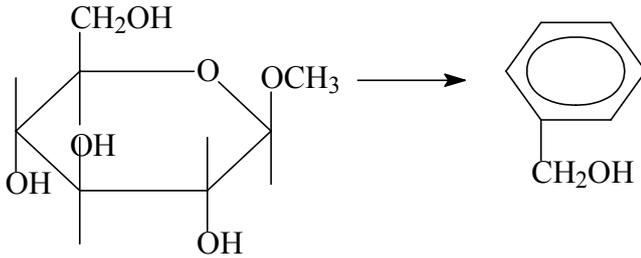


L-去氧抗坏血酸

四糖醇:



五糖苷糖分子中苷羟基上的氢原子被其它基团取代后的产物



D-(+)-甲基葡萄糖苷

糖苷没有还原性和变旋现象,也属于缩醛

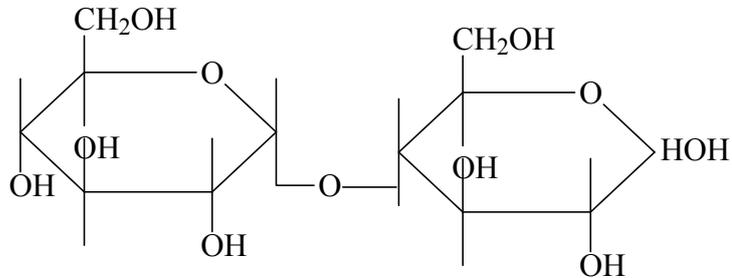
O-糖苷在酸化下可以水解为糖和配基,苷还可以在酶的作用下水解为原来的糖和醇

17.4 低聚糖

一还原性二糖:

分子的苷羟基与另一个醇羟基失水缩和形成

1(+)-麦芽糖: $C_{12}H_{22}O_{11}$



α -1, 4-苷糖

4-o- (α -D-吡喃葡萄糖苷基)-D-吡喃葡萄糖

水解得两分子葡萄糖. α -葡萄糖苷醇只能使 α -糖苷键水解

β -异头物

α -异头物

$[\alpha]_D^{20}=112^\circ C$

$[\alpha]_D^{20}=168^\circ C$

可被麦芽糖水解 (仅能使 α -葡萄糖苷水解)

2. (+) 纤维二糖

4-o- (β -D-吡喃葡萄糖苷基)- β -D-吡喃葡萄糖

可被 β -葡萄糖苷水解 (黄杏仁醇)

3. (+) -乳糖

水解得一分子葡萄糖

4-o- (β -D-吡喃半乳糖苷基)- β -D-吡喃葡萄糖

二非还原性糖-蔗糖 (二分子单糖以苷糖基脱水缩合而成)

不能还原 fehling 和 tollen 试剂，不能成膜，也无变旋现象



α -D-吡喃葡萄糖基- β -D-呋喃果糖基

可被麦芽糖酶和芒仁酶同时水解

三环糊精（环状低聚糖）单体为葡萄糖

17.5 多糖

由许多相同或不同的单糖分子以苷键相连的高分子化合物

均多糖：由许多单糖或其衍生物组成，例如淀粉，纤维素等

杂多糖：由不同单糖或其衍生物组成，例如果胶，琼脂等

无甜味，无还原性及变旋现象

一淀粉（staich） $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

1 直链淀粉：线形聚合物由 α -D (+)-葡萄糖以 α -1, 4-苷键相连而成，呈螺旋状。

每个线圈内大约有 6 个葡萄糖分子。其孔径刚好能容纳一个碘分子，所以遇碘呈兰色

2 支链淀粉：具有支化分子易与水分子接近。故溶于水，与碘呈紫红色，部分水解时，除 D- (+) 葡萄糖，还有麦芽糖，水异麦芽糖

淀粉用热水处理可得到 20% 的直链淀粉和 80% 的支链淀粉

二糖元：动物体内储藏的多糖，也叫动物淀粉，主要存在于肝脏和肌肉中，结构类似于支链淀粉，由 6000-12000 个 D-葡萄糖元组成，分子呈球状

三纤维素（cellulose） $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 分子量比淀粉大的多，葡萄糖单位 500-5000 个

可溶于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的氨溶剂中，加酸后又沉淀出来，如将此溶剂从一个钢孔挤压到稀酸中，纤维素就形成细丝，称为铜氨人造丝，若在常温下用 15% 的 NaOH 处理，则其长度缩短而直径加大，出现溶胀现象，经核糖和水洗后，纤维光泽且易染色-----丝光处理。

人体内的消化酶（淀粉酶）只能水解淀粉的 α -1, 4-苷键；而不能水解 β -1, 4- 苷键，所以人不能吃草

通常凭借分子间氢键结合起来，象麻绳一样

四. 果胶和琼脂 P536（自阅）

果胶是植物细胞的黏合剂，杂多糖