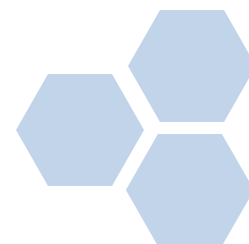




有机化学

健康管理学院 邓华明





第十三章 糖

学习目标

- 1 . 了解糖的分类；
- 2 . 掌握单糖的结构和化学性质；
- 3 . 了解二糖及多糖的结构和性质。





第一节 糖类化合物的分类

从化学结构来看，糖类是一类多羟基醛或酮，或通过水解能产生这些醛、酮的物质。

根据糖类的水解情况可将其分为三类

一、单糖

单糖是最简单的糖，指那些不能再被水解成更小糖分子的糖。重要的单糖有葡萄糖、果糖等。



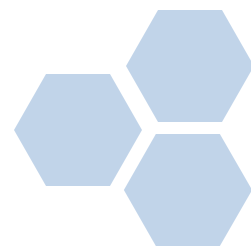


二、低聚糖

低聚糖又称寡糖，是由 2 ~ 9 个单糖分子脱水缩聚而成。根据水解后生成单糖的数目，可分为二糖、三糖、四糖等。重要的低聚糖为二糖，重要的二糖有蔗糖、麦芽糖等。

三、多糖

多糖又称高聚糖，是由 9 个以上单糖分子脱水缩聚而成。水解后可生成较多数目的单糖，如：淀粉、纤维素等。





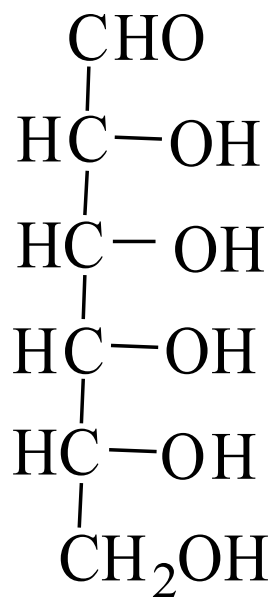
第二节 单糖

一、单糖的分类

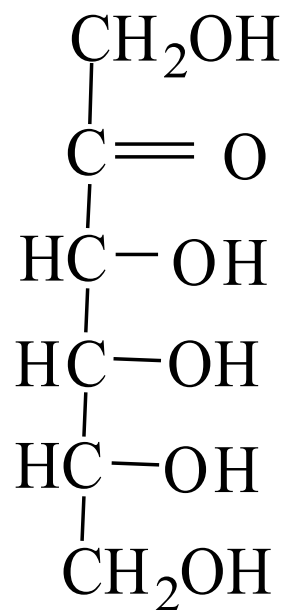
从结构上，分子中含有醛基的单糖称醛糖，分子中含有酮基的称为酮糖，即单糖可分为醛糖和酮糖。

根据分子中所含碳原子的数目，单糖又可分为三碳糖、四碳糖、五碳糖和六碳糖等，也可相应的称为丙糖、丁糖、戊糖、己糖等。

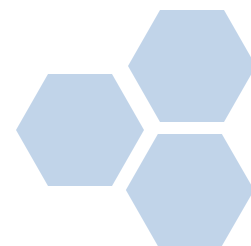




己醛糖



己酮糖





二、单糖的结构

单糖的结构是根据它们的化学性质推导出来的，有开链式结构，也有环状结构。

（一）单糖的开链式结构

大量化学实验证明单糖是多羟基醛或者多羟基酮，例如葡萄糖的开链式结构是由下述实验证实的：

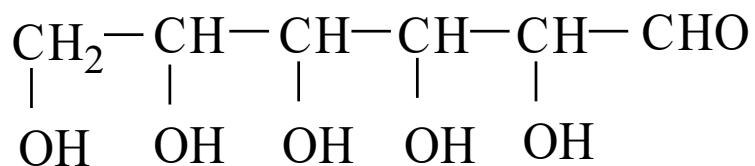
1. 由元素分析和相对分子质量分析确定葡萄糖化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，用钠汞齐还原，可生成己六醇，用氢碘酸还原得到正己烷。这说明葡萄糖的碳骨架是一条直链。
2. 葡萄糖可与羟胺、苯肼等羰基试剂作用，能发生银镜反应，说明分子中有醛基。



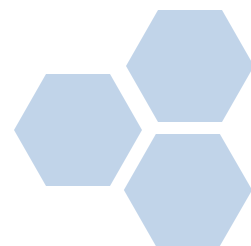
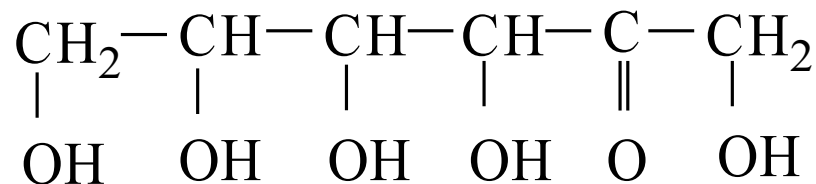


3 . 葡萄糖与乙酸酐作用，可以生成五乙酰基衍生物，说明其分子中含有五个羟基，而一个碳原子上连有两个羟基是不稳定的，所以五个羟基是分别连在五个碳原子上的。

葡萄糖是五羟基己醛



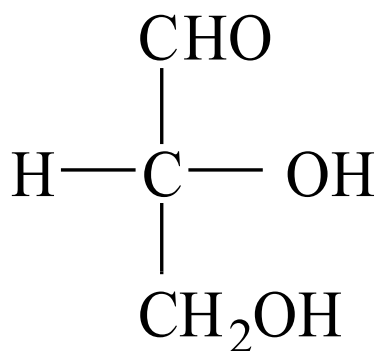
果糖是开链五羟基— 2 —己酮



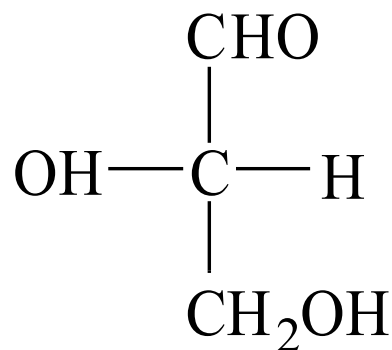


(二) 单糖的构型

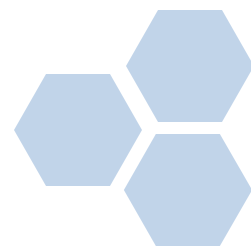
最简单的单糖中 **2,3 —二羟基丙醛**，俗称甘油醛。其分子含有一个手性碳原子，即连有四个不同原子或基团的碳原子，它有一对互为物体与镜像关系的立体异构体。将它们的分子模型投影可得到一种表达式如下：



D-甘油醛

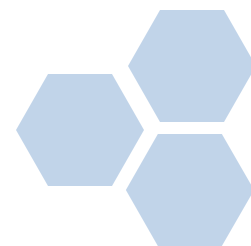
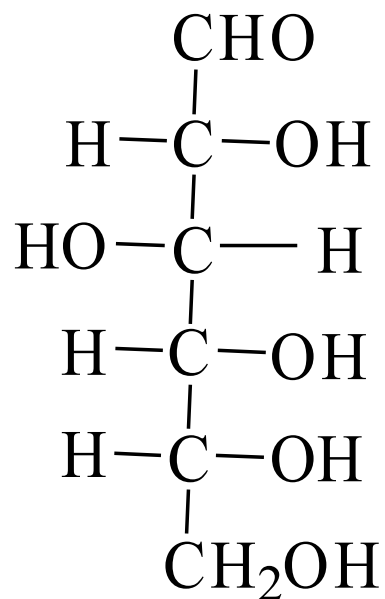


L-甘油醛





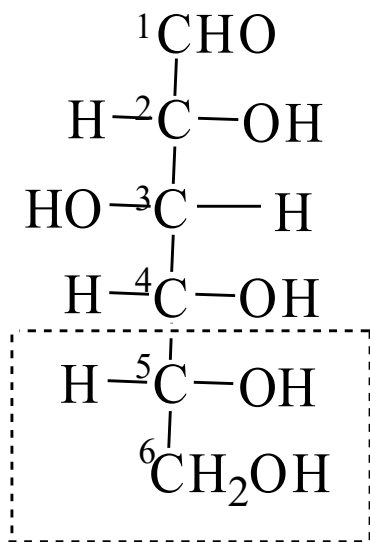
天然葡萄糖的空间排布情况用费歇尔（ **Fischer** ）投影式可表示如下：



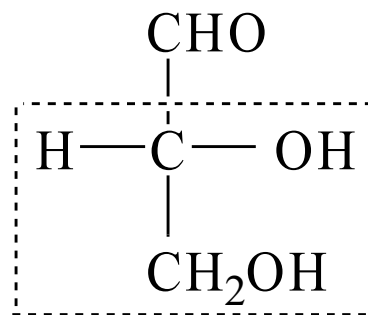


命名

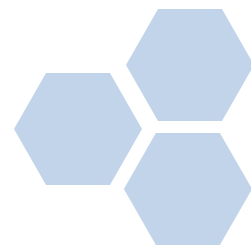
糖类分子构型的命名通常采用 **D — L** 标记法表示。如果分子中离羰基最远的手性碳原子的构型与 **D — 甘油醛** 的构型相同，那么该分子构型属于 **D** 型。反之，则属于 **L** 型。



D-葡萄糖

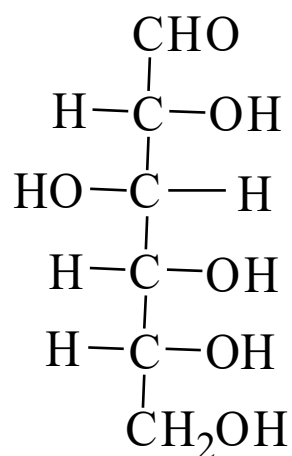


D-甘油醛

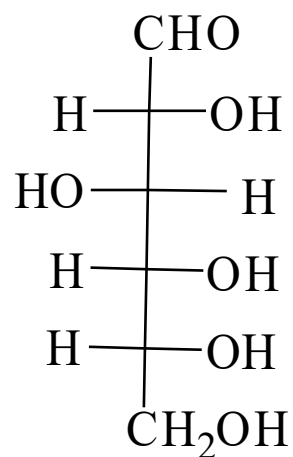




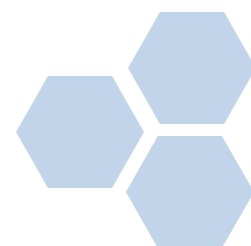
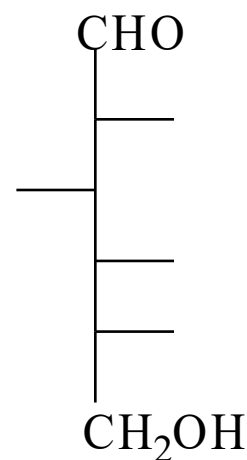
为了书写方便，单糖的费歇尔投影式也常用较简单的化学式表示。例如：**D**—葡萄糖可以用以下几种方法简写：



可简写为

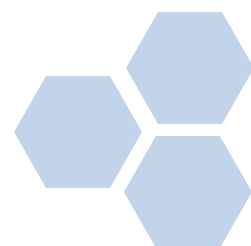
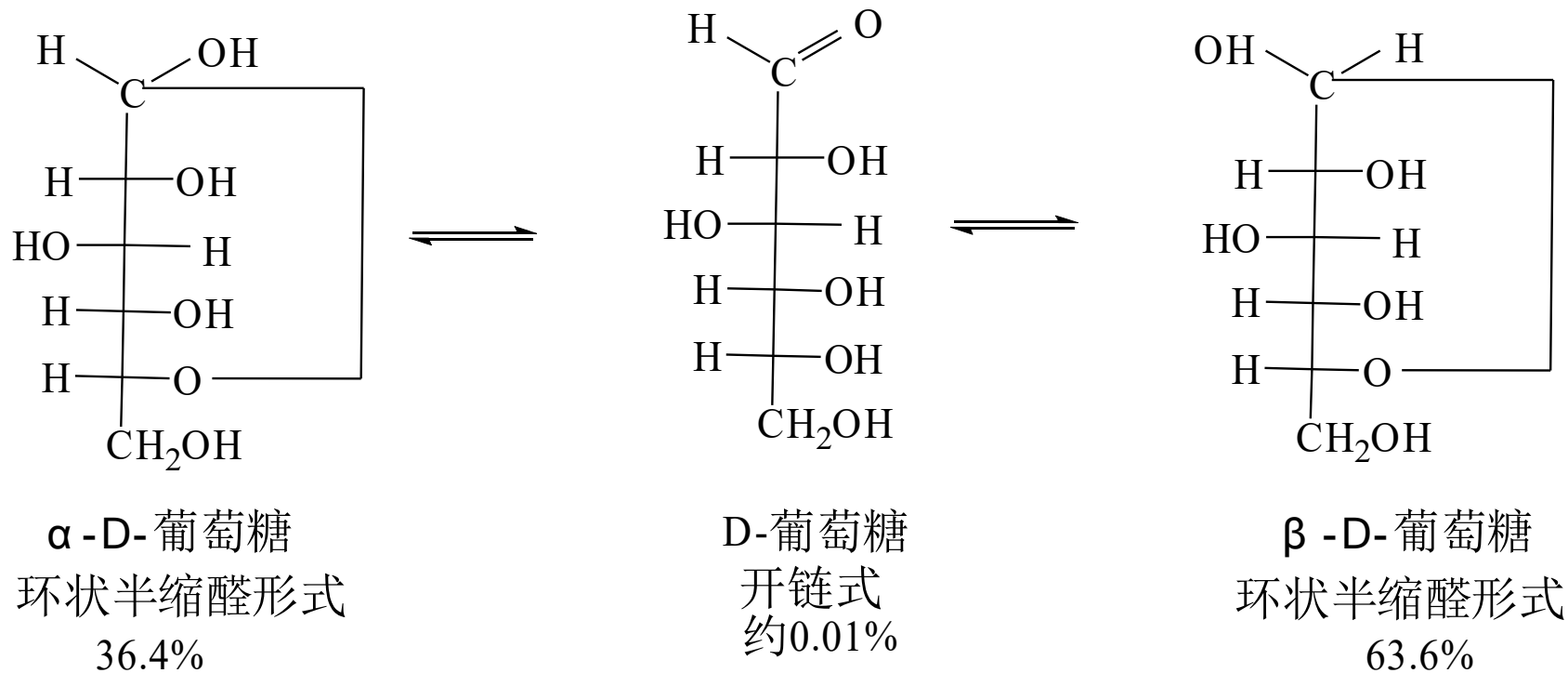


或





(三) 单糖的氧环式结构





在葡萄糖的开链式结构转化为氧环式结构过程中，羰基碳原子转化成新的手性碳原子，称为苷原子。苷原子上的半缩醛羟基又称为苷羟基。

通常人们将半缩醛羟基与 **C5** 上的羟基在同侧的构型称为 α 型，而半缩醛羟基与 **C5** 上的羟基在异侧的构型称为 β 型。



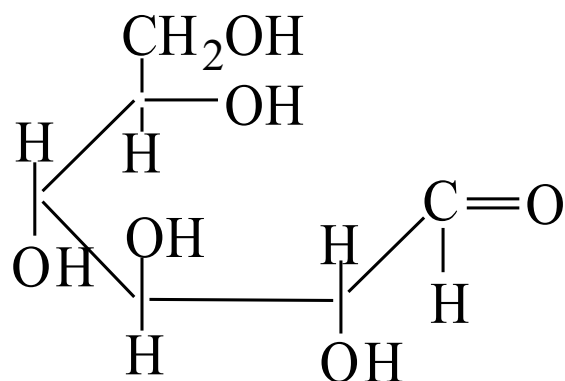


（四）哈沃斯（Haworth）式结构

D 一葡萄糖由费歇尔投影式转化为哈沃斯式结构建议按下列规则：

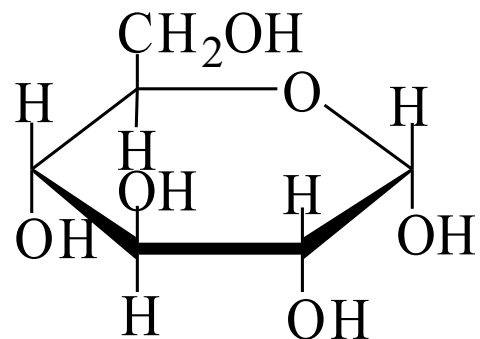
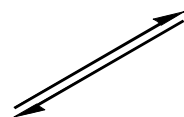
- 1 . 将费歇尔投影式中，连在手性碳原子的右边的羟基，在哈沃斯式中位于平面的下方，反之位于平面的上方。
- 2 . 费歇尔投影式中的 D 一型糖的羟甲基在哈沃斯式中位于平面的上方， L- 型糖的羟甲基位于环平面的下方。



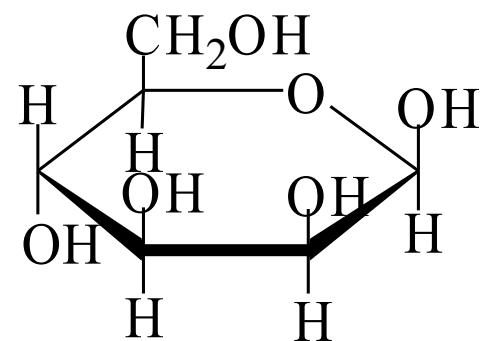
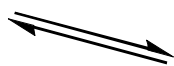


D- 葡萄糖

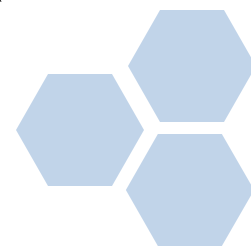
开链式结构的曲折碳链



α -D-吡喃葡萄糖



β -D-吡喃葡萄糖





三、单糖的性质

(一) 物理性质

单糖都是无色晶体，味甜，有吸湿性，极易溶于水，难溶于无水乙醇，不溶于乙醚。单糖都有旋光性，并都有 α - 和 β - 两种异构体，其溶液都有变旋现象。

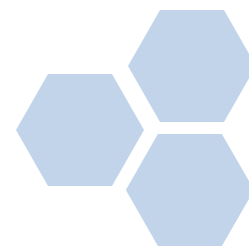
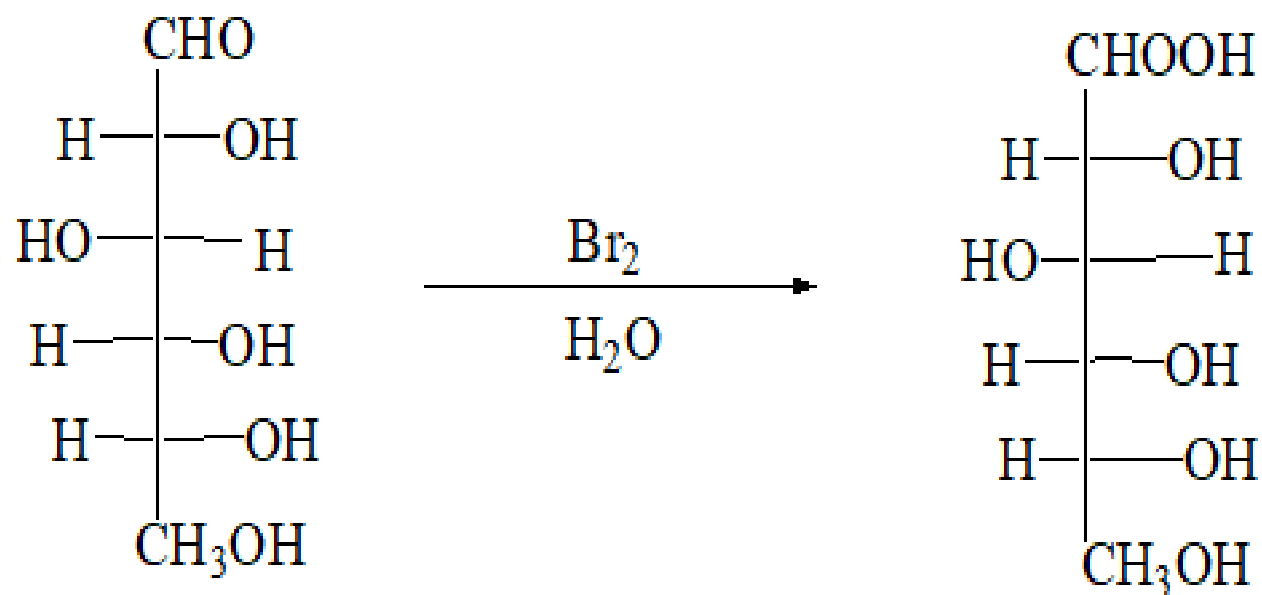




(二) 化学性质

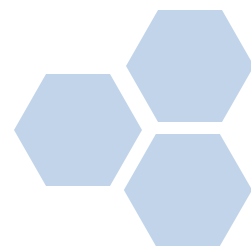
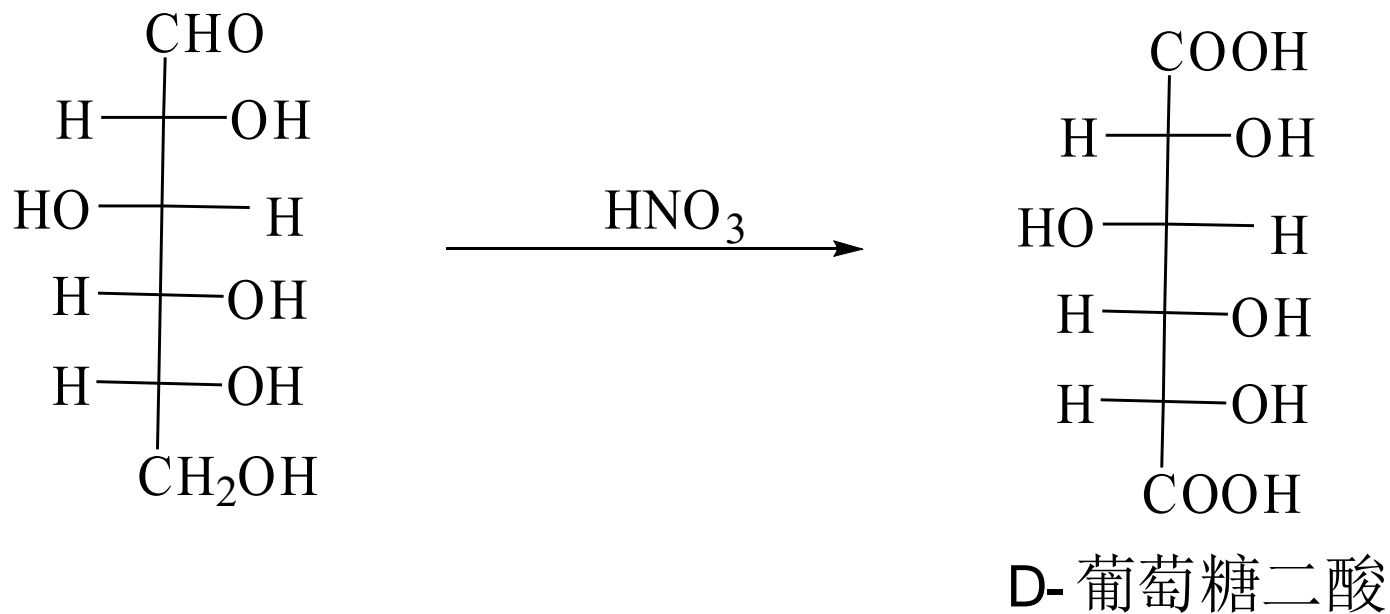
1. 氧化反应

(1) 被溴水氧化



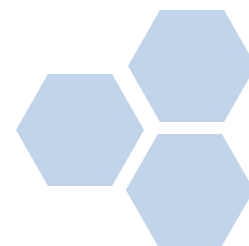
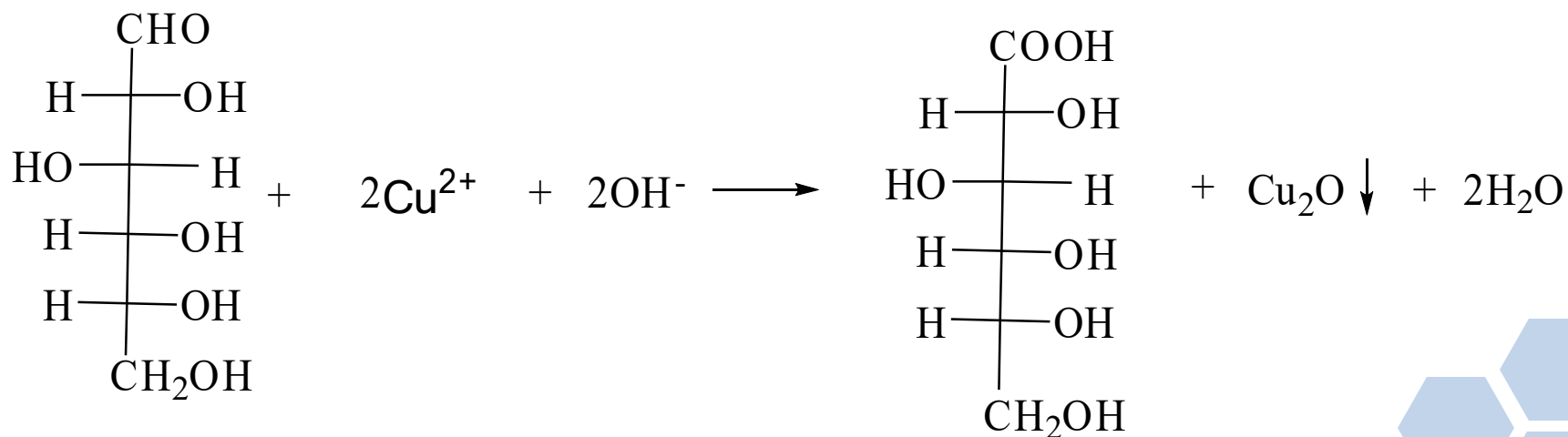
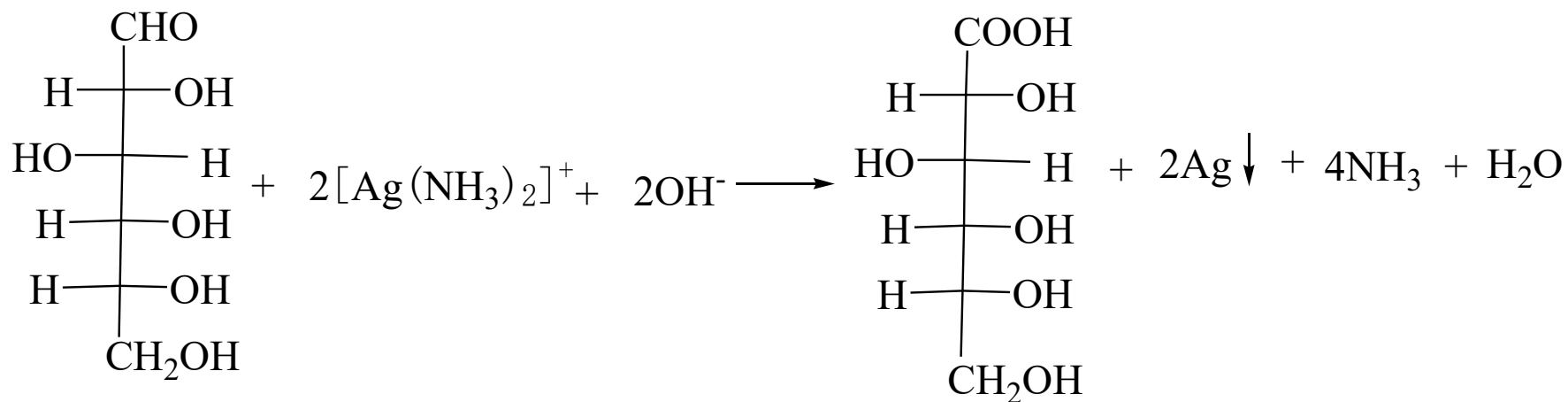


(2) 被稀硝酸氧化



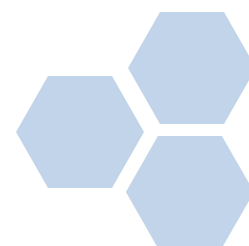
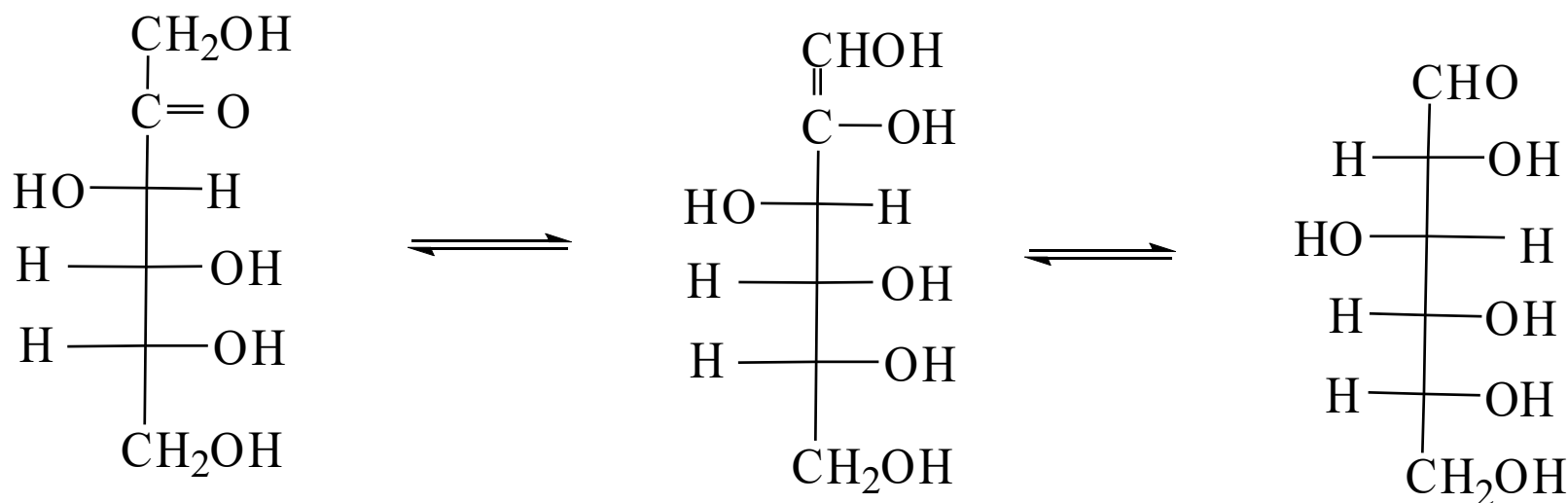


(3) 被托伦试剂、斐林试剂氧化





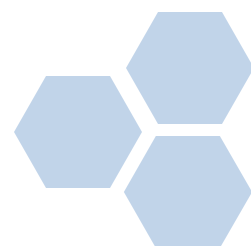
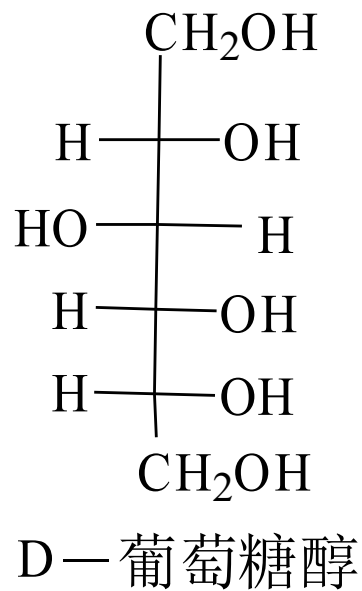
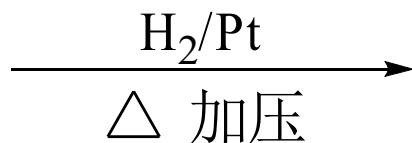
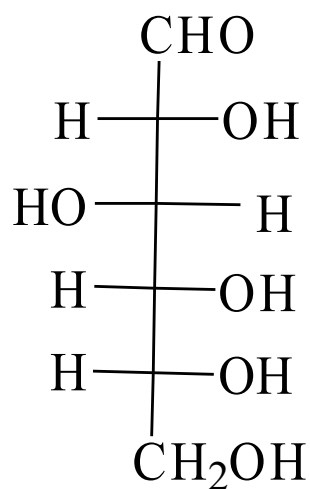
酮糖也能被托伦试剂、斐林试剂氧化。因为酮糖在碱性介质中可以发生酮式—烯醇式的互变异构而转化成醛糖。





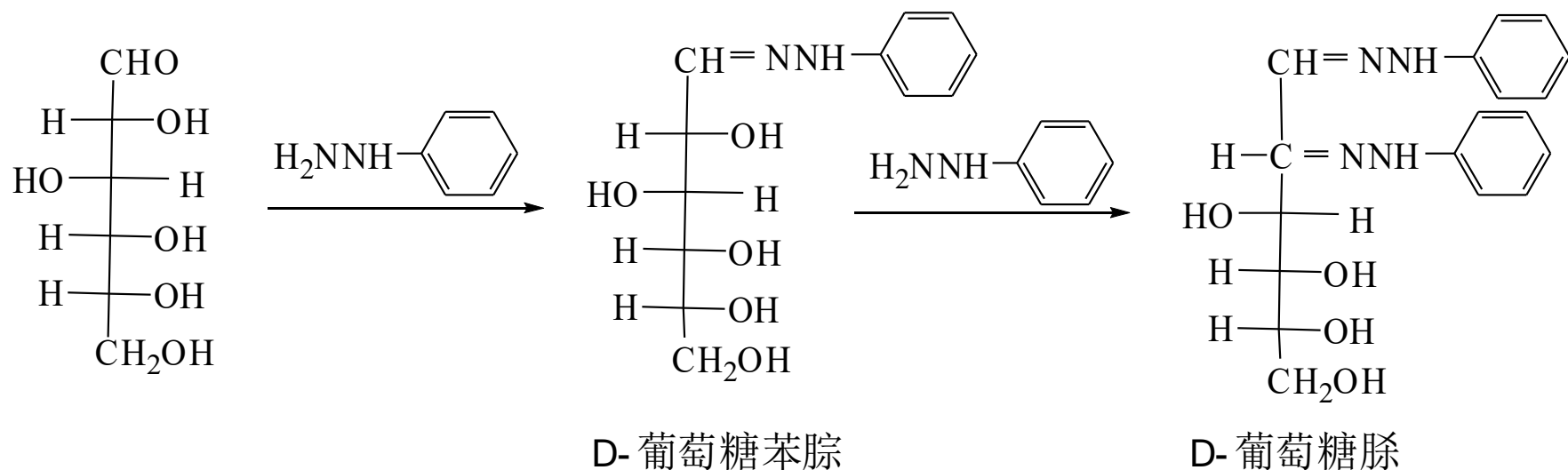
2 . 还原反应

单糖采用催化加氢或化学还原剂还原，其羰基被还原成羟基，生成多元醇。

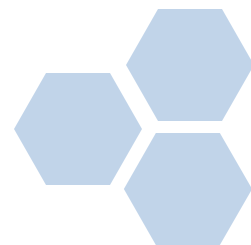




3 . 成脎反应



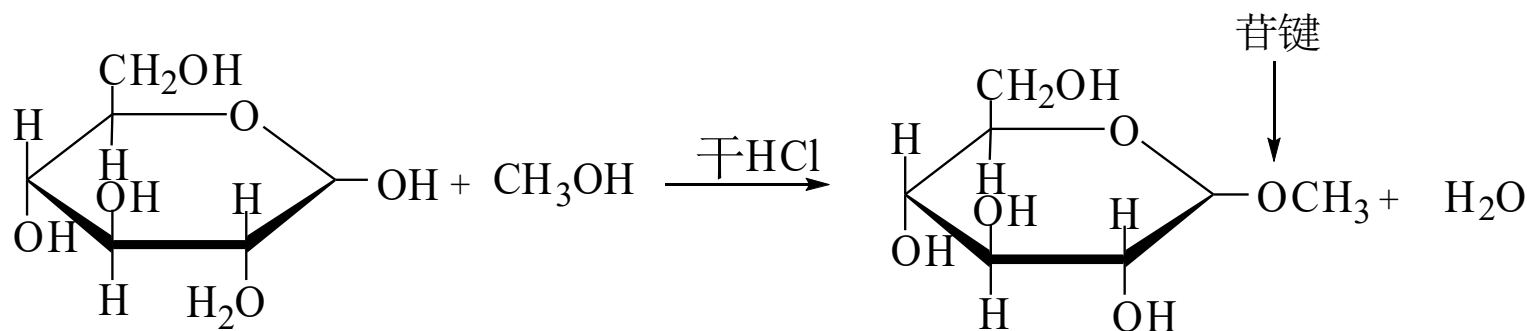
糖脎不溶于水，是黄色晶体，不同糖的糖脎晶形及熔点不同，因此可以用来鉴别糖。



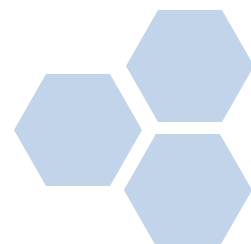


4 . 成苷反应

在单糖的氧环式结构中，半缩醛的羟基较其它羟基活泼，在适当条件下可与含活泼氢化合物（如醇、酚等）作用脱水，生成具有缩醛结构的化合物，称为糖苷。由半缩醛羟基与含活泼氢化合物脱水形成的键称为苷键。



D-吡喃葡萄糖苷





四、重要的单糖

(一) 葡萄糖

葡萄糖为白色或无色晶体，熔点 146°C ，易溶于水，甜度是蔗糖的 60 %，分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

葡萄糖存在于葡萄汁和其它果汁中，以及植物的根、茎、叶、花中。在动物血液、淋巴液、脊髓液中也有葡萄糖。它是人体内新陈代谢不可缺少的营养物质。天然葡萄糖都是 D 一型右旋体，故又名“右旋糖”。

工业上，葡萄糖可以由淀粉或纤维素水解而得。它除了用作营养剂外，还是合成维生素 C 的原料，工业上也用作缓和的还原剂。

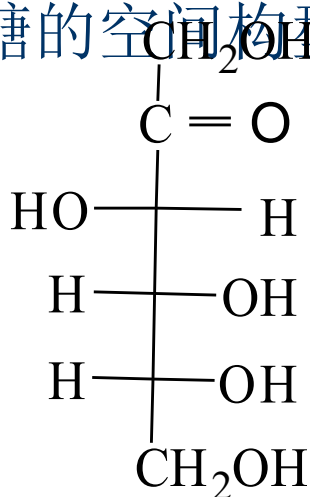




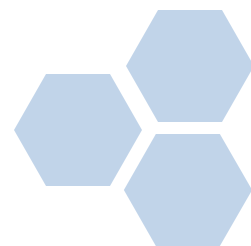
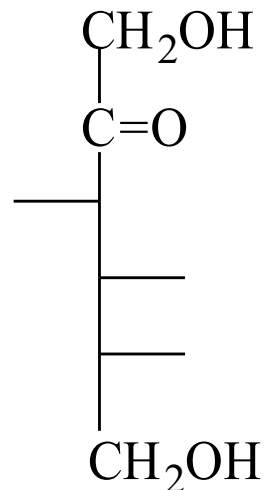
(二) 果糖

果糖为白色晶体，熔点为 $102 \sim 104^{\circ}\text{C}$ ，分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，是一种重要的己酮糖。天然果糖是 D 型左旋的，故又名左旋糖。

D 一果糖的空间构型为

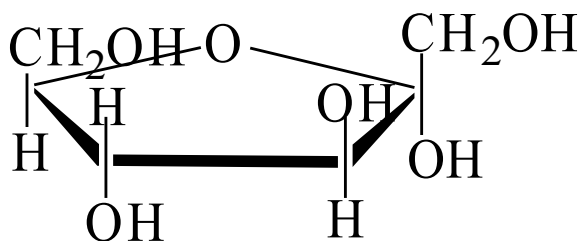


可简写为

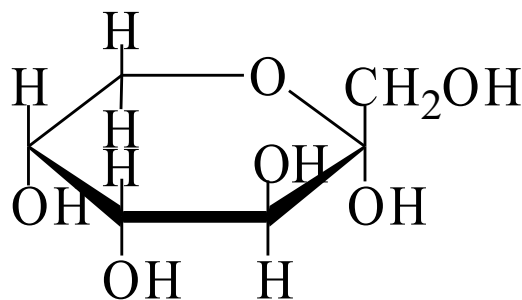




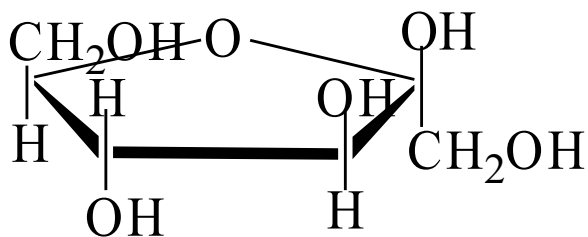
果糖中的酮羰基不但可以与 **C6** 上的羟基形成吡喃型六元环，还可以与 **C5** 上的羟基形成呋喃型六元环。



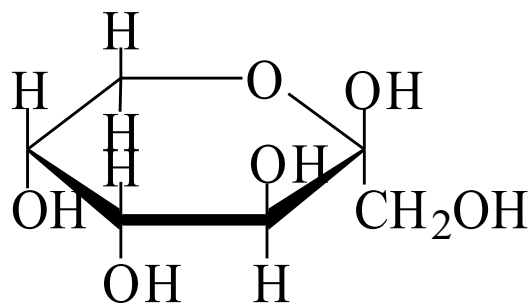
α -D-呋喃果糖



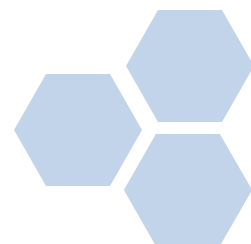
α -D-吡喃果糖



β -D-呋喃果糖



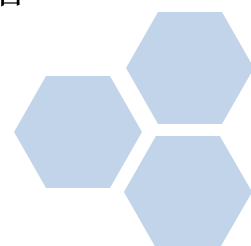
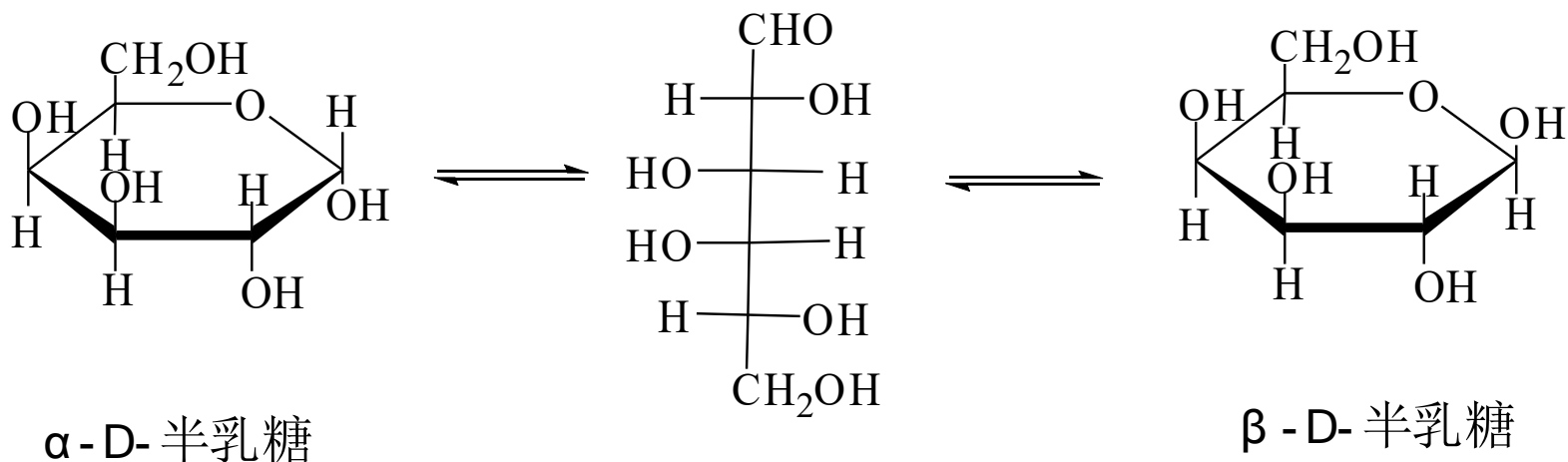
β -D-吡喃果糖





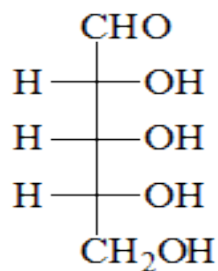
(三) 半乳糖

半乳糖是己醛糖的一种，不以游离态存在，而是和葡萄糖结合成乳糖存在于哺乳动物的乳汁中。脑髓中有些结构复杂的脑苷脂中也含有半乳糖。

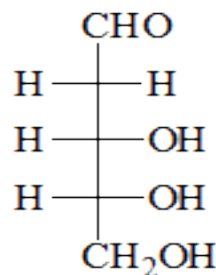
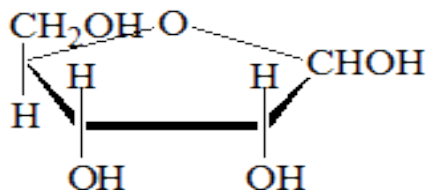




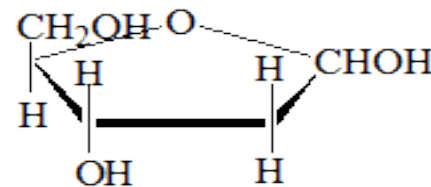
(四) 核糖和脱氧核糖



D-核糖



D-2-脱氧核糖



核糖和脱氧核糖都属于戊醛糖，是核酸的重要成分，是人类生命活动中不可缺少的物质。

D-核糖化学式为 $C_5H_{10}O_5$ ，它是核糖核酸 (RNA) 的重要组成部分。

D-2-脱氧核糖化学式为 $C_5H_{10}O_4$ ，它是脱氧核糖核酸 (DNA) 的重要组成部分。





第三节 二糖

二糖也叫双糖，低聚糖中以二糖最为重要。二糖是由两分子单糖脱水缩合而成的化合物，即一个单糖分子的半缩醛羟基与另一个单糖分子的羟基（醇羟基或半缩醛羟基）之间脱水缩合而成。

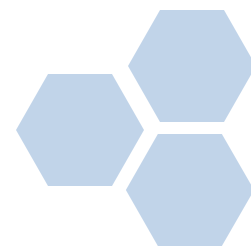
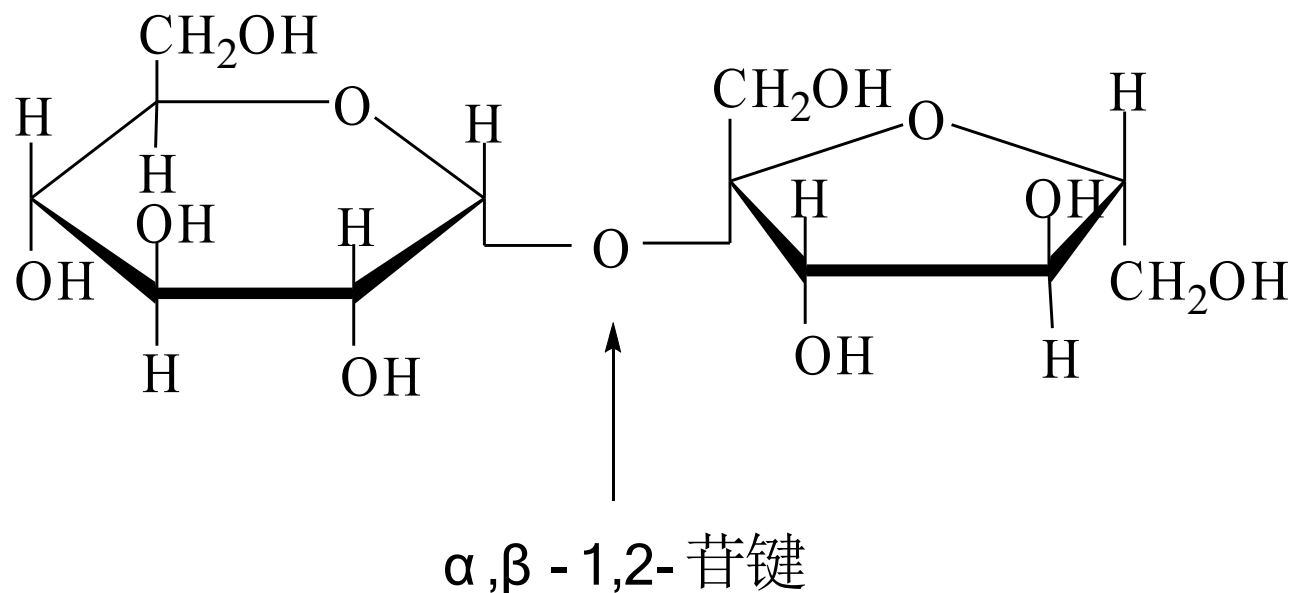
一、蔗糖

蔗糖是自然界中分布最广的二糖，在甘蔗和甜菜中含量最多，其甜度仅次于果糖。它是无色晶体，易溶于水，熔点为 180°C ，是右旋糖，其水溶液的比旋光度为 $+66.5^{\circ}\text{C}$ 。





蔗糖是由一分子 α -D- 葡萄糖和一分子 β -D- 果糖两者的半缩醛羟基之间脱水缩合而成，两者通过苷键连接，称这种苷键为 $\alpha, \beta - 1, 2$ - 苷键。

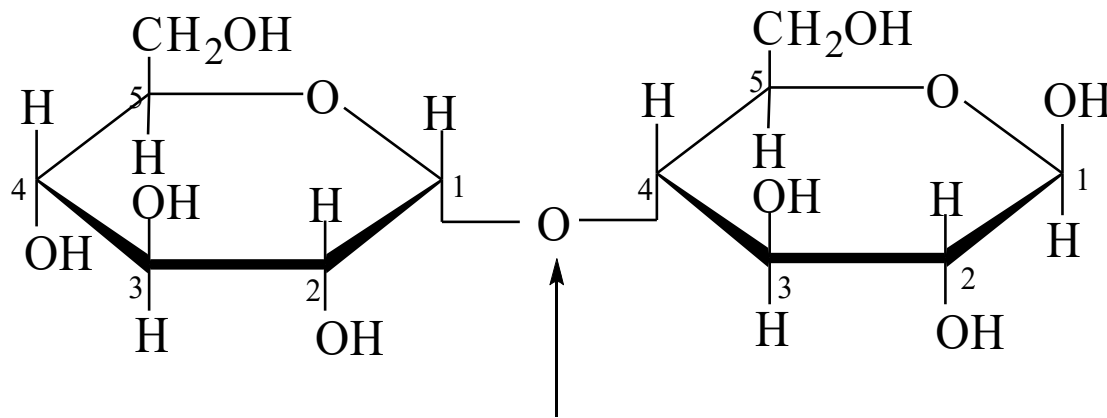




二、麦芽糖

麦芽糖甜度低于蔗糖，常温下为无色晶体，熔点为 $160 \sim 165^{\circ}\text{C}$ ，是个右旋糖。

麦芽糖是由一分子 α -D- 葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水后，通过 α -1,4- 苷键连接而成的。



β -1,4- 苷键
 β - 麦芽糖

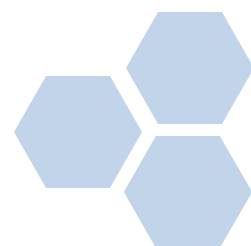
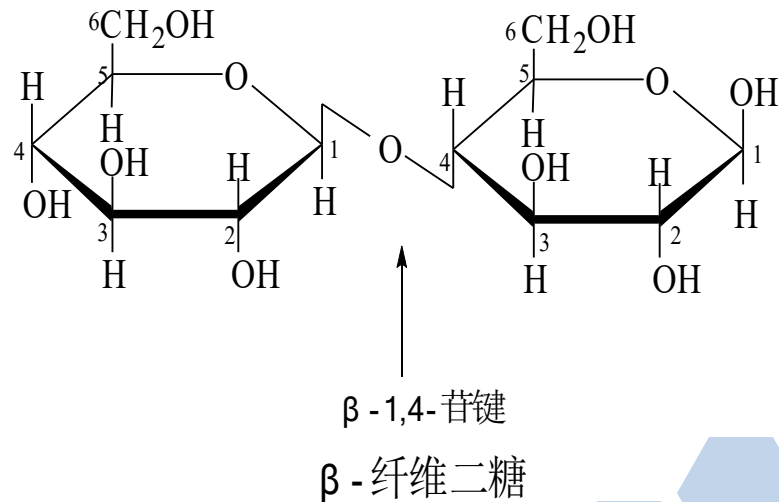
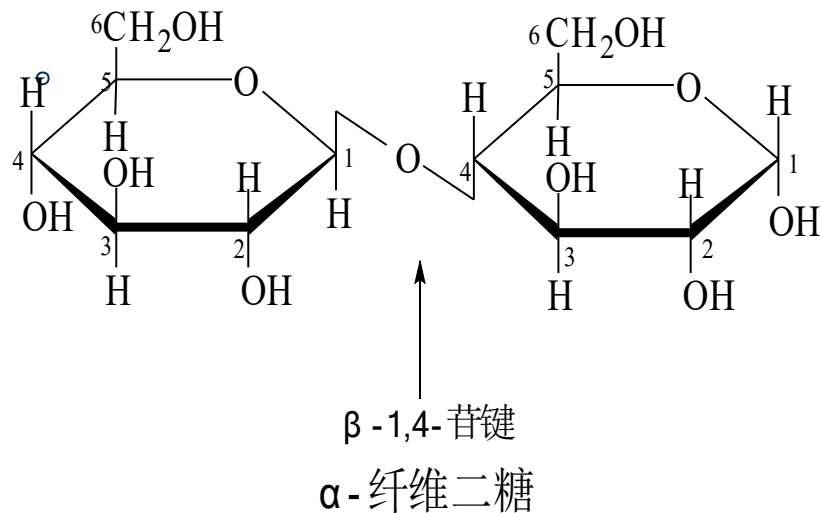




三、纤维二糖

纤维二糖也是无色晶体，熔点为 225°C ，为右旋糖，是纤维素部分水解生成的二糖，在自然界中也不以游离态存在。

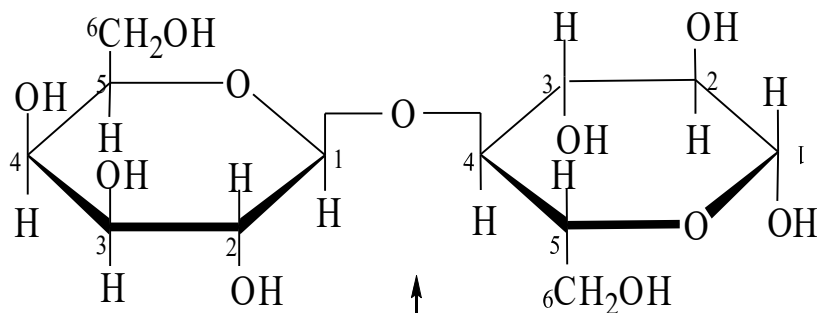
纤维二糖是由一分子 β -D- 葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水后，通过 β -1,4- 苷键连接而成



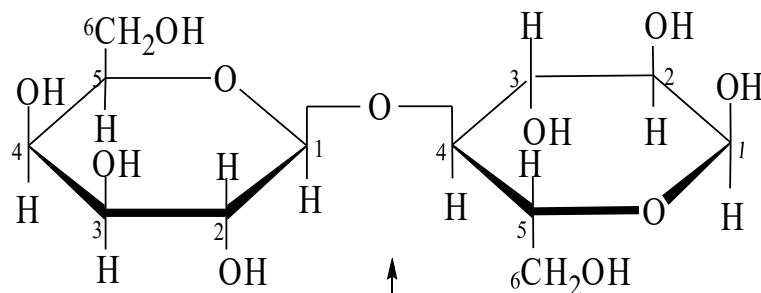


四、乳糖

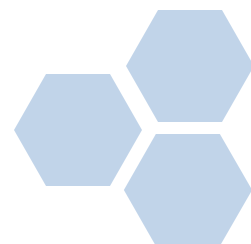
乳糖存在于哺乳动物的乳汁中。它是含有一分子结晶水的结晶粉末，能溶于水。乳糖是由一分子 β -D- 半乳糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水后，通过 β -1,4- 苷键连接而成



β -1,4- 苷键
 α -乳糖



β -1,4- 苷键
 β -乳糖





第四节 多糖

多糖大部分为无定形粉末，没有甜味，不易溶于水。由于多糖分子量很大，有些多糖分子链的末端虽有缩醛羟基，也没有还原性和变旋现象，也不形成糖脎。

一、淀粉

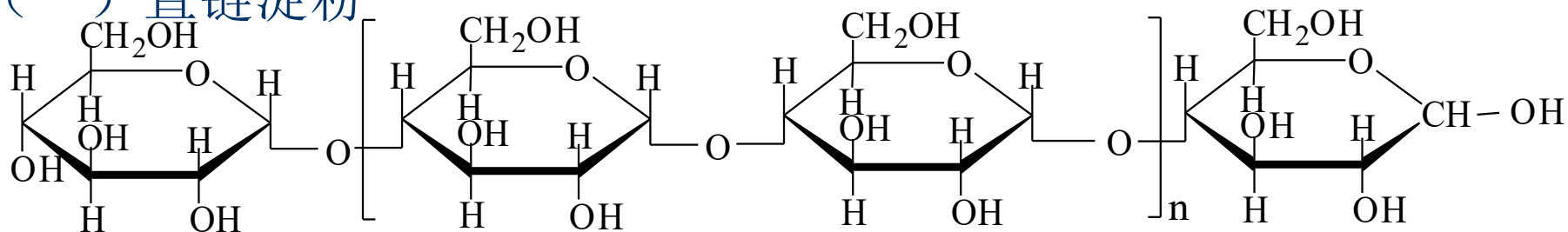
淀粉是人类主要的食物之一，广泛存在于植物的根、茎或种子中。它是绿色植物光合作用的主要产物，是一种无臭无味的白色粉末状物质。





淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成，一般直链淀粉占淀粉组成的 $10 \sim 30\%$ ，不易溶于冷水，在热水中有一定溶解度；支链淀粉占淀粉组成的 $70 \sim 90\%$ ，不溶于水，与热水作用膨胀成糊状。

(一) 直链淀粉

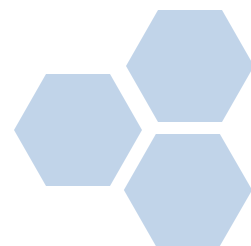


链的始端

链的中部

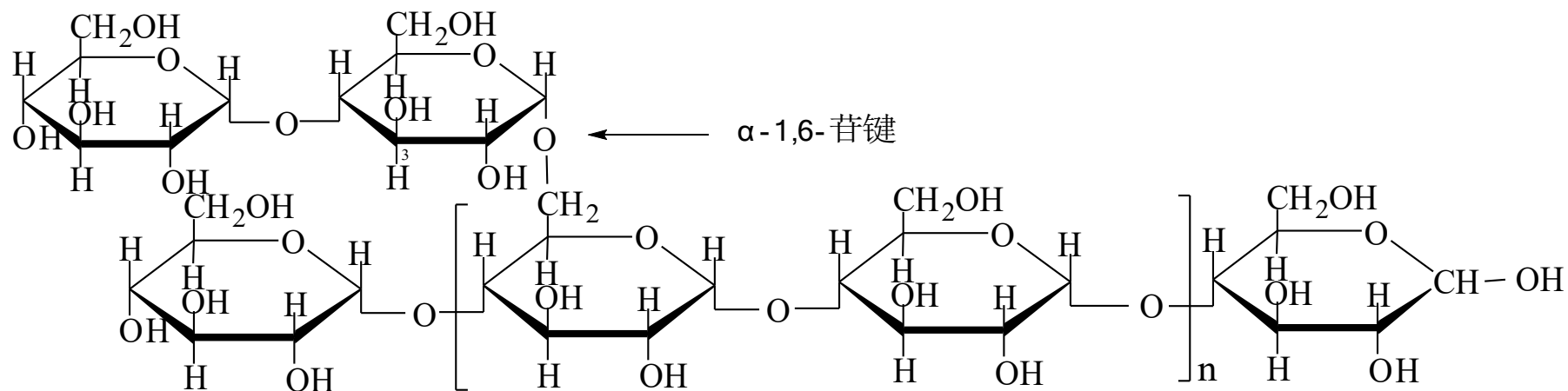
链的终端

直链淀粉的结构

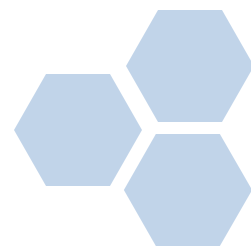




(二) 支链淀粉



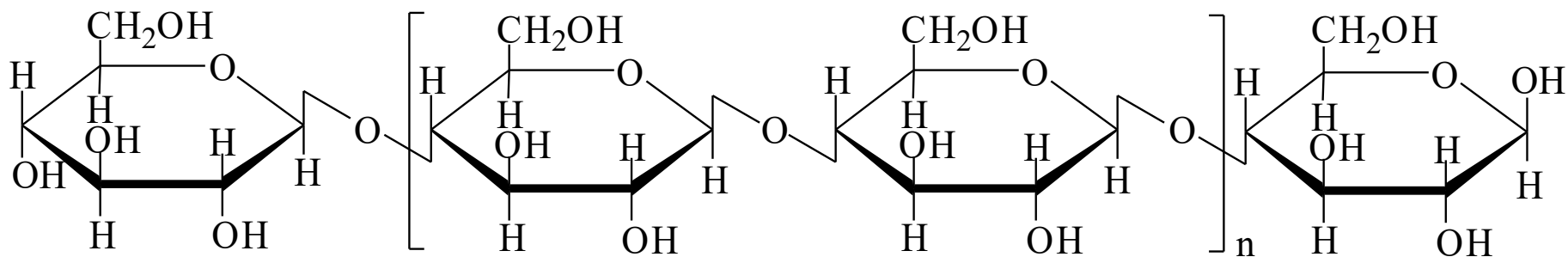
支链淀粉的结构



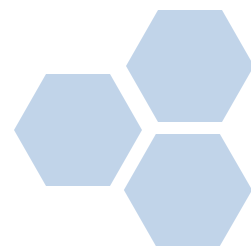


二、纤维素

纤维素是白色纤维状固体，不溶于水和有机溶剂，但能吸水膨胀。纤维素分子是由成千上万个 β -D- 葡萄糖以 β -1,4- 苷键连接而成的线型分子。



纤维素的结构





本章小结

1. 糖类化合物的分类

糖类分为：单糖、低聚糖和多糖三大类。

2. 单糖的结构

开链式结构；氧环式结构；哈沃斯式结构。

3. 单糖的化学性质

（1）氧化反应

① 被溴水氧化；②被稀硝酸氧化；③被托伦试剂、斐林试剂氧化。

（2）还原反应

（3）成脎反应

（4）成苷反应





4. 二糖

(1) 蔗糖 蔗糖无还原性，无变旋现象是由一分子 α -D- 葡萄糖和一分子 β -D- 果糖两者的半缩醛羟基之间脱水缩合而成。

(2) 麦芽糖 麦芽糖有还原性，存在变旋现象由一分子 α -D- 葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水缩合而成

(3) 纤维二糖 纤维二糖有还原性，具有一般单糖所具有的性质。由一分子 β -D- 葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水缩合而成的。

(4) 乳糖 乳糖有还原性，存在变旋现象由一分子 β -D- 半乳糖的半缩醛羟基与另一分子 D- 葡萄糖 C4 上的醇羟基脱水缩合而成。





5. 多糖

多糖没有还原性和变旋现象，也不形成糖脎。

（1）淀粉 直链淀粉由几百个 α -D- 葡萄糖以 α -1,4- 苷键连接而成的链状高分子化合物，不溶于水。支链淀粉约含有 1000 个以上 α -D- 葡萄糖单位。葡萄糖分子之间除了以 α -1,4- 苷键连接成直链外，还有 α -1,6- 苷键相连而引出的支链。可溶于水。

（2）纤维素 由成千上万个 β -D- 葡萄糖以 β -1,4- 苷键连接而成的线型分子。





Thank you

