

第二章 糖化学

本章内容

糖类的概述

- 单糖

寡糖

多糖

糖的分析和分离

第一节 概述

- * 分布最广泛，数量最多
 - * 植物
 - * 动物
 - * 微生物

■ 重要性

- 能源
- 结构材料
- 细胞识别



* 糖类saccharide物质的定义

- * 一类多羟基醛或者多羟基酮，以及能够水解生成多羟基醛或者多羟基酮的有机物及其相关衍生物

* 碳水化合物carbohydrate

- * 甲醛 (CH_2O)、乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、乳酸 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)
- * 脱氧核糖 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$)

糖的分类

* 单糖

(monosaccharide)

- 核糖、脱氧核糖
- 葡萄糖、果糖

* 寡糖

(oligosaccharide)

- 蔗糖、麦芽糖、乳糖

* 多糖

(polysaccharide)

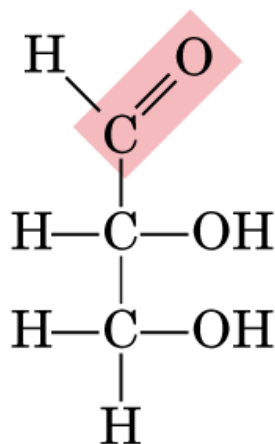
- 淀粉、糖原、纤维素

* 结合糖、糖的衍生物

第二节 单糖

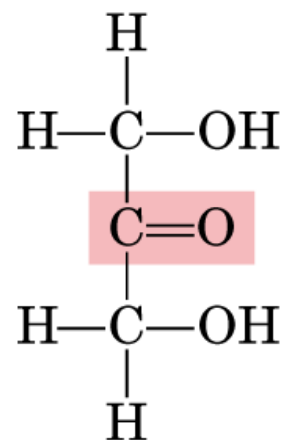
单糖的分类

* 醛糖和酮糖



Glyceraldehyde,
an aldotriose

甘油醛



Dihydroxyacetone,
a ketotriose

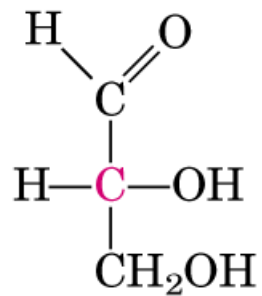
二羟丙酮

(a)

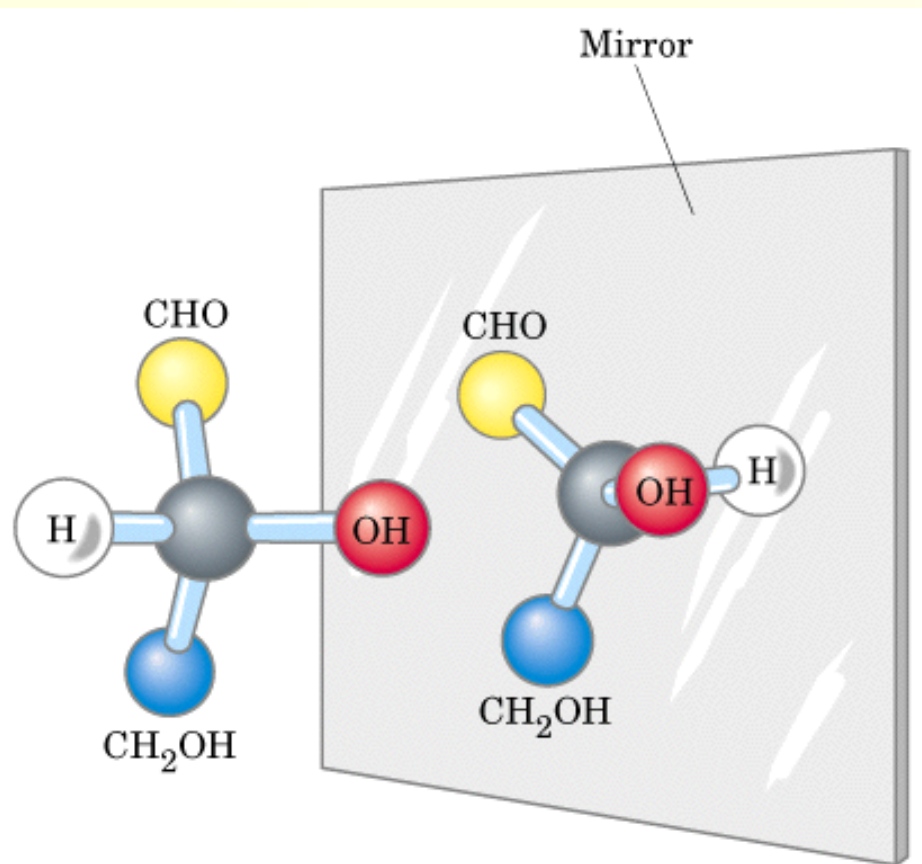
	醛糖	酮糖
丙糖	甘油醛	二羟丙酮
丁糖	赤藓糖	赤藓酮糖
戊糖	核糖ribose	木酮糖
	脱氧核糖 deoxyribose	核酮糖
己糖	半乳糖	果糖fructose
	甘露糖	山梨糖
	葡萄糖glucose	
庚糖		景天庚酮糖
辛糖		辛酮糖

手性碳原子

Three carbons



D-Glyceraldehyde



Ball-and-stick models

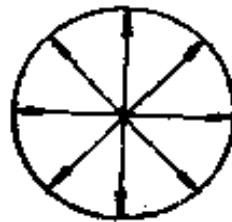
一、单糖的结构、构型和构象

- * 德国化学家菲舍尔（**Fischer, 1852~1919**）确定了葡萄糖和许多糖分子的立体结构并合成了这些糖，获得**1902**年诺贝尔化学奖。

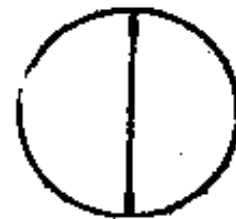
1、旋光性与链式结构

- * 现象
- * 解释

① 在普通光线里，光波可以在一切可能的平面上振动，如图A所示。若使普通光线通过尼科尔棱镜，则透过棱镜的光线只在一个平面上振动，如图B所示。这种光就叫做平面偏振光，简称偏振光。与偏振光振动平面相垂直的平面，叫做偏振面。



A-普通光



B-平面偏振光

图 3 光的振动面

* 旋光度

* 左旋: (－); 右旋: (＋)

表 1-1 一些重要单糖的熔点和比旋值*

名 称	熔点/℃	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$	名 称	熔点/℃	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$
D-甘油醛		+9.4°	β -D-吡喃葡萄糖	148~150	+18.7°→+52.6°
D-赤藓糖		-9.3°	α -D-吡喃甘露糖	133	+29.3°→+14.5°
D-赤藓酮糖		-11°	β -D-吡喃甘露糖	132	-17°→+14.5°
D-核糖	88~92	-19.7°	α -D-吡喃半乳糖	167	+150°→+80.2°
2-脱氧-D-核糖	89~90	-59°	β -D-吡喃半乳糖	143~145	+52.8°→80.2°
D-核酮糖		-16.3°	D-果糖	119~122	-92°
D-木糖	156~158	+18.8°	L-山梨糖	171~173	-43.1°
D-木酮糖		-26°	L-岩藻糖	150~153	-75°
L-阿拉伯糖	160~163	+104.5°	L-鼠李糖	94(1H ₂ O)	+8.2°
α -D-吡喃葡萄糖	146(无水)	+112.2°→+52.6°	D-景天庚酮糖	101(1H ₂ O)	+2.5°
	83(1H ₂ O)		D-甘露庚酮糖	151~152	+29.7°

* 除异头物外均指互变异构体平衡时的比旋值,异头物的比旋列出起始值→平衡值。

* 比旋光度（旋光率）

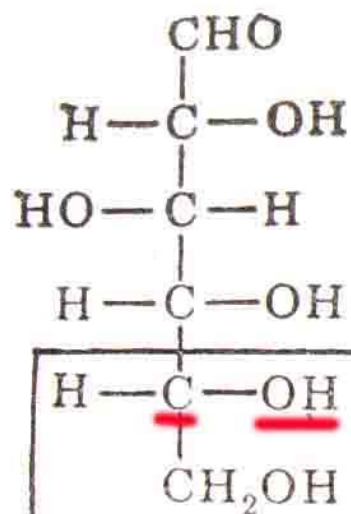
- * **D**为钠光灯（波长为589nm，称为D线），**C**为溶质的浓度（g/mL），**L**为旋光管的长度（dm，分米）

$$[\alpha_D^t] = \frac{\alpha_D^t}{c \times L}$$

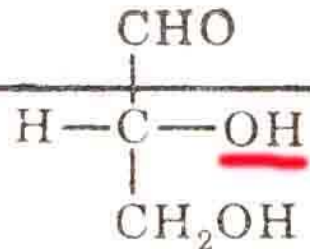
练习题

- * 某麦芽糖溶液的旋光度为 $+23^{\circ}$ ，比色管长度为10cm，已知麦芽糖的比旋光度为 $+138^{\circ}$ ，求麦芽糖溶液的浓度。

如何规定手性异构体的构型？



D(+)-葡萄糖



D(+)-甘油醛

什么是构型configuration？

- 构型是指一个有机分子中各个原子特有的固定的空间排列，而使该分子所具有的特定的立体化学形式。
- 当物质由一种构型转变为另一种构型时，需要共价键的断裂和重新形成。

构型与旋光方向的关系

* D- L-

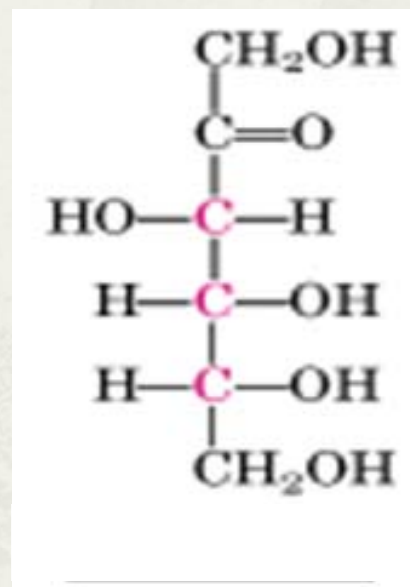
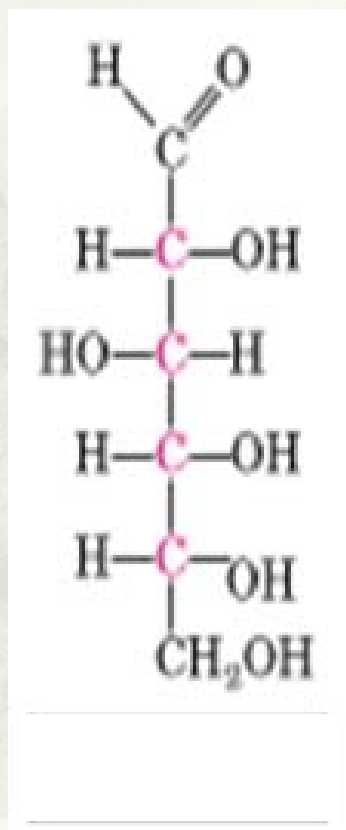
* + —

表 1-1 一些重要单糖的熔点和比旋值*

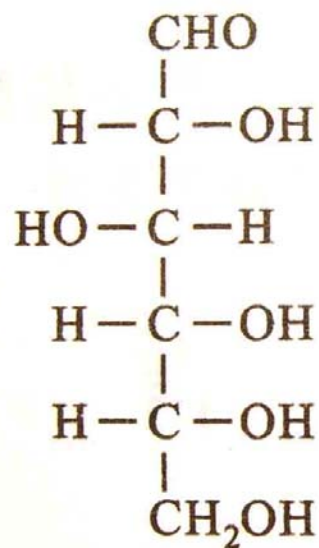
名 称	熔点/℃	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$	名 称	熔点/℃	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$
D-甘油醛		+9.4°	β -D-吡喃葡糖	148~150	+18.7°→+52.6°
D-赤藓糖		-9.3°	α -D-吡喃甘露糖	133	+29.3°→+14.5°
D-赤藓酮糖		-11°	β -D-吡喃甘露糖	132	-17°→+14.5°
D-核糖	88~92	-19.7°	α -D-吡喃半乳糖	167	+150°→+80.2°
2-脱氧-D-核糖	89~90	-59°	β -D-吡喃半乳糖	143~145	+52.8°→80.2°
D-核酮糖		-16.3°	D-果糖	119~122	-92°
D-木糖	156~158	+18.8°	L-山梨糖	171~173	-43.1°
D-木酮糖		-26°	L-岩藻糖	150~153	-75°
L-阿拉伯糖	160~163	+104.5°	<u>L-鼠李糖</u>	<u>94(1H₂O)</u>	<u>+8.2°</u>
α -D-吡喃葡糖	146(无水)	+112.2°→+52.6°	D-景天庚酮糖	101(1H ₂ O)	+2.5°
	83(1H ₂ O)		D-甘露庚酮糖	151~152	+29.7°

* 除异头物外均指互变异构体平衡时的比旋值,异头物的比旋列出起始值→平衡值。

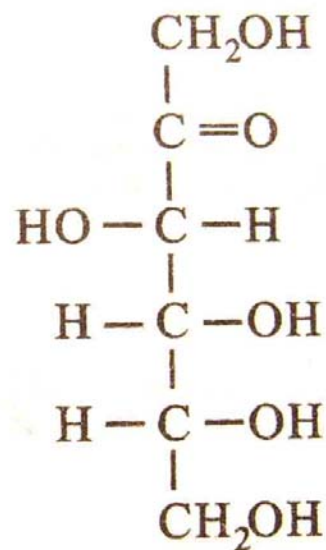
旋光异构体的个数



辨析：同分异构体、旋光异构体



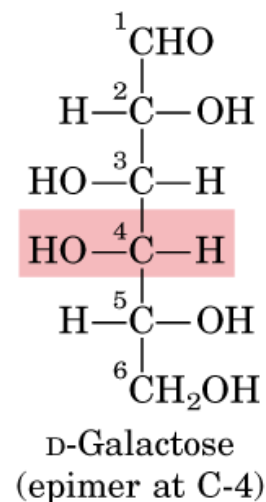
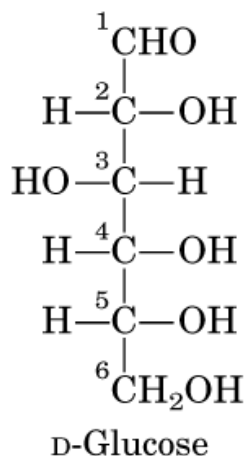
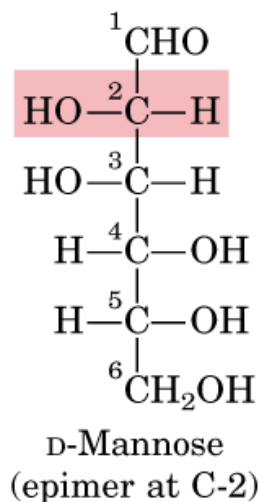
D-葡萄糖



D-果糖

辨析：差向异构体 **epimers**

- 含有多个手性碳原子的化合物，仅仅在一个手性碳原子上构型不同，而在其他手性碳原子上构型完全相同的，互称为差向异构体。
 - **D-葡萄糖与 D-甘露糖为 C-2差向异构。**
 - **D-葡萄糖与 D-半乳糖为 C-4差向异构。**



选择题

* 下列单糖中哪个是酮糖？（ ）

* A 核糖 B 木糖 C 葡萄糖 D 果糖

选择题

- * 一个具有开链结构的己酮糖，其旋光异构体的数目是
 - * A、32
 - * B、16
 - * C、8
 - * D、4

填空题

* 最常见的戊醛糖是____，己酮糖是____。

判断题

- * 当物质由一种构型转变为另一种构型时，无需共价键的断裂和重新形成。
- * 所有单糖都具有旋光性。
- * L-构型的糖，其旋光性为左旋；D-构型的糖，其旋光性为右旋。

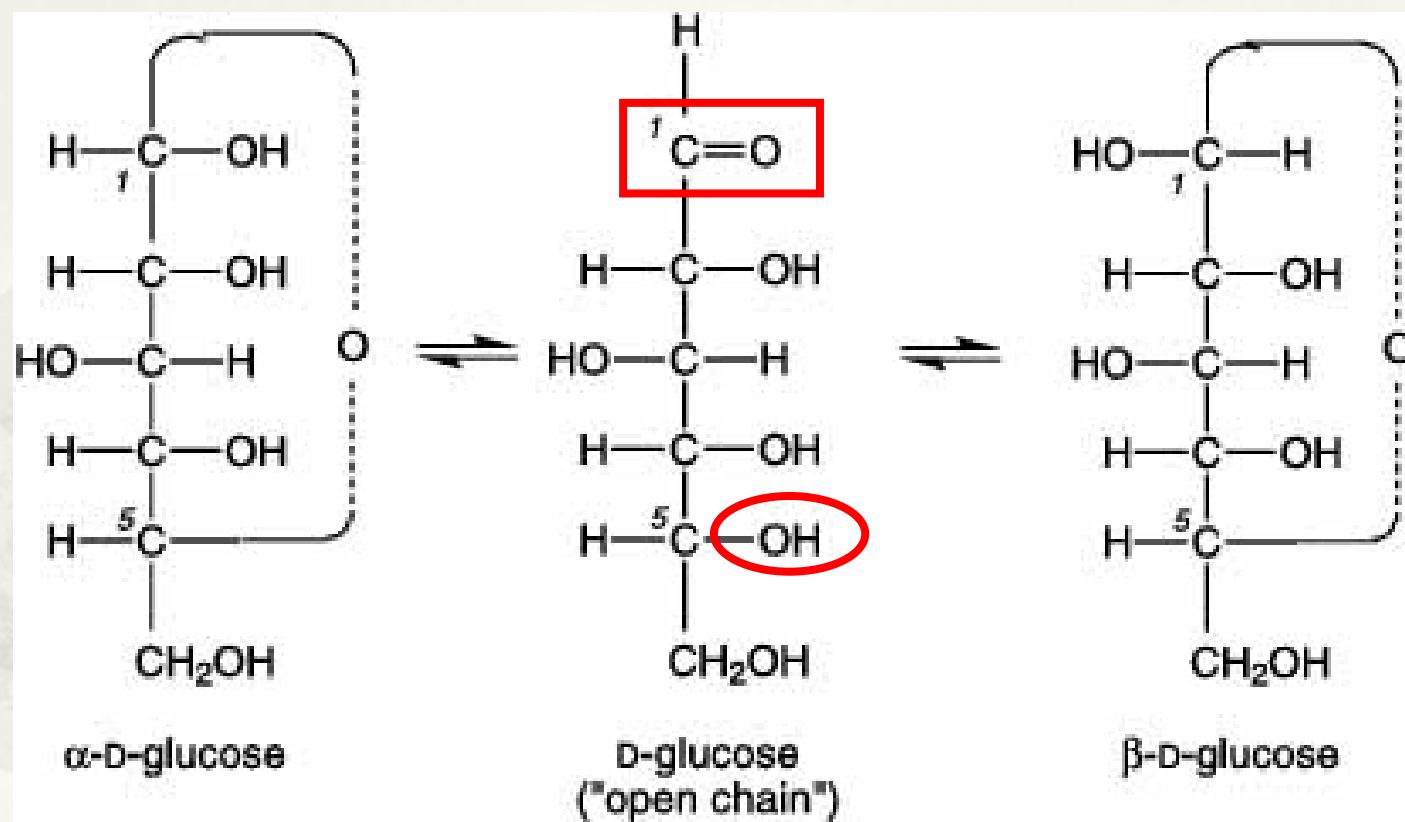
2、变旋与环状结构

* 变旋现象

- * 室温下从乙醇中结晶得到的**D-葡萄糖**比旋光度为 $+112.2^{\circ}$ ，从吡啶中结晶得到的比旋光度为 $+18.7^{\circ}$ ，将任何一种溶于水时，出现比旋光度发生变化的现象，最后恒定于 $+52.5^{\circ}$

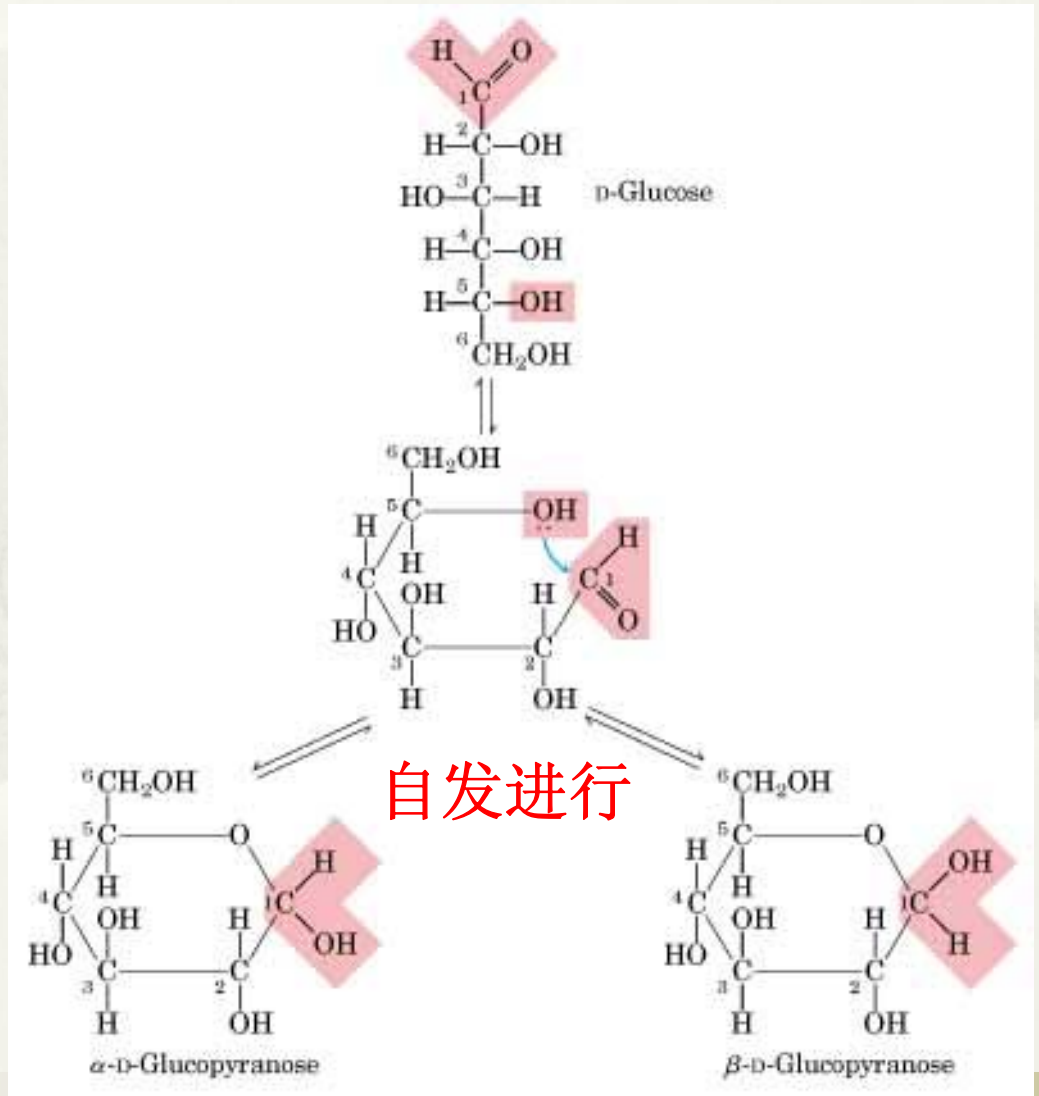
如何解释？

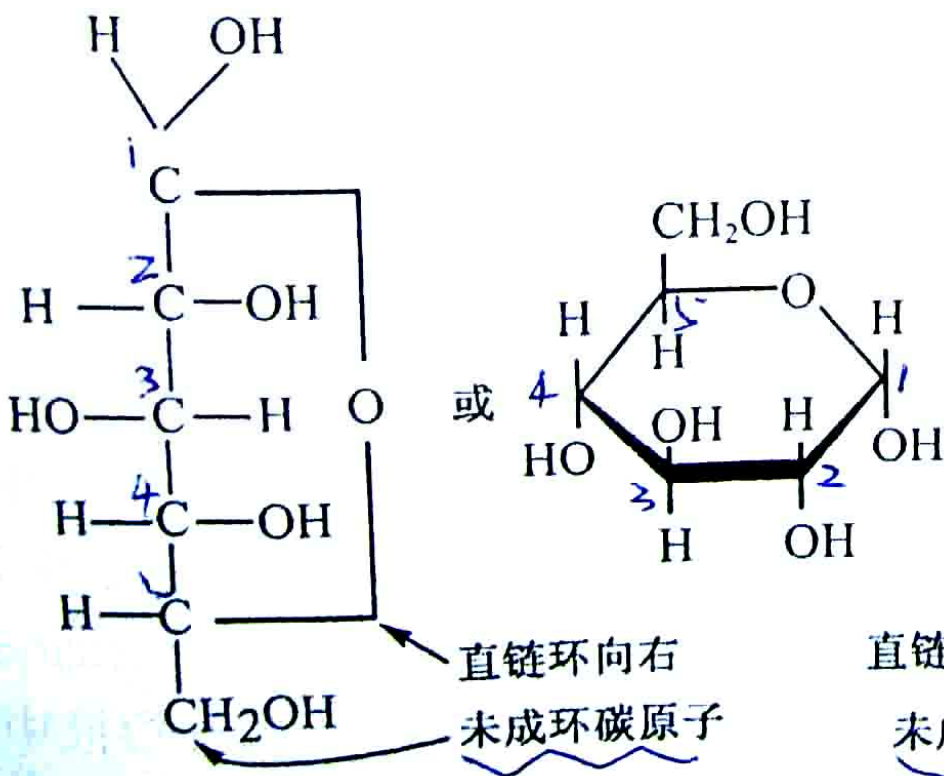
分子内半缩醛反应



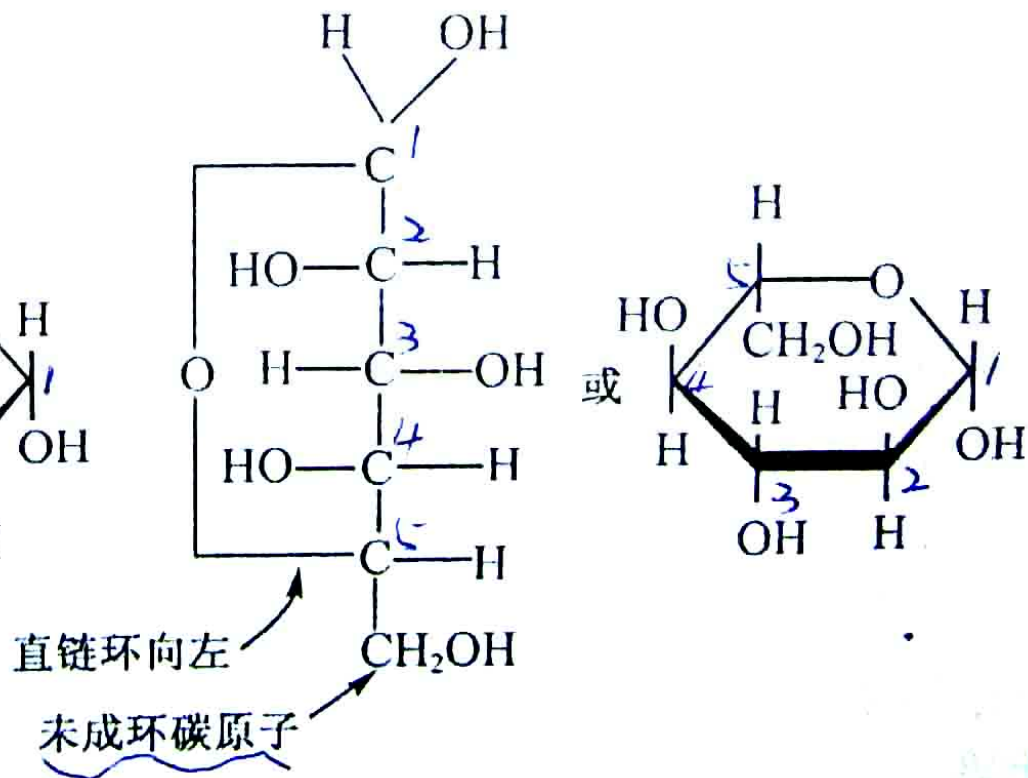
Haworth透视式

- * 1926年Haworth提出透视式表达糖的环状结构。
- * 半缩醛羟基与异头物 (anomers)





α -D-吡喃葡萄糖



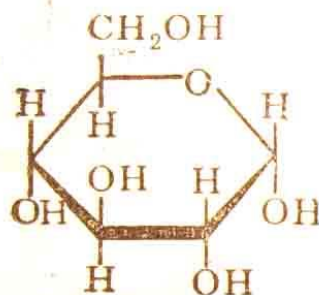
β -L-吡喃葡萄糖

* 如果氧环上的碳原子按**顺时针方向**排列，右侧的羟基写在环下，左侧的羟基写在环上。在**D-型糖**中，半缩醛羟基在平面之下的为 **α 型**，在平面之上的为 **β 型**。在**L-型糖**中，半缩醛羟基在平面之下的为 **β 型**，在平面之上的为 **α 型**。

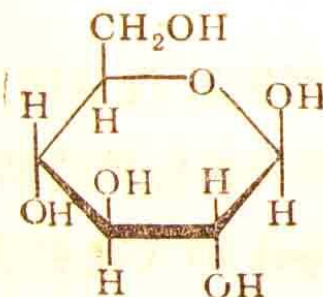
五元环和六元环



吡喃



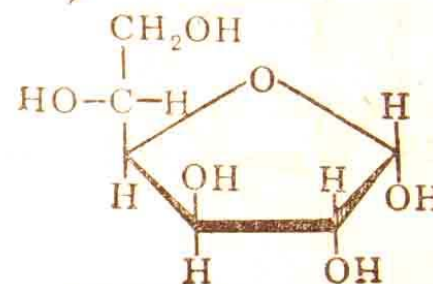
吡喃型



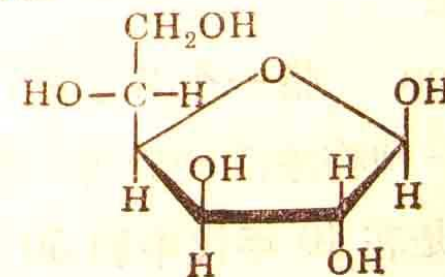
吡喃型



呋喃



呋喃型



呋喃型

α -D-葡萄糖

β -D-葡萄糖

小结

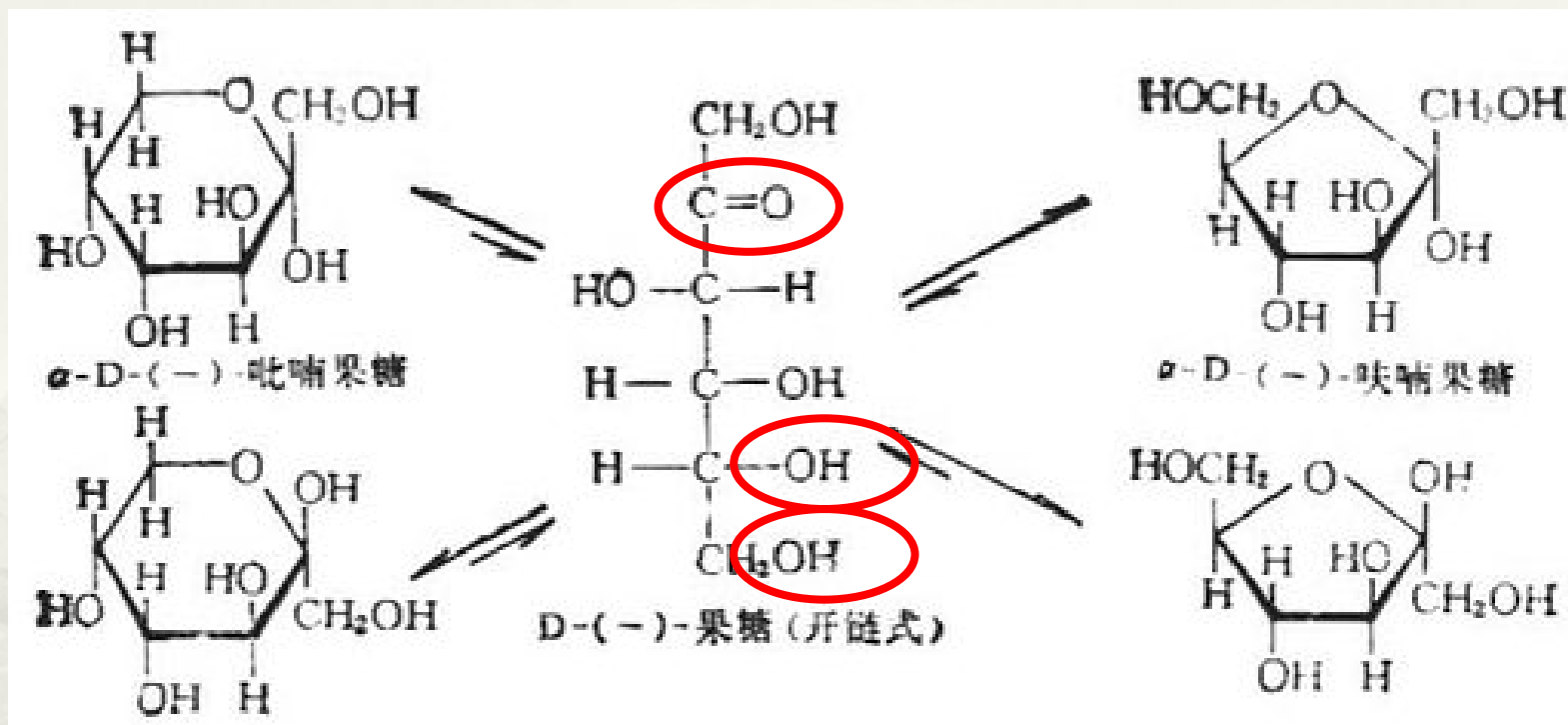
- * 单糖在水溶液中易形成分子内的半缩醛或半缩酮。对于六碳醛糖来说， C_1 上的醛基和 C_5 上的羟基可反应形成六元吡喃环状结构， C_1 上的醛基也可与 C_4 上的羟基反应形成五元呋喃环状结构。
- * 成环反应使 C_1 上生成一个半缩醛羟基，导致新的异构体产生——异头物。

D-葡萄糖在水溶液中有几种构型存在形式？

* 主要存在形式



果糖的环状结构



β -D-吡喃果糖

半缩酮羟基

β -D-呋喃果糖

作业题

- * 已知 α -D-甘露糖的比旋光度为 -21° ， β -D-甘露糖的比旋光度为 -92° ，将配置的D-甘露糖溶液放置一段时间后，测得溶液比旋光度为 -70.7° ，求此溶液中 α -D-甘露糖的百分含量（忽略极少量的开链结构和呋喃结构的存 在）。

待续！
