有机化学基础・六・「生物大分子」

1. 糖类

1. 定义: 指多羟基醛或多羟基酮以及能水解生成它们的物质

2. 分类

1. 单糖:葡萄糖、果糖、核糖、脱氧核糖等

按照分子中所含碳原子数的多少,单糖可以分为丙糖、丁糖、戊糖(如核糖、脱氧核糖)和己糖(如葡萄糖、半乳糖、果糖)等

2. 按照所含官能团的不同, 单糖又可以分为醛糖和酮糖

2. 低聚糖(也称寡糖): 蔗糖、麦芽糖、乳糖等

3. 多糖: 淀粉、纤维素、甲壳质等

低聚糖和多糖在一定条件下可以水解生成单糖;单糖一般就是多羟基醛或多羟基酮,不能再水解

1.1 单糖

葡萄糖与果糖的比较

	分子式	结构简式	官能团	类别	颜色	甜味	溶解性
葡萄糖	$\mathrm{C_6H_{12}O_6}$	$\mathrm{CH_{2}OH(CHOH)_{4}CHO}$	-OH~ -CHO	多羟基醛	无色	有	水中溶解,乙醇中稍溶,乙醚中不溶
果糖	$\mathrm{C_6H_{12}O_6}$	$\mathrm{CH_{2}OH(CHOH)_{3}COCH_{2}OH}$	-OH, -CO-	多羟基酮	无色	有	在水、乙醇、乙醚中均易溶

Table 1-1

葡萄糖的化学性质

1. 氧化反应

 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\left[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\right]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONH}_4 + 2\,\text{Ag}\downarrow + 3\,\text{NH}_3 + 2\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\,\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_2\text{CHOH}_3\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_3\text{CHO} \\ \text{CHOH}_3\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_3\text{CHO} + 2\,\text{Cu}(\text{OH})_4\text{CHO} \\ \text{CHOH}_3\text{CHO} \\ \text{CHOH}_3\text{CH$

2. 加成反应

$$\mathrm{CH_2OH}(\mathrm{CHOH})_4\mathrm{CHO} + 2\,\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{@th}} \mathrm{CH_2OH}(\mathrm{CHOH})_4\mathrm{CH_2OH}$$

3. 发酵反应

\$\ce{C6H12O6->[酒化酶]2C2H5OH +2CO2 ^}\$

4. 生理反应——人体主要供能反应

\$\ce{C6H12O6(s) +6O2(g)->6CO2(g) +6H2O(l)\qquad\Delta=-2804kJ\cdot mol^{-1}}\$

1.2 二糖

- 1. 常见二糖
 - 1. 蔗糖:无色晶体,易溶于水,较难溶于乙醇,甜度仅次于果糖,是重要的甜味剂
 - 2. 麦芽糖:由两分子葡萄糖脱水形成,主要存在于发芽的谷粒和麦芽中。含有 $-\mathrm{CHO}$,属于还原糖
- 2. 水解反应

1.3 多糖

1. 淀粉与纤维素的组成

	淀粉	纤维素
分子式	\$\ce{(C6H10O5)_n}\$	\$\ce{(C6H10O5)_n}\$
\$n\$ 值大小	大	更大
结构特点	无 -CHO,有 -OH	无 -CHO,有 -OH
水解最终产物	葡萄糖	葡萄糖
性质差别	遇碘变蓝,在人体内可水解	在人体内不能水解
是否为纯净物	否	否
是否为同分异构体	否	否

Table 1-2

2. 化学性质

1. 水解反应

\$\ce{&(C6H10O5) n&+nH2O->[酶或酸]&nC6H12O6}\\&淀粉、纤维素&&葡萄糖\$

- 2. 淀粉的特征反应: 常温下, 遇碘变蓝
- 3. 两者均不发生银镜反应

3. 用途

1. 淀粉:食物的重要组成成分,是主要供能物质;还可用于制备葡萄糖、酿醋、酿酒等纤维素:可用于纺织工业、造纸工业,制硝酸纤维、醋酸纤维等

实验: 判断淀粉的水解程度

- 1. 实验原理: 淀粉在酸作用下发生水解反应最终生成葡萄糖,反应物淀粉遇碘变蓝色,不能发生银镜反应; 产物葡萄糖遇碘不变蓝,能发生银镜反应
- 2. 实验步骤:



Figure 1-1

3. 实验现象及相关结论

	现象 A	现象 B	结论
1	未出现银镜	溶液变蓝色	淀粉尚未水解
2	出现银镜	溶液变蓝色	淀粉部分水解
3	出现银镜	溶液不变蓝色	淀粉完全水解

说明:

- 1. 验证水解产物时,首先要加入 NaOH 溶液中和后再进行实验
- 2. 要验证混合液中是否还有淀粉应直接取水解液加碘水,而不能在加入 NaOH 中和后再加碘水,因碘水与 NaOH 溶液反应

2. 氨基酸

- 1. \$\ce{\alpha}-\$ 氨基酸
 - 1. 结构特点: 羧基和氨基连在同一个碳原子上
 - 2. 物理性质:天然的氨基酸均为无色晶体,熔点较高,在 200~300 ℃ 熔化时分解。除少数外一般都能溶于水,而难溶于乙醇、乙醚等有机溶剂
- 2. 氨基酸的化学性质
 - 1. 氨基酸的两性: 既能和强酸反应,又能和强碱反应 \$\ce{CH2(NH2)-COOH +NaOH->CH2(NH2)-COONa +H2O}\$ \$\ce{CH2(NH2)-COOH +HCI->CH2(NH3CI)-COOH}\$
 - 2. 成肽反应



Figure 2-1

3. 蛋白质

- 1. 蛋白质的组成与结构
 - 1. 元素: \$\ce{C、H、O、N、(S、P)}\$
 - 2. 高分子化合物:蛋白质是由氨基酸通过缩聚反应产生的,蛋白质属于高分子化合物
 - 3. 所含官能团: 肽键 (및) ,多肽链两端存在氨基和羧基))
- 2. 双性: 既能和强酸反应, 又能和强碱反应
- 3. 水解:蛋白质 \$\ce{->[酸、碱或酶]}\$ 多肽类 \$\ce{->[逐步水解]}\$ 氨基酸
- 4. 盐析 (物理变化)
 - 1. 条件:加人浓的轻金属盐溶液,如 \$\ce{(NH4)2SO4、Na2SO4}\$等
 - 2. 结果:蛋白质的溶解度降低而从溶液中析出
 - 3. 特点: 发生可逆的物理过程, 加水稀释沉淀重新溶解, 活性不变
 - 4. 应用:采用多次盐析和溶解,可以分离提纯蛋白质
- 5. 变性(化学变化)
 - 1. 影响因素:
 - 1. 物理因素: 加热、加压、搅拌、振荡、紫外线照射、超声波等

- 2. 化学因素: 强酸、强碱、重金属盐、某些有机物 (甲醛、酒精、苯甲酸等)
- 2. 结果:蛋白质的性质和生理功能发生改变而形成沉淀
- 3. 特点: 发生不可逆的化学过程
- 4. 应用:
 - 1. 乙醇、碘酒杀菌消毒的原理是使细菌、病毒蛋白质变性死亡
 - 2. 食物加热烹调使蛋白质变性, 利于酶发挥作用使其消化
- 6. 显色反应:浓硝酸与某些蛋白质发生显色(黄色)反应,可用于蛋白质的检验
- 7. 灼烧: 产生烧焦羽毛的气味, 可以用来鉴别蛋白质