

# 第15章 生物有机化学(I): 碳水化合物

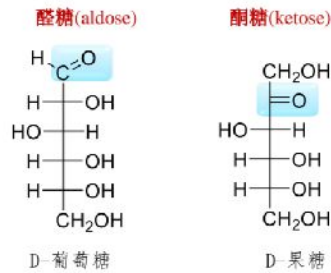
Formula:  $C_6(H_2O)_6$

寡糖: 2~10个单糖

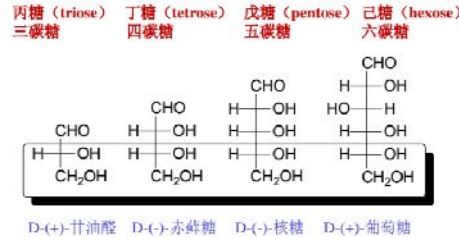
多糖: 10个以上单糖

## 单糖的结构和命名

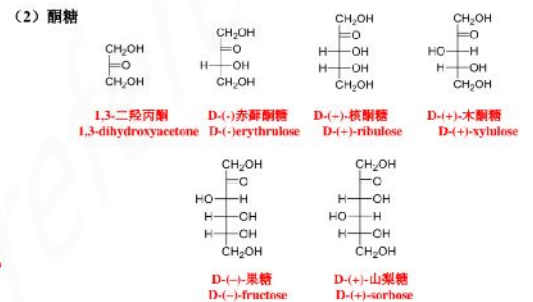
### 单糖的分支及开链结构



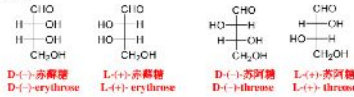
西荳  
米唐



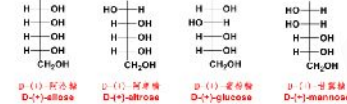
西同糖



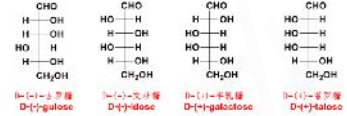
◆ 丁糖/四碳糖:



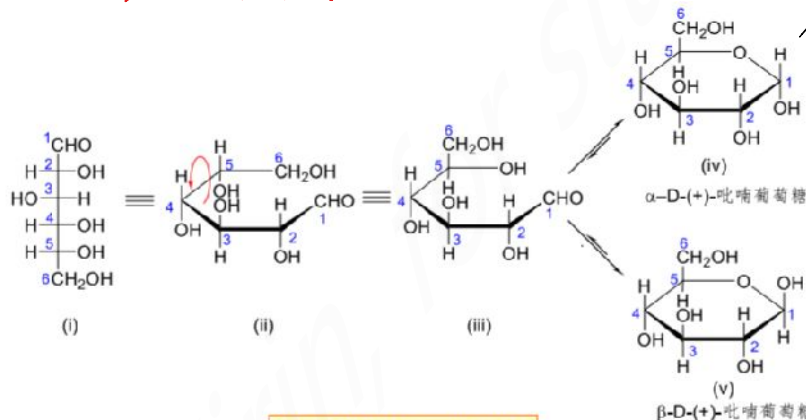
◆ 己糖/六碳糖:



◆ 戊糖/五碳糖:



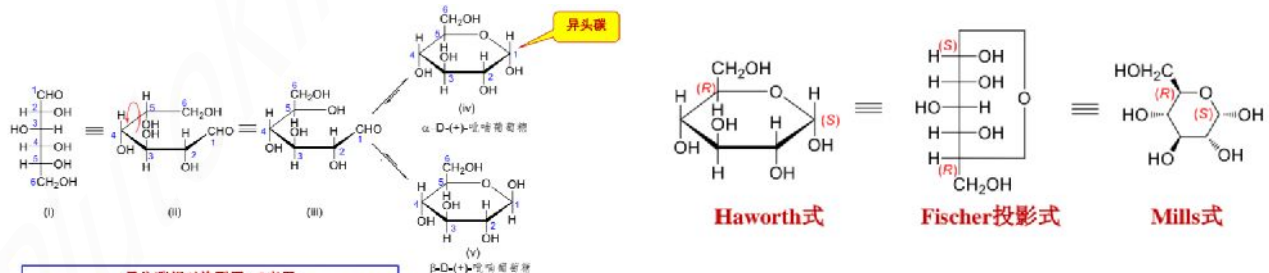
## 单糖的环状结构



Haworth式

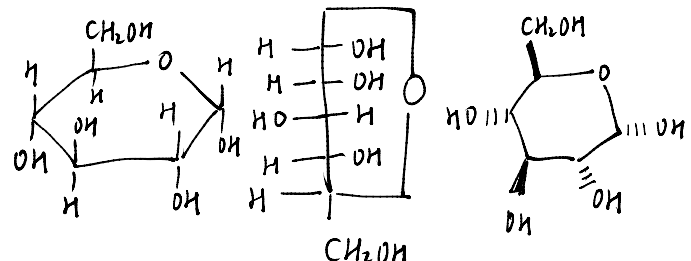
六元环具有水平面视觉效果  
外侧键加粗

六元环的单糖——吡喃糖  
五元环的单糖——呋喃糖



异头碳相对构型用 $\alpha/\beta$ 表示

- Haworth式中环内氧原子置于环的右方 (内侧), 异头碳置于环的右侧。
- 对于D构型的糖, 若Haworth式中异头碳上的羟基 (环外 C-O键) 向上为 $\beta$ 构型, 向下则为 $\alpha$ 构型。
- 对于L构型的糖, Haworth式中异头碳上的羟基 (环外 C-O键) 向上为 $\alpha$ 构型, 向下则为 $\beta$ 构型。



## 呋喃葡萄糖



## 呋喃果糖和吡喃果糖



- 尚未拿到纯的 $\alpha$ 和 $\beta$ -D-呋喃葡萄糖的结晶，故迄今未测定其比旋光度。
- 在葡萄糖的水溶液中，四种立体异构体之间的相互转变达到动态平衡时， $\alpha$ 和 $\beta$ -D-呋喃葡萄糖不到1%，此时溶液的比旋光度为+52.7°。

## 葡萄糖的构象



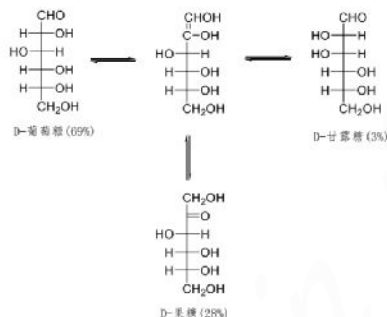
变旋现象——达到平衡时，溶液的比旋光度为+52.7°。

## 单糖的化学性质

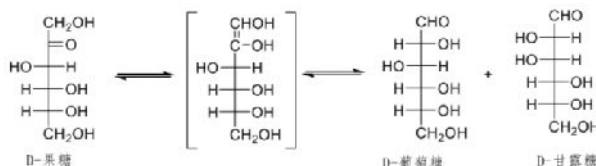
[2122(CXC122)]

### 差向异构化

D-葡萄糖在稀氢氧化钠水溶液中，于35°C下放置4天：



### 氧化反应

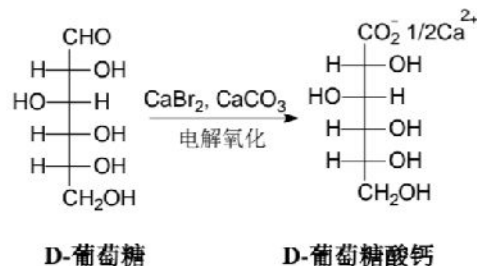


### (1) Tollens 试剂 / Fehling 试剂 / Benedict 试剂

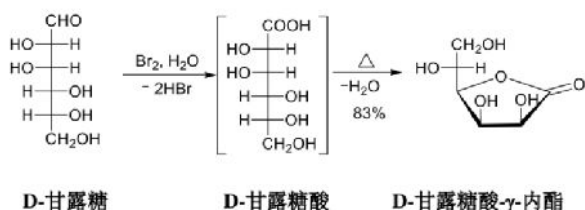
- **Tollens试剂**：银氨溶液  $[Ag(NH_3)_2]OH$ 。与醛糖和酮糖反应产生银镜。
- **Fehling试剂**： $CuSO_4$  水溶液 + 酒石酸钠钾 +  $NaOH$  水溶液。与醛糖和酮糖加热反应生成砖红色  $Cu_2O$  沉淀，同时溶液蓝色消失
- **Benedict 试剂**： $CuSO_4$  + 柠檬酸钠 +  $Na_2CO_3$  水溶液。与醛糖和酮糖加热反应生成砖红色  $Cu_2O$  沉淀，同时溶液蓝色消失

还原糖 (reducing sugars) —— 能与这些试剂反应的糖：所有的单糖  
非还原糖 (non-reducing sugars) —— 不能与这些试剂反应的糖：糖苷

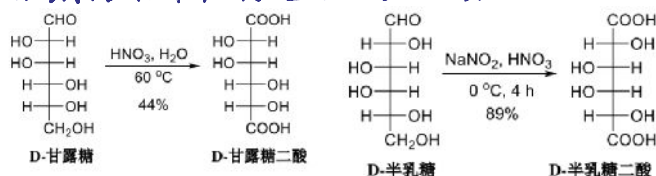
### (3) 电解氧化制备糖酸(工业化)



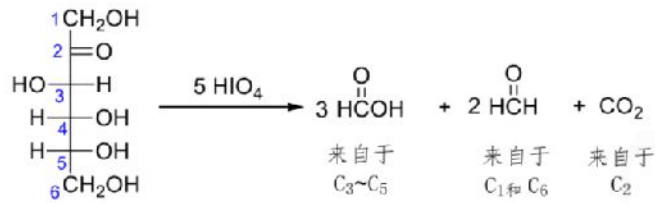
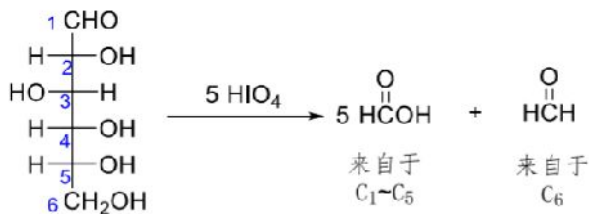
### (2) 溴水作氧化剂：生成糖酸



### (4) 硝酸作氧化剂：生成糖二酸



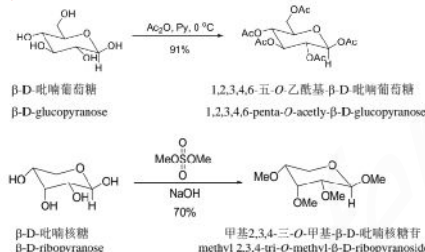
## 5) 高碘酸作氧化剂



## 还原反应

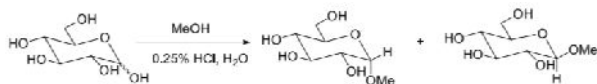


## 酯化和醚化反应



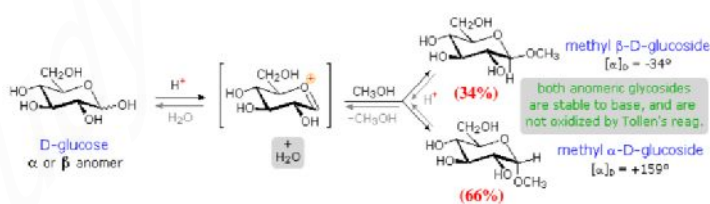
## 糖苷化反应

### Fischer 糖苷化法

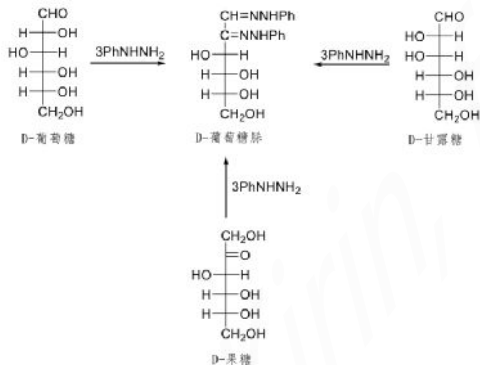


糖苷 (glycosides) 属于非还原糖

### 异头效应 / 端基效应

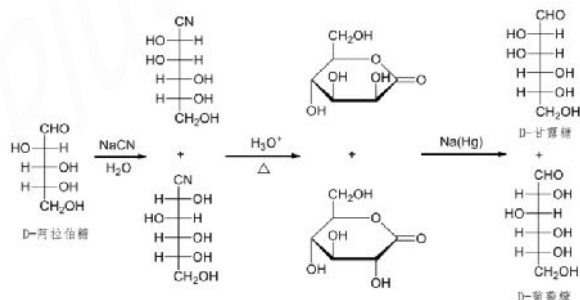


## 形成糖脎

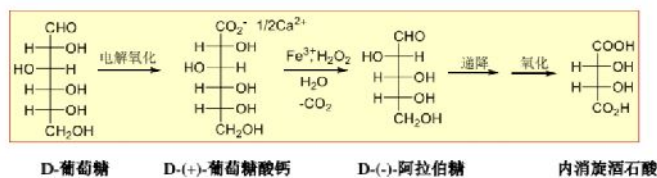
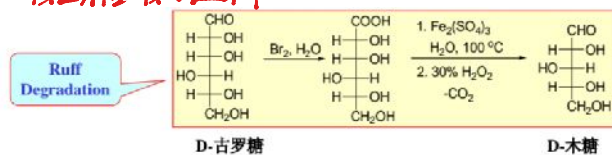


## 醛糖的递升

→ Kiliani - Fischer 合成法

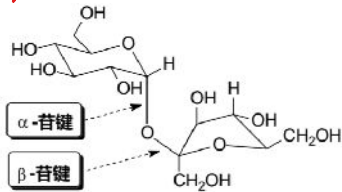


## 醛糖的递降



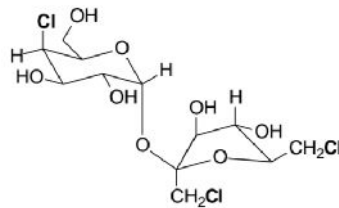
## 寡糖 (Oligosacchrides)

### 蔗糖



- 非还原性糖
- 不能生成糖脎
- 不会发生变旋

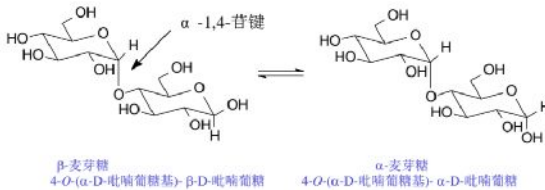
2-O-( $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基)- $\beta$ -D-呋喃果糖  
2-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-fructofuranose



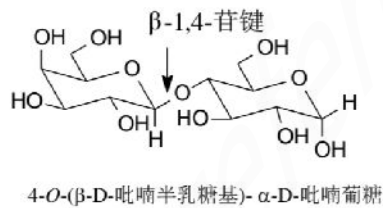
甜度为蔗糖的600倍

三氯蔗糖

### 麦芽糖



### 乳糖



在乳酸杆菌作用下，乳糖可以氧化为乳酸，牛奶变酸就是由于其中所含乳糖变成了乳酸。

## 第15章小结

- 单糖的结构: Fischer投影式, Haworth式, Mills式,  $\alpha/\beta$ 构型
- 单糖的反应: 氧化反应, 还原反应, 酯化, 醚化, 糖苷化, 糖脎化, 差向异构化
- 单糖的合成: Kiliani-Fischer合成法, Ruff递降