

第15章 生物有机化学(I): 碳水化合物

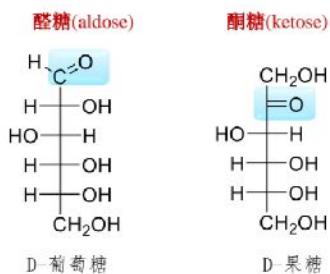
Formula: $C_6(H_2O)_6$

寡糖: 2~10个单糖

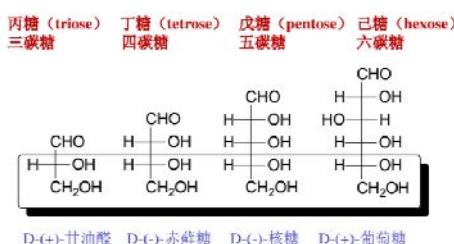
多糖: 10个以上单糖

单糖的结构和命名

单糖的分支及开链结构

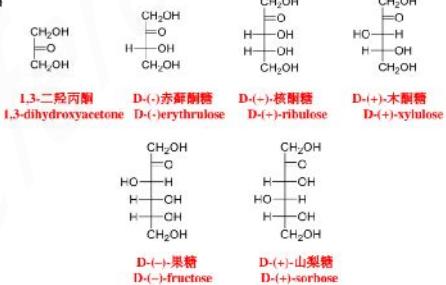


西替
米唐

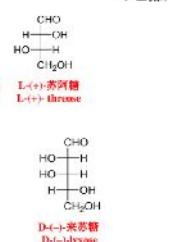


西同 糖

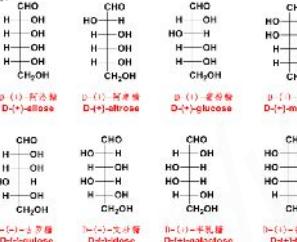
(2) 酮糖



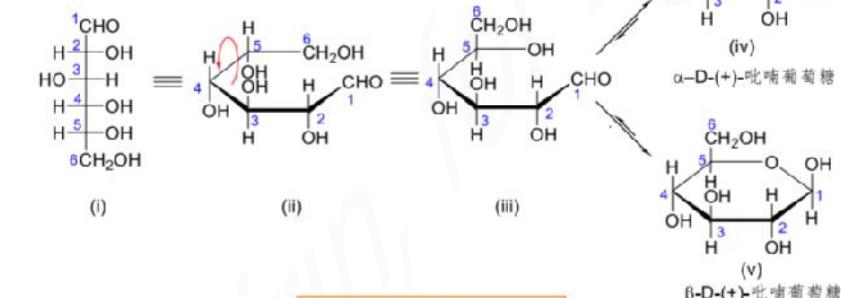
◆ 丁糖/四碳糖:



◆ 己糖/六碳糖:



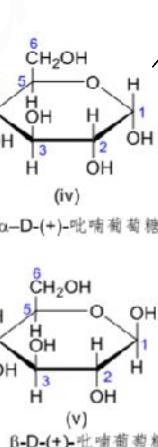
单糖的环状结构



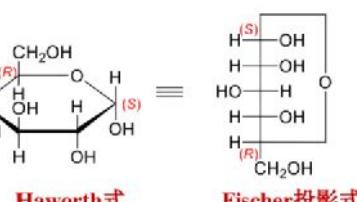
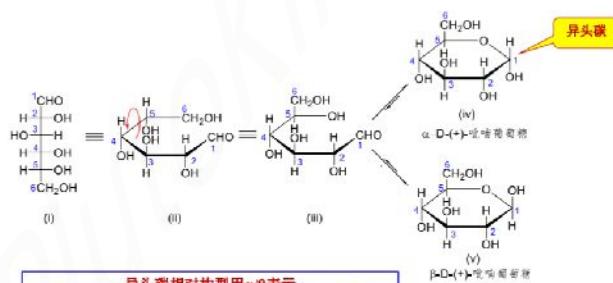
六元环的单糖——吡喃糖
五元环的单糖——呋喃糖

Haworth式

六元环具有水平面视觉效果
外侧键加粗

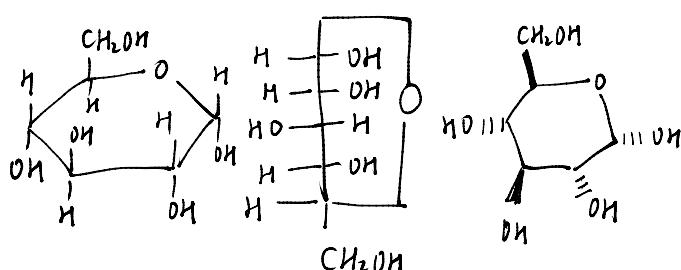


β -D-(+)-吡喃葡萄糖

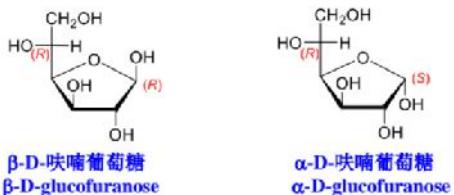


异头碳相对构型用 α/β 表示

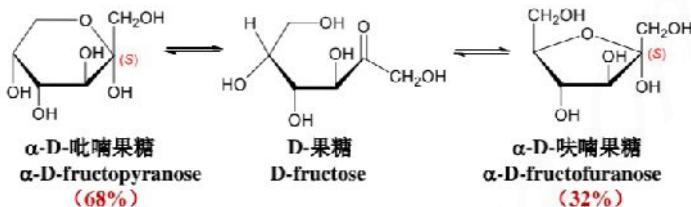
① Haworth式中环内氯原子置于环的后方(内侧)，异头碳置于环的右侧。
② 对于D构型的糖，若Haworth式中异头碳上的羟基(环外C-O键)向上为 α 构型，向下则为 β 构型。
③ 对于L构型的糖，Haworth式中异头碳上的羟基(环外C-O键)向上为 α 构型，向下则为 β 构型。



呋喃葡萄糖

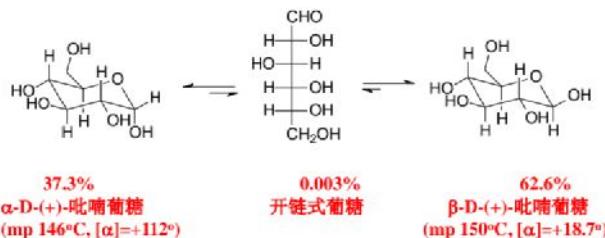


呋喃果糖和吡喃果糖



- 尚未拿到纯的 α 和 β -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， α 和 β -D-呋喃葡萄糖不到1%，此时溶液的比旋光度为 $+52.7^\circ$ 。

葡萄糖的构象



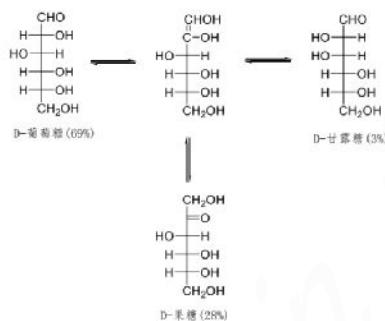
变旋现象——达到平衡时，溶液的比旋光度为 $+52.7^\circ$ 。

单糖的化学性质

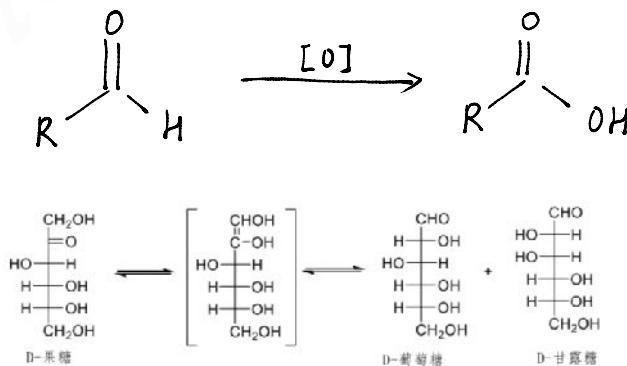
「 2122 CXC 1/22 」

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

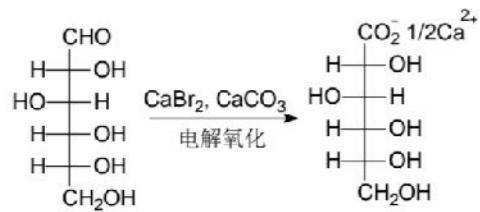


(1) Tollens 试剂 / Fehling 试剂 / Benedict 试剂

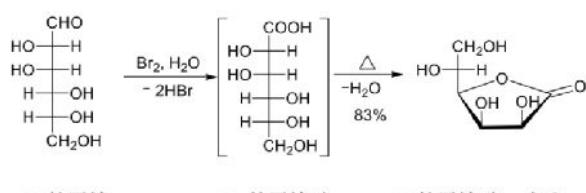
- **Tollens 试剂：**银氨溶液 ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)。与醛糖和酮糖反应产生银镜。
- **Fehling 试剂：** CuSO_4 水溶液 + 酒石酸钾钠 + NaOH 水溶液。与醛糖和酮糖加热反应生成砖红色 CuO_2 沉淀，同时溶液蓝色消失。
- **Benedict 试剂：** CuSO_4 + 柠檬酸钠 + Na_2CO_3 水溶液。与醛糖和酮糖加热反应生成砖红色 CuO_2 沉淀，同时溶液蓝色消失。

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

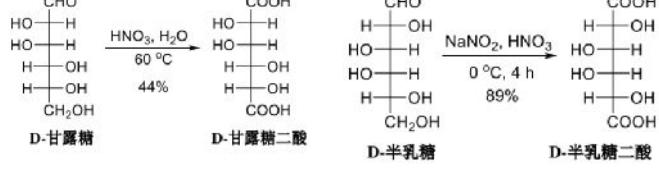
(3) 电解氧化制备糖酸 (工业化)



(2) 溴水作氧化剂：生成糖酸



(4) 硝酸作氧化剂：生成糖二酸

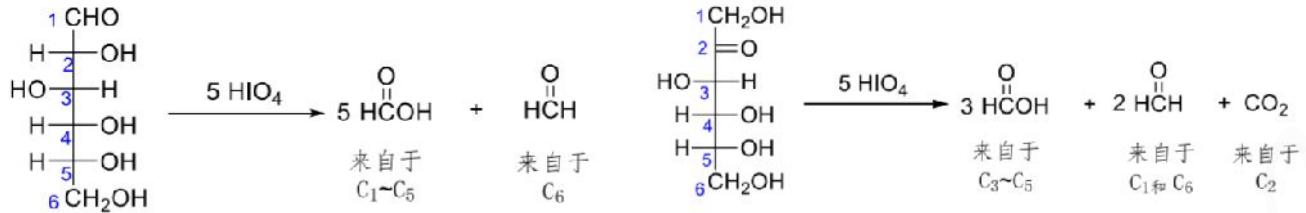


D-甘露糖

D-甘露糖酸

D-甘露糖酸- γ -内酯

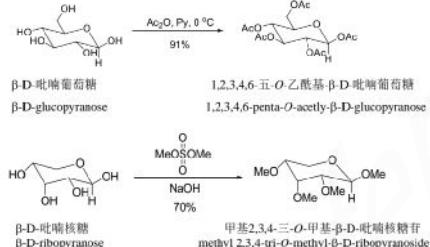
⑤ 高碘酸作氧化剂



还原反应

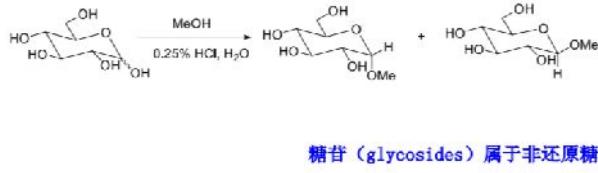


酯化和酰化反应

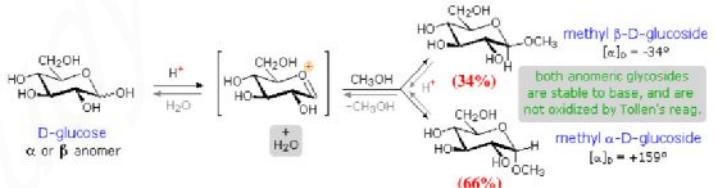


糖苷化反应

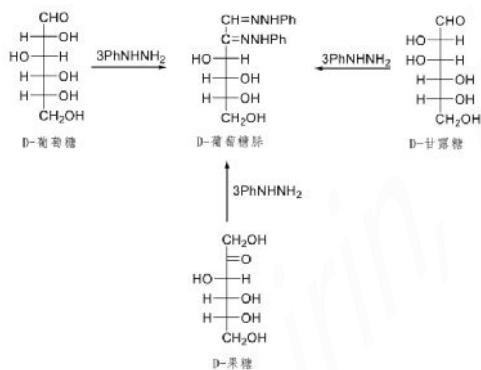
Fischer 糖苷化法



异头效应 / 末端基效应

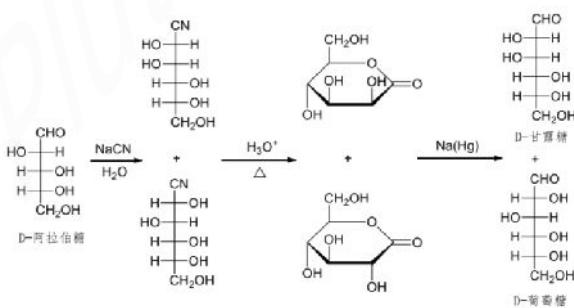


形成糖脎

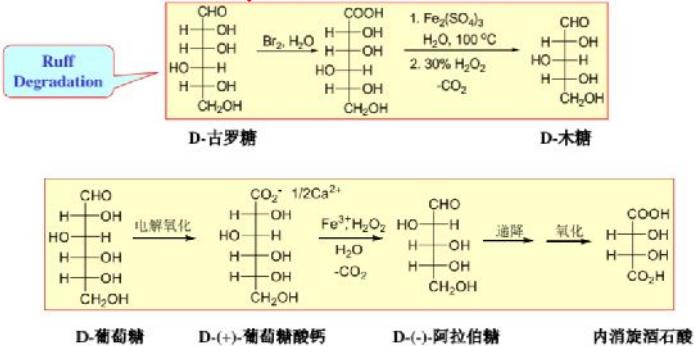


醛糖的递升

→ Kiliani - Fischer 合成法

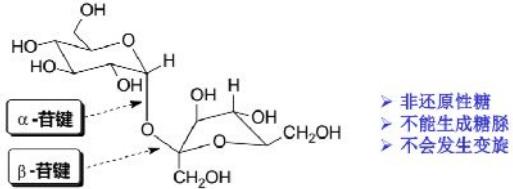


醛糖的递降

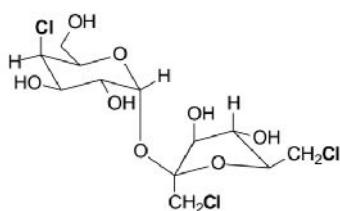


寡糖 (Oligosaccharides)

蔗糖



- 非还原性糖
- 不能生成糖脎
- 不会发生变旋

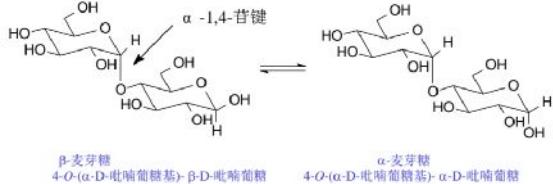


甜度为蔗糖的600倍

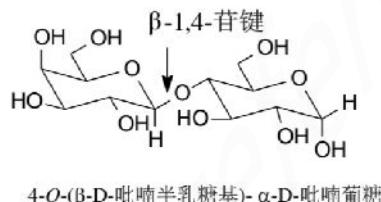
2-O-(α -D-吡喃葡萄糖基)- β -D-呋喃果糖
2-O-(α -D-glucopyranosyl)- β -D-fructofuranose

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， α/β 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：Kilian-Fischer合成法，Ruff递降