

第十九章 糖类化合物

[本章要求](#)

一、概述



二、葡萄糖



三、果糖



四、二糖



五、多糖



第十九章

糖类化合物

一、概述

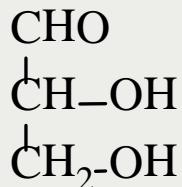
1、定义

2、分类

1、定义

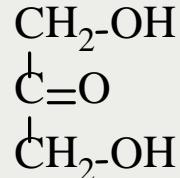
多羟基的醛或酮。

醛糖



甘油醛

酮糖



α,α' -二羟基丙酮

最简单的糖

- 起初认为糖: $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, 称之为“碳水化合物”;
- 鼠李糖: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 是糖但不符合通式;
- 乙酸: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 符合通式但不是糖;
- “碳水化合物”只是沿用的定义,并不确切。

第十九章

糖类化合物

一、概述

1、定义

2、分类

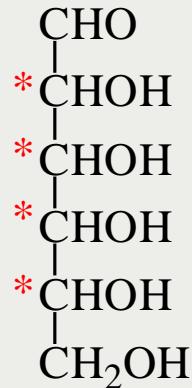
2. 分类

类别	定义	举例
单糖	不能水解成多羟基的醛或酮	葡萄糖；果糖
低聚糖	能水解生成2~10分子单糖的糖	蔗糖、麦芽糖 (二糖)
多糖	多个单糖分子缩合而成的糖	淀粉、纤维素



1. 结构

➤ 开链式:



☞ 葡萄糖为六个碳原子的醛糖；分子中有六个碳原子，五个羟基，一个醛基，其中4个碳原子为手性碳原子；

☞ 旋光异构体的数目： $2^4=16$ （8对对映体）；其中的两个旋光异构体称为葡萄糖，另外7对对映体有不同的名称；

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

1. 结构

2. 化学性质

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

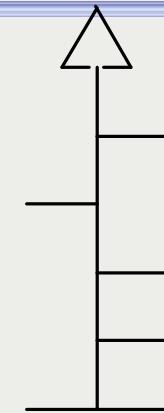
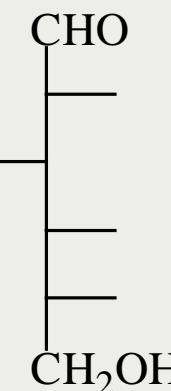
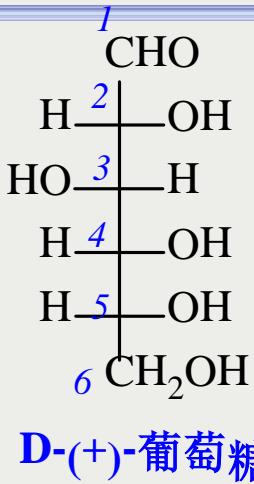
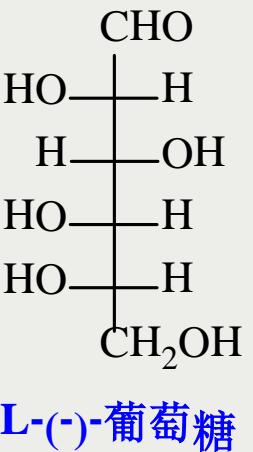
1、结构

2、化学性质

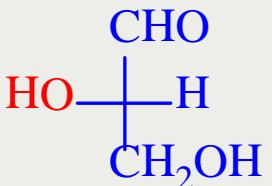
1、结构



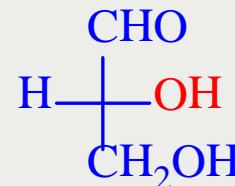
➤ 开链式:



☞ L-型和D-型是参照甘油醛的结构来加以命名的：天然的糖类D-型较多；



L-甘油醛



D-甘油醛

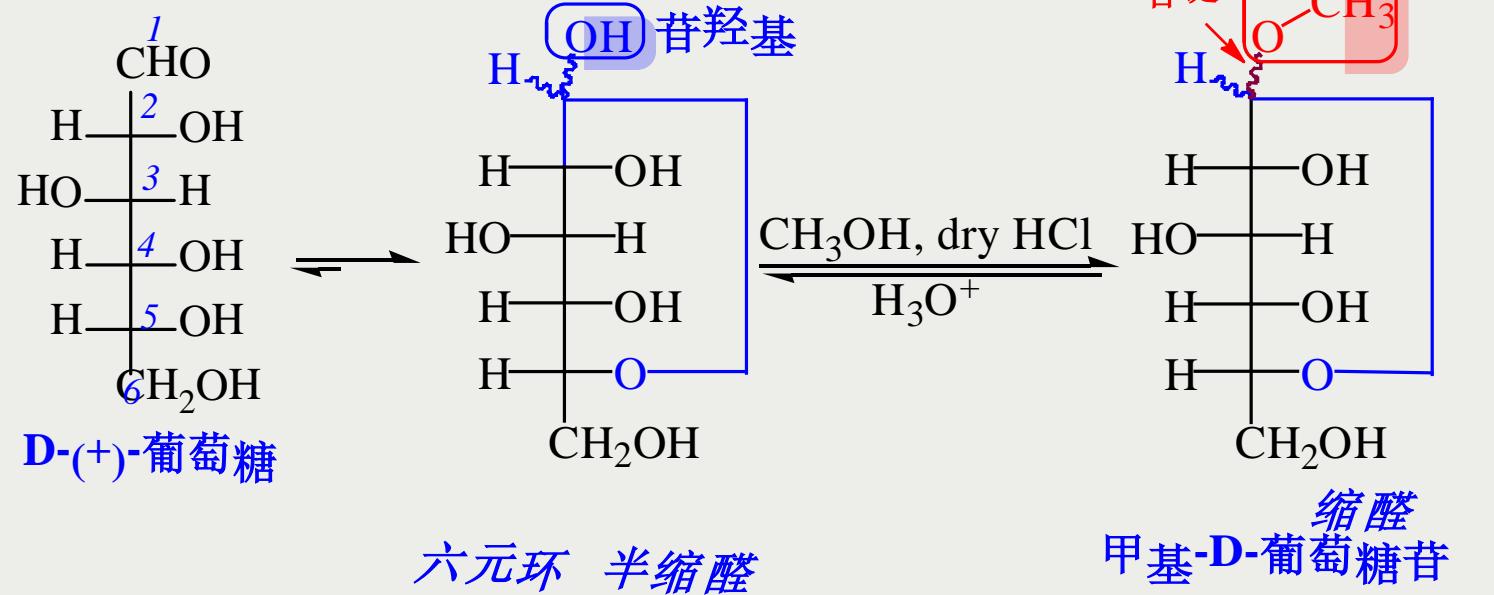
☞ (+), (-)为旋光仪测定结构。在不同的结构中与D、L没有对应关系；

☞ D-葡萄糖的系统命名：(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-五羟基己醛；



1. 结构

➤ 成环（吡喃环）：



第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

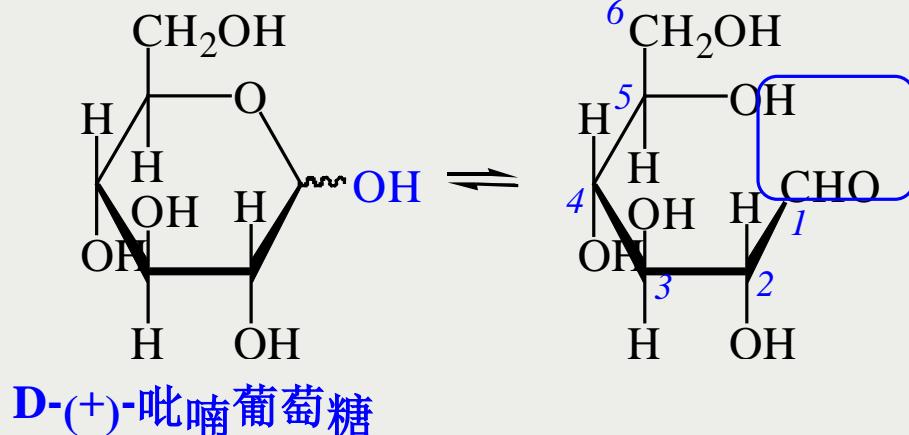
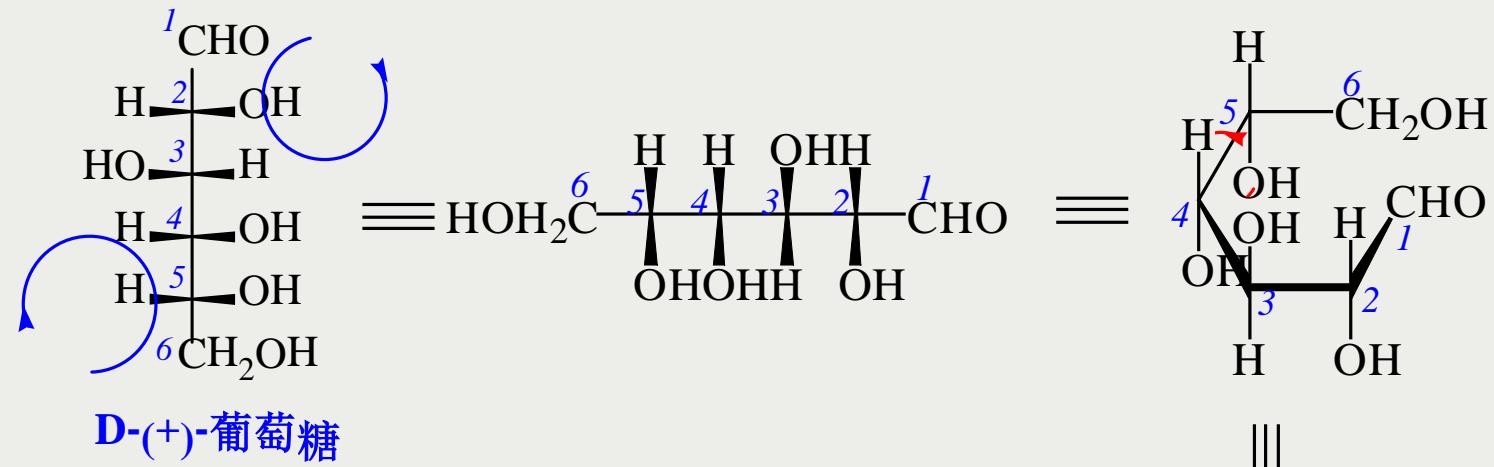
1、结构

2、化学性质

1、结构



➤ 环状结构的构象:



第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

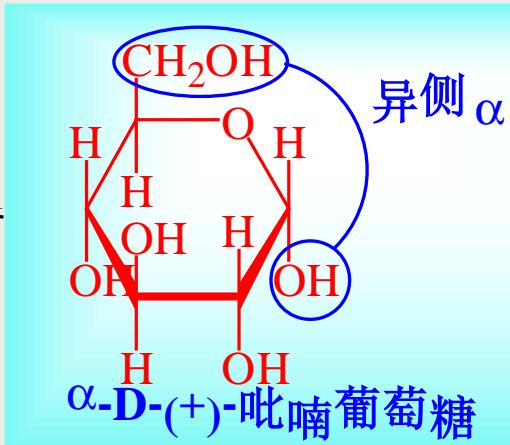
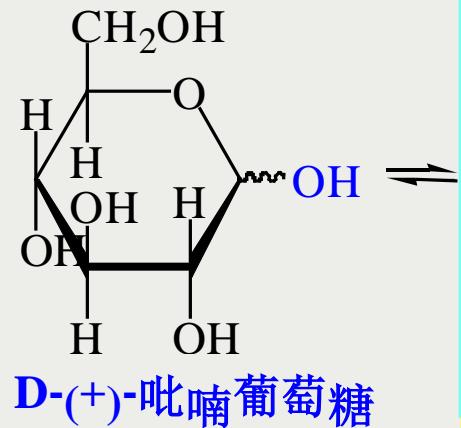
1. 结构

2. 化学性质

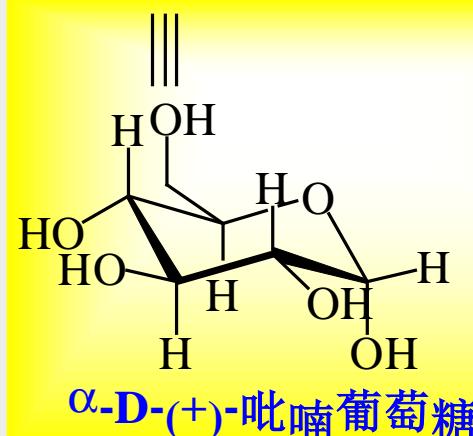
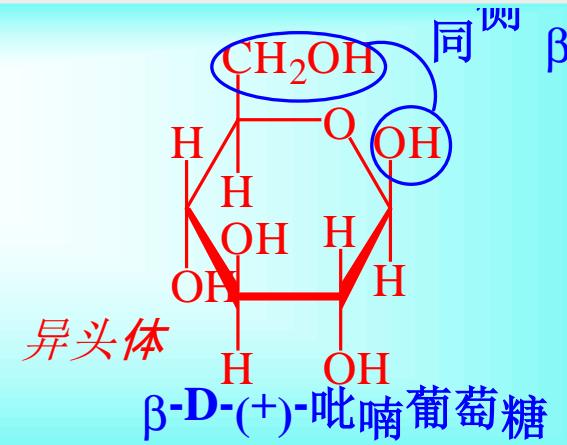
1. 结构



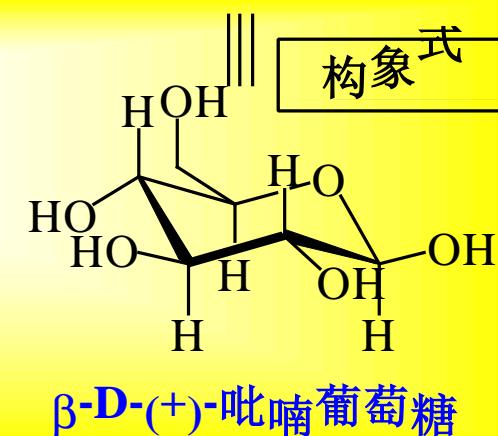
➤ 环状结构的构象:



Haworth (哈沃斯) 式



$$[\alpha]_D = +112^\circ$$



$$[\alpha]_D = +18.7^\circ$$

构象式

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

1、结构

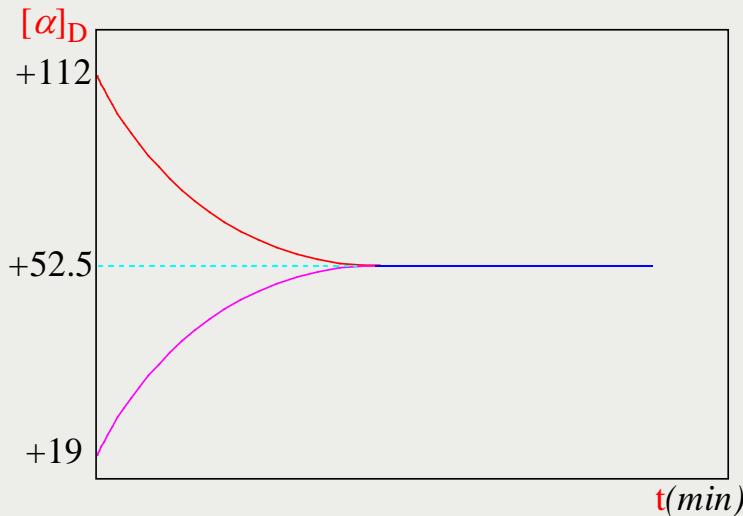
2、化学性质

1、结构

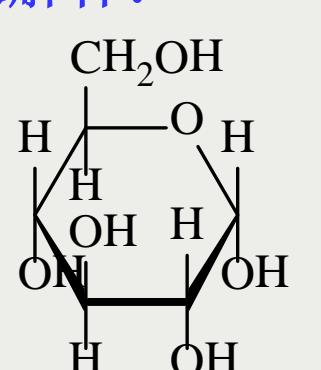


➤ 变旋现象:

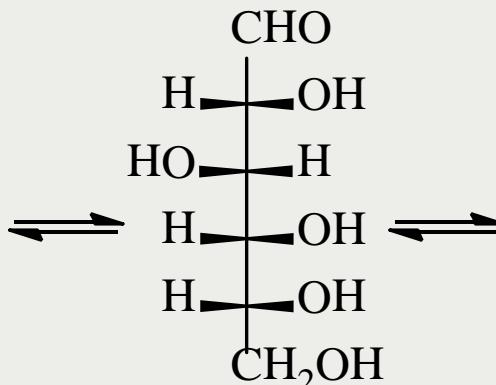
☞ 问题的提出:



☞ 现象解释:



α -D-吡喃葡萄糖
 $[\alpha]_D = +112^\circ$



β -D-吡喃葡萄糖
 $[\alpha]_D = +18.7^\circ$

第十九章

糖类化合物

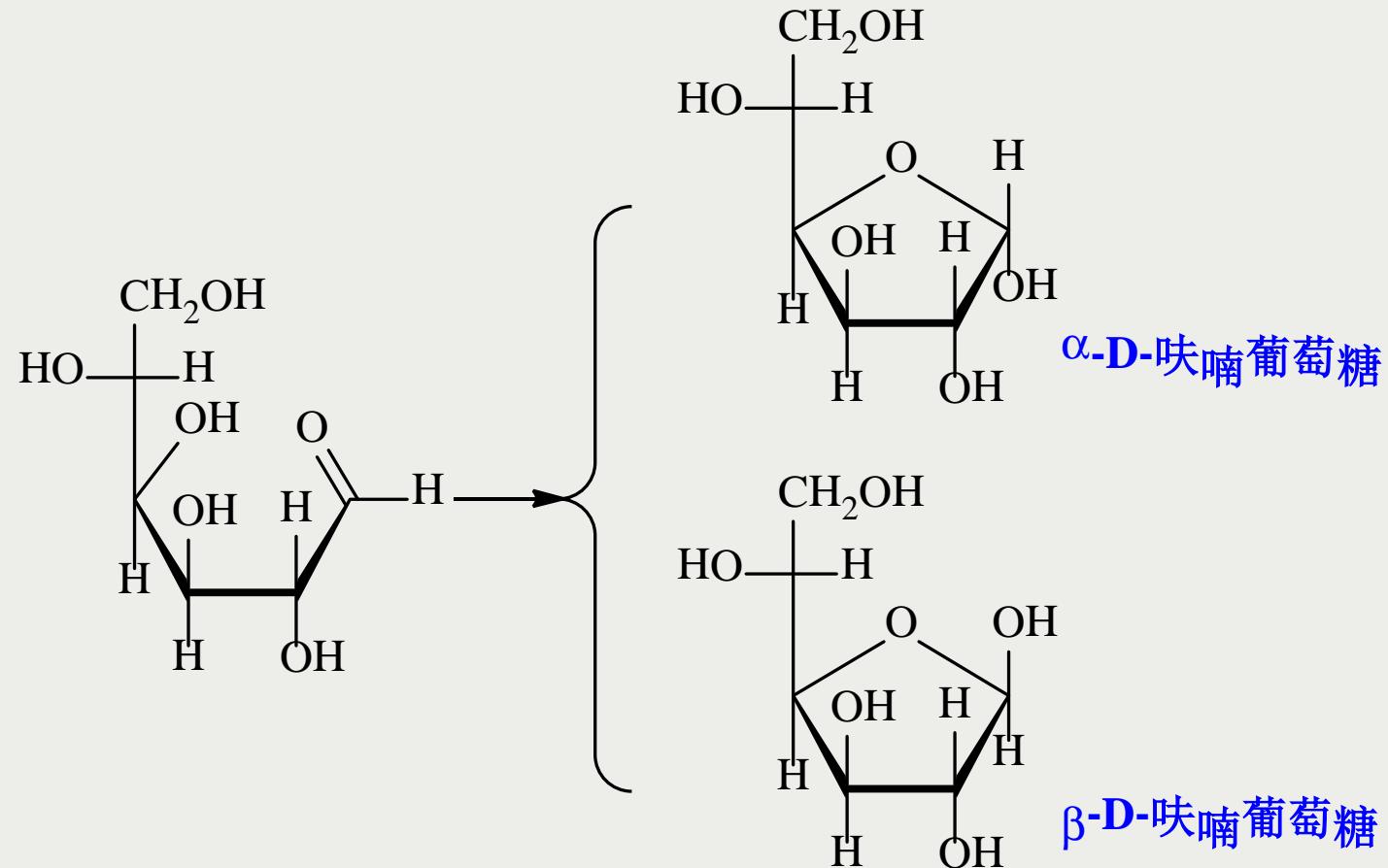
二、葡萄糖

1、结构

2、化学性质

1. 结构

➤ 成环（呋喃环）*:



第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

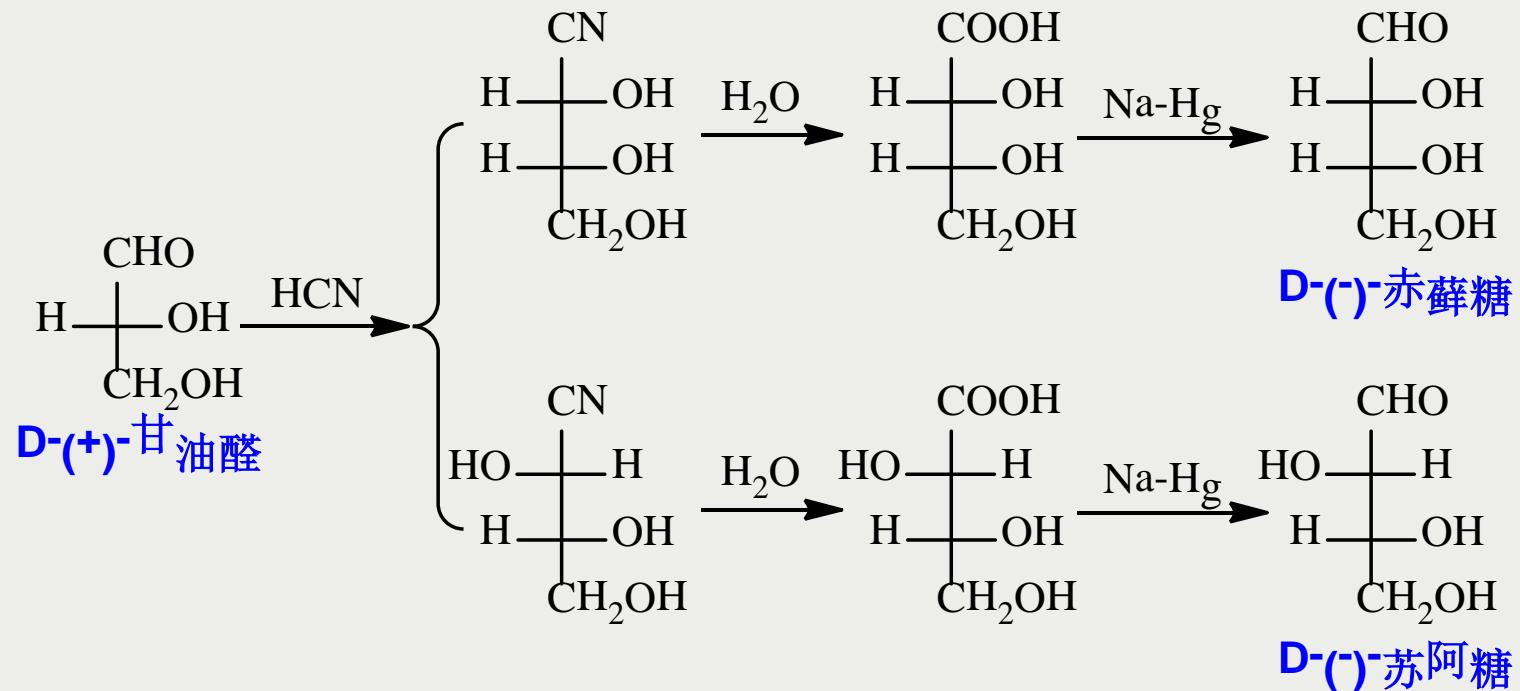
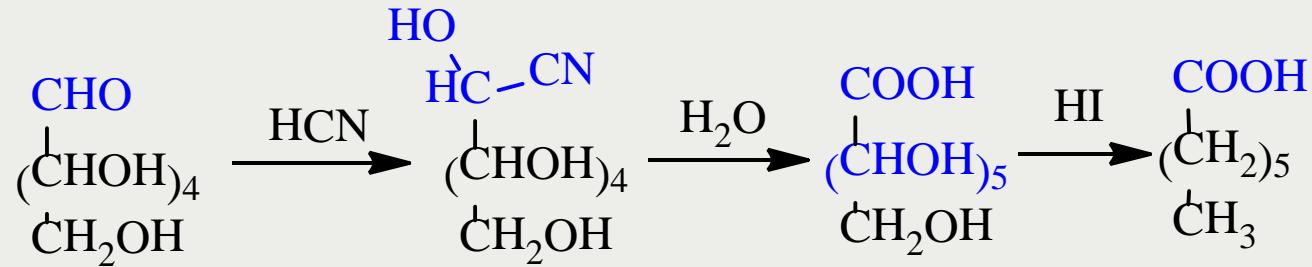
1、结构

2、化学性质

2. 化学性质



► 羰基与HCN的加成:





第十九章

糖类化合物

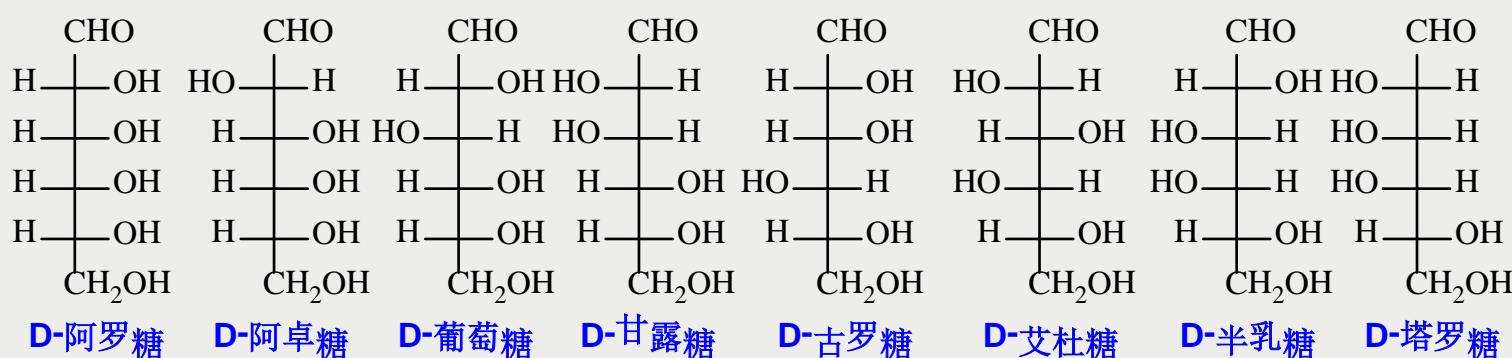
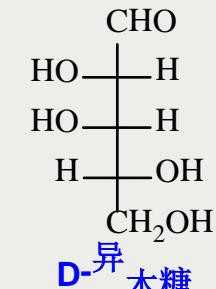
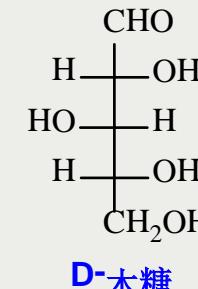
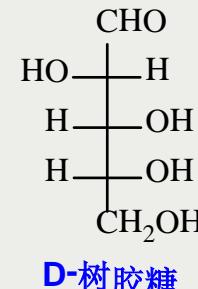
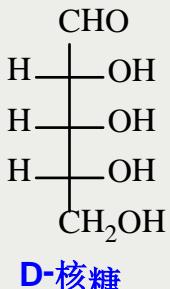
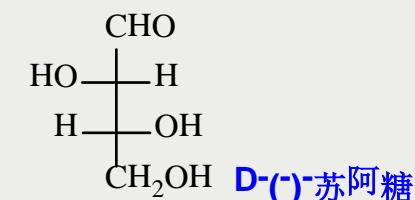
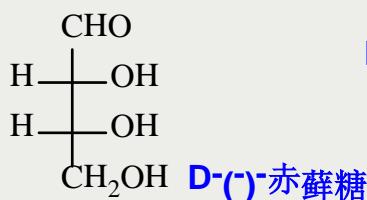
二、葡萄糖

1、结构

2、化学性质

2. 化学性质

➤ 羰基与HCN的加成:





第十九章

糖类化合物

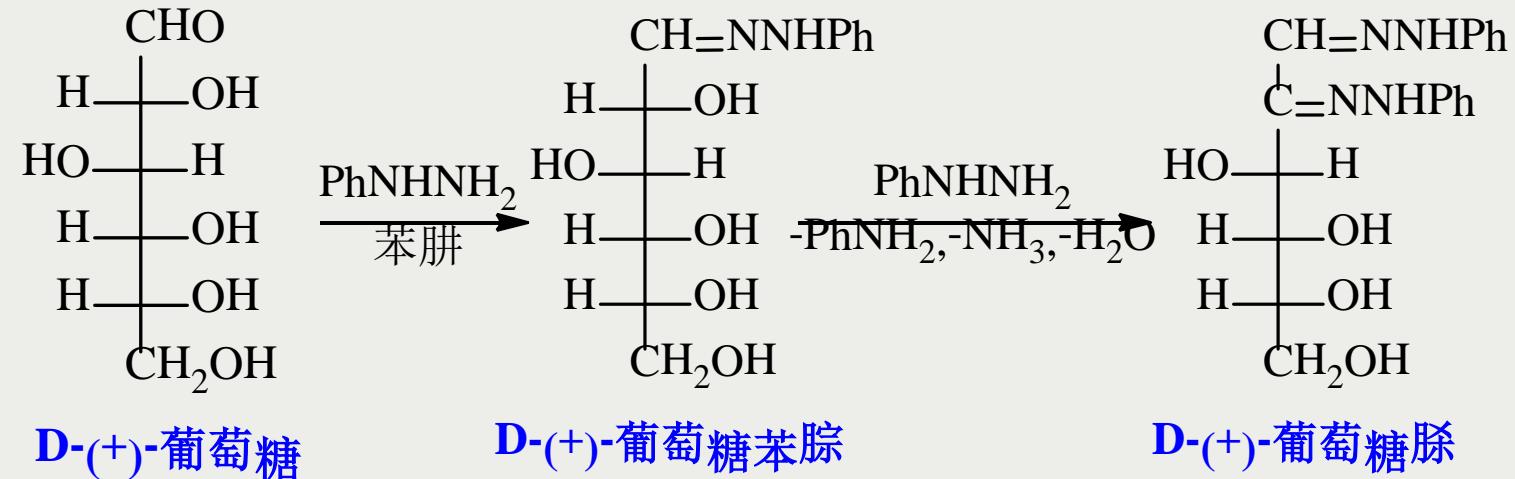
二、葡萄糖

1、结构

2、化学性质

2. 化学性质

➤ 糖脎的生成:



☞ 糖脎是不溶于水的黄色结晶，根据其反应的速度和晶型可以确定糖类；



第十九章

糖类化合物

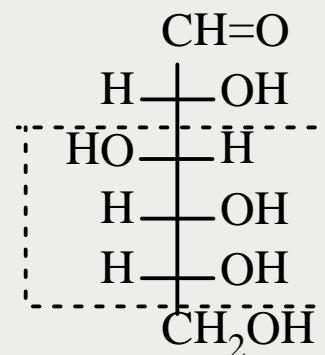
二、葡萄糖

1、结构

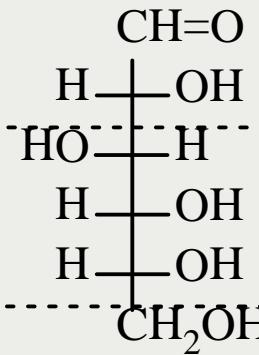
2、化学性质

2. 化学性质

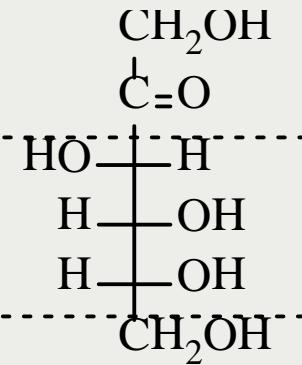
➤ 糖脎的生成:



D-(+)-葡萄糖



D-(+)-甘露糖



D-(+)-果糖

☞ C3~C5构型相同的糖生成相同的糖脎。

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

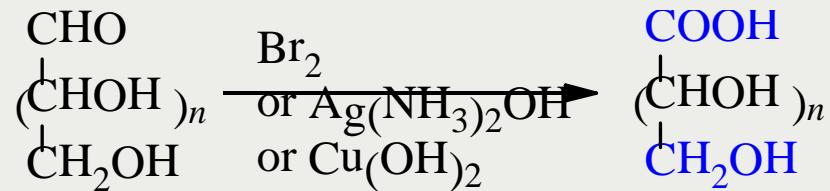
1、结构

2、化学性质

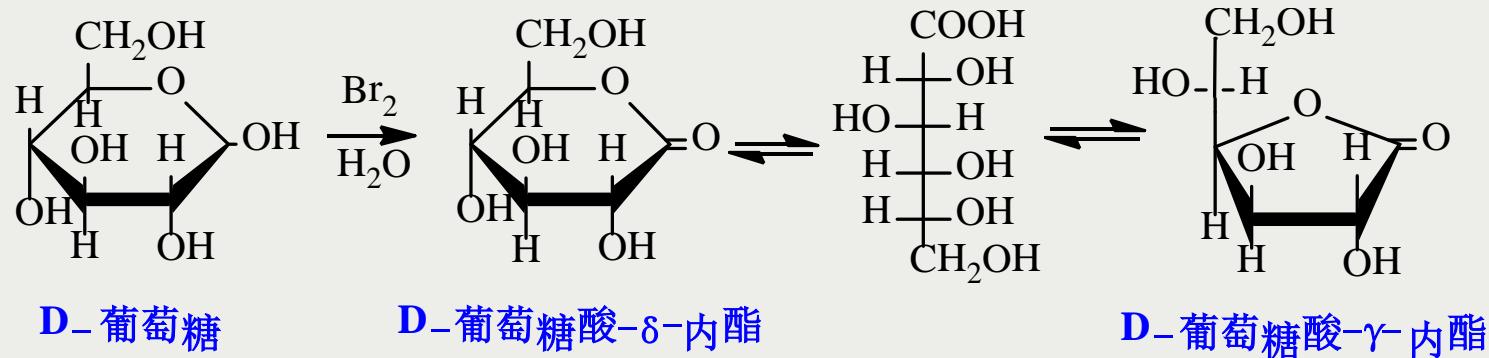
2. 化学性质



► 氧化反应:



◆ 葡萄糖的成环结构：昔羟基存在时也能反应。

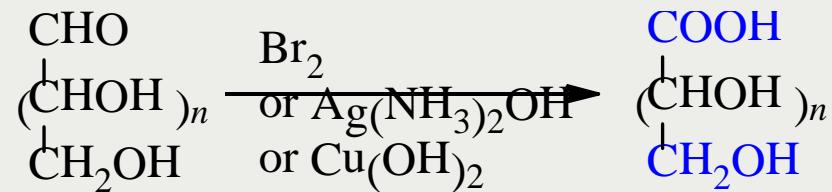


◆ 溴水能氧化醛糖，但不能氧化酮糖，因为酸性条件下，不会引起糖分子的异构化作用。可用此反应来区别醛糖和酮糖。

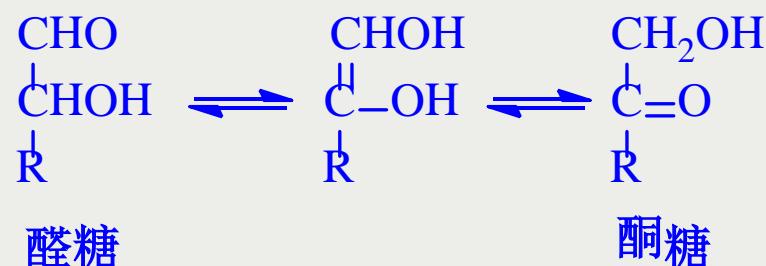
2. 化学性质



► 氧化反应:



◆稀碱作用下：酮糖（如：果糖）也能与Tollens试剂、Felling试剂反应。



◆弱氧化剂的氧化，如银氨溶液的氧化，热水瓶镀银；

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

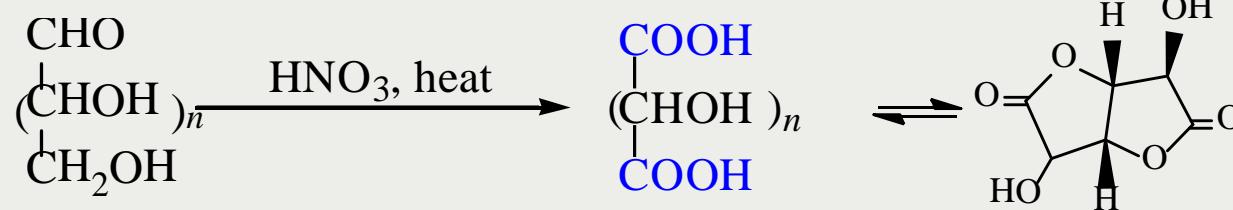
1、结构

2、化学性质



2. 化学性质

► 氧化反应:



☞ 高碘酸氧化，断裂1mol的C—C键要1mol的高碘酸，可以测定碳碳键的数目。

第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

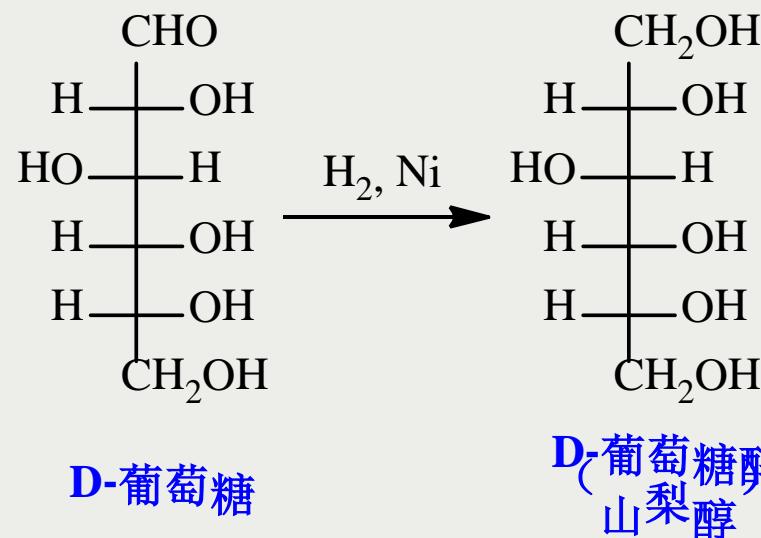
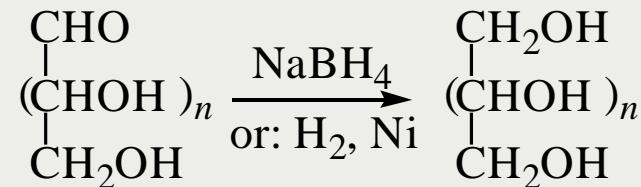
1、结构

2、化学性质



2. 化学性质

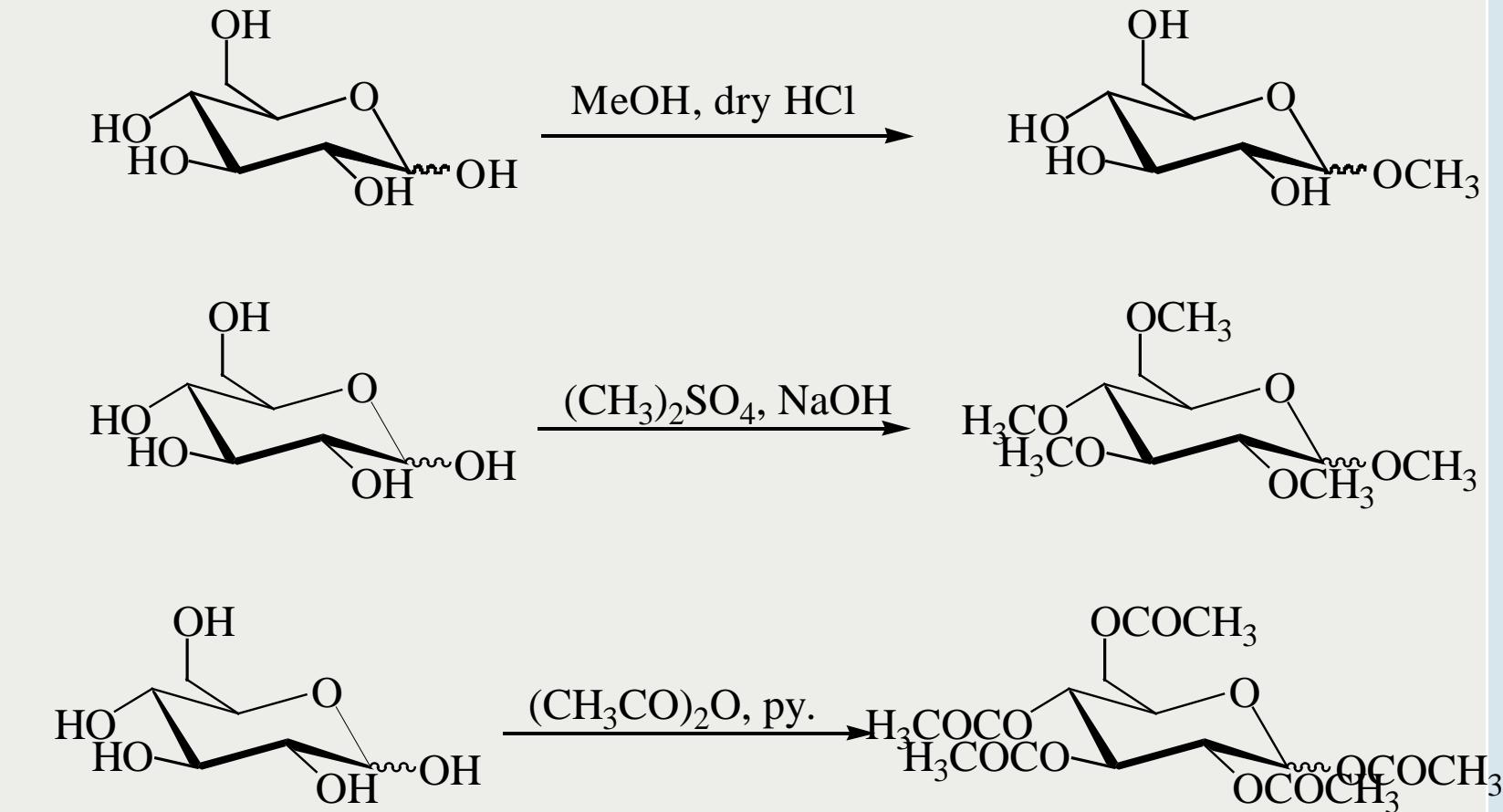
➤ 还原反应:





2. 化学性质

➤ 成苷、成醚和成酯：



第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

1、结构

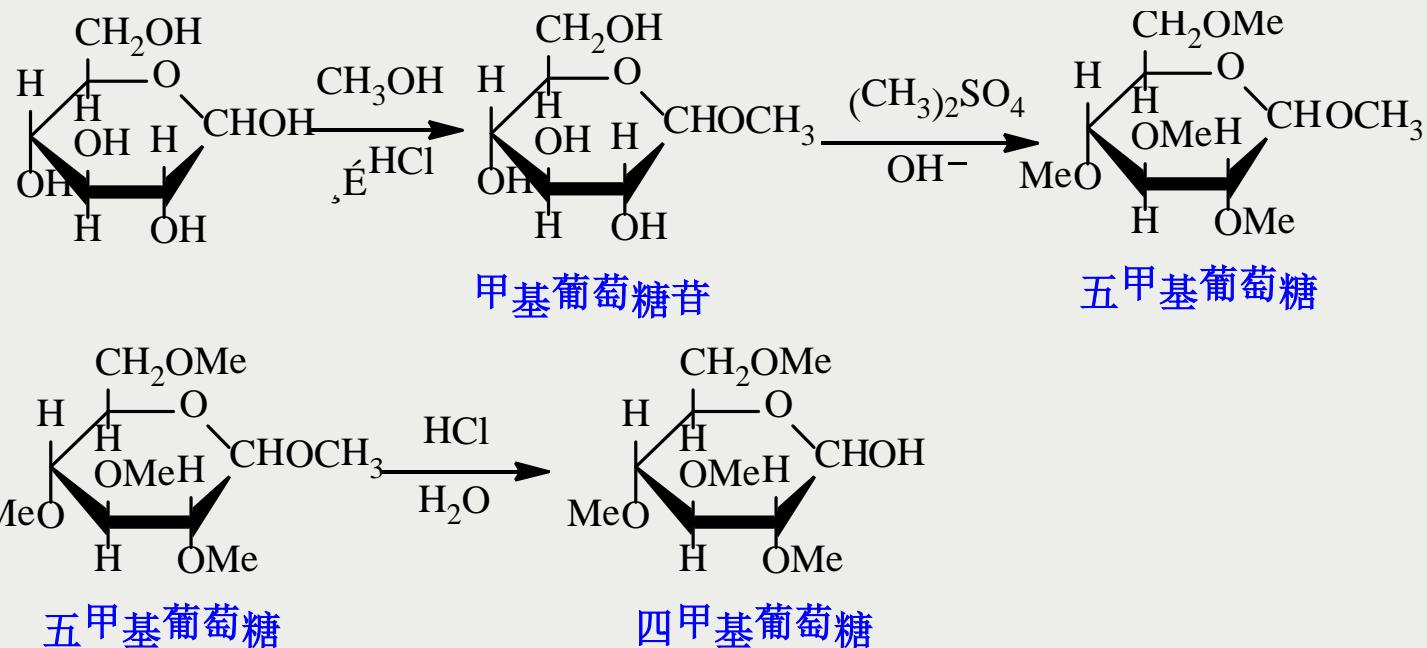
2、化学性质

2. 化学性质



➤ 成苷、成醚和成酯：

☞ 苷似醚不是醚，它比一般的醚键易形成，也易水解。



第十九章

糖类化合物

二、葡萄糖

1、结构

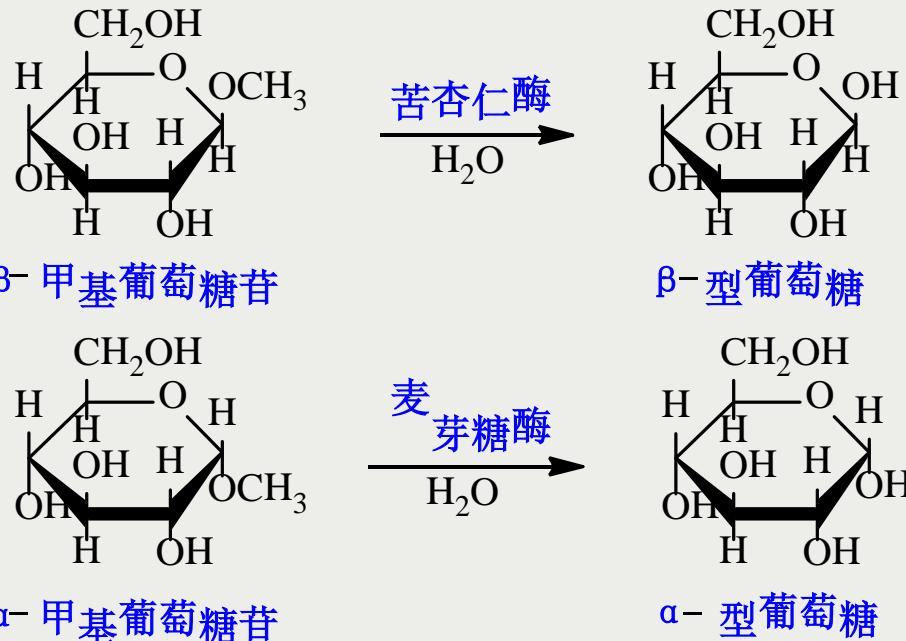
2、化学性质

2. 化学性质



➤ 成苷、成醚和成酯：

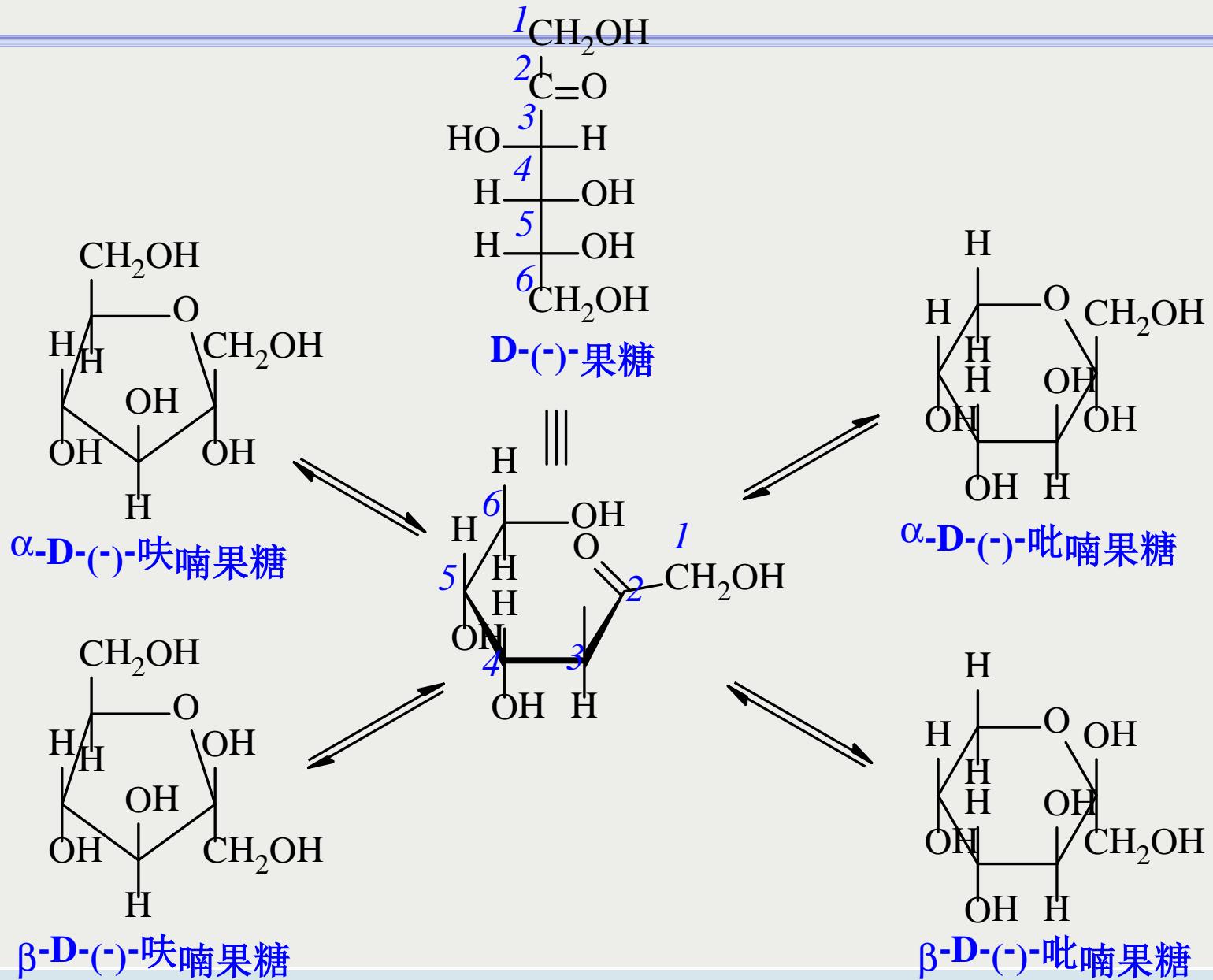
☞ 苷用酶水解时有选择性.



第十九章

糖类化合物

三、果糖



第十九章

糖类化合物

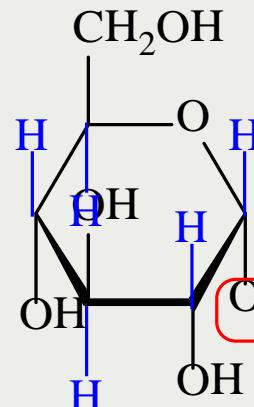
四、二糖

1、蔗糖

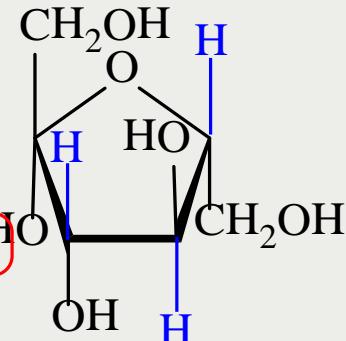
2、麦芽糖

3、纤维二糖

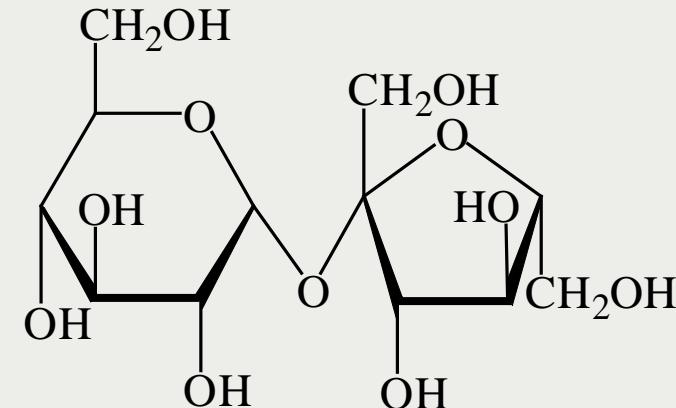
1、蔗糖



α -D-吡喃葡萄糖



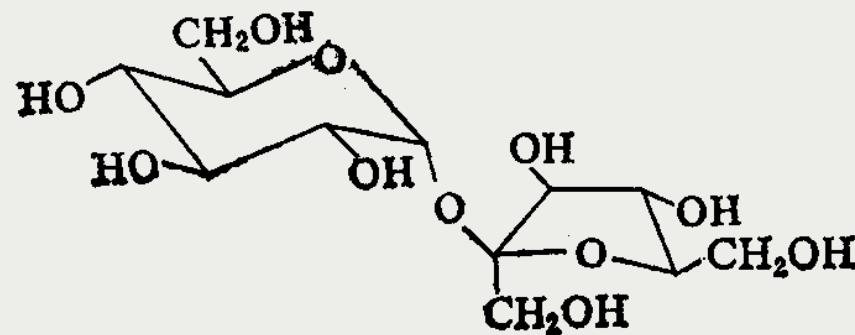
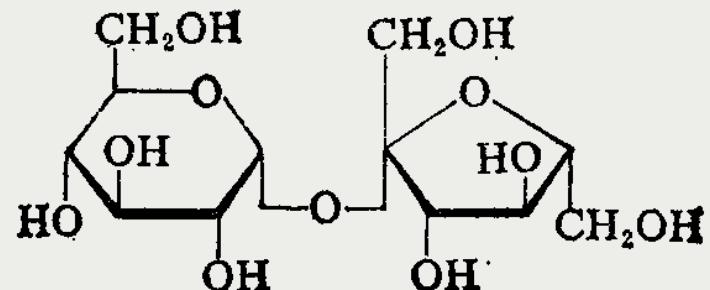
β -D-(-)-呋喃果糖



β -D-(-)-呋喃果糖基- α -D-吡喃葡萄糖苷

α -D-吡喃葡萄糖基- β -D-(-)-呋喃果糖苷

不含苷羟基，溶液中不开链，非还原性糖。



第十九章

糖类化合物

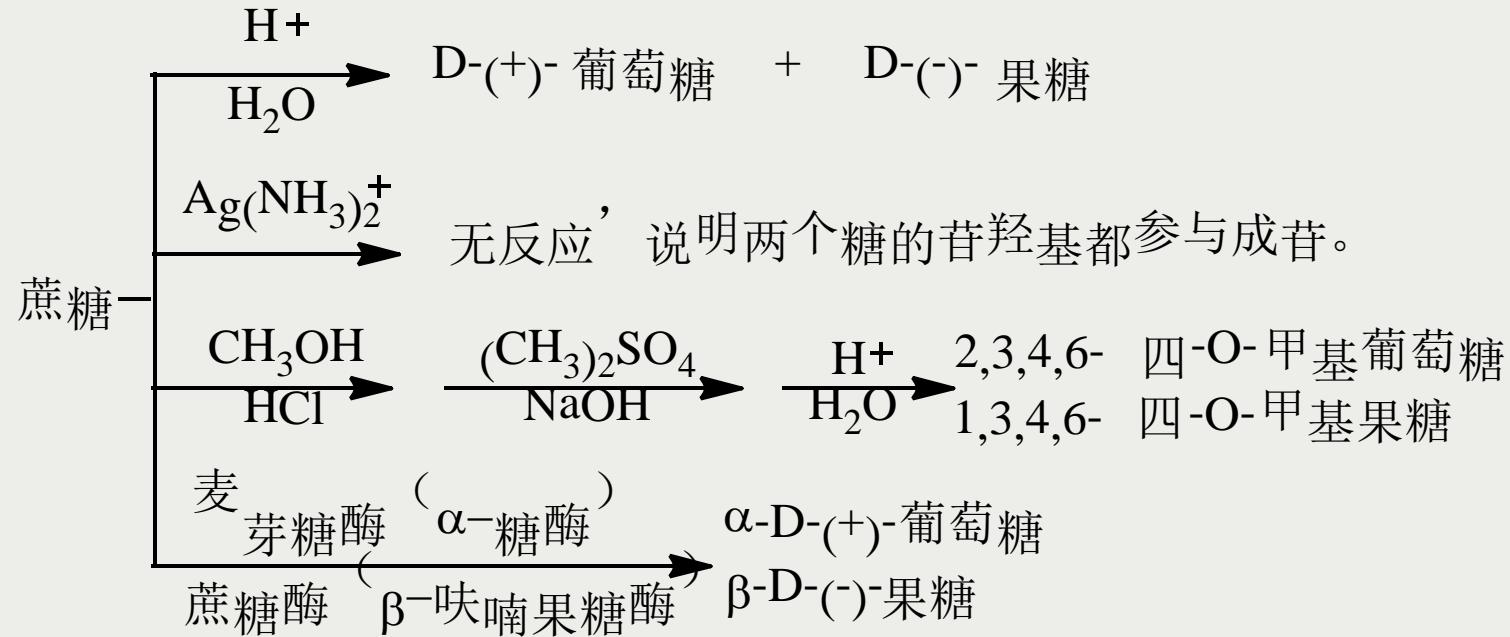
四、二糖

1、蔗糖

2、麦芽糖

3、纤维二糖

1、蔗糖



第十九章

糖类化合物

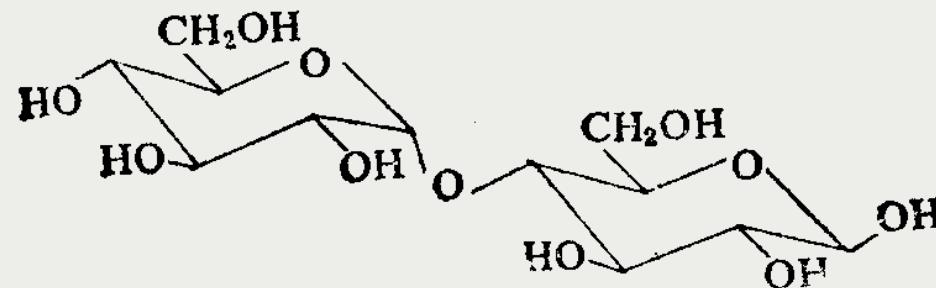
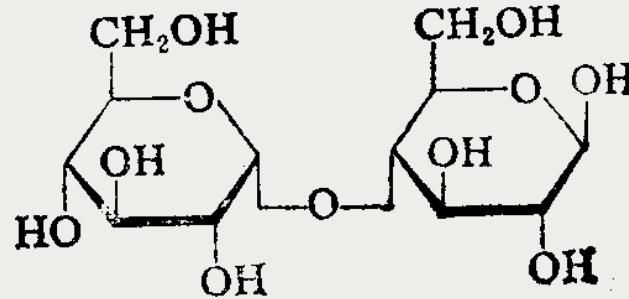
四、二糖

1、蔗糖

2、麦芽糖

3、纤维二糖

2、麦芽糖



4—O—(α -D—吡喃葡萄糖基)— β —D—吡喃葡萄糖昔

α -D-吡喃葡萄糖的昔羟基与 β -D-吡喃葡萄糖的4-羟基失水形成，含昔羟基，溶液中开链，还原性糖。

第十九章

糖类化合物

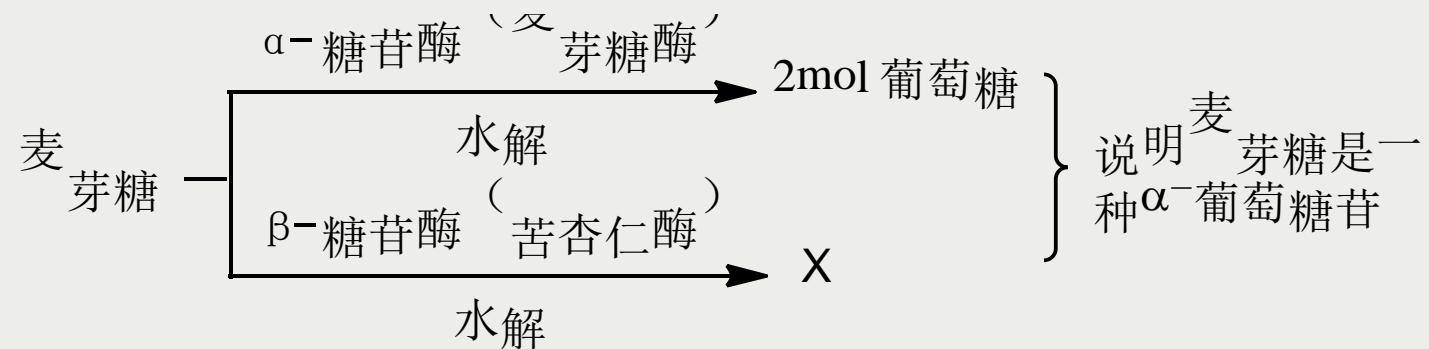
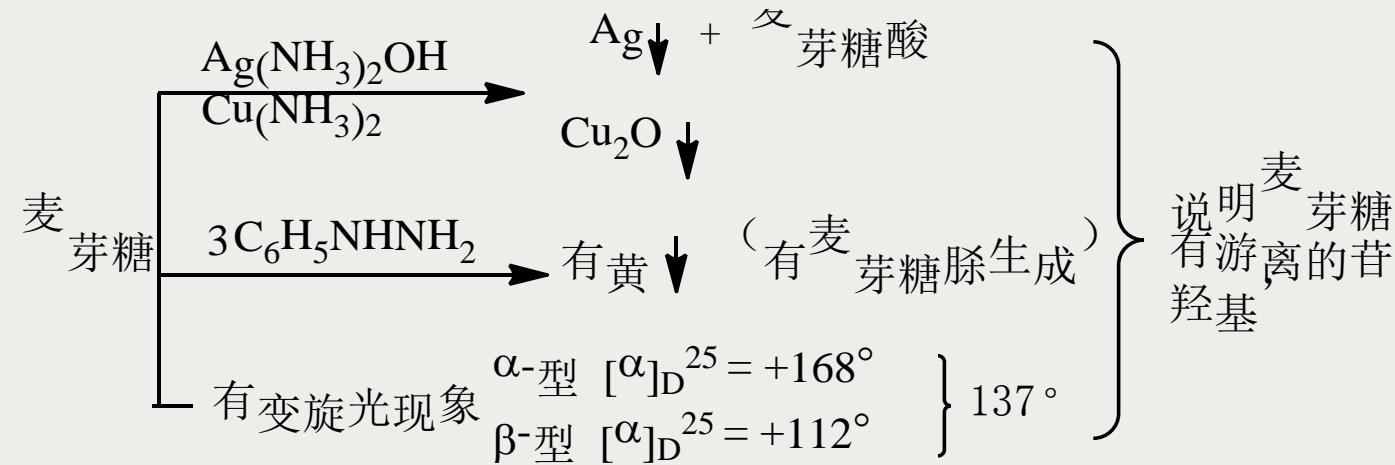
四、二糖

1、蔗糖

2、麦芽糖

3、纤维二糖

2. 麦芽糖



第十九章

糖类化合物

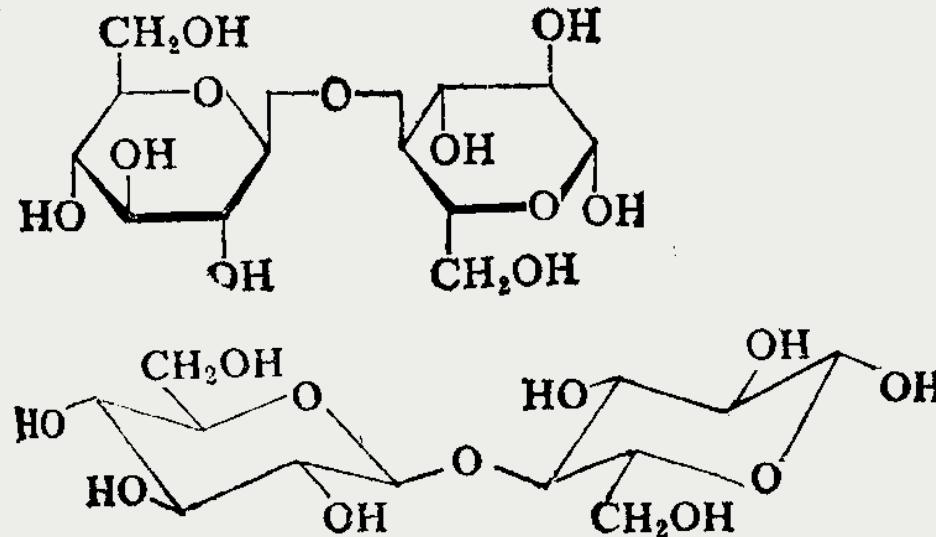
四、二糖

1、蔗糖

2、麦芽糖

3、纤维二糖

3、纤维二糖



4-O-(β -D-吡喃葡萄糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷

β -D-吡喃葡萄糖的昔羟基与 β -D-吡喃葡萄糖的4-羟基失水形成，含昔羟基，溶液中开链，还原性糖。

第十九章

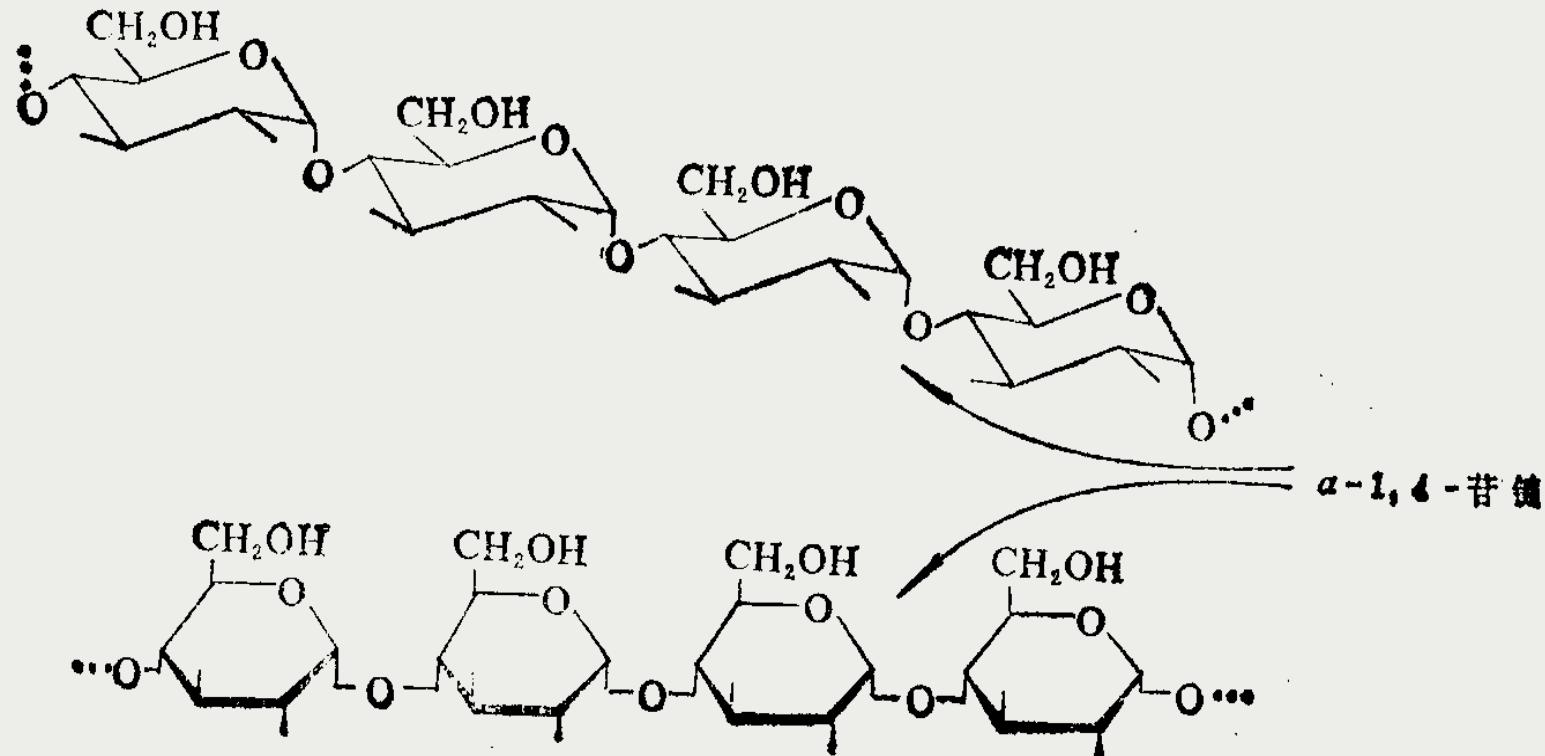
糖类化合物

五、多糖

1、淀粉

2、纤维素

1、淀粉



直链淀粉：D—吡喃葡萄糖 α -1,4-苷键

第十九章

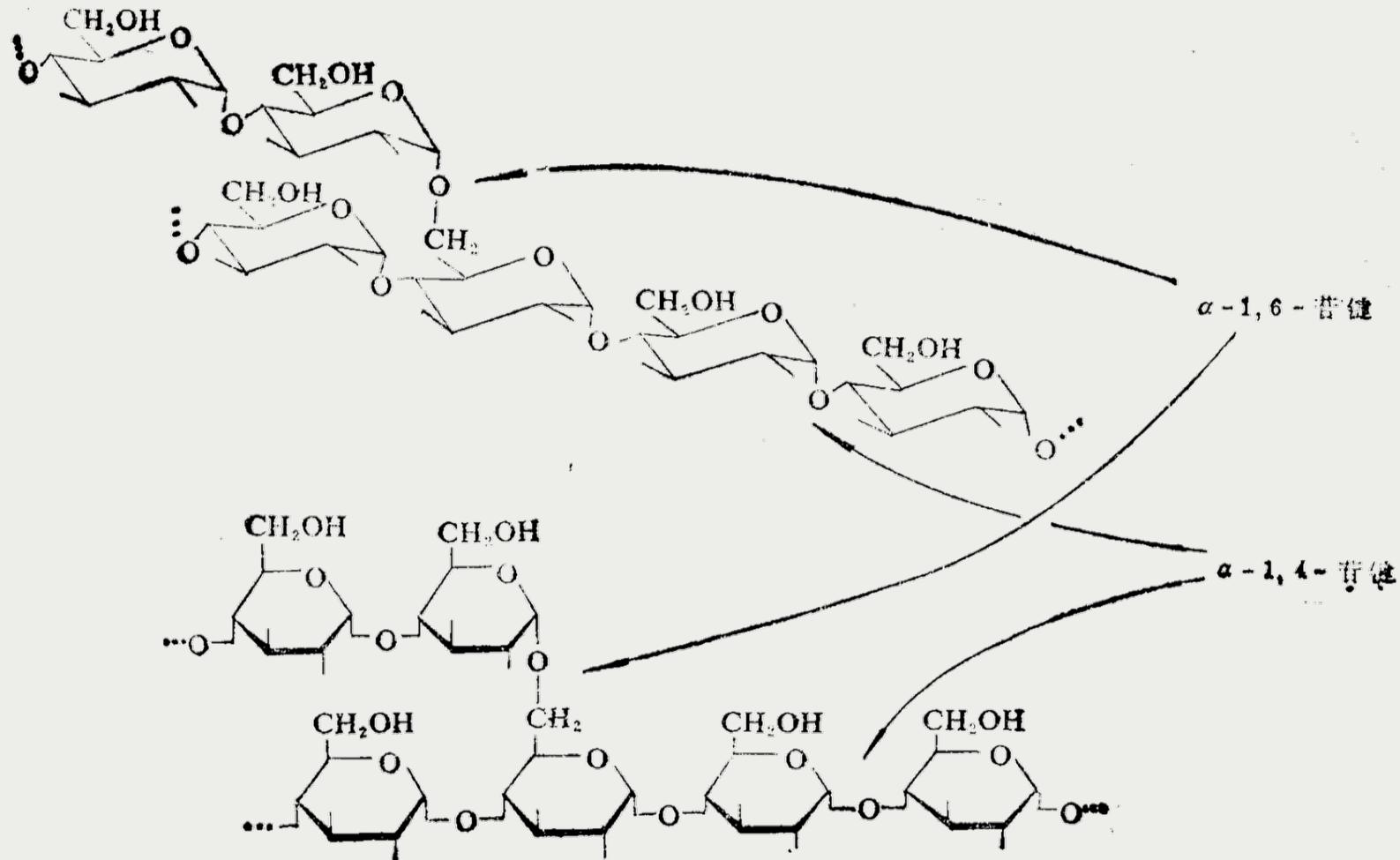
糖类化合物

五、多糖

1、淀粉

2、纤维素

1、淀粉



支链淀粉：D—吡喃葡萄糖 α -1,4-苷键，D—吡喃葡萄糖 α -1,6-苷键。

第十九章

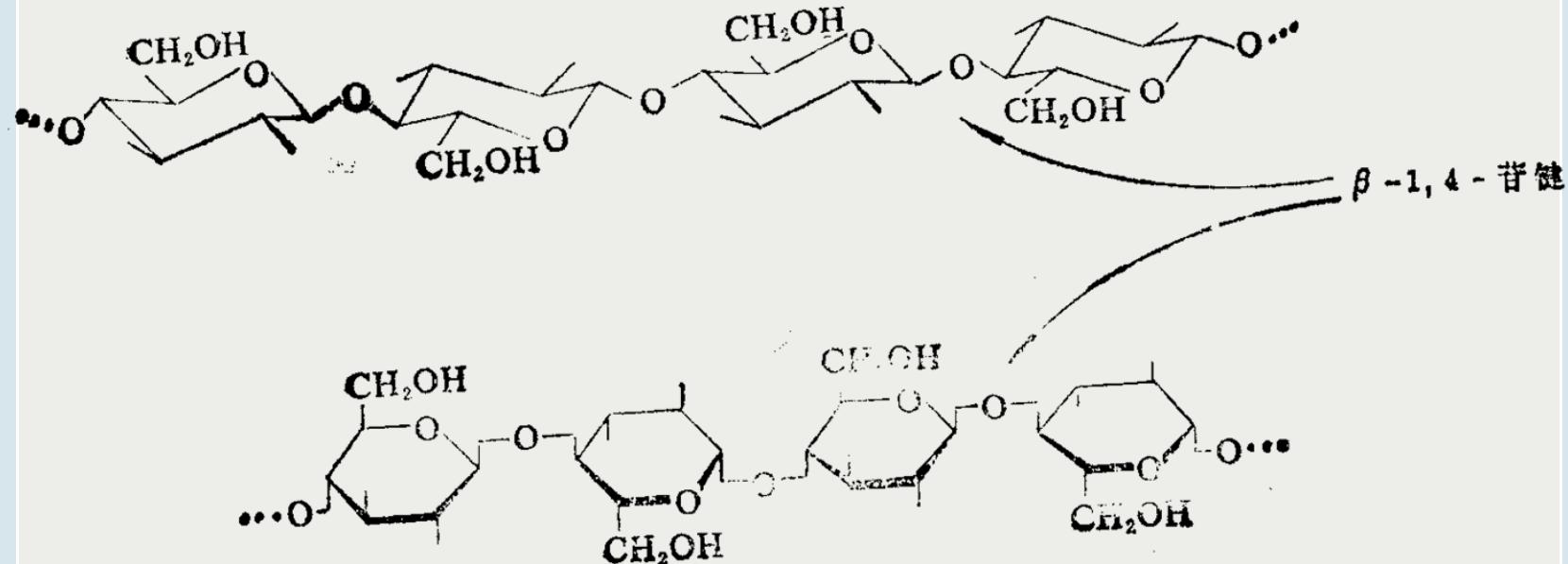
糖类化合物

五、多糖

1、淀粉

2、纤维素

2. 纤维素



D-吡喃葡萄糖 β -1,4-苷键