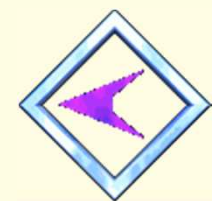


- 第十四章 碳水化合物
- § 14-1 概述
- § 14-1-1 碳水化合物的涵义
- § 14-1-2 碳水化合物的分类
- § 14-2 单糖
- § 14-2-1 单糖的结构
- 一、葡萄糖的结构
- 二、果糖的结构
- § 14-2-2 单糖的化学性质



- 一、氧化反应
- 二、还原反应
- 三、成脎反应
- 四、成苷反应
- § 14-3 低聚糖
- § 14-3-1 蔗糖
- § 14-3-2 麦芽糖
- § 14-3-3 纤维二糖
- § 14-4 多糖
- § 14-4-1 淀粉
- § 14-4-2 纤维素



## 【本章重点】

单糖的结构与化学性质。

学习要求：

- 1、掌握葡萄糖、果糖的结构(开链式、环状哈武斯式)及其化学性质。
- 2、掌握还原性二糖和非还原性二糖在结构上和性质上的差异。
- 3、掌握淀粉和纤维素在结构上的主要区别和用途。



## § 14-1 概述

### • § 14-1-1 碳水化合物的涵义

碳水化合物如：糖、淀粉、纤维素等，都是天然有机化合物，它们对维持动植物的生命起着重要的作用。

人类的遗憾——自身没有生产碳水化合物的本领。

- 植物的骄傲——通过光合作用产生糖。

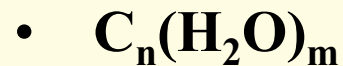


碳水化合物的元素组成——C、H、O。



三种元素中  $\text{H} : \text{O} = 2 : 1$ ，相当于 $\text{H}_2\text{O}$ 中的  $\text{H} : \text{O}$  比。

碳水化合物因此而得名，并赋予下面通式：



- 事实上，碳水化合物并不是以 $\text{C}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在的。如：

鼠李糖—— $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ ，其结构与性质均与碳水化合物相同，但却不符合上面的通式。



甲 醛

醋 酸

符合上面的通式，但它们却不是糖。

可见沿用至今的碳水化合物这一名称已失去了原来的涵义。



## 碳水化合物现在的涵义：

从结构上看，碳水化合物系指多羟基醛或多羟基酮以及水解后能生成多羟基醛或多羟基酮的一类化合物。

### § 14-1-2 碳水化合物的分类：

#### 1. 单糖（monosaccharides）：

不能再水解为更小分子的多羟基醛和多羟基酮。如葡萄糖、果糖等。

#### 2. 低聚糖（Oligosaccharides）：

能水解为二、三个或几个单糖的碳水化合物。如：蔗糖、麦芽糖、棉子糖等。

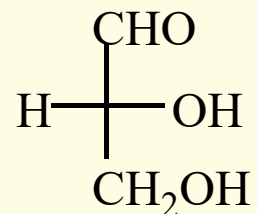
#### 3. 多糖（polysaccharides）：

水解后能生成若干分子单糖的碳水化合物。如：淀粉、纤维素。



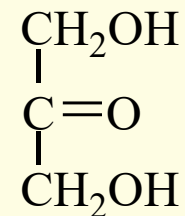
## § 14-2 单糖

最简单的单糖是三碳糖。



D - (+) - 甘油醛

因含—CHO，故属醛糖



二羟基丙酮

因含C=O，故属酮糖

按分子中所含碳原子数目还可分为：

四碳糖（丁糖）；五碳糖（戊糖）；六碳糖（己糖）

其中最重要的是：

戊糖：核糖；己糖：葡萄糖。



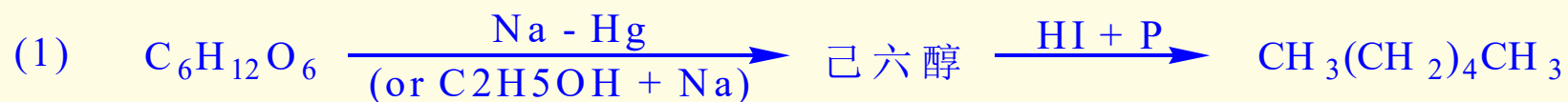
## § 14-2-1 单糖的结构

### 一、葡萄糖的结构

#### 1. 开链式结构

##### A. 结构的研究确定:

元素分析得知葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，那么分子中这些原子是怎样结合的呢？经典研究法是这样进行的：



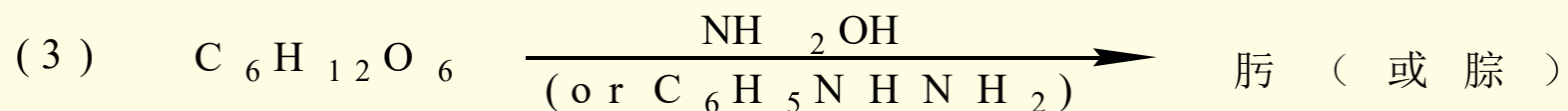
证明：分子中的碳链为一直链



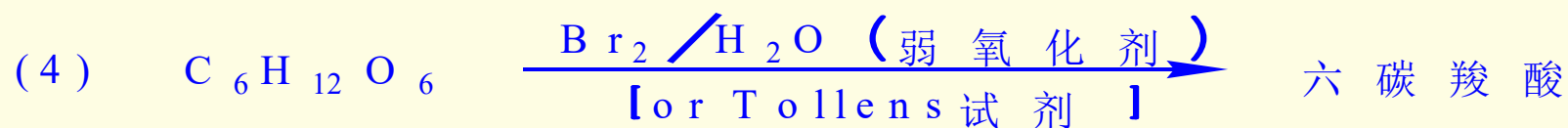
证明：有五个 $-\text{OH}$ ，且分别连在五个碳原子上





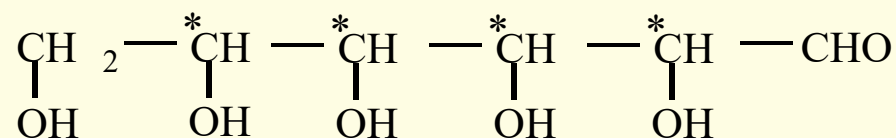


证明：有  $\text{>C=O}$  存在



证明：为  $\text{—CHO}$

结论：为己醛糖。其结构式为：

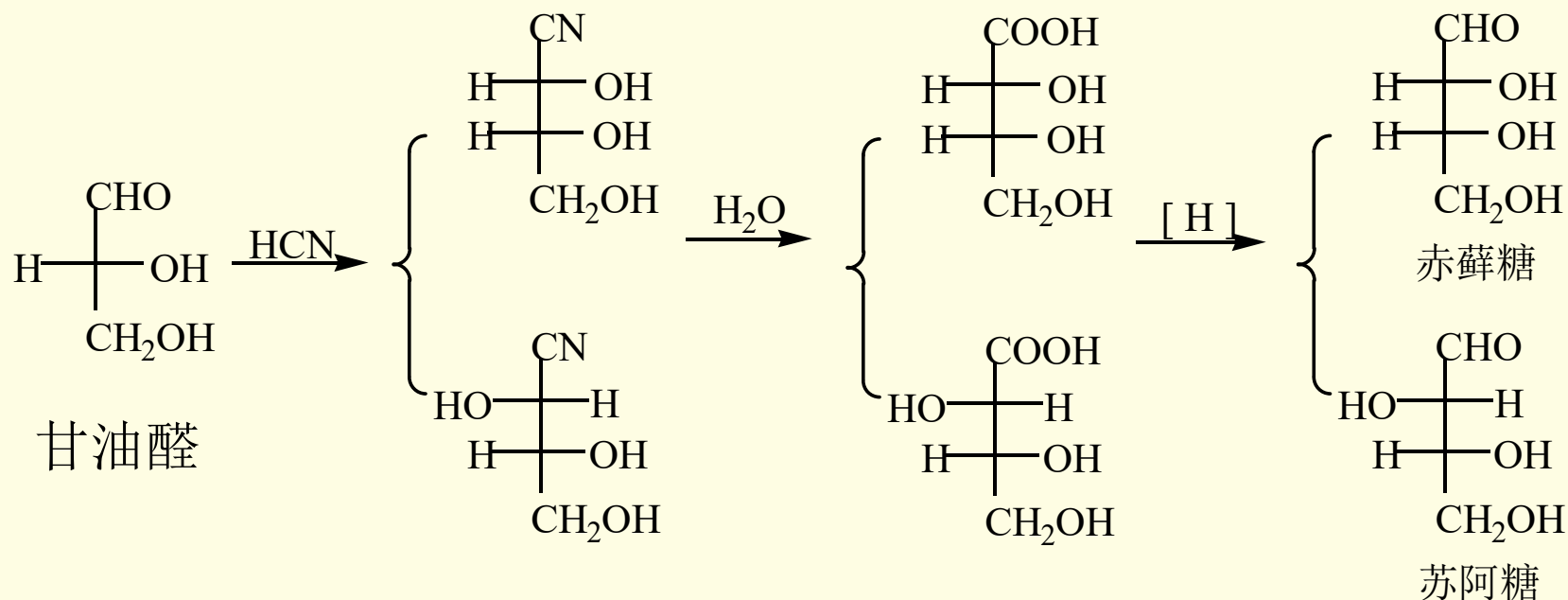


## B. 葡萄糖构型的确定：

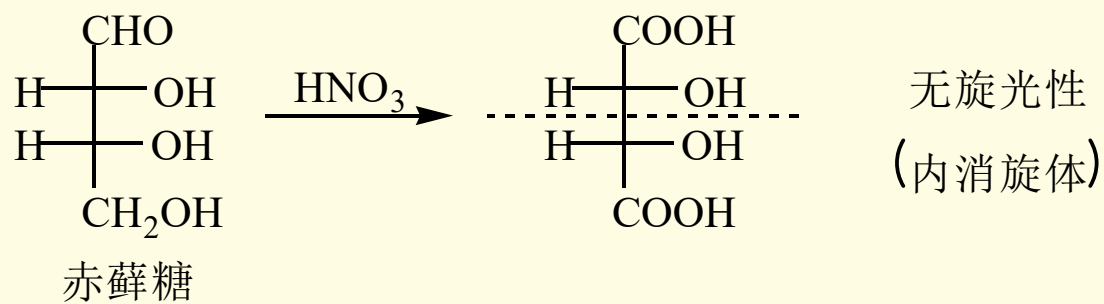
从结构式看，分子中有四个手性碳原子，应存在  $2^4 = 16$  个旋光异构体，那么，哪个是葡萄糖呢？

经典的化学法是这样进行的：



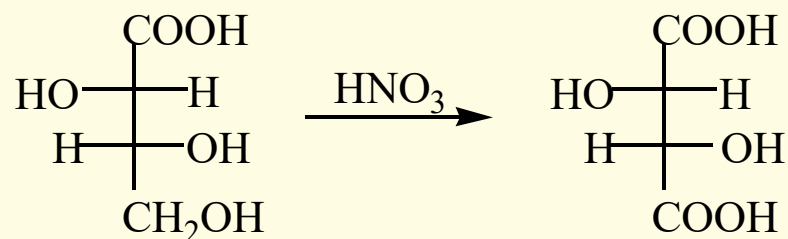


然而，又怎么知道—OH在手性碳的左边还是右边呢？可通过下面方法确定：



故：—OH 在右边





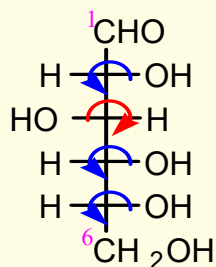
苏阿糖

有旋光性

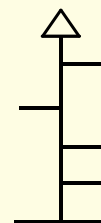
故：—OH 在左边

依此类推，即可逐个确定。

在这方面的研究，德国化学家**Fischer**最为突出，为此曾获**1902年Nobel**化学奖。经研究确定，葡萄糖具有下面的构型：



简写成



**Fischer** 投影式

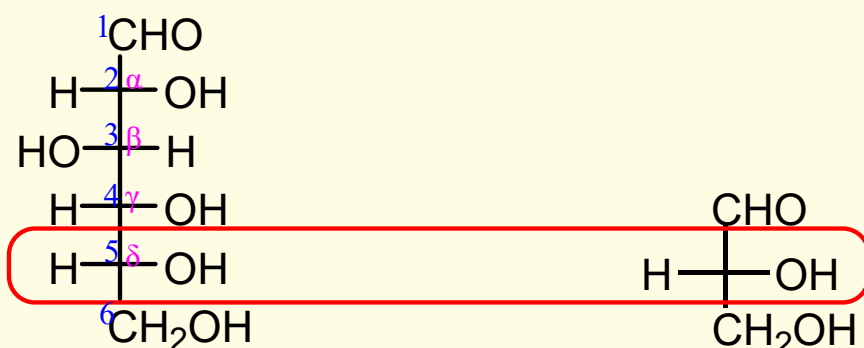
**2R , 3S , 4R , 5R - 2,3,4,5 -五羟基己醛**

那么，若用**D / L**标记法又如何进行标记呢？



其确定方法是：

以离—CHO最远的\*C上的—OH与甘油醛比较，若与D—甘油醛构型相同则为D—型；与L—型甘油醛构型相同的则为L—型。



D - (+) - 葡萄糖

D - (+) - 甘油醛

若为酮糖，则以离C=O最远的\*C上的—OH为标准进行比较。



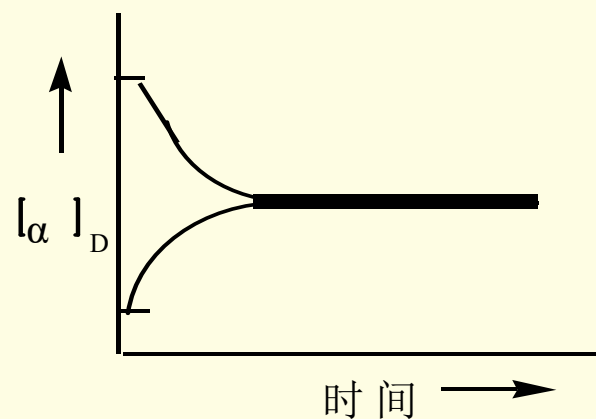
## 2. 氧环式结构:

葡萄糖的开链式结构固然可以清楚地表明分子中各原子的结合次序、解释某些化学性质，然而它无法解释下面的事实：

在D-(+)-葡萄糖中可分离出两种结晶形式，其物理性质如下：

	m.p (°C)	溶解度 (g/100 ml)	$[\alpha]_D$
$\alpha$ - (D) - (+) - 葡萄糖	146	82	112°
$\beta$ - (D) - (+) - 葡萄糖	150	154	19°

无论哪一种，其水溶液的旋光度均发生改变，最后达到一个定值，这种变化可用右图表示：



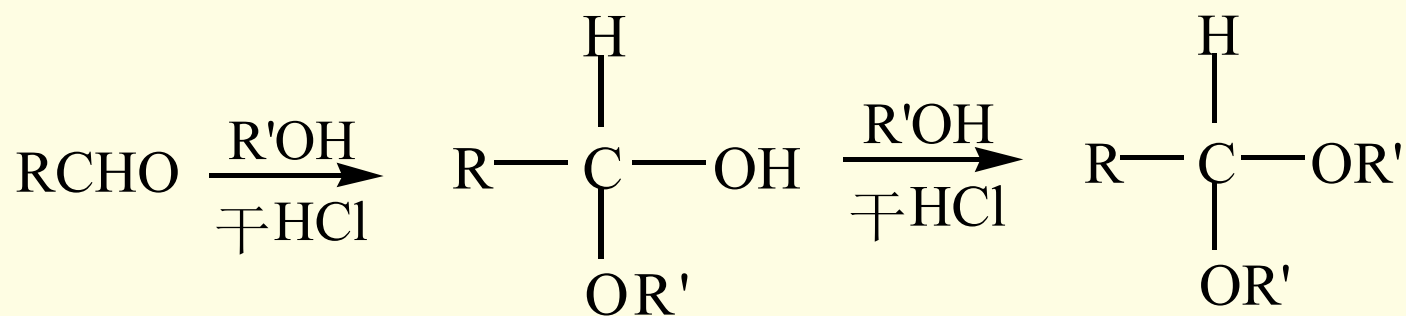
象这种单糖溶液的 $[\alpha]_D$ 随时间的变化而改变，最后达到一个定值的现象，叫做**变旋光现象**。

既然葡萄糖的开链式结构不能解释这一现象，说明它不是葡萄糖的唯一结构形式。

(1) 红外谱图 (IR) 中没有  $C=O$  的吸收峰， $^1H$  NMR 中也见不到醛基质子的信号；

(2) 只与 1mol 的醇反应形成糖苷

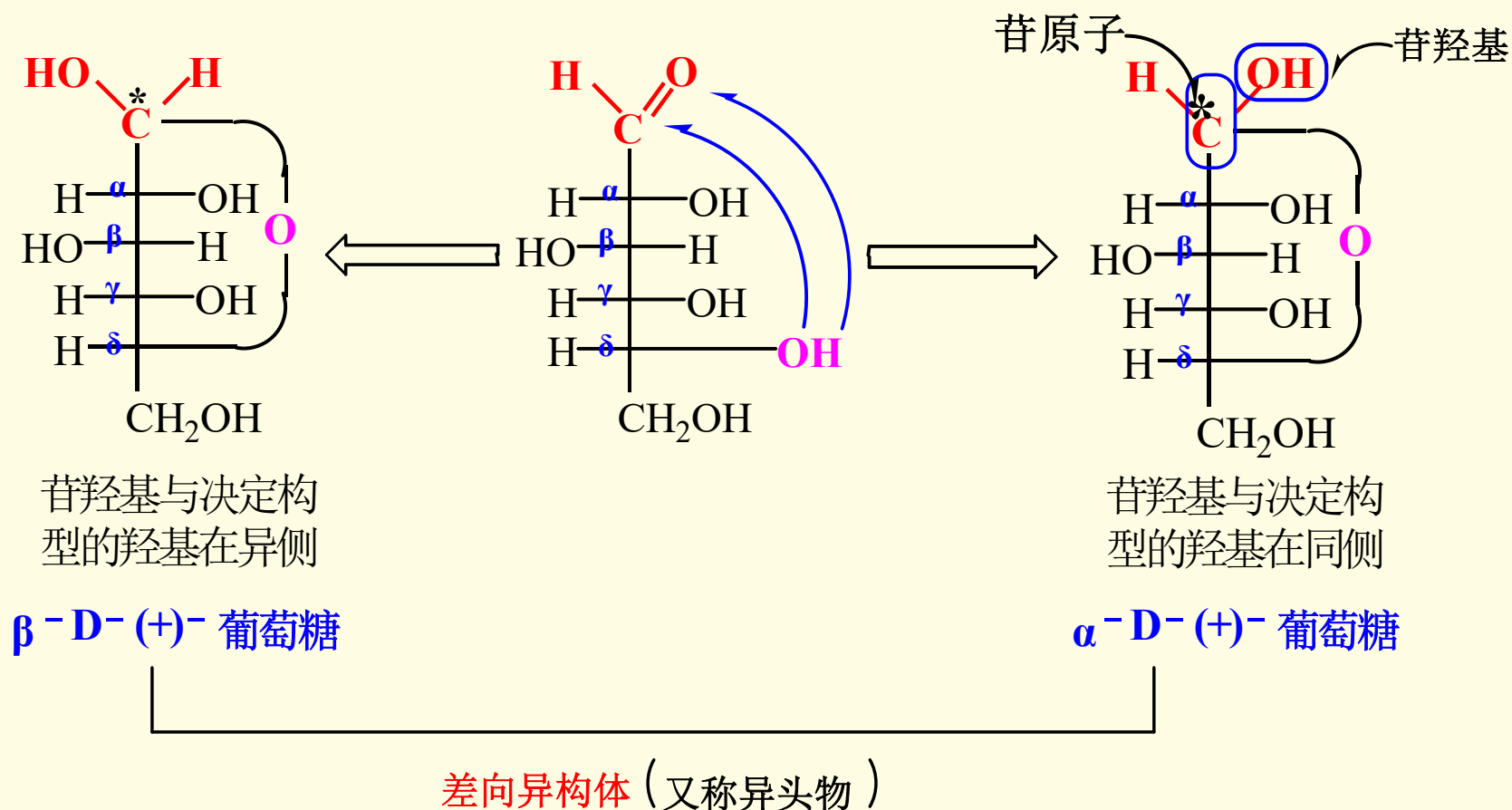
葡萄糖分子中存在的一CHO 和  $-OH$  两个基团，对结构的研究起了重要作用：



半缩醛

缩醛

那么，葡萄糖分子中的一CHO 与  $-OH$  也可在分子内缩合生成具有五元或六元环的分子内半缩醛，即：

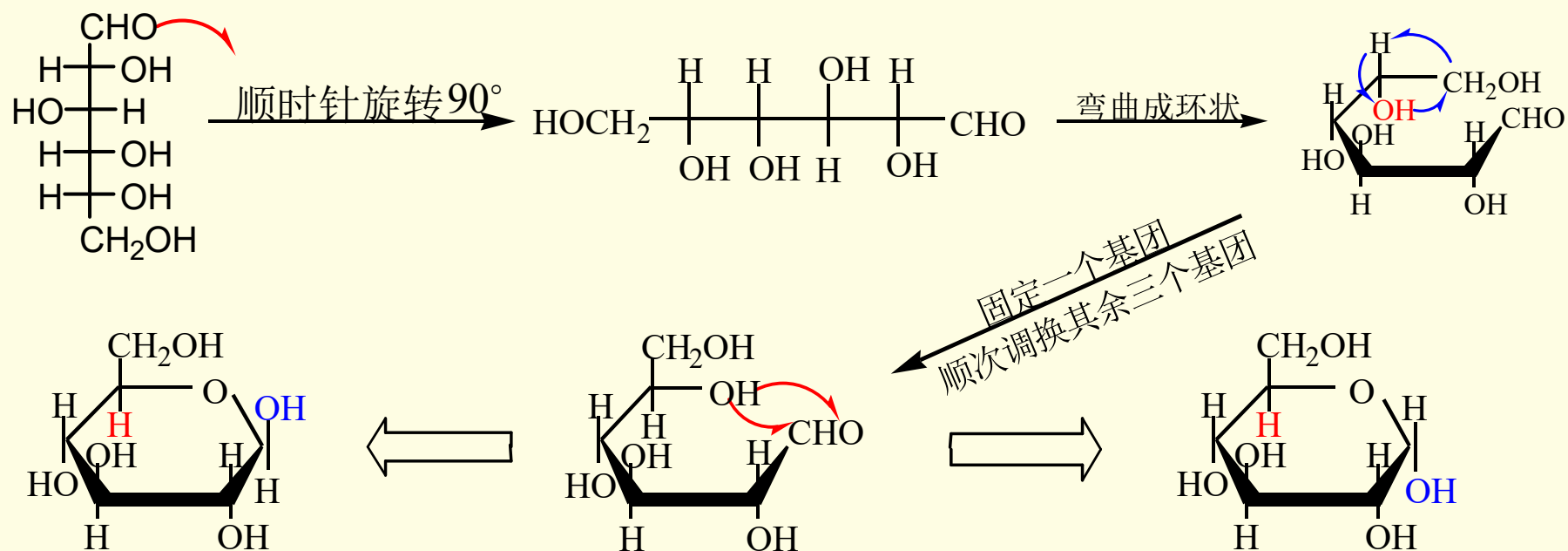


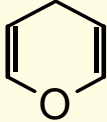
因为是 $\delta$ -C上的—OH与—CHO缩合成环，故称 $\delta$ -氧环式。

上式为Fischer投影式，其另一种表示方法是用Haworth式来表示——即用六元环平面表示氧环式各原子在空间的排布方式。

Haworth式的形成过程可表示如下：





因 $\delta$ -氧环式的骨架与吡喃环  相似，故又将具有六元环的糖类称为吡喃糖。同理，将具有五元环的糖类称为呋喃糖。

氧环式结构的确定，对变旋光现象就有了一个令人信服的解释：

这是因为 $\alpha$ -异构体和 $\beta$ -异构体两种晶体在水溶液中可以通过开链式互变，并迅速建立平衡。





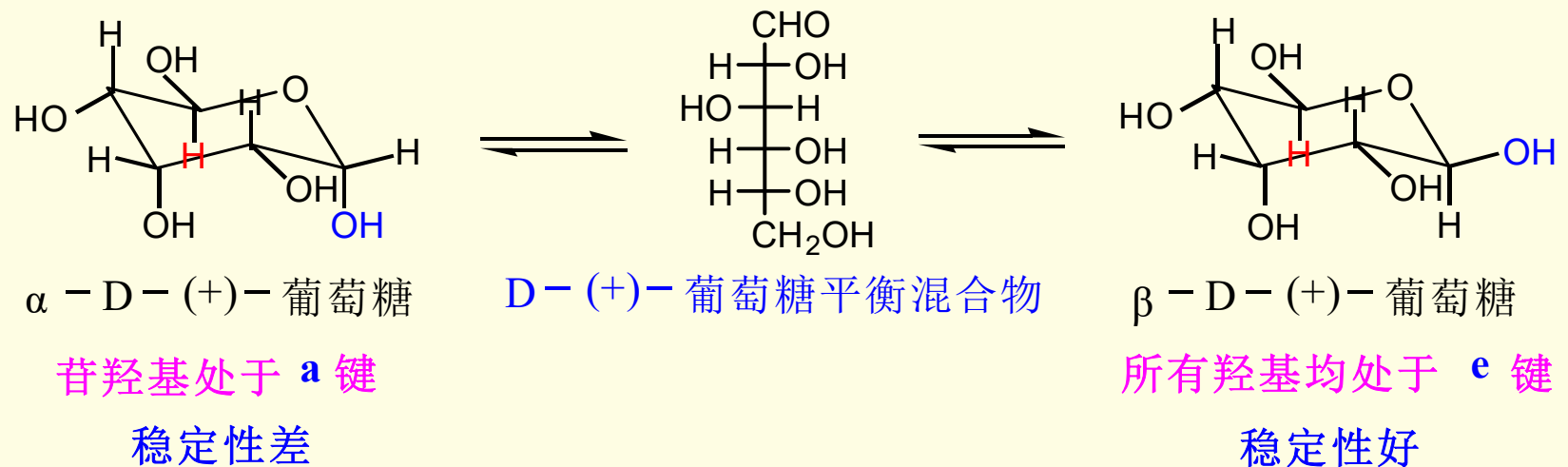


平衡时:                      ~36 %                      0.01 %                      ~64 %

$[\alpha]_D$                       112°                      52.5°                      19°

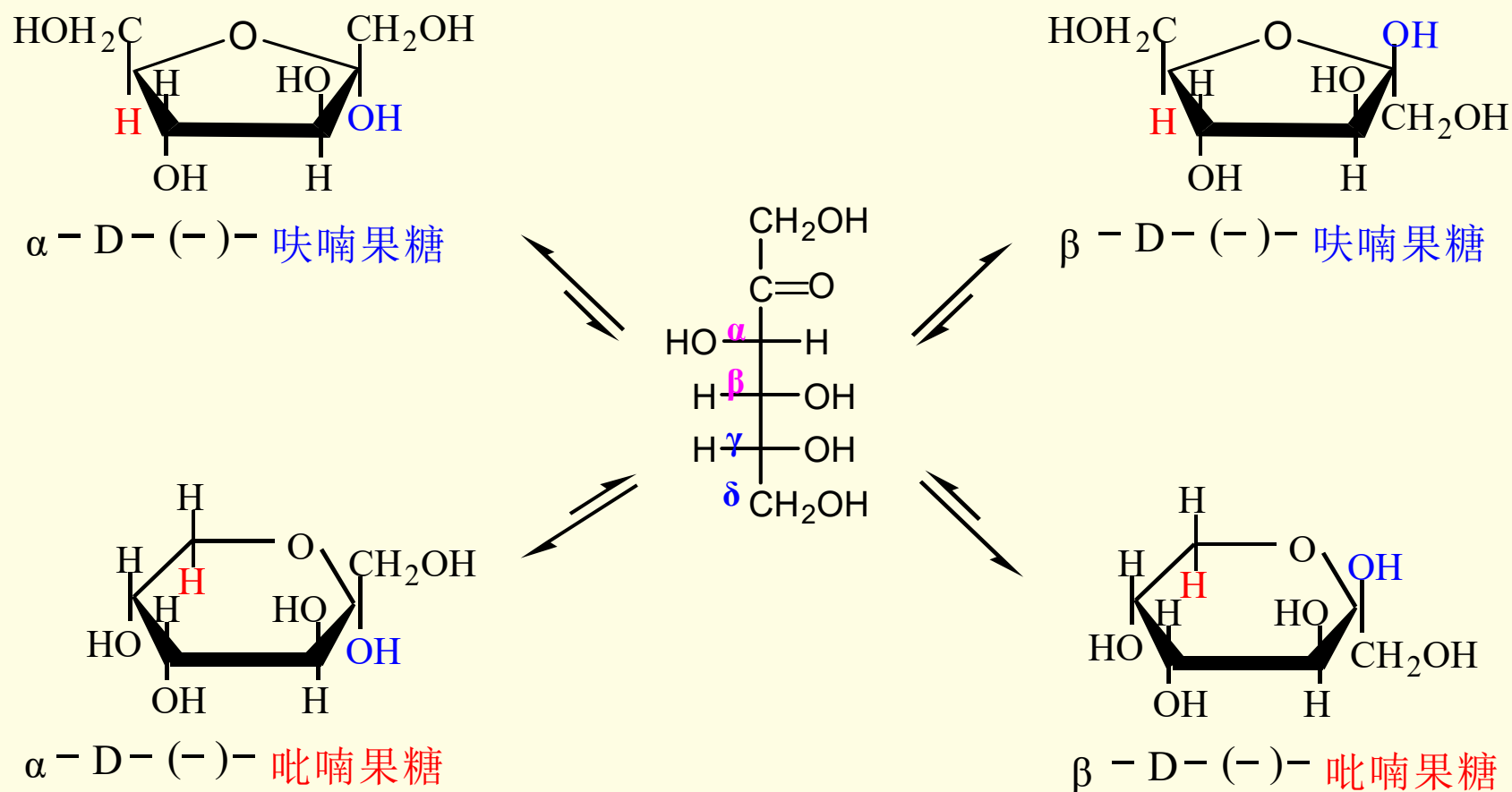
那么又怎样解释平衡体系中 $\beta$ -异构体的含量较多这一现象呢?

### 3. 构象式



## 二、果糖的结构





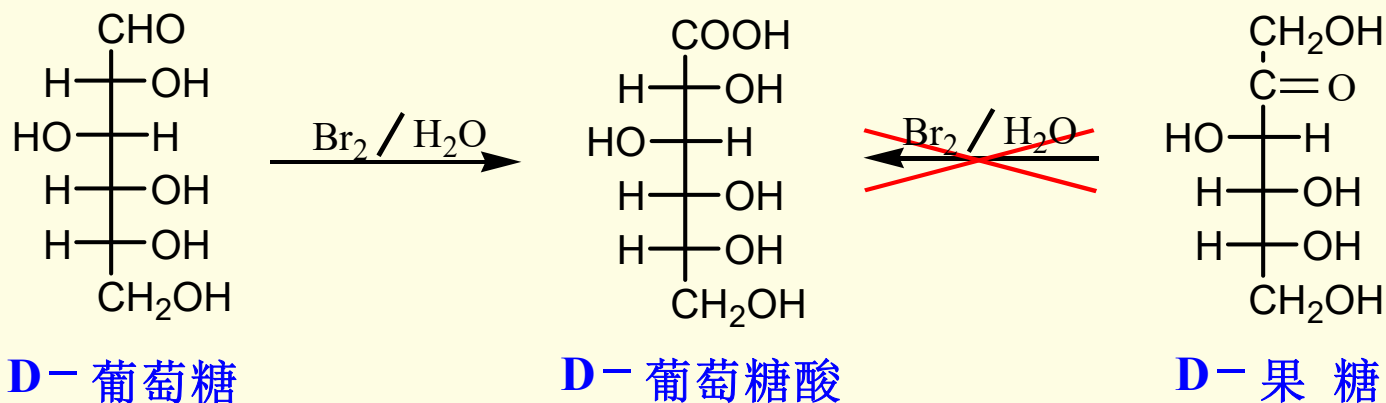
## § 12-2-2 单糖的化学性质

### 一、氧化反应

单糖可被多种氧化剂氧化，而表现出还原性。其氧化产物因所用氧化剂的不同而异。

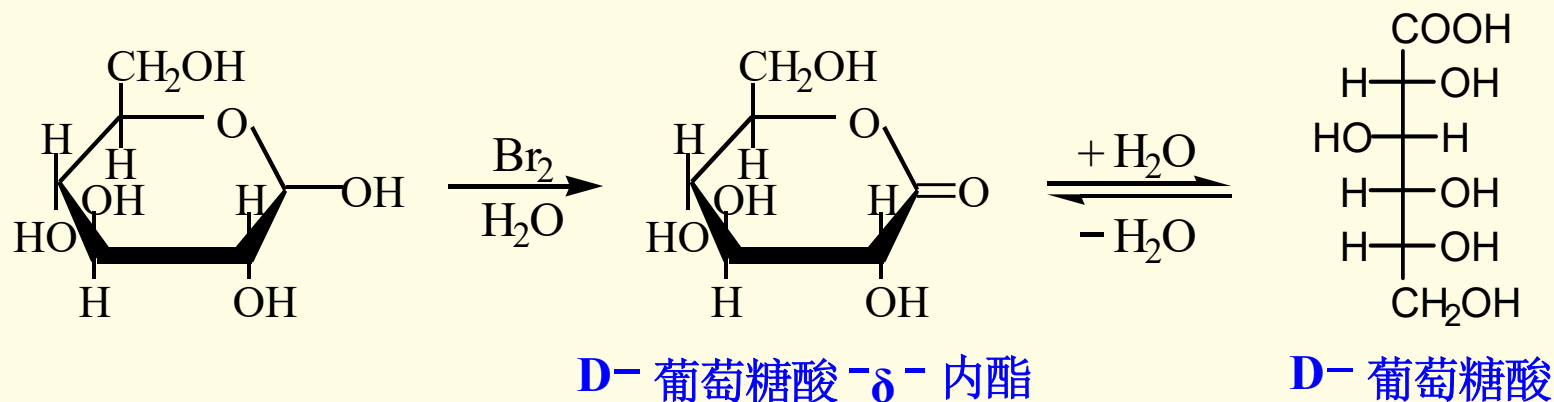


# 1. 溴水氧化

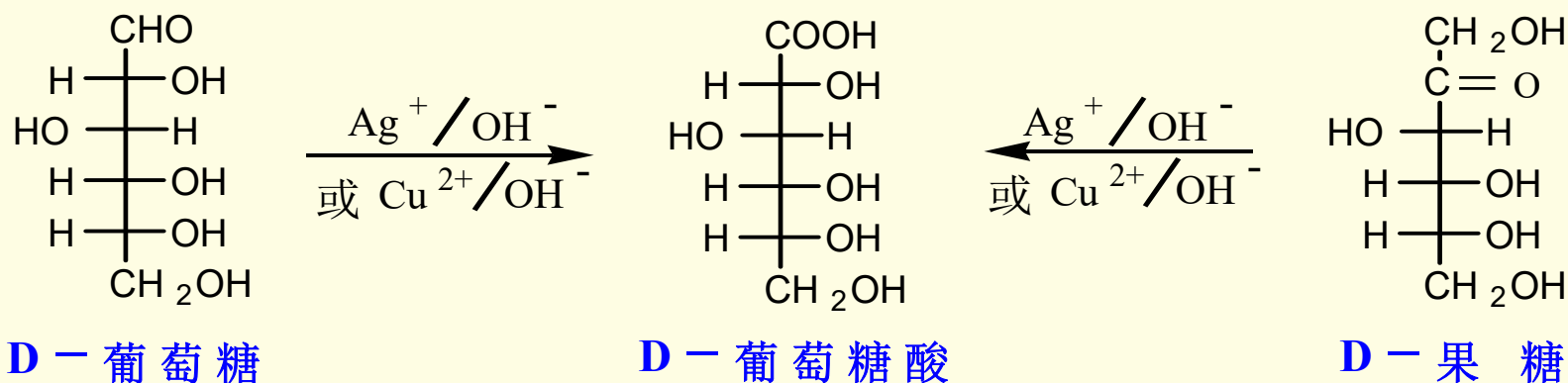


这一反应实际上是在醛糖的氧环式半缩醛碳（即苷原子）上进行的：

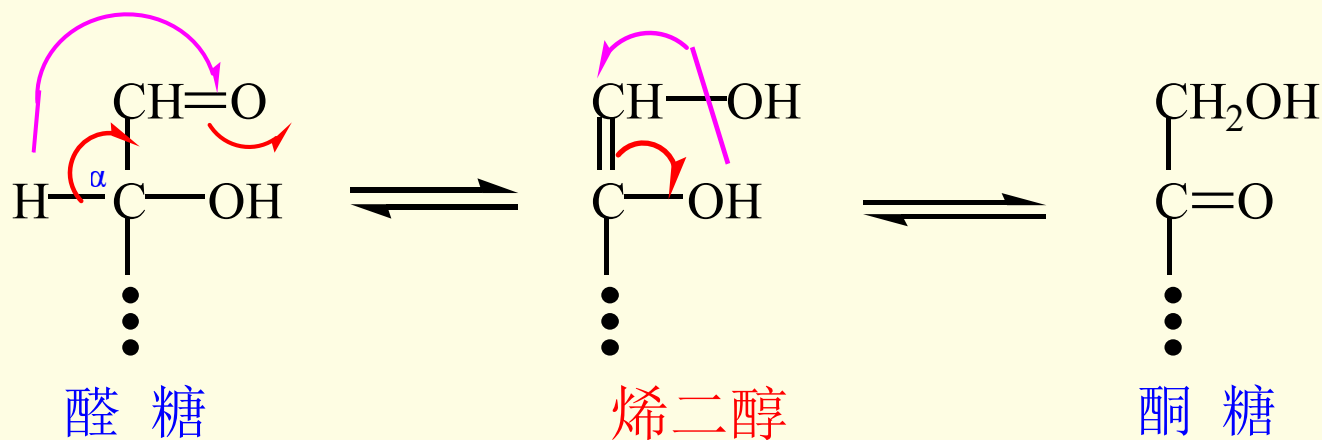
证明：在弱酸条件下（ $\text{Ph} = 5.0$ ），溴水可将己醛糖氧化为醛糖酸的内酯，且 $\beta$ -D-葡萄糖的氧化速率为 $\alpha$ -D-葡萄糖的250倍。



## 2. 弱氧化剂——Fehling试剂和Tollens氧化

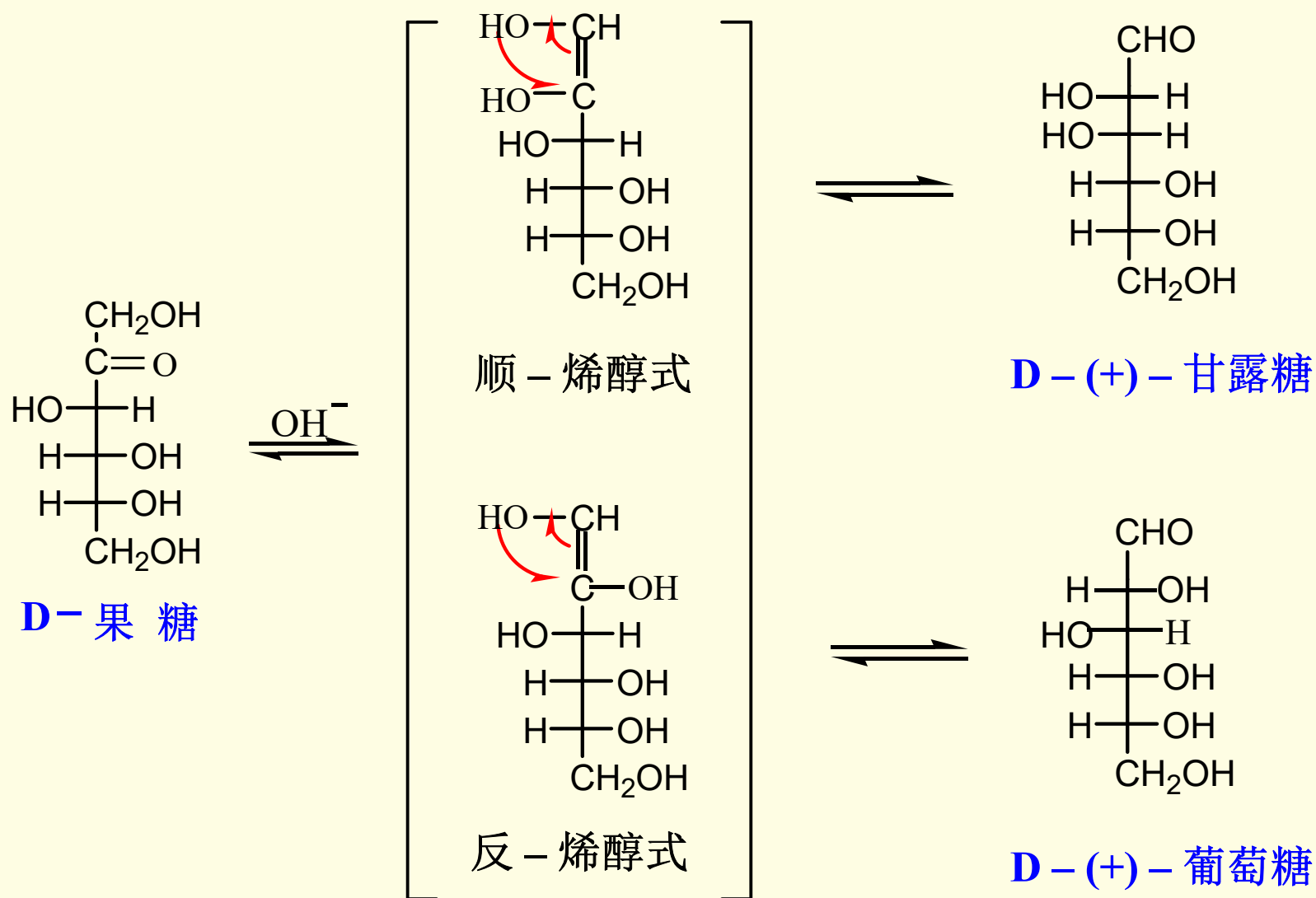


酮不能与上述试剂作用，而酮糖却可以与Fehling试剂和Tollens作用呢？



如：

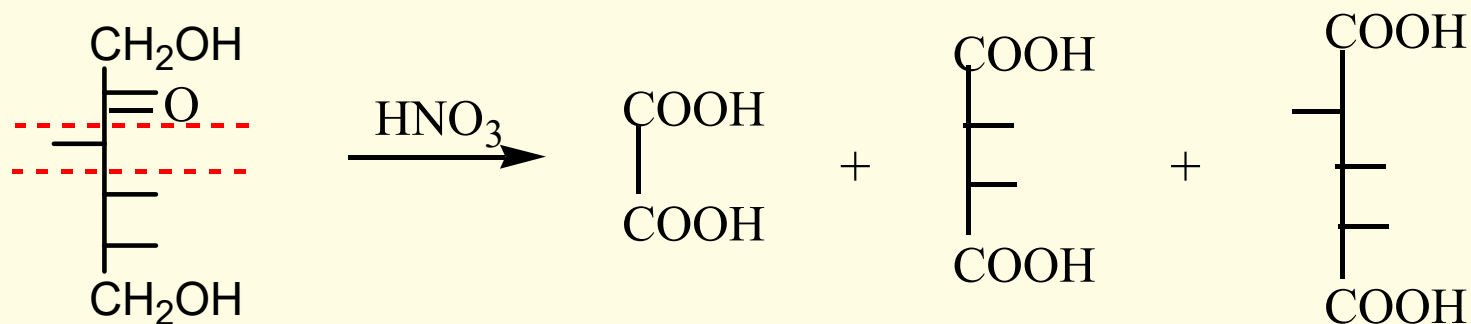




象这种能还原Tollens和Fehling试剂的糖,称之为还原糖。

**酮糖**的氧化较为困难，在强烈条件下，则碳链断裂氧化成较小分子的羧酸。

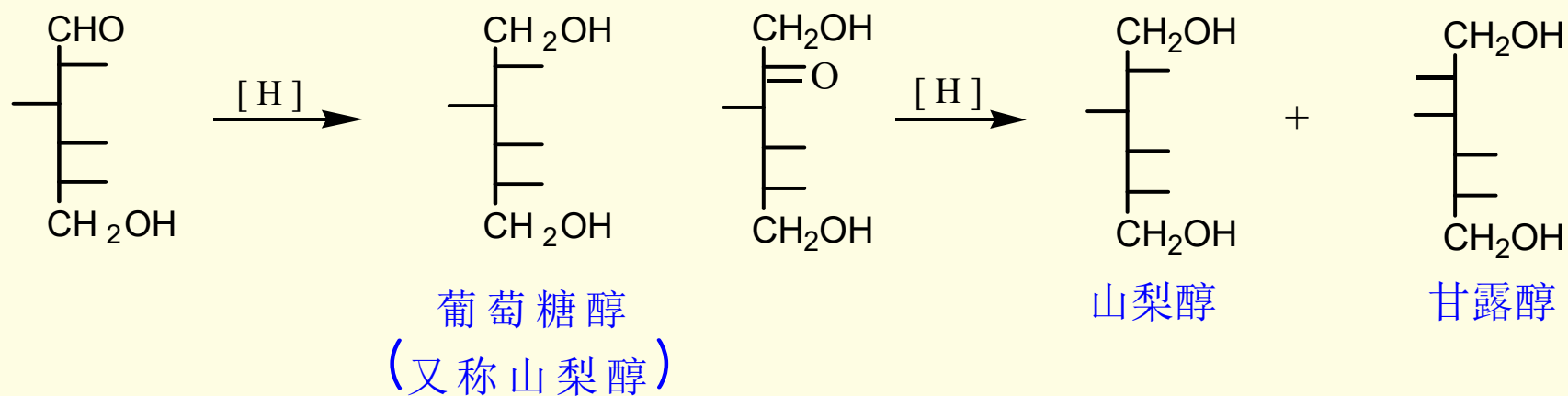




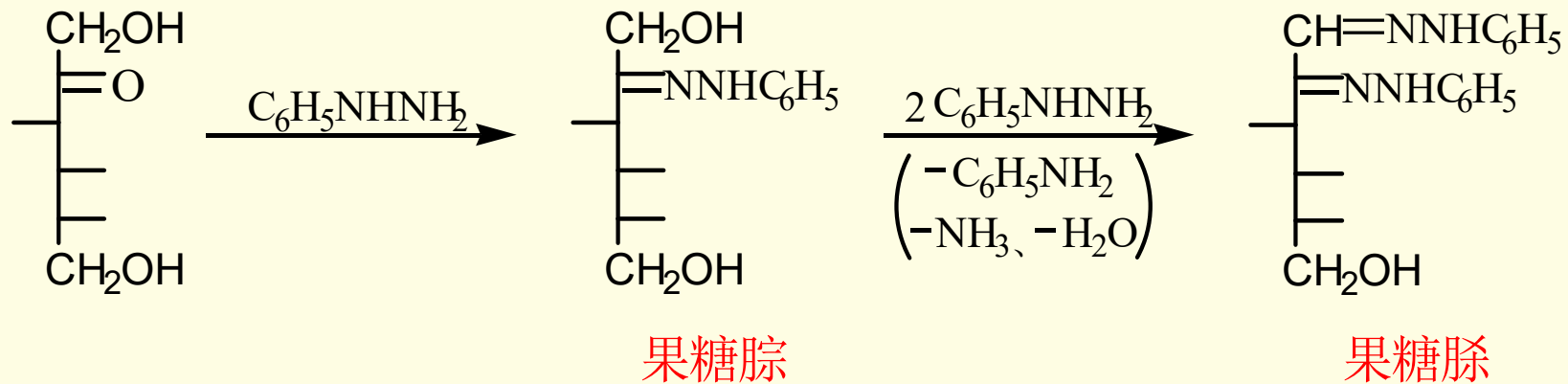
## 二、还原反应：

常用的还原剂：Na—Hg、 $\text{H}_2 / \text{Ni}$ 、 $\text{NaBH}_4$ 等。

还原产物：多元醇。

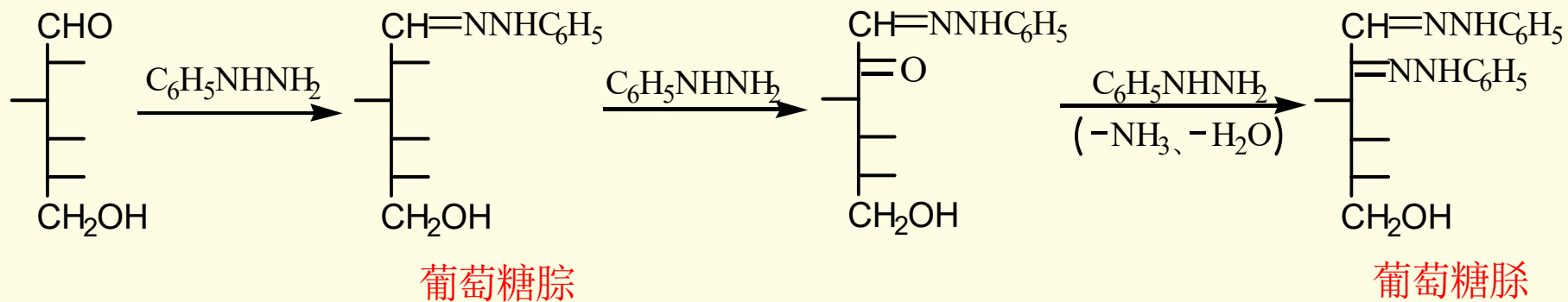


### 三、成脞反应:



该反应实际上是生成果糖脎后，用一分子具有氧化能力的苯肼将C<sup>1</sup>的伯醇基氧化成—CHO后，再与另一分子苯肼作用而成脎的。

## 再如葡萄糖：



比较上述成脎反应：

1. 两种糖的成脎反应均发生在 $C^1$ 、 $C^2$ 两原子上，且成脎后两种糖的差别消失，生成同一种糖脎。
2.  $C^3$ 、 $C^4$ 、 $C^5$ 三个手性碳原子的在成脎后构型保持不变。

结论：

只是 $C^1$ 、 $C^2$ 不同的糖，将生成同一种糖脎。换言之，凡生成同一种糖脎的己糖，其 $C^3$ 、 $C^4$ 、 $C^5$ 的构型相同。

一般说来，不同的糖将生成不同的糖脎；即使生成相同的糖脎，其反应速度、析出脎的时间也不同。

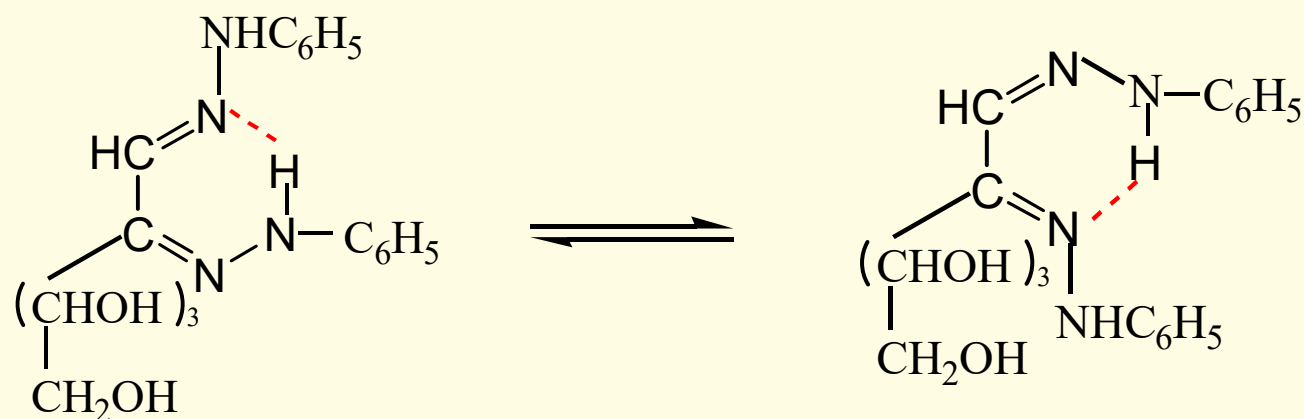
因此，我们可用成脎反应来鉴别糖。

那么，为什么反应生成脎以后就不再与苯肼作用了呢？

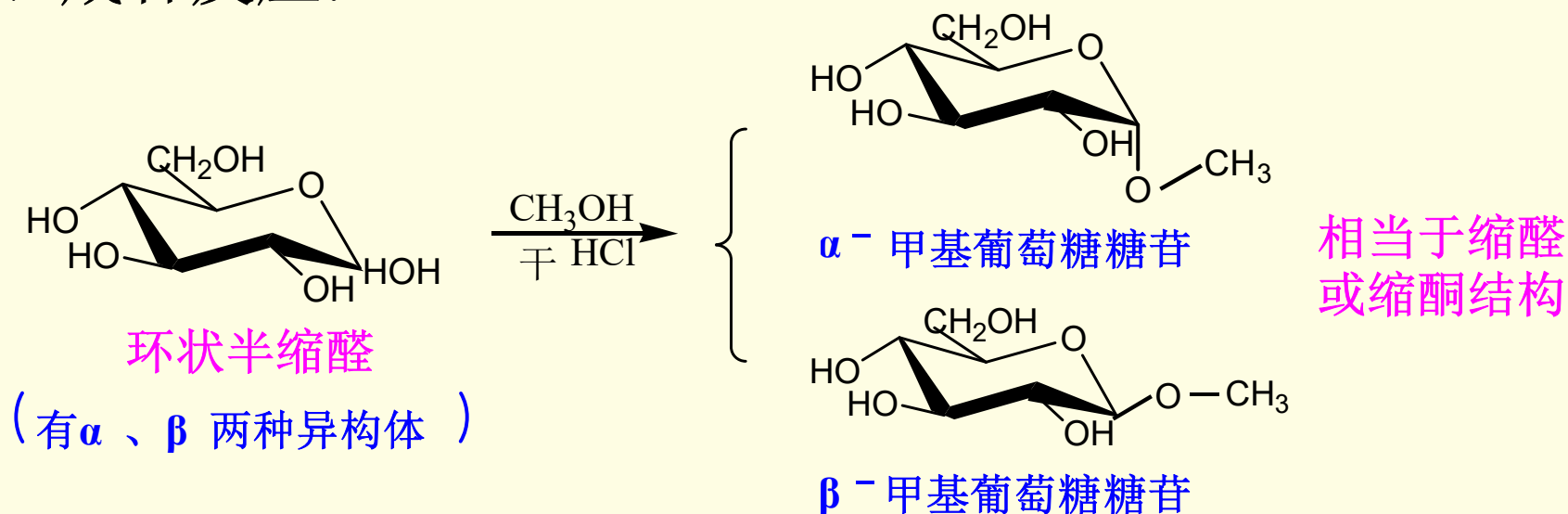
这是因为待反应成脎以后，可借助氢键形成一个较为稳定的六元环螯合物的缘故。







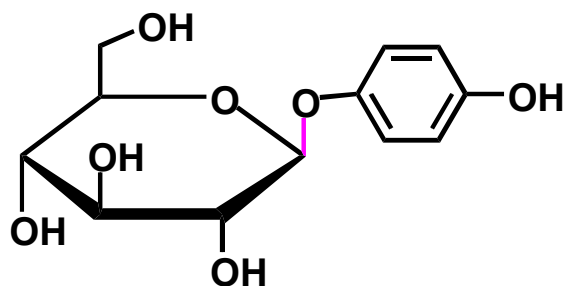
#### 四、成苷反应:



象这种糖分子中苷羟基上的氢原子被其它原子取代的产物,叫做苷或配糖体。

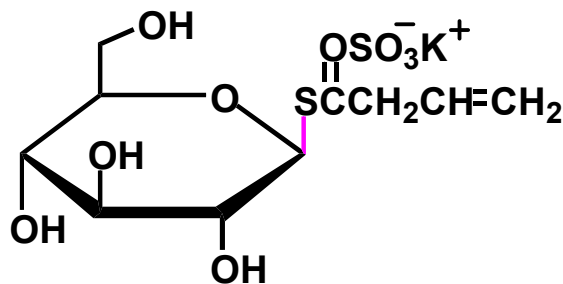


# 自然界中的糖苷



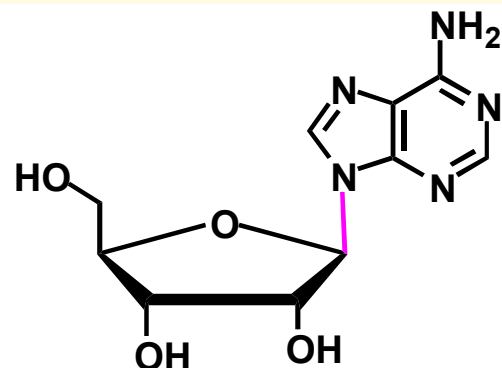
熊果苷

O-glycosidic bond



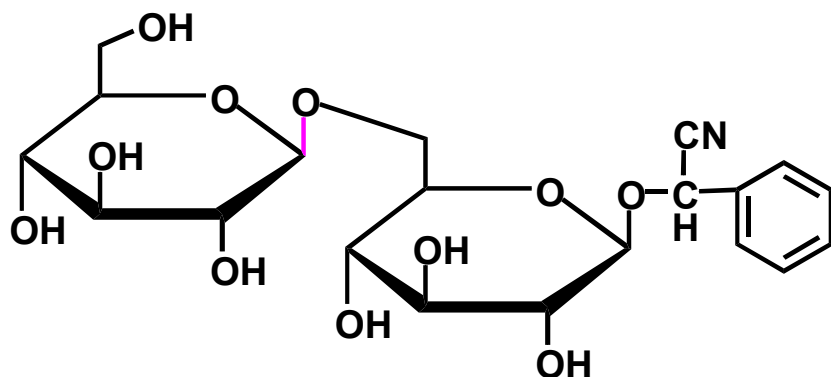
黑芥子苷

S-glycosidic bond



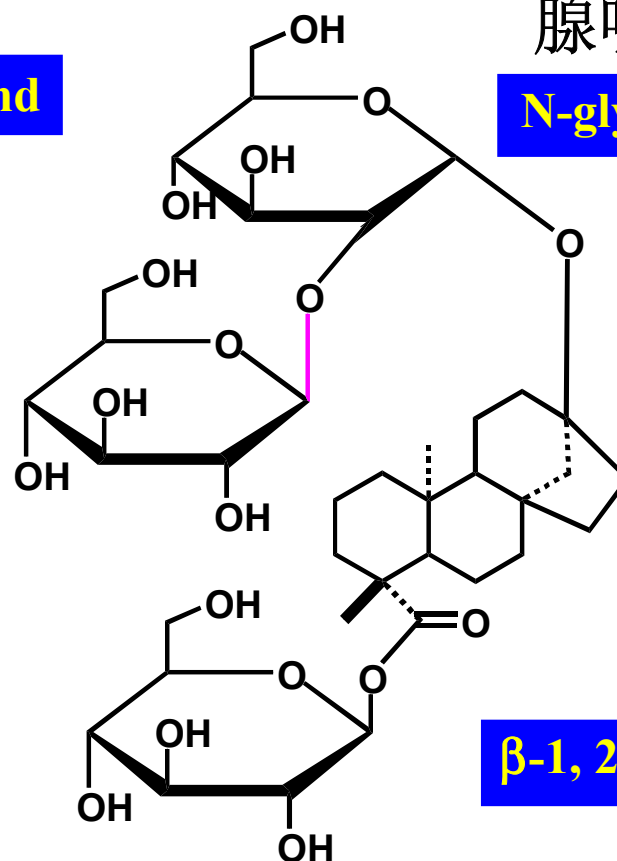
腺嘌呤核苷

N-glycosidic bond



苦杏仁苷

$\beta$ -1, 6-glycosidic bond



甜菊苷

$\beta$ -1, 2-glycosidic bond

根据糖苷的结构，我们可以做出如下判断：

1. 由于成苷以后，苷羟基消失，故不能再转变为开链式，因此也就不在具备下列性质：

A. 没有变旋光现象；

B. 不能成脎；

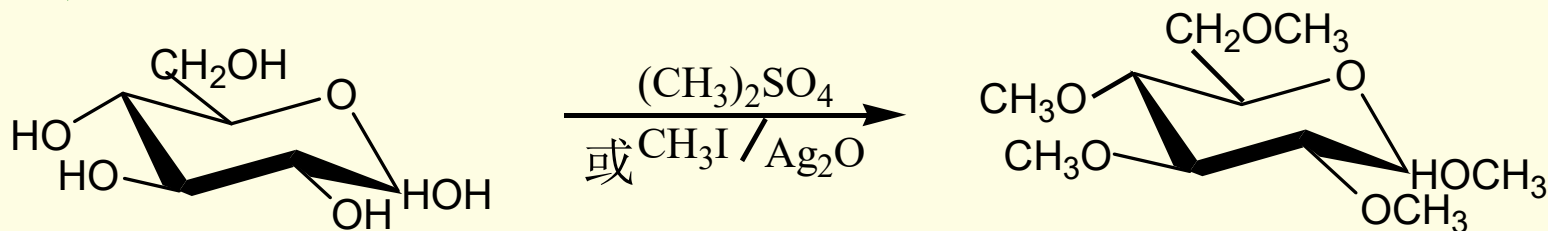
C. 不能被Tollens、Fehling试剂氧化。

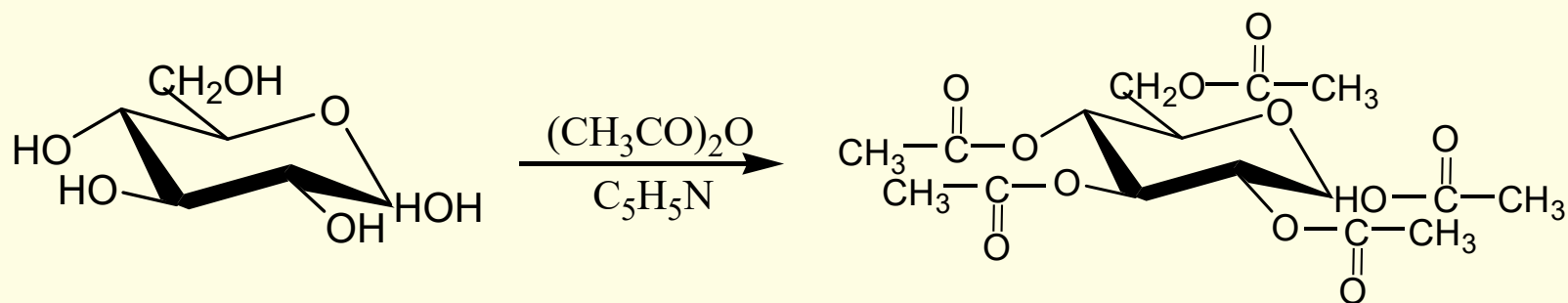
2. 正因为糖苷是一种缩醛或缩酮，因此它对碱稳定。但在酸性条件下，易水解为原来的糖和醇。



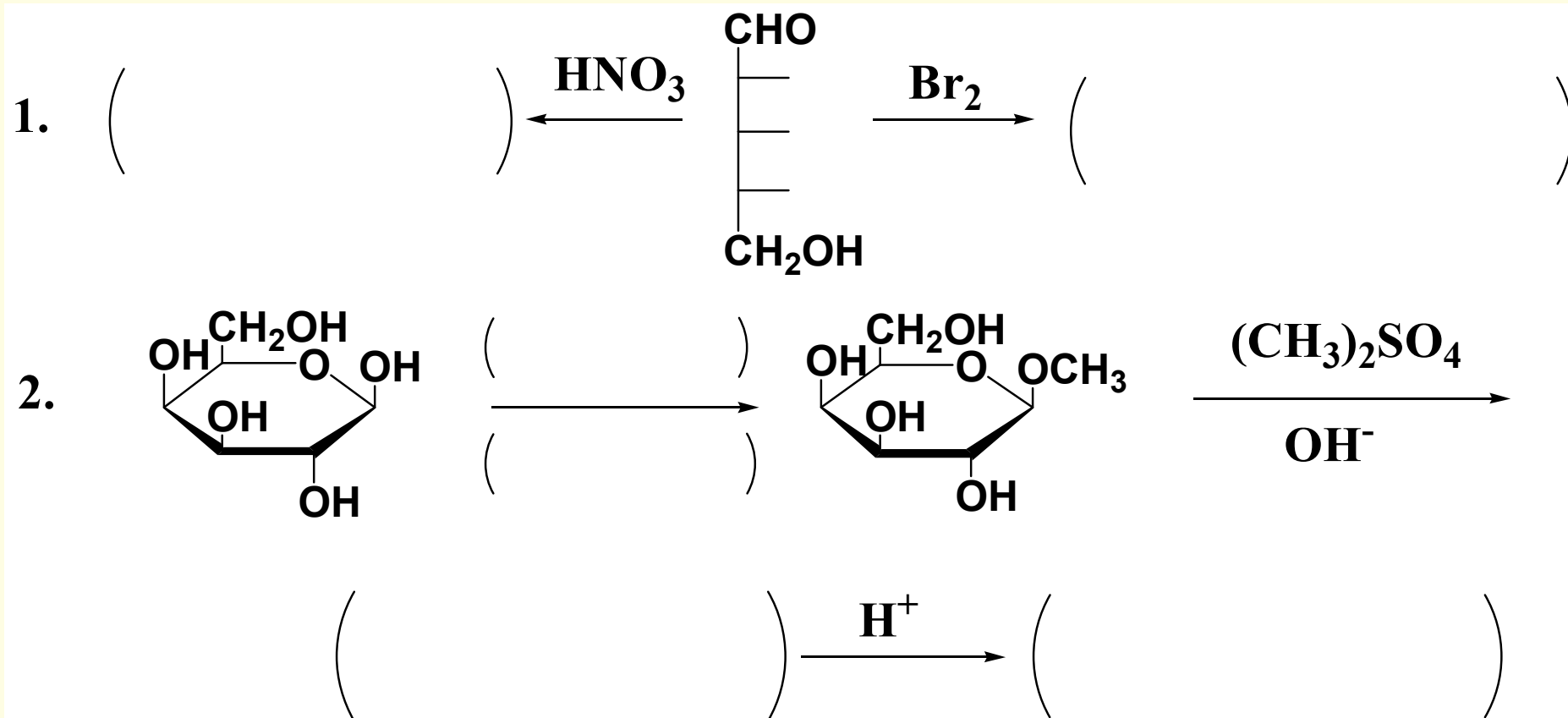
五、成酯和成醚反应：

糖分子中的羟基，除苷羟基外，均为醇羟基，故在适当试剂作用下，可生成醚或酯：





## ● 完成反应



## § 14-3 低聚糖

低聚糖中最重要的是二糖。

二糖可看成是两分子单糖的苷羟基彼此间失水或一分子单糖的苷羟基与另一分子单糖的醇羟基之间失水而形成的。

### § 14-3-1 蔗糖 (Sucrose)

蔗糖结构的确定：

1. 将蔗糖水解，得到两分子单糖——一分子葡萄糖和一分子果糖。

证明蔗糖是有葡萄糖和果糖构成的。



2. 蔗糖没有变旋光现象、不能成脎、也不能还原Tollens和Tschling试剂。

说明蔗糖分子已没有苷羟基存在，是一种非还原糖。  
苷羟基的消失告诉我们是葡萄糖的苷羟基和果糖的苷羟基彼此失水的结果。

可见蔗糖既是一个葡萄糖苷，也是一个果糖苷。

3. 无论是葡萄糖还是果糖都有 $\alpha$ -、 $\beta$ -两个异构体，那么构成蔗糖的两分子单糖是哪一种异构体呢？

这只能借助生化法——酶来证明（酶对糖的水解具有选择性）：

麦芽糖酶——只能水解 $\alpha$ - 葡萄糖苷（酵母中含有这种酶）；

苦杏仁酶——只能水解 $\beta$ - 葡萄糖苷；

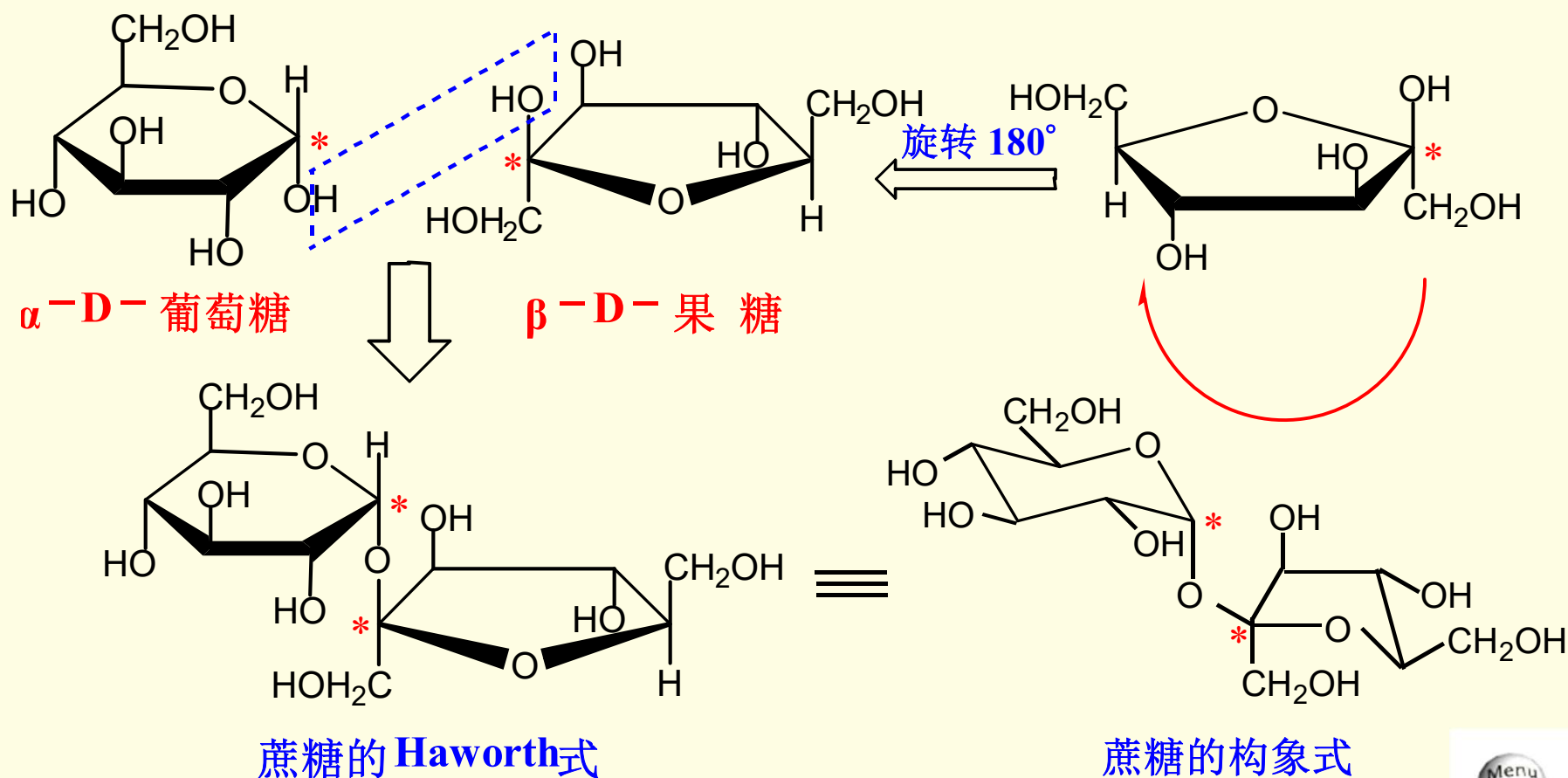
转化糖酶——可水解 $\beta$ - 果糖苷。



实验结果:

蔗糖可被麦芽糖酶水解, 证明蔗糖是一种 $\alpha$ -葡萄糖苷;  
蔗糖又可被转化糖酶水解, 证明它又是 $\beta$ -果糖苷。

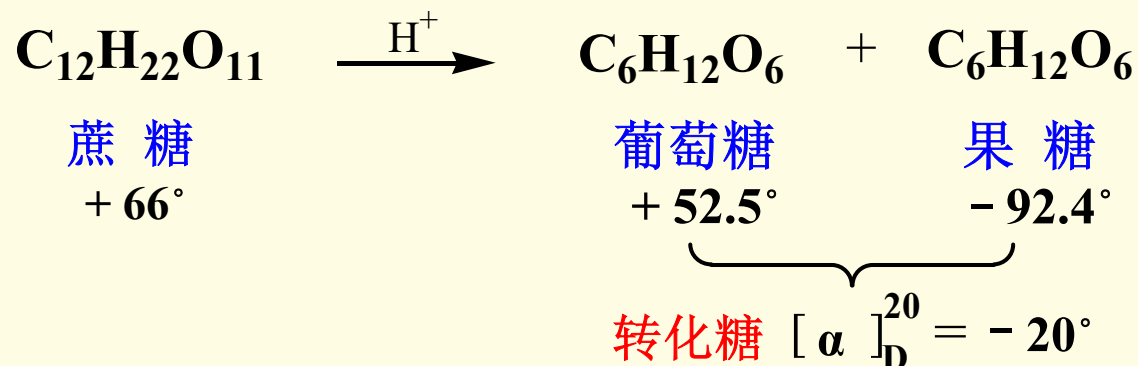
因此, 可断定蔗糖应具有下面的结构:



## 结论:

蔗糖是由一分子 $\alpha$ -葡萄糖和一分子 $\beta$ -果糖的苷羟基缩合失水而成。

蔗糖的 $[\alpha]_D = +66^\circ$ ，但其水解后生成的葡萄糖和果糖的混合物却是左旋的，这是为什么呢？



由于蔗糖水解时，比旋光度发生了由右旋向左旋的转化，故蔗糖的水解反应又称为转化反应，生成的葡萄糖和果糖混合物称之为转化糖。

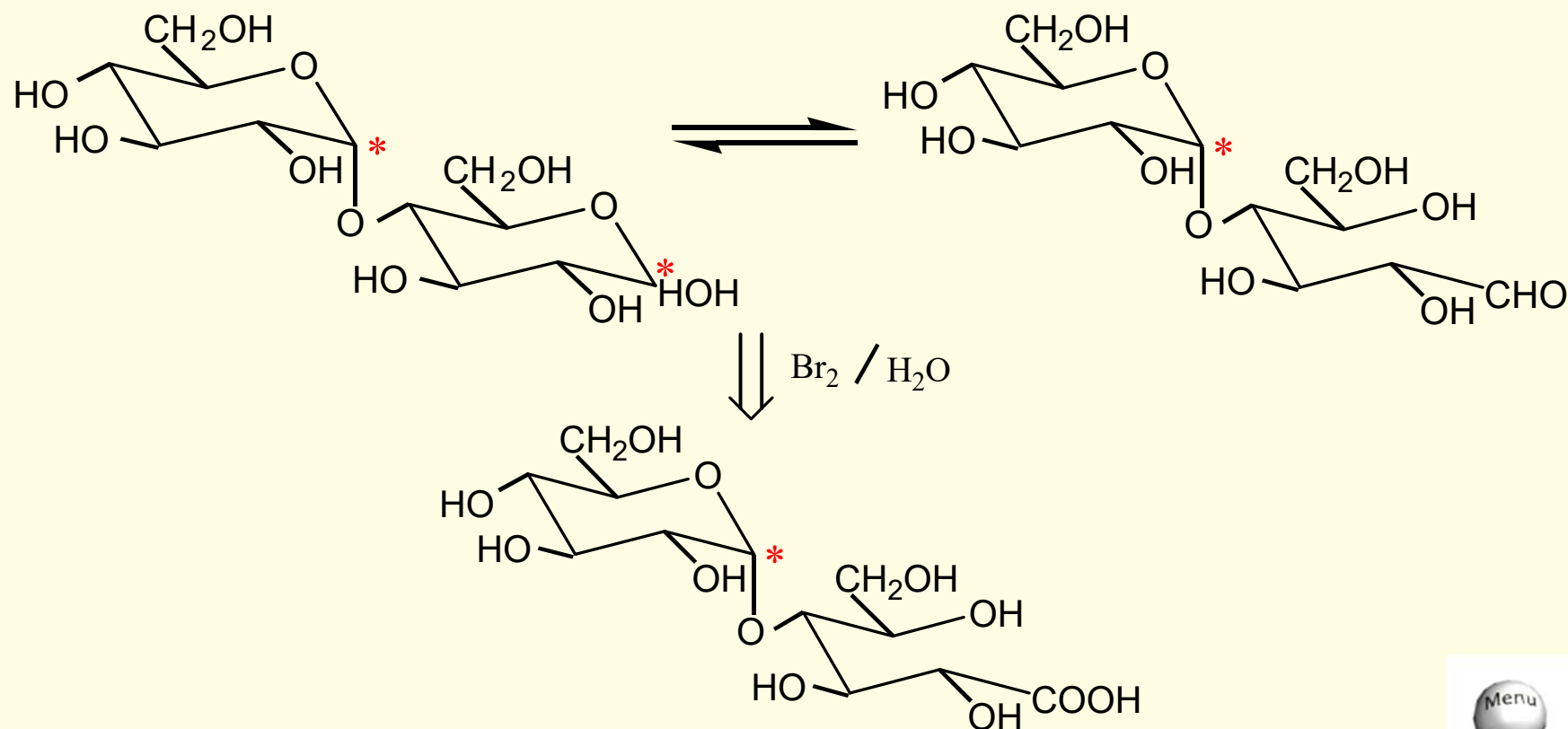
## § 14-3-2 麦芽糖 (Maltose)

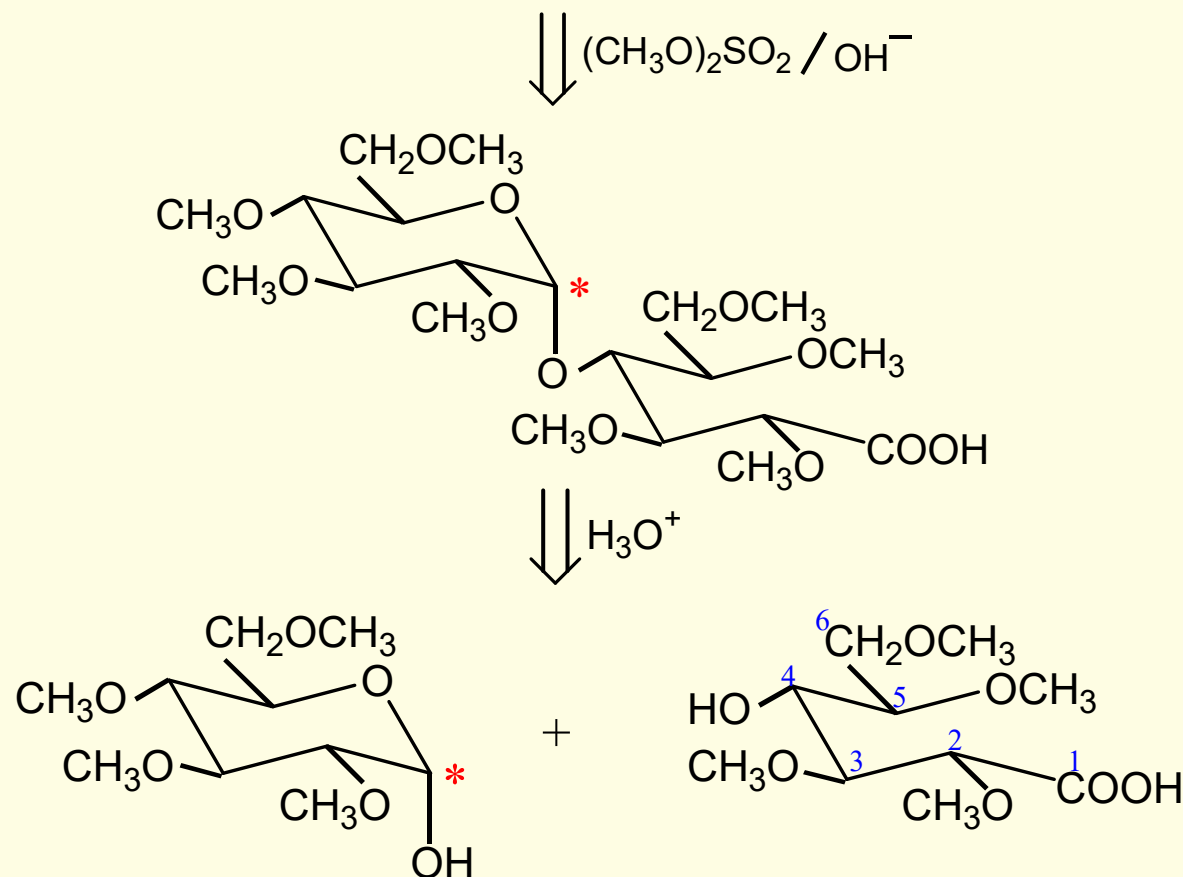
麦芽糖的分子式也是 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，其结构证明如下：





1. 水解得到两分子葡萄糖；
2. 可被麦芽糖酶水解，证明是 $\alpha$ -葡萄糖苷；
3. 有变旋光现象、能成脎、能还原Tollens和Fehling试剂，证明它是一个还原糖——既分子中还有苷羟基存在。
4. 那么，葡萄糖的苷羟基与另一分子葡萄糖的哪个醇羟基结合的呢？这只能通过下面方法来论证。



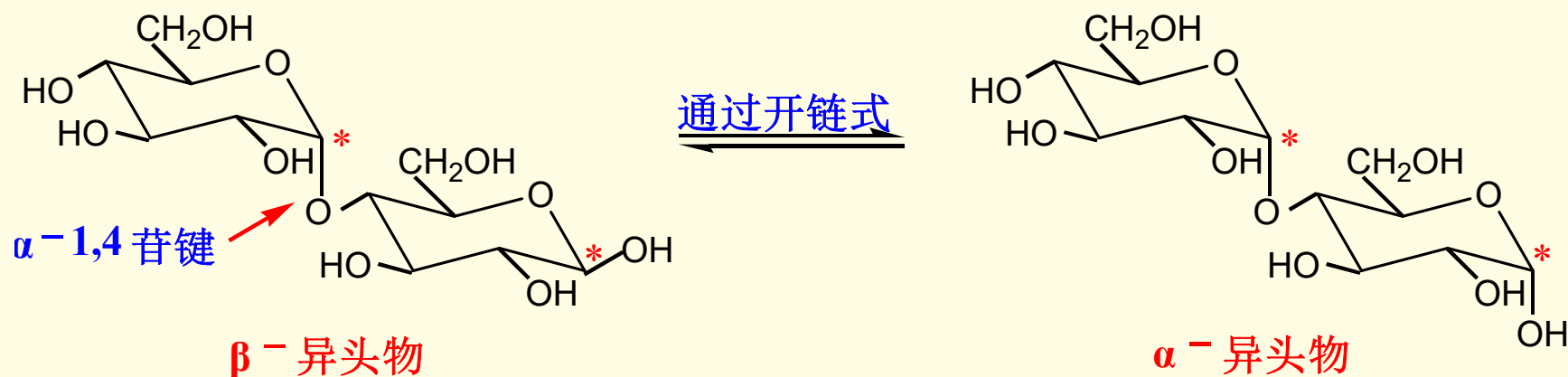


### 结论:

麦芽糖是由一分子 $\alpha$ -葡萄糖与另一分子葡萄糖 $\text{C}_4$ 上的羟基彼此缩合失水而成的，通常将这种形式的苷键称之为1,4-苷键。

由于麦芽糖分子还有一个自由的苷羟基，所以它存在着 $\beta$ -异头物与 $\alpha$ -异头物的动态平衡：



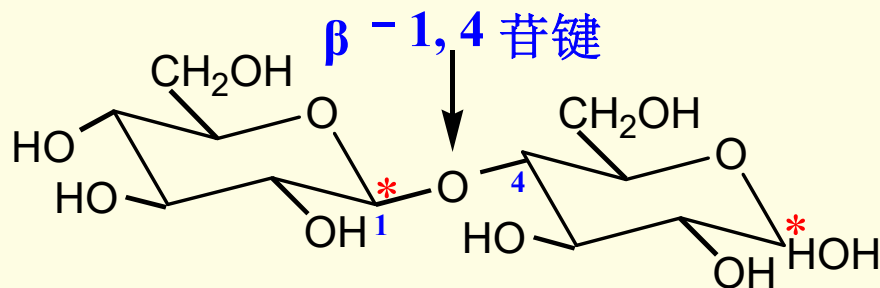


### § 14-3-3 纤维二糖

与麦芽糖相似，纤维二糖也是由两分子葡萄糖构成的一种还原糖。二者的区别是：

麦芽糖为 $\alpha$ -葡萄糖苷；纤维二糖为 $\beta$ -葡萄糖苷（因其可被苦杏仁酶水解）。

因此，纤维二糖应具有下面结构：



## § 14-4 多糖(polysaccharides)

---

- 是一类天然的生物大分子，由数百以至数千个单糖分子通过糖苷键连接而成。
- 无还原性和变旋现象；也无甜味。多不溶于水，个别可与水形成胶体溶液。
- 按结构不同分为：淀粉(**starch**)、纤维素(**cellulose**)、糖原(**glycogen**)、氨基糖(**amino sugar**)、壳多糖(**chitin**)、等多种。

# 多糖(polysaccharides)

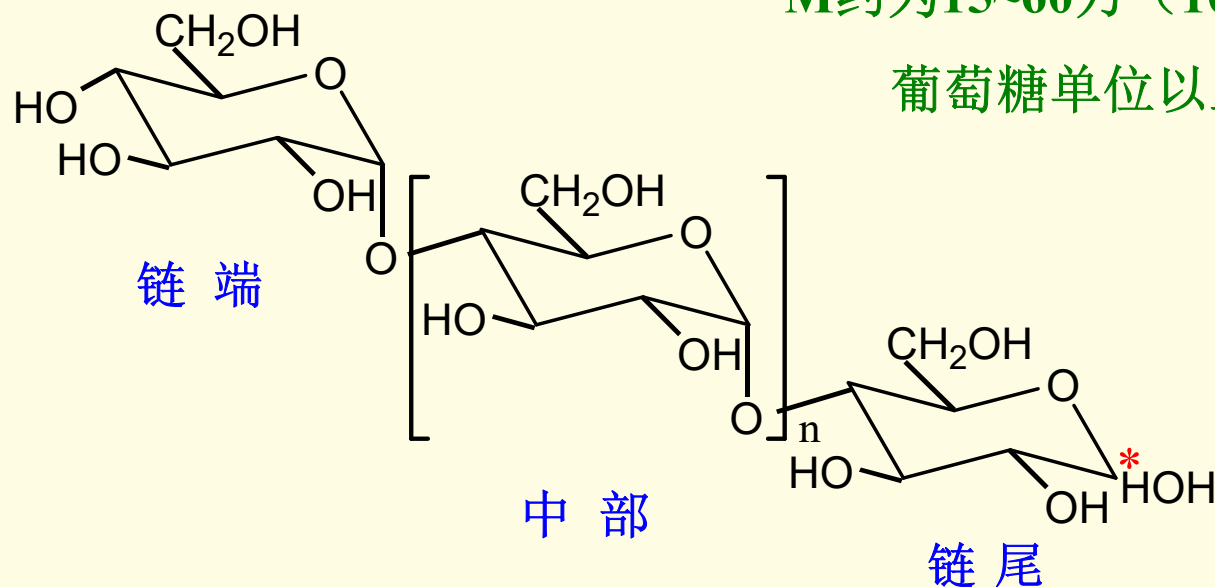
名称	结构特点	来源	生物功能
直链 淀粉 支链 (starch)	葡萄糖, $\alpha$ -1,4-糖苷键, 链状 葡萄糖, $\alpha$ -1,4-和 $\alpha$ -1,6-糖苷键, 带有分支	植物种子及块茎	作为食物为人及动物提供能量
纤维素 (cellulose)	葡萄糖, $\beta$ -1,4-糖苷键, 链状	植物骨干及棉花、木材等	植物细胞壁主要成分、植物支撑组织
糖原 (glycogen)	葡萄糖, $\alpha$ -1,4-和 $\alpha$ -1,6-糖苷键, 带有更多分支	动物肝脏、肌肉	动物体内储能物质, 为机体供能

## § 14-4-1 淀粉 (Starch)

淀粉是由若干葡萄糖分子组成的，按结构可分为直链淀粉和支链淀粉。

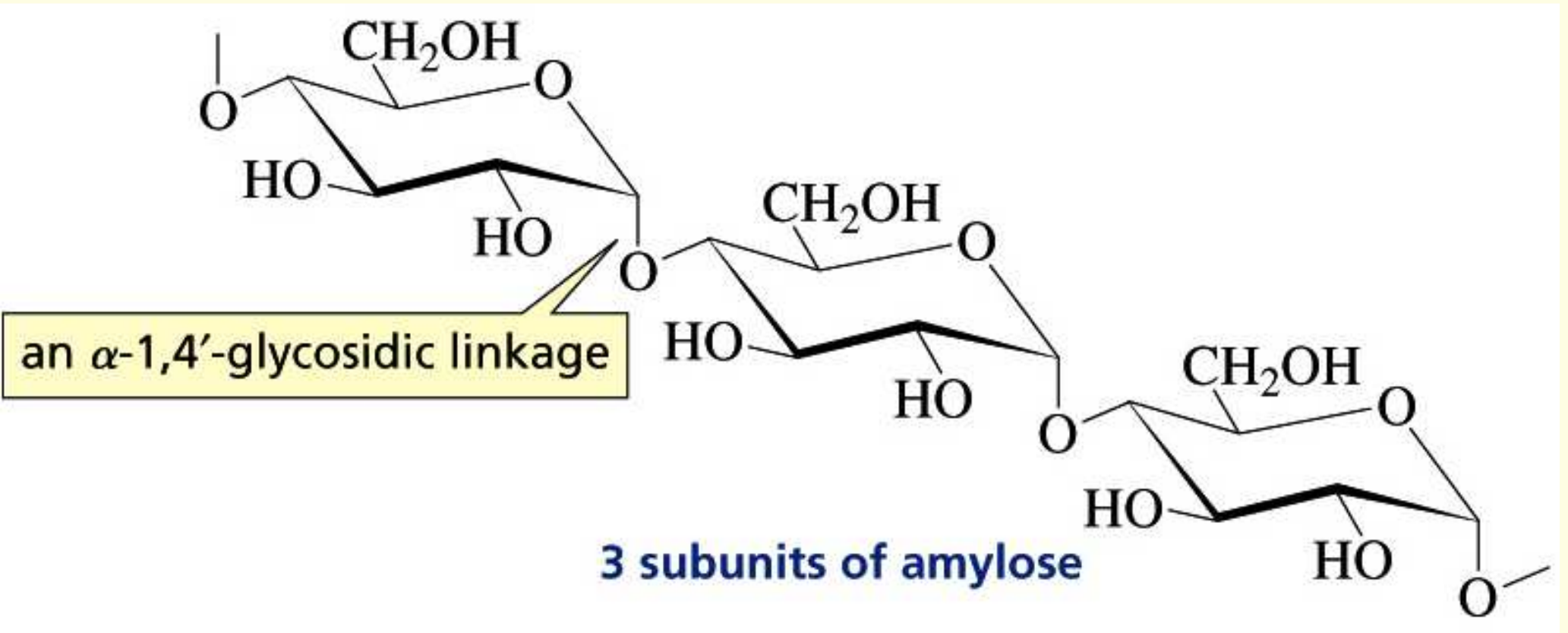
### 1. 直链淀粉 (20~30 %)

**M**约为15~60万 (1000个葡萄糖单位以上)

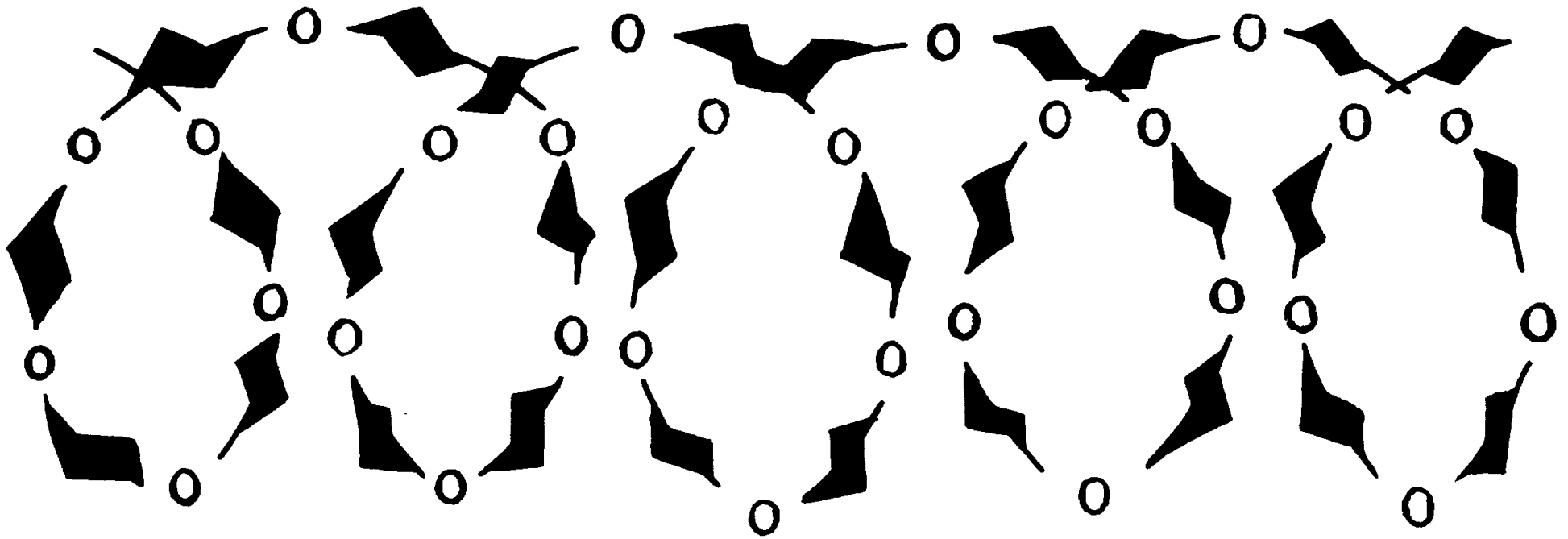


直链淀粉虽属线型高聚物，但卷曲成螺旋状，犹如线圈一样，紧密堆积在一起，水分子难以接近，故难溶于水。

# 直链淀粉 (amylose)



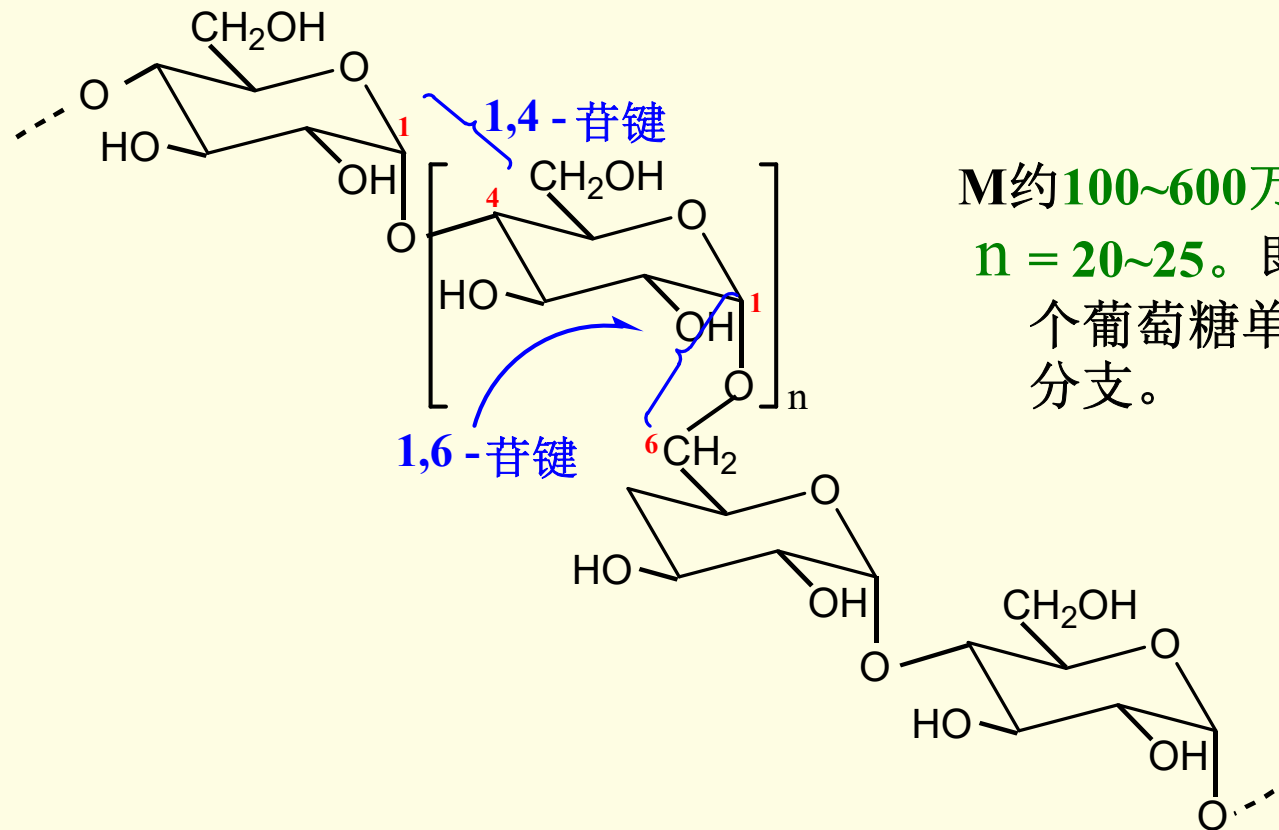
## 直链淀粉的螺旋结构示意图





## 2 支链淀粉 (70~80 %)

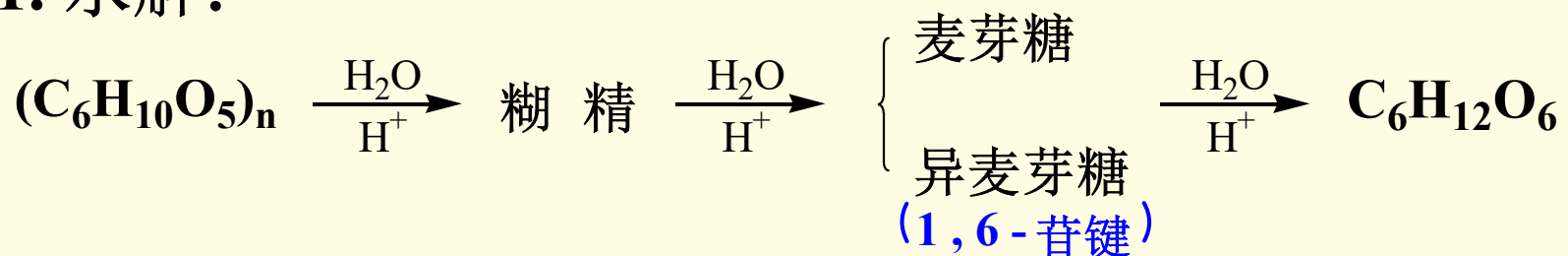
主链:  $\alpha$ -1,4 苷键; 支链:  $\alpha$ -1,6 苷键。



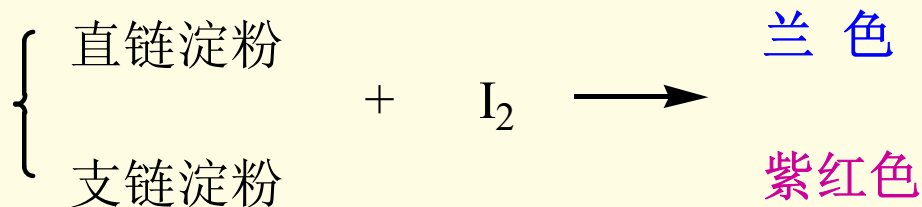
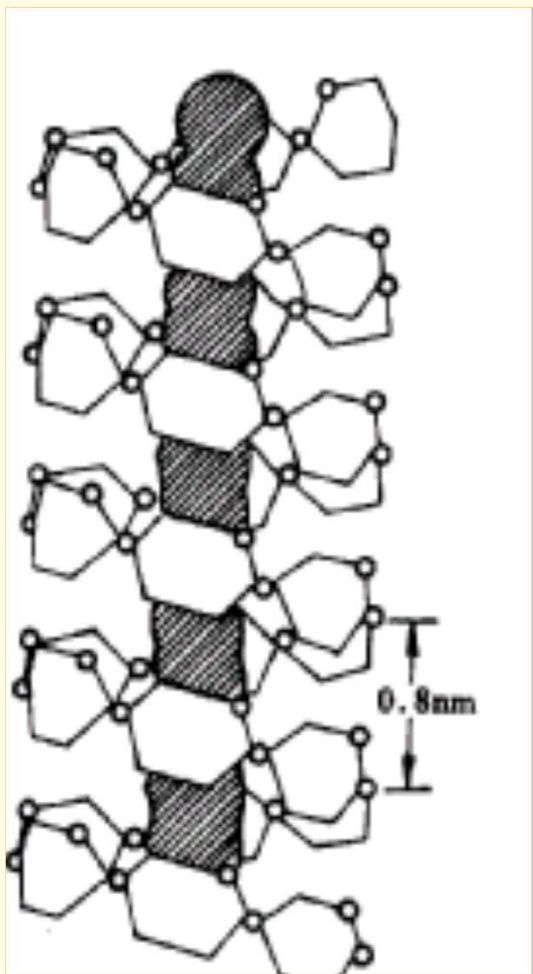
因支链淀粉具有高度的分支，水分子易于接近而溶于水。

### 3 淀粉的性质:

#### 1. 水解:



#### 2. 显色反应:



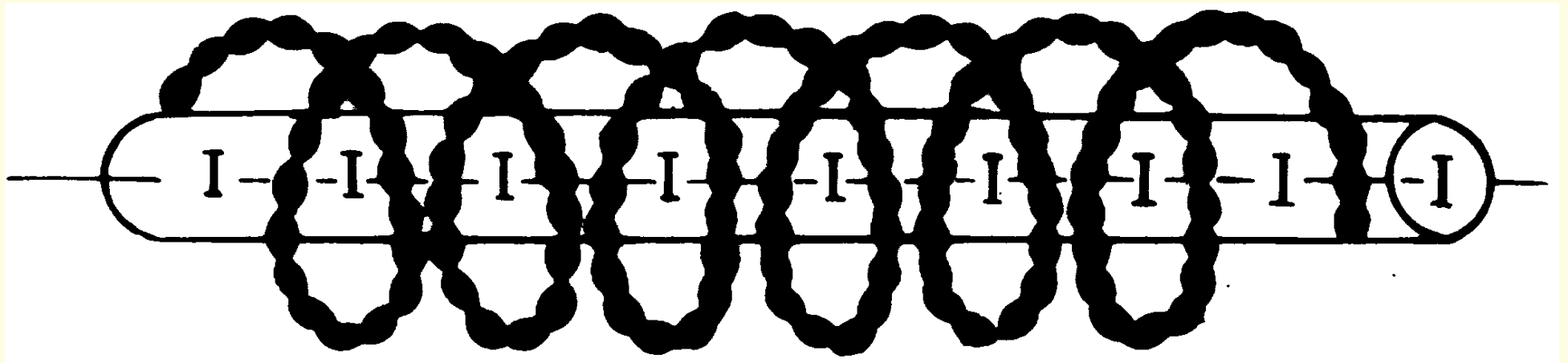
为什么会有这样的颜色变化?

这是因为淀粉二级结构中的孔穴（每圈为六个葡萄糖单位）恰好可以络合碘分子，而形成一个有色络合物的缘故。

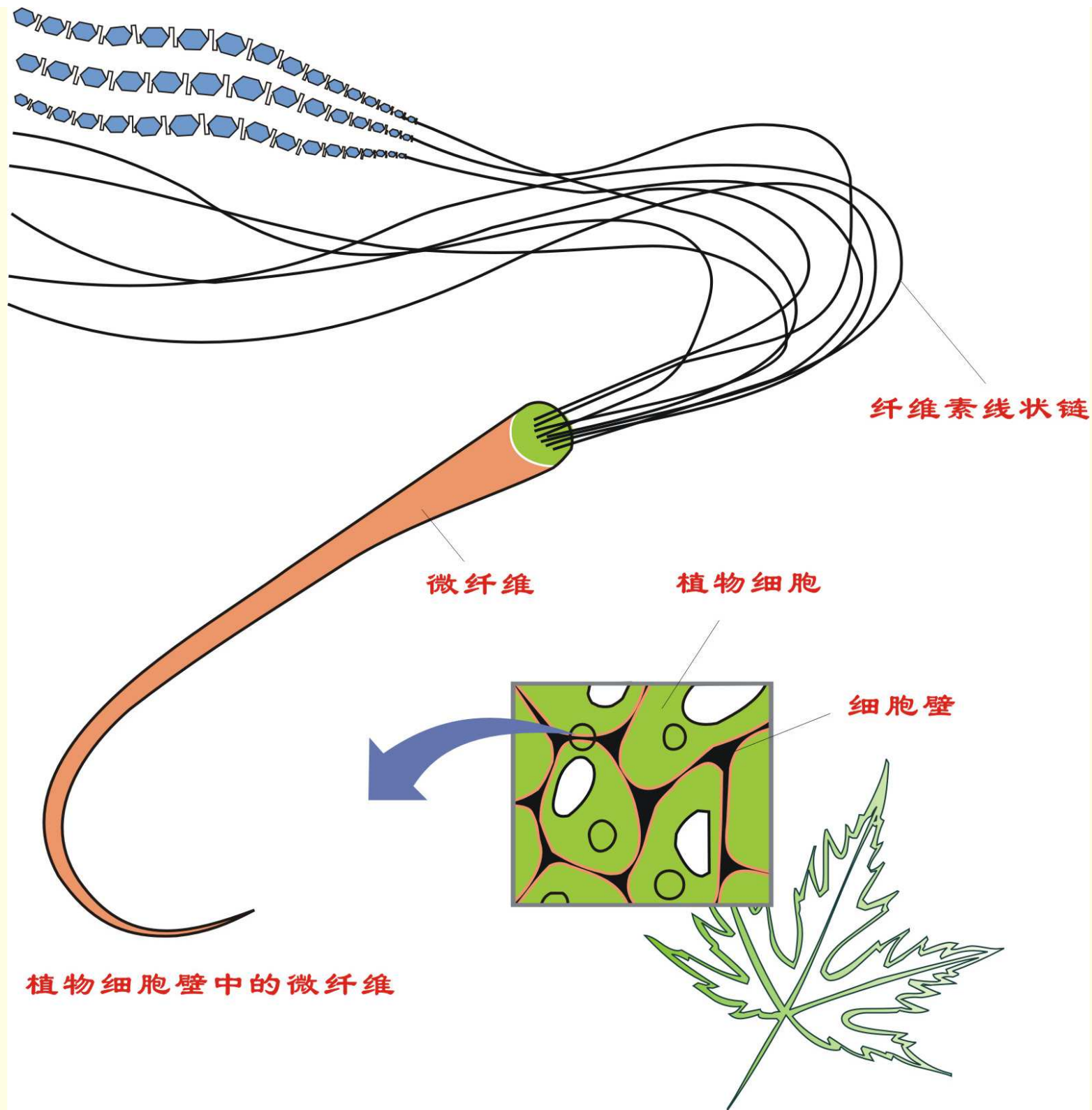
#### 3. 还原性:

淀粉分子的末端虽有自由的苷羟基，却不显示还原性。

## 淀粉与碘形成络合物示意图

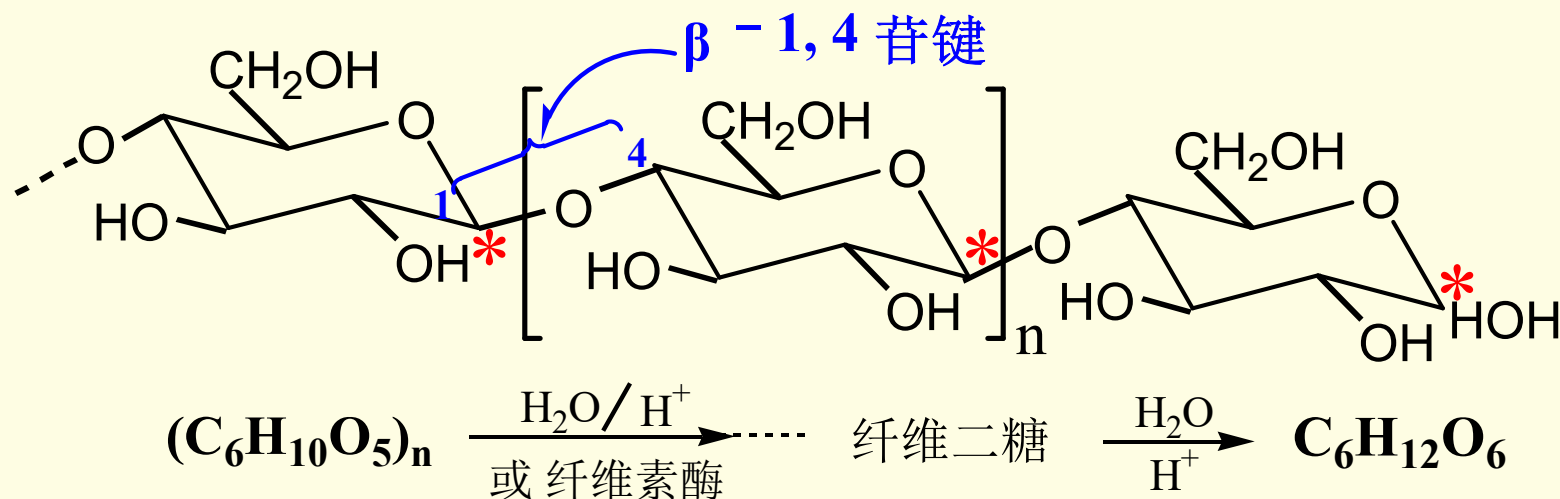


# 植物细胞壁中的纤维素



## § 14-4-2 纤维素 (Cellulose)

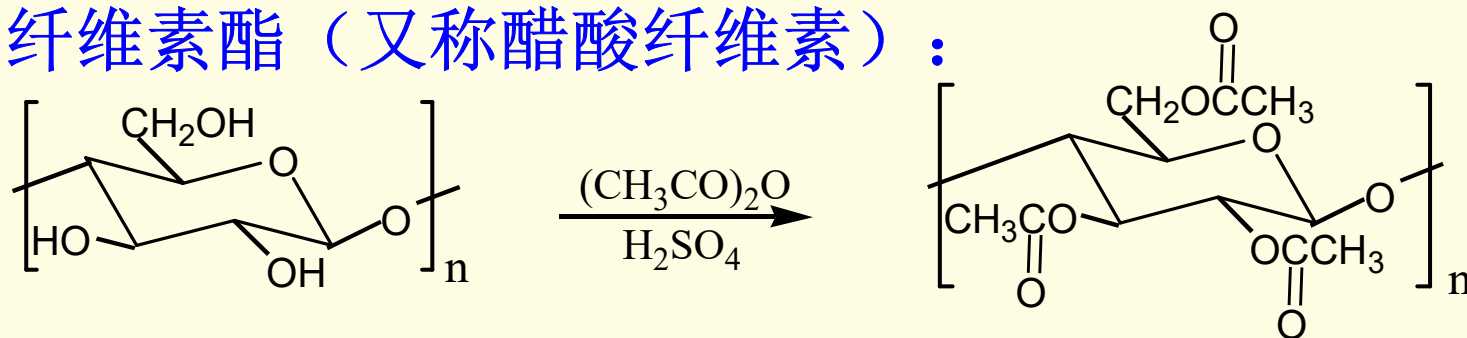
由葡萄糖以 $\beta$ -1,4 苷键连接而成。



纤维素与淀粉在结构上的差异仅在于两个葡萄糖分子的连接方式不同。

纤维素及其衍生物有着重要的用途。

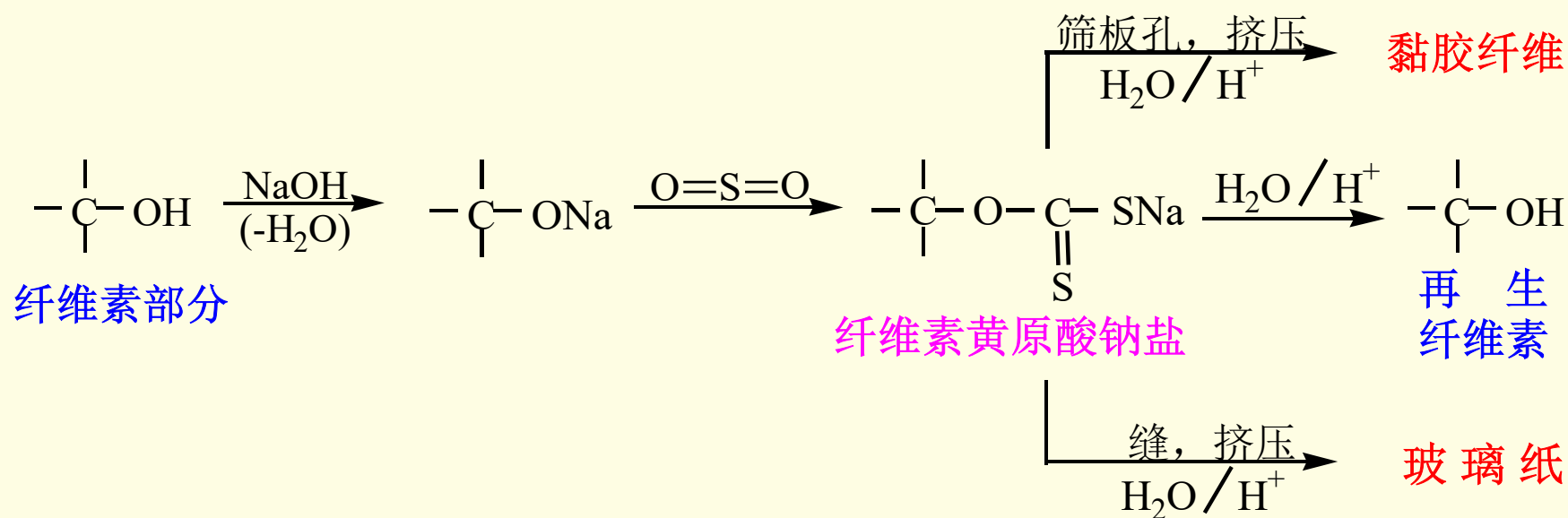
### 1. 纤维素酯 (又称醋酸纤维素) :



三醋酸纤维素可部分水解得到二醋酸纤维素，后者溶于丙酮和乙醇，不易燃，可用来制造胶片、人造丝和塑料等。

纤维素与硝酸和浓硫酸作用，则得到硝酸纤维素。

## 2. 纤维素黄原酸酯：





## 例题与习题

---

- 正误判断
- ( ) 1、D-葡萄糖的IR谱图中没有羰基的吸收峰，说明它的羰基与羟基形成了环状半缩醛结构。
- ( ) 2、果糖是酮糖，所以不能被Tollen试剂氧化。
- ( ) 3、蔗糖是葡萄糖和果糖通过半缩醛羟基缩合得到的双糖，因此是非还原糖