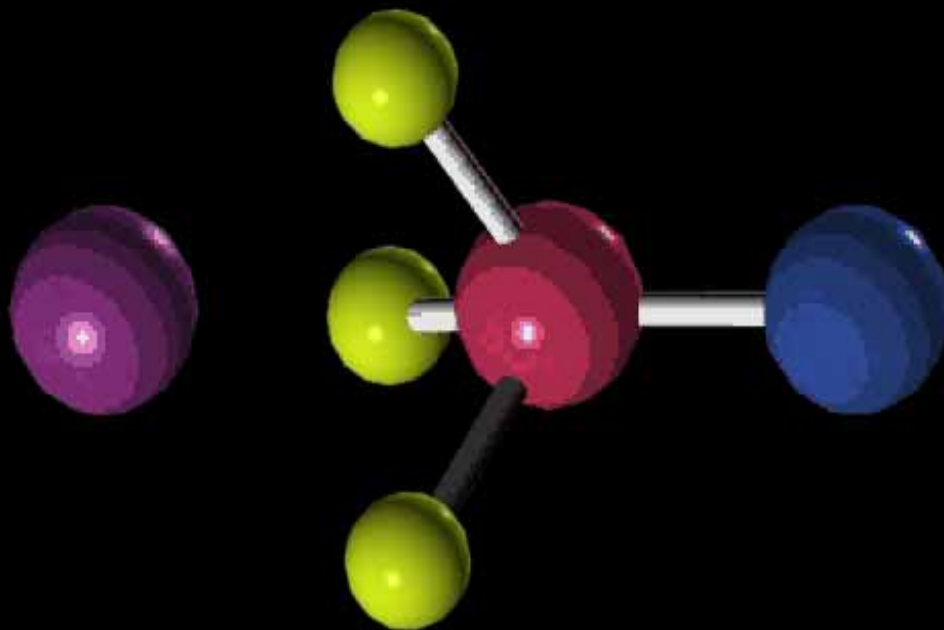
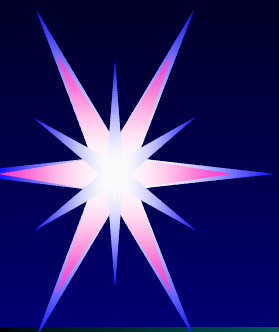


# 有机化学

( Organic Chemistry )

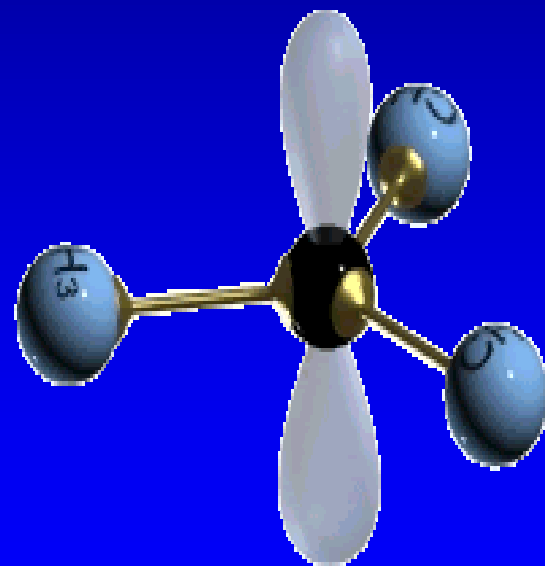


制作：付蕾 朱凤岗

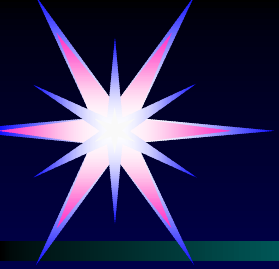


# 有机化学

( Organic Chemistry )



制作：付蕾 朱凤岗



# 第十五章 糖类化合物

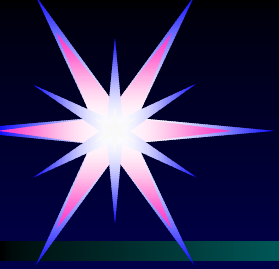
## ( Saccharides )

第一节 概述 ( Summary )

第二节 单糖 ( Monosaccharides )

第三节 二糖 ( Disaccharides )

第四节 多糖 ( Polysaccharides )



# 第一节 概述

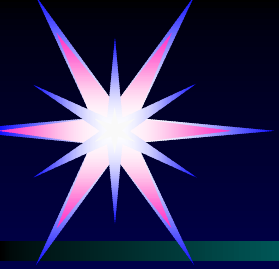
## ( Summary )

### 一、糖类化合物的定义

( Definition of saccharides )

### 二、糖类化合物的分类

( Classification of saccharides )



# 一、糖类化合物的定义

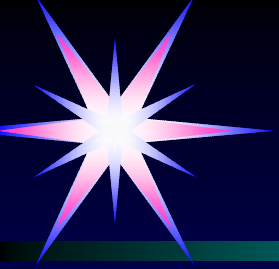
## ( Definition of saccharides )

人类的遗憾——自身没有生产糖类化合物的本领。

植物的骄傲——通过光合作用产生糖。

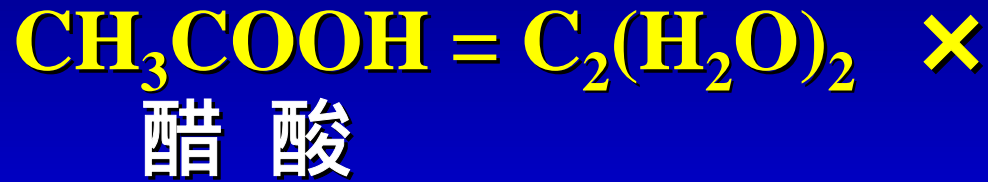
糖类化合物的元素组成——C、H、O。  
通式为  $C_m(H_2O)_n$ ，因此又称碳水化合物。

例如： $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$  葡萄糖

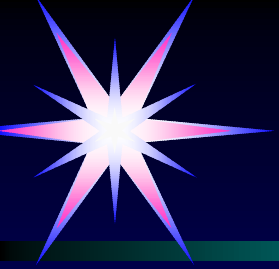


# 一、糖类化合物的定义

( Definition of saccharides )



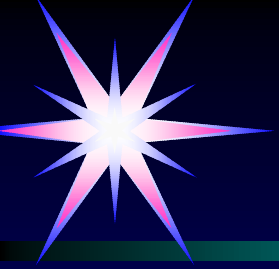
从结构上看，糖类化合物是指多羟基醛或多羟基酮以及水解后能生成多羟基醛或多羟基酮的一类化合物。



## 二、糖类化合物的分类

### ( Classification of saccharides )

- 单糖 ( Monosaccharides ) :  
不能水解的多羟基醛或酮。葡萄糖、果糖。
- 低聚糖 ( Oligosaccharides ) :  
水解生成2—10个单糖分子。蔗糖、麦芽糖。
- 多糖 ( Polysaccharides ) :  
水解生成10个以上单糖分子。淀粉、纤维素。

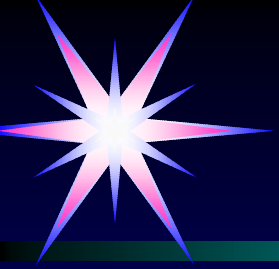


## 第二节 单糖

### ( Monosaccharides )

- 一、单糖的分类  
(Classification of monosaccharides)
- 二、单糖的结构  
(Structure of monosaccharides)
- 三、单糖的物理性质  
(Properties of monosaccharides)
- 三、单糖的化学性质  
(Reactions of monosaccharides)

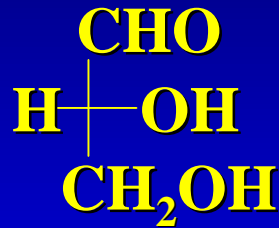




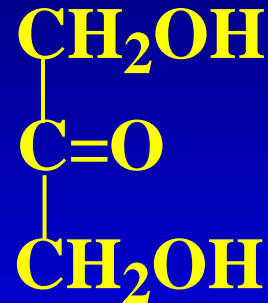
# 一、单糖的分类

## (Classification of monosaccharides)

1. 据官能团分：醛糖、酮糖

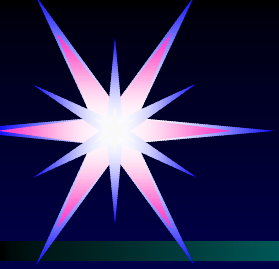


最小的醛糖



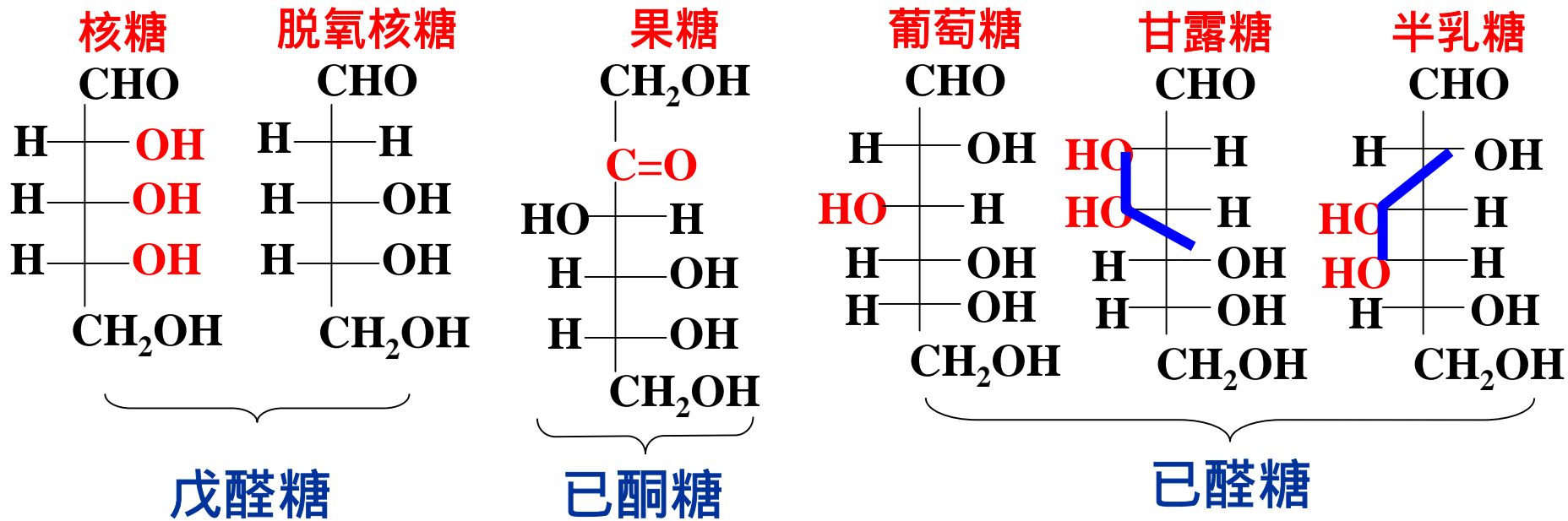
最小的酮糖

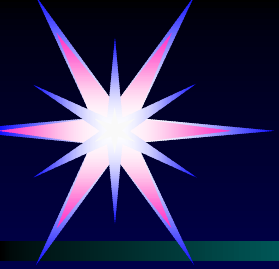
2. 据碳原子数分：丙、丁、戊、己...



# 一、单糖的分类

## (Classification of monosaccharides)



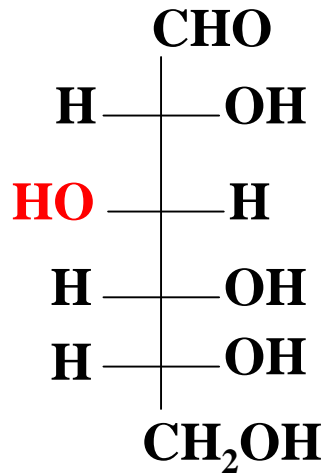


## 二、单糖的结构

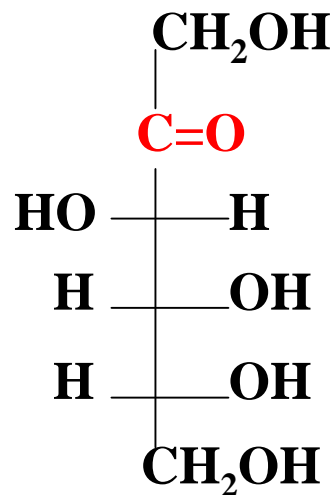
### (Structure of monosaccharides)

#### 1. 单糖的开链式结构

葡萄糖



果糖



己醛糖

16

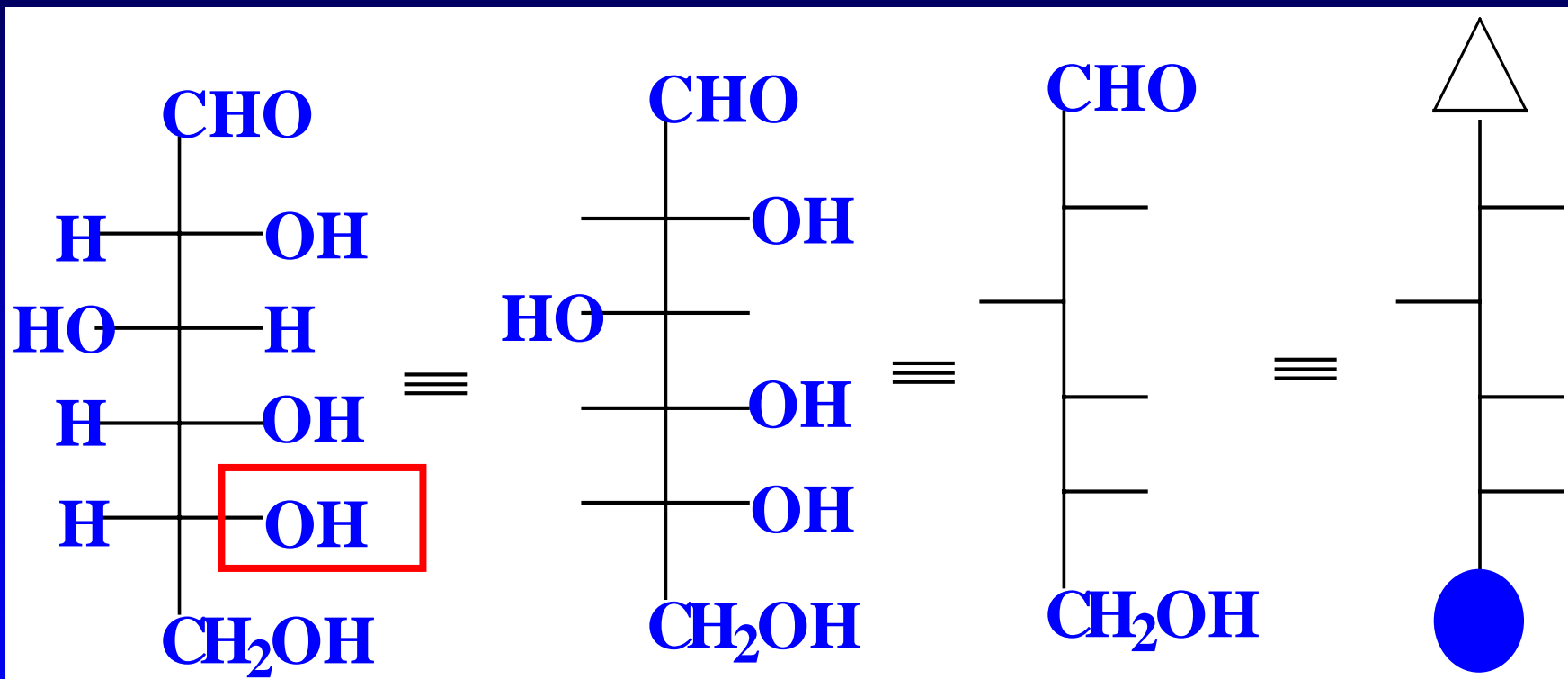
$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ D} \\ 8 \text{ L} \end{array} \right.$

己酮糖

8

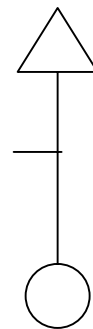
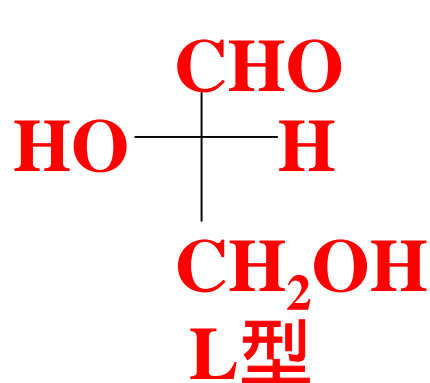
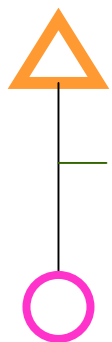
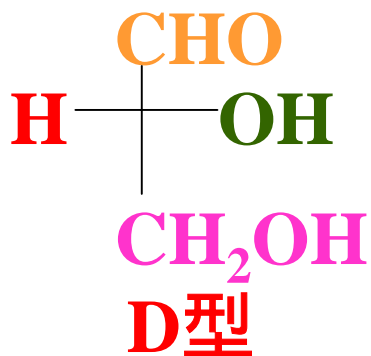
$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ D} \\ 4 \text{ L} \end{array} \right.$

# 开链式结构的表示方法

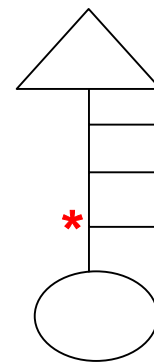
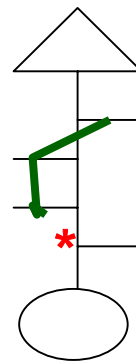
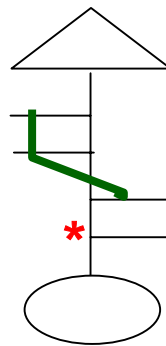
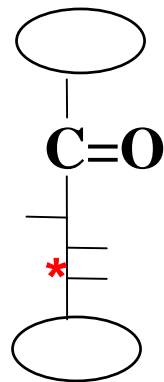
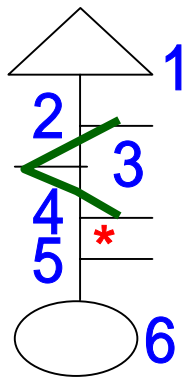


# 开链式结构的构型表示法：

凡是离羰基最远的 C\* 构型与 D—甘油醛相同者为 D 型，反之为 L 型。



# 需记住的糖



**D - 葡萄糖**  
**D-glucose**

**D - 果糖**  
**D-fructose**

**D - 甘露糖**  
**D-mannose**

**D - 半乳糖**  
**D-galactose**

**D - 核糖**  
**D-ribose**



## 2. 单糖的环状结构

### 单糖的变旋现象 (Mutarotation)

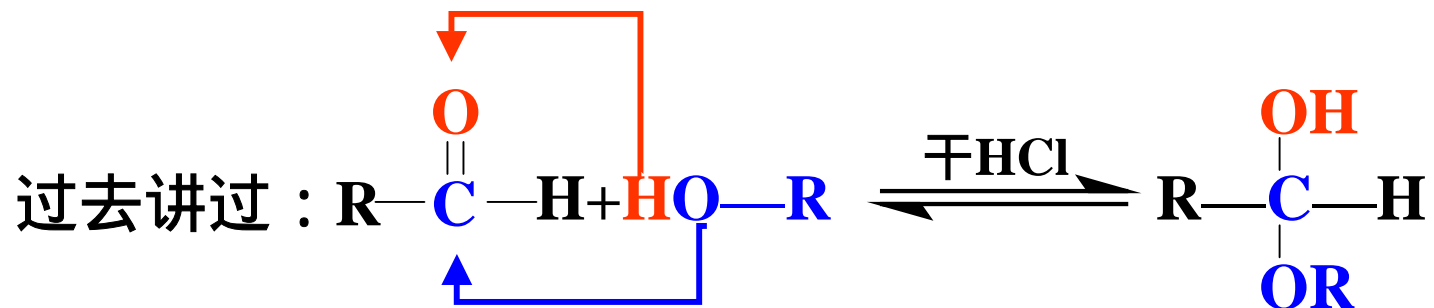
#### D - 葡萄糖

在低温乙醇溶液中结晶  $\xrightarrow{\text{溶于水}}$   $[\alpha] = +112^\circ$

在高温吡啶溶液中结晶  $\xrightarrow{\text{溶于水}}$   $[\alpha] = +18.7^\circ$

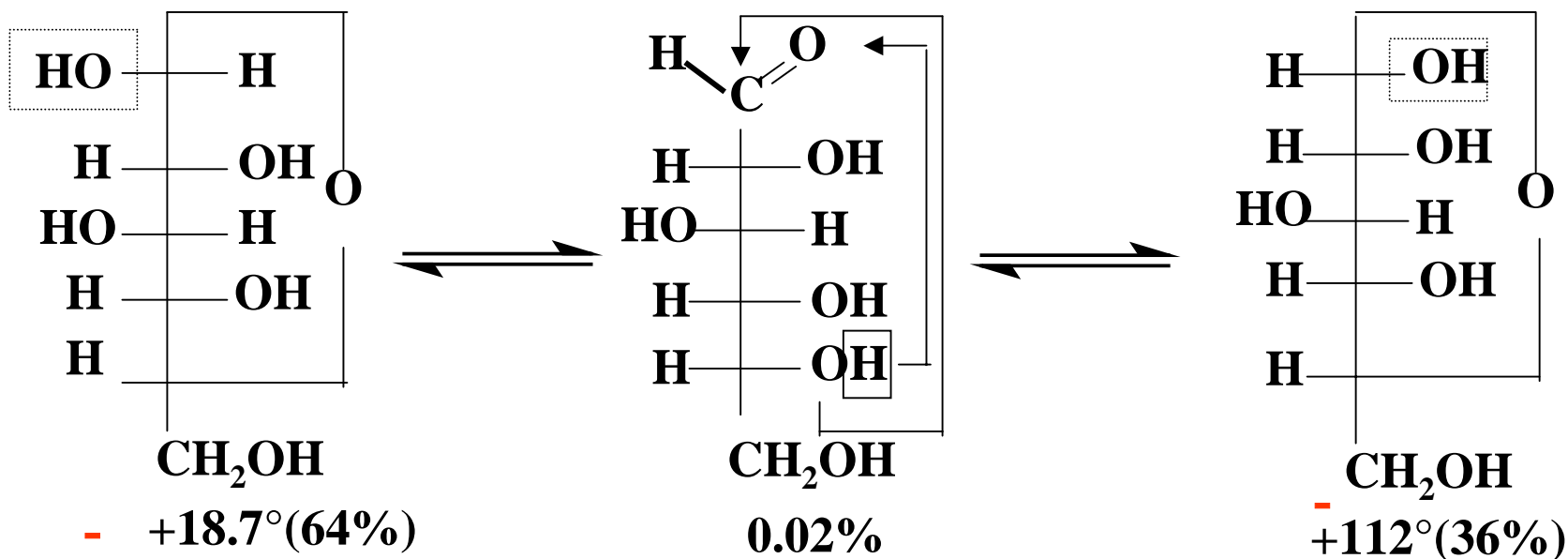
$\xrightarrow{\text{放置}}$   $[\alpha] = +52.7^\circ \longrightarrow$  久置不变

# (1) 单糖的氧环式—费歇尔投影式



在葡萄糖中  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_1 \text{ 为 } -\text{CHO} \\ \text{C}_5 \text{ 为 } -\text{OH} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{环状半缩醛}$





$$[\alpha] = +52.7^\circ$$

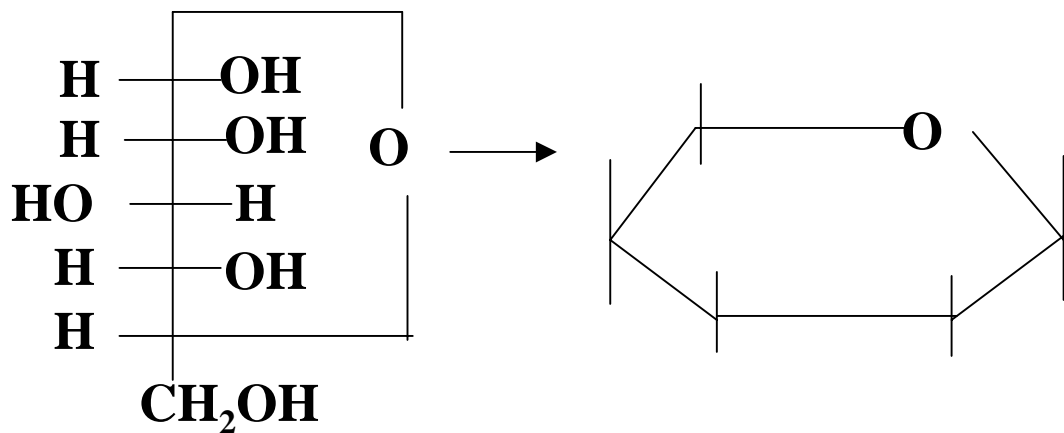
标准：半 - OH和决定构型碳原子上 - OH同侧为  $\alpha$  - ，

半 - OH和决定构型碳原子上 - OH异侧为  $\beta$  - ，

其他单糖及含半 - OH 二糖均发生变旋现象。

## (2) 单糖的透视式—哈武斯式

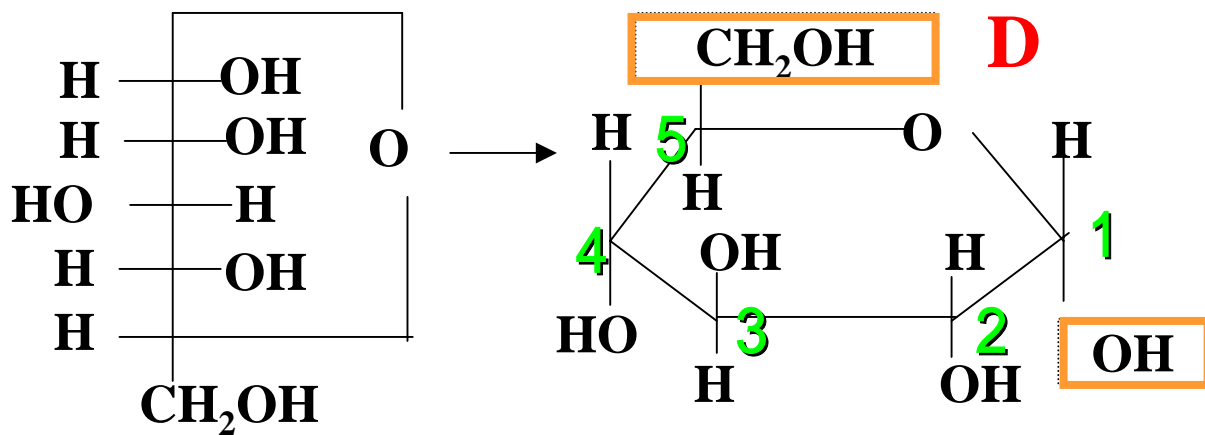
**原则：** 把成环的C、O画成六(五)角环，  
一般“O”放后右(上)方；



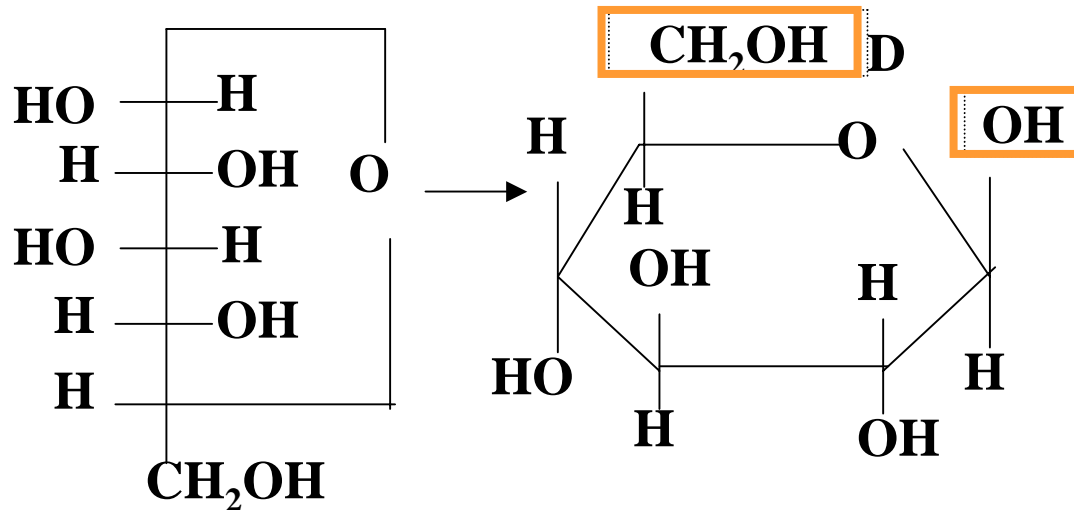
**- D - 葡萄糖**

## (2)单糖的透视式—哈武斯式 (Haworth)

若C 顺时针编号，遵循“左上右下”原则；  
D型糖尾基在上，L型糖尾基在下。若C 逆时针编号，排列相反。

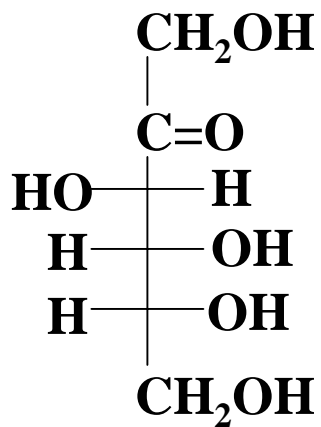


- D - 葡萄糖



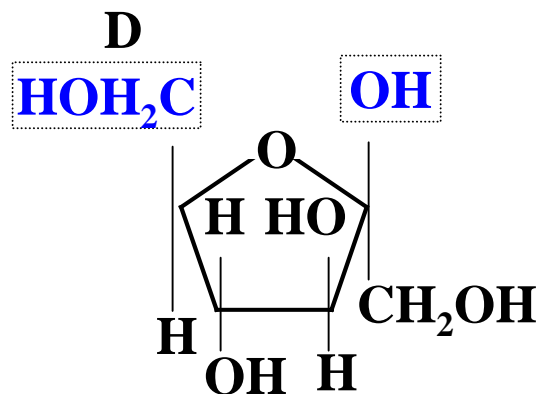
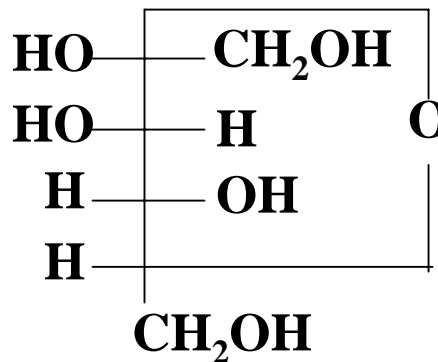
- D - 葡萄糖

结论：半缩醛羟基与尾基同侧  
 半缩醛羟基与尾基异侧  
 （与碳原子排列方式无关）

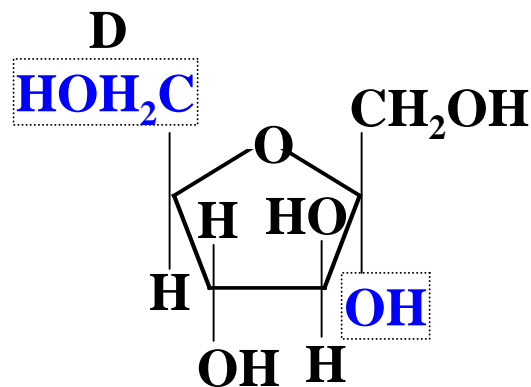
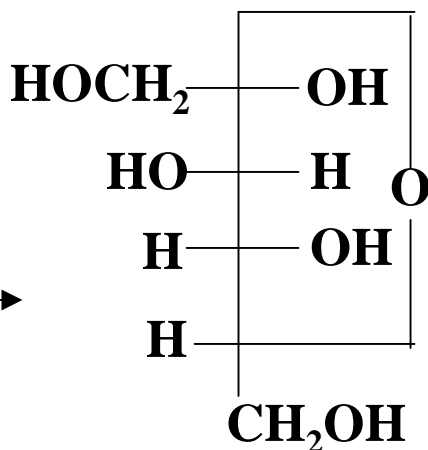


**D—果糖**

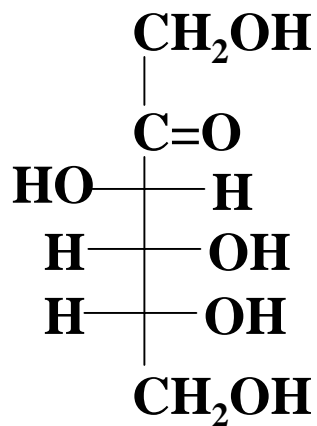
2.5  
成环



**- D - 呋喃果糖**

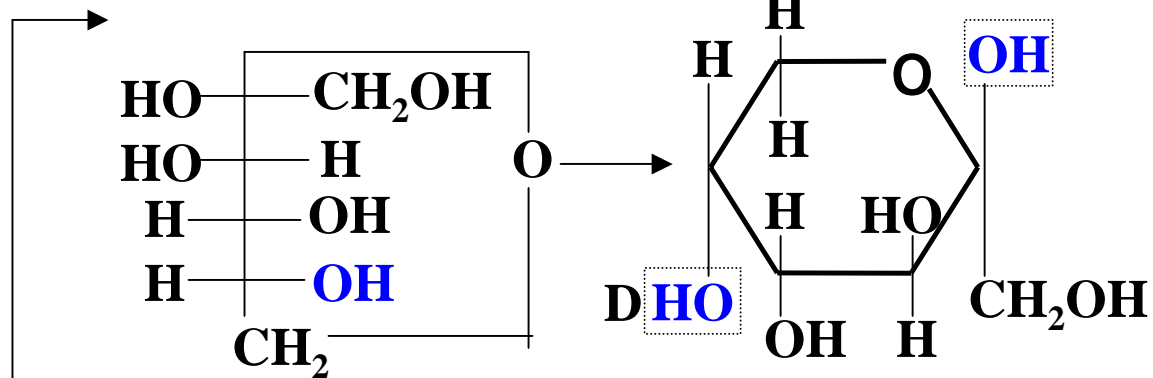


**- D - 呋喃果糖**

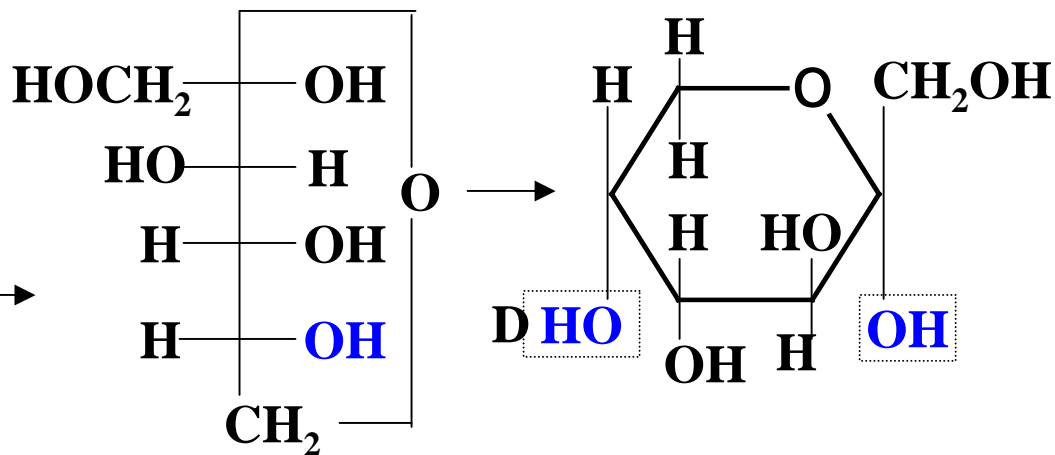


**D - 果糖**

2.6成环

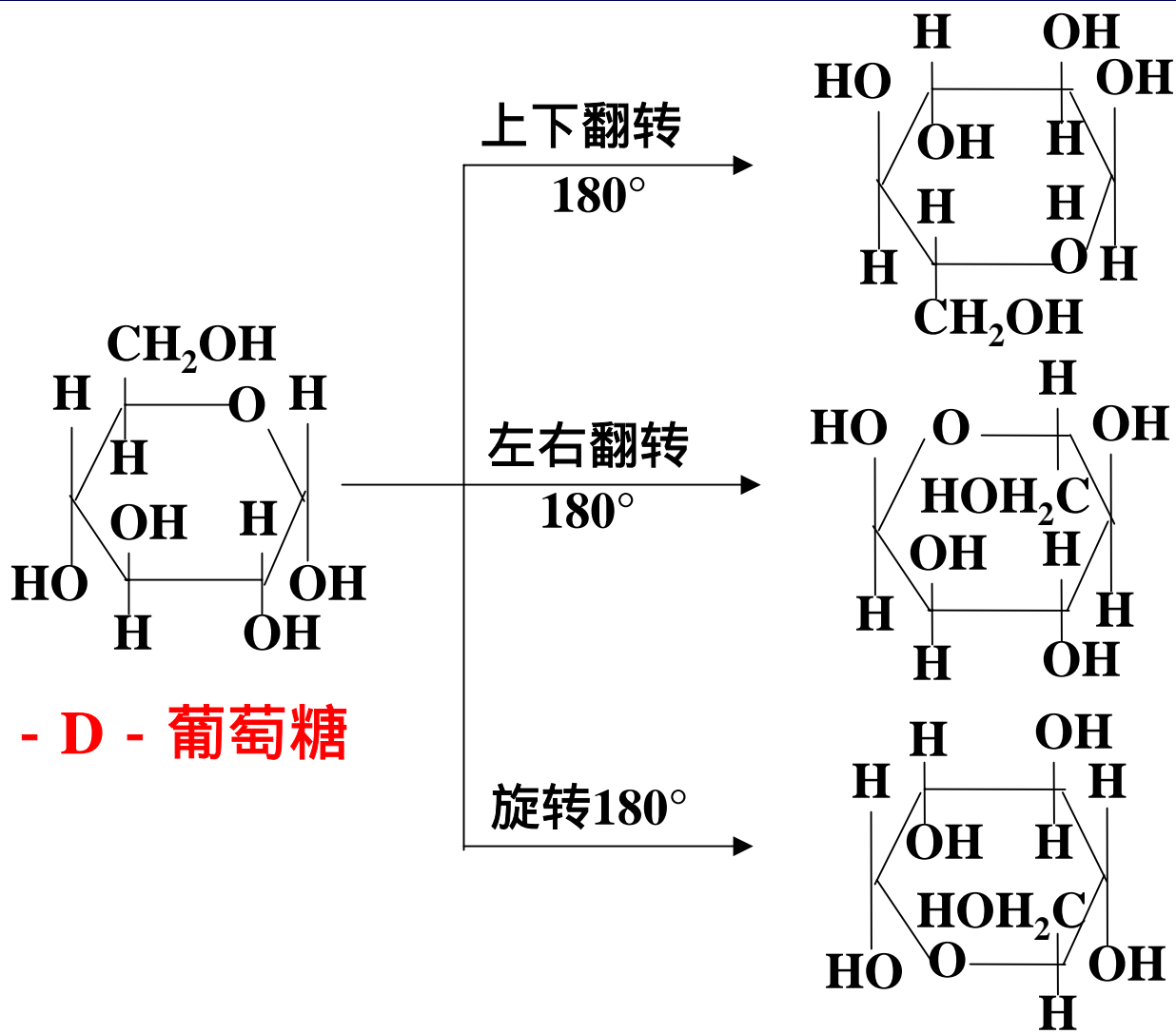


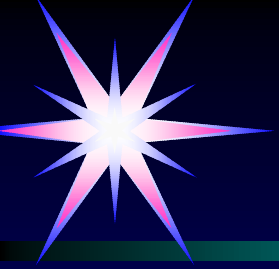
**- D - 吡喃果糖**



**- D - 吡喃果糖**

# 哈武斯透视式的旋转与翻转



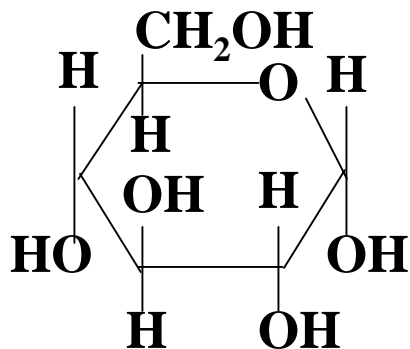


# 如何辨别环状单糖的构型？

- 1.找半缩醛羟基 与氧相邻碳上的羟基
- 2.判断环碳排列方式 顺、逆时针
- 3.找尾基，判断D，L 顺，尾基在上，D  
逆，尾基在上，L
- 4.判断 尾基与半缩醛羟基同侧  
尾基与半缩醛羟基异侧
- 5.写出糖的名称

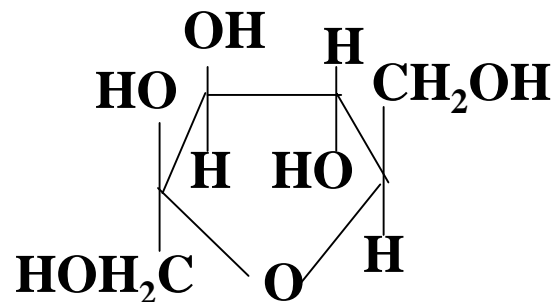


# 练习：



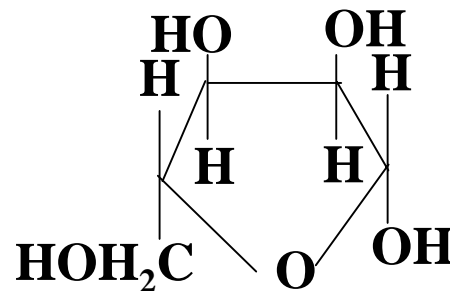
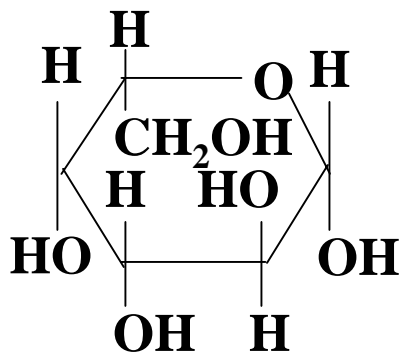
- D - 葡萄糖

- D - 果糖

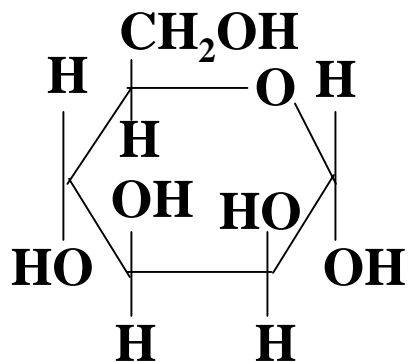


- L - 半乳糖

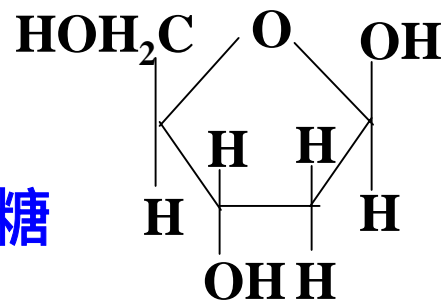
- D - 核糖



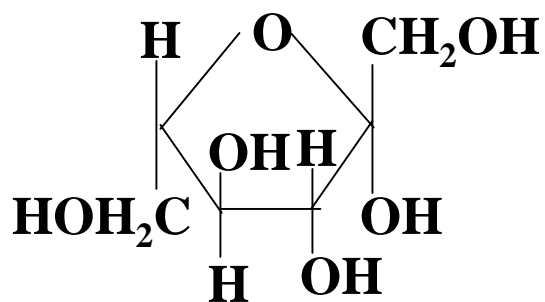
# 练习：



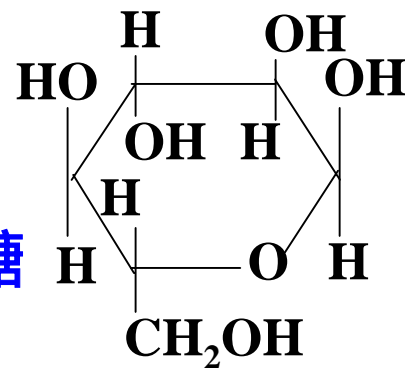
- D - 甘露糖



- D - 脱氧核糖



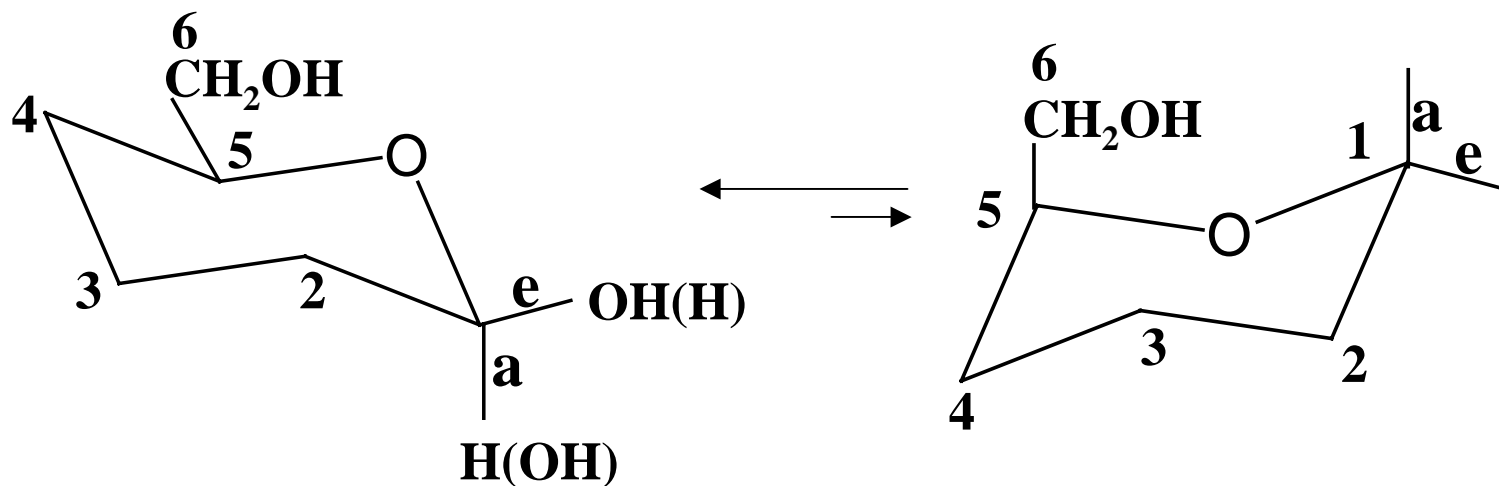
- L - 果糖



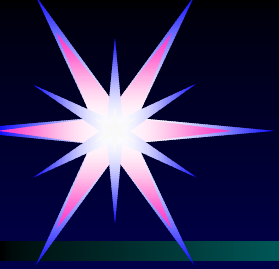
- D - 葡萄糖

### (3) 单糖的构象：

以葡萄糖为例，类似环己烷



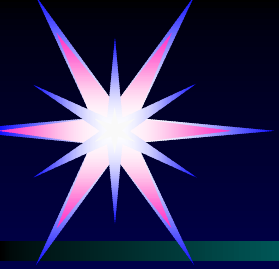
半 - OH占e 键者为  $\alpha$ -D-葡萄糖64%(优构)  
半 - OH占a 键者为  $\beta$ -D-葡萄糖36%



## 三、单糖的物理性质

### (Properties of monosaccharides)

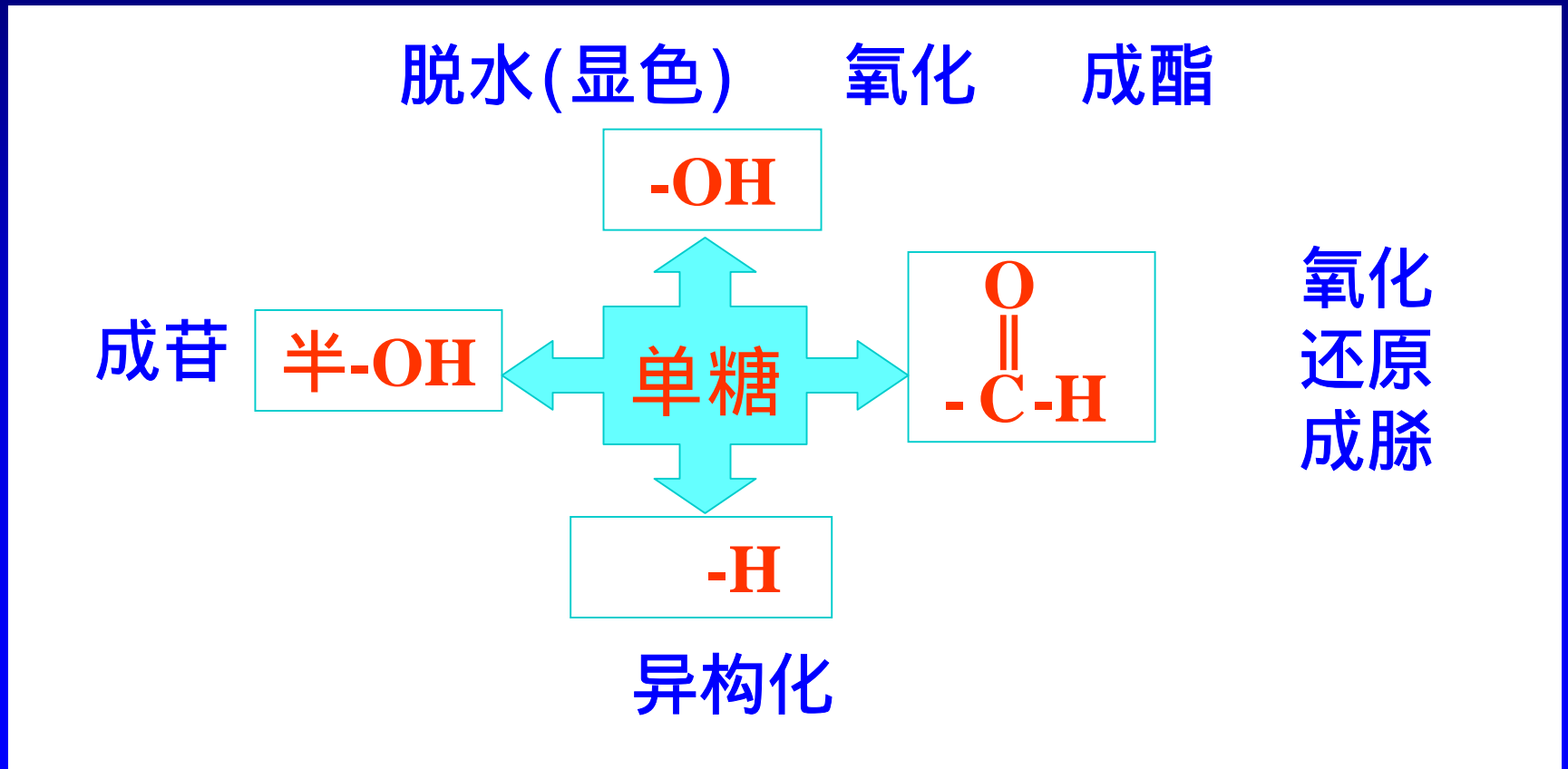
- 溶于水、乙醇，不溶于有机溶剂  
(含多个亲水基)；
- 有旋光性(有C\*)和变旋现象；
- 有甜味，但各种糖甜度不一：  
蔗100、葡74、果173；



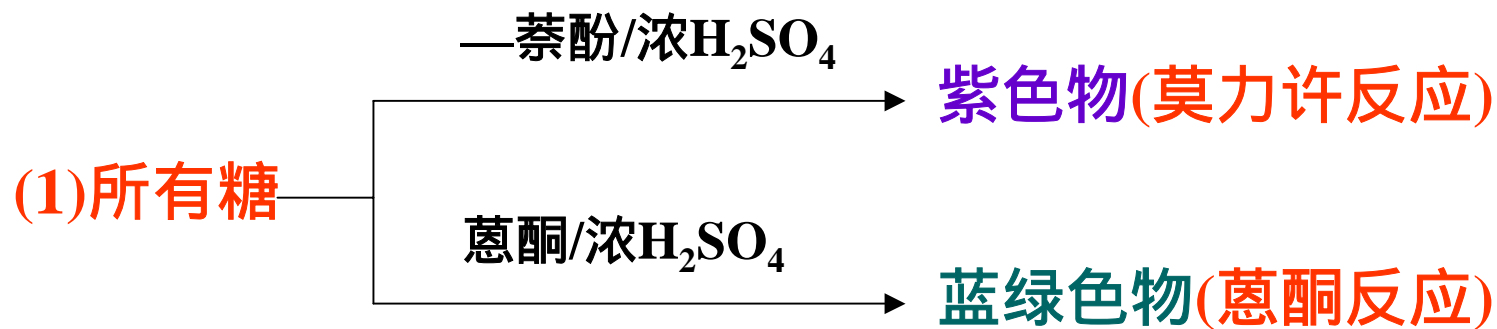
# 三、单糖的化学性质

## (Reactions of monosaccharides)

结构分析：



# 1. 显色反应





# 1. 显色反应

(2) 酮糖(水解后生成酮糖的二糖)  $\xrightarrow{\text{间苯二酚/浓HCl}}$  红色物

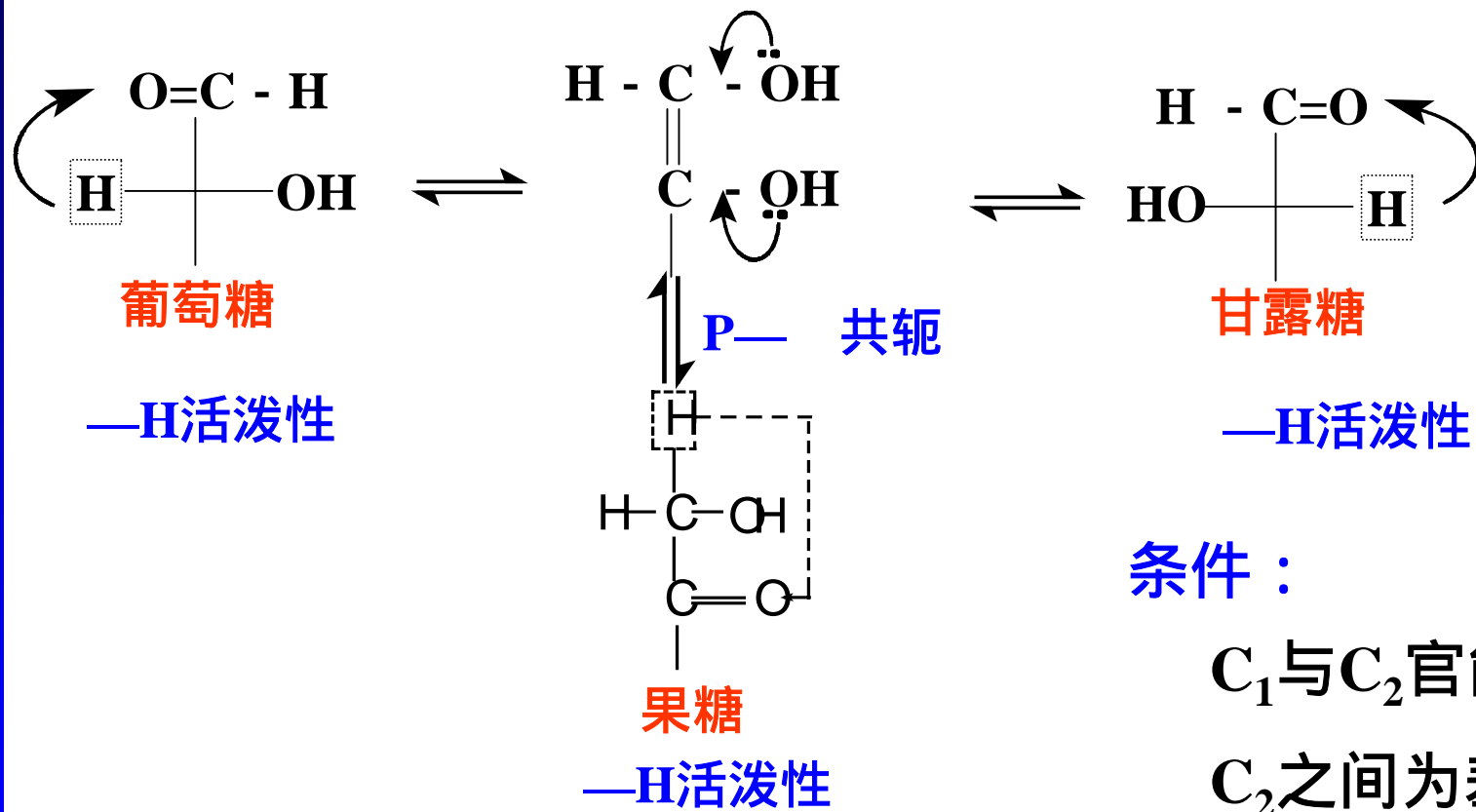
醛糖反应慢且非红色 (西列凡诺夫反应)

(3) 戊糖  $\xrightarrow{\text{5-甲基-1,3-苯二酚/HCl}}$  绿色物(皮阿耳反应)

(4) 脱氧核糖  $\xrightarrow{\text{二苯胺/CH}_3\text{COOH, H}_2\text{SO}_4}$  蓝色物(狄斯克反应)

## 2. 异构化作用

用酶或碱催化



条件：

$\text{C}_1$ 与 $\text{C}_2$ 官能团异构

$\text{C}_2$ 之间为差向异构

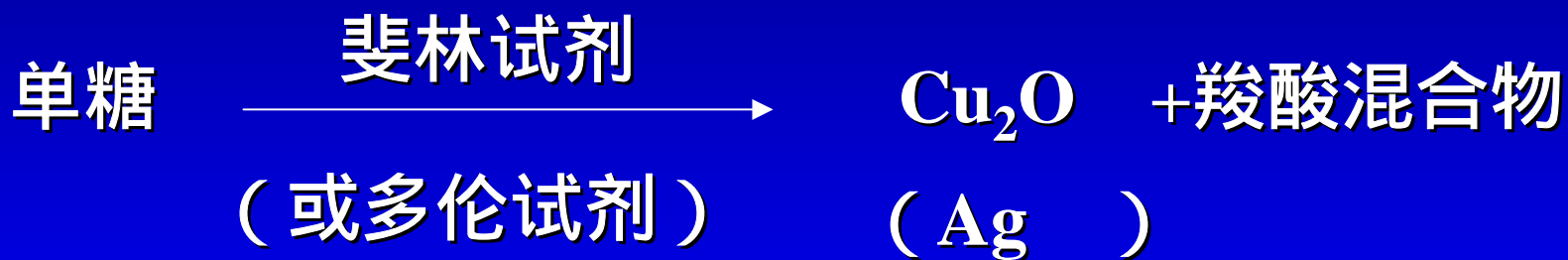




### 3. 氧化反应：

反应较复杂，所得产物与氧化剂，溶液pH值有关。

#### (1) 在OH<sup>-</sup>中：



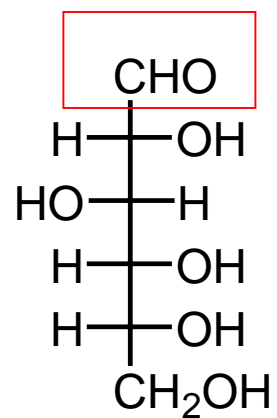
**还原糖**：凡能还原斐林试剂的糖

**范围**：所有单糖和有半-OH的二糖

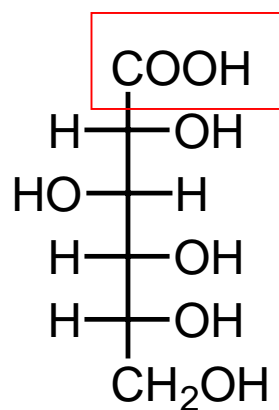
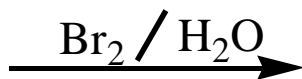
### 3. 氧化反应：

#### (2) 在H<sup>+</sup>中

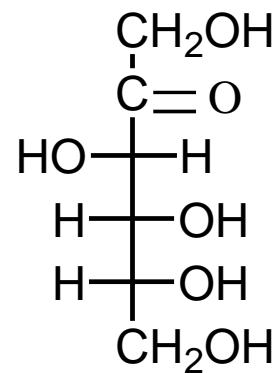
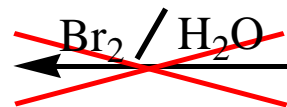
弱氧化剂： $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$  - CHO - COOH (糖酸)



D-葡萄糖

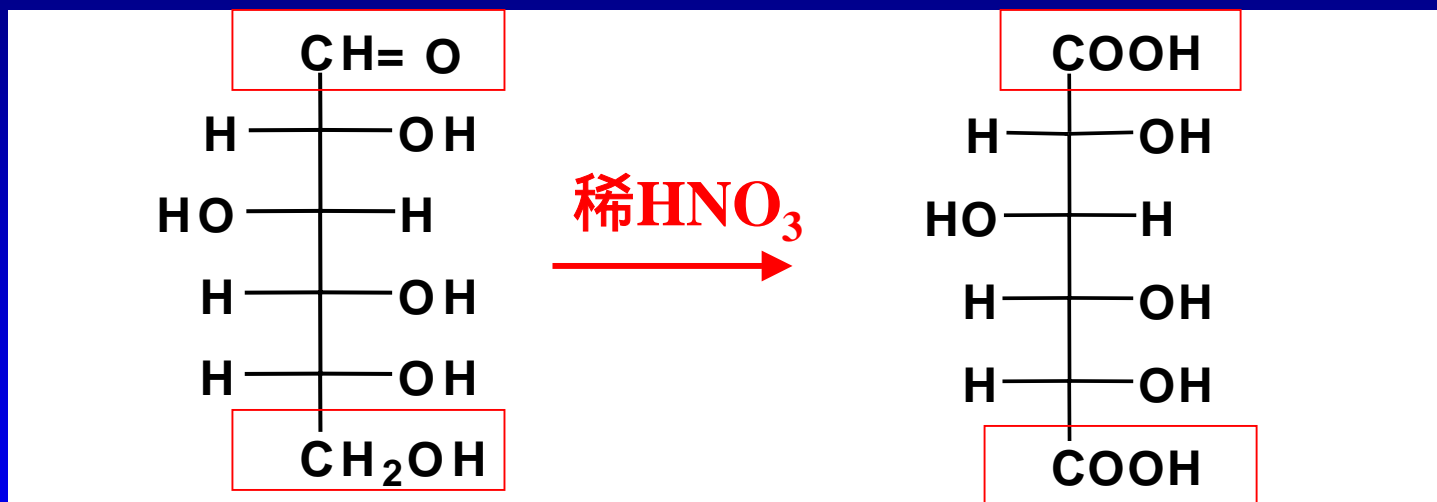
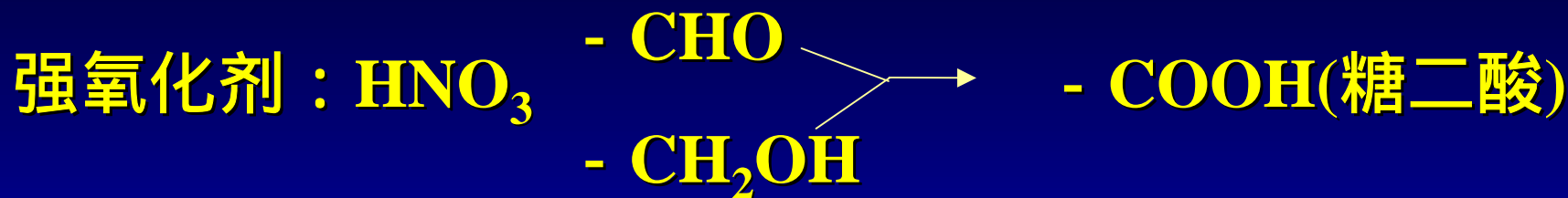


D-葡萄糖酸

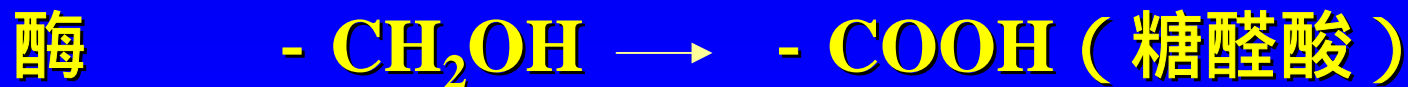


D-果糖

### 3. 氧化反应：

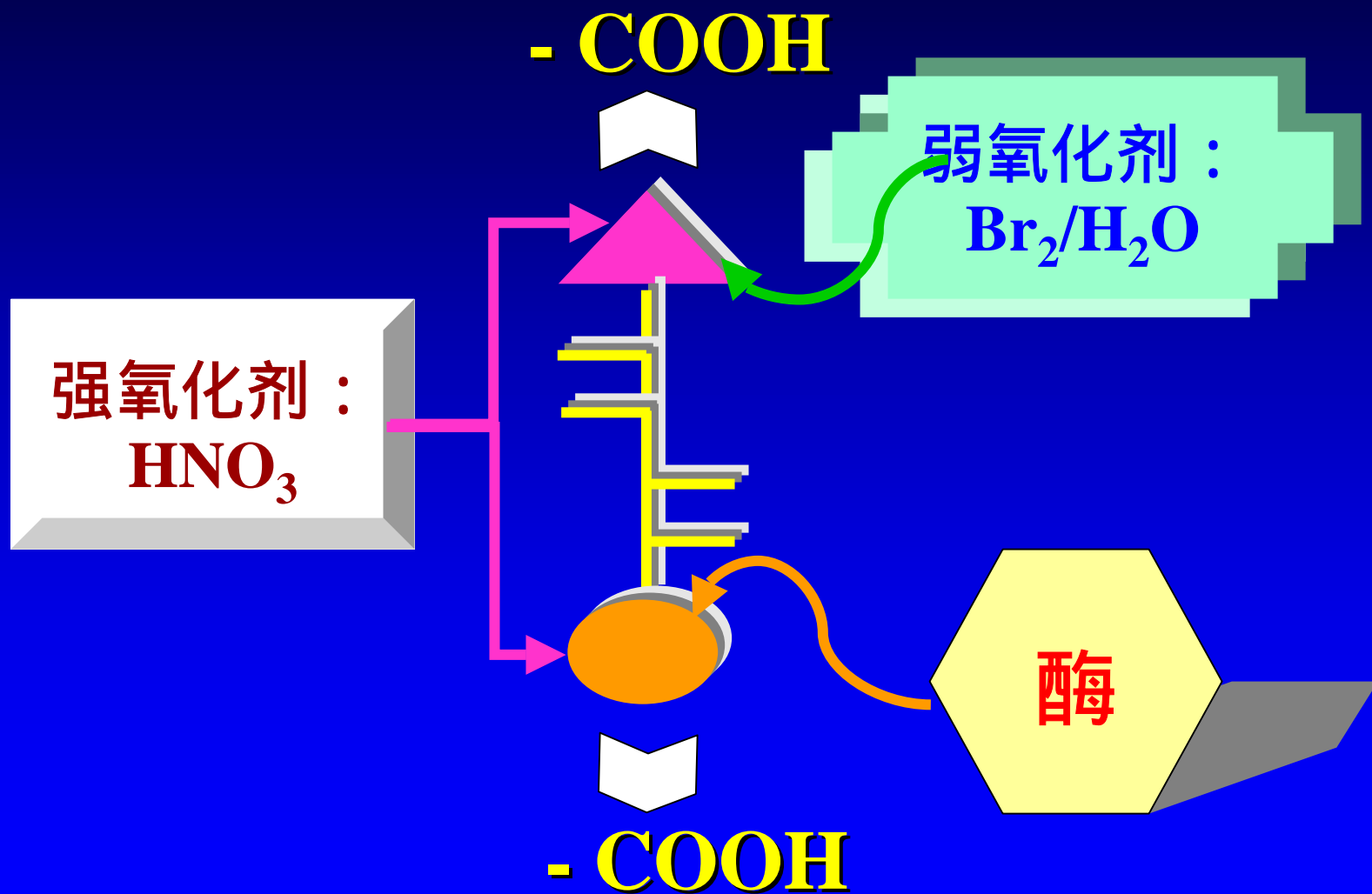


(3) 在生物体中：

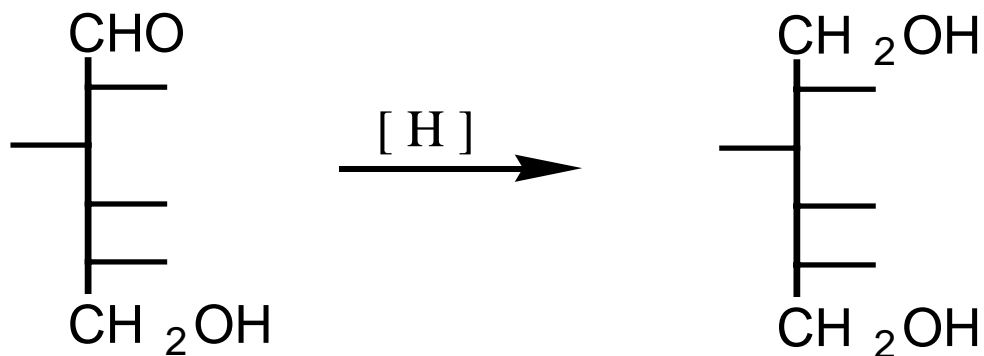
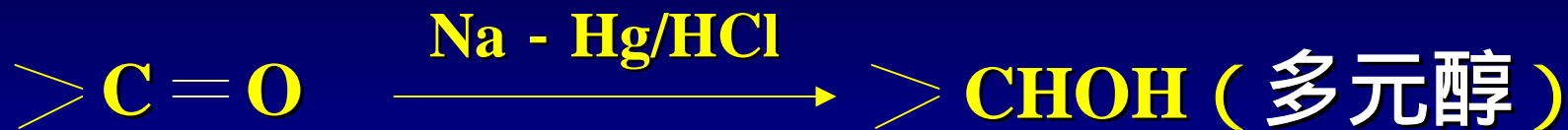


制作：付蕾 朱凤岗

### 3. 氧化反应：

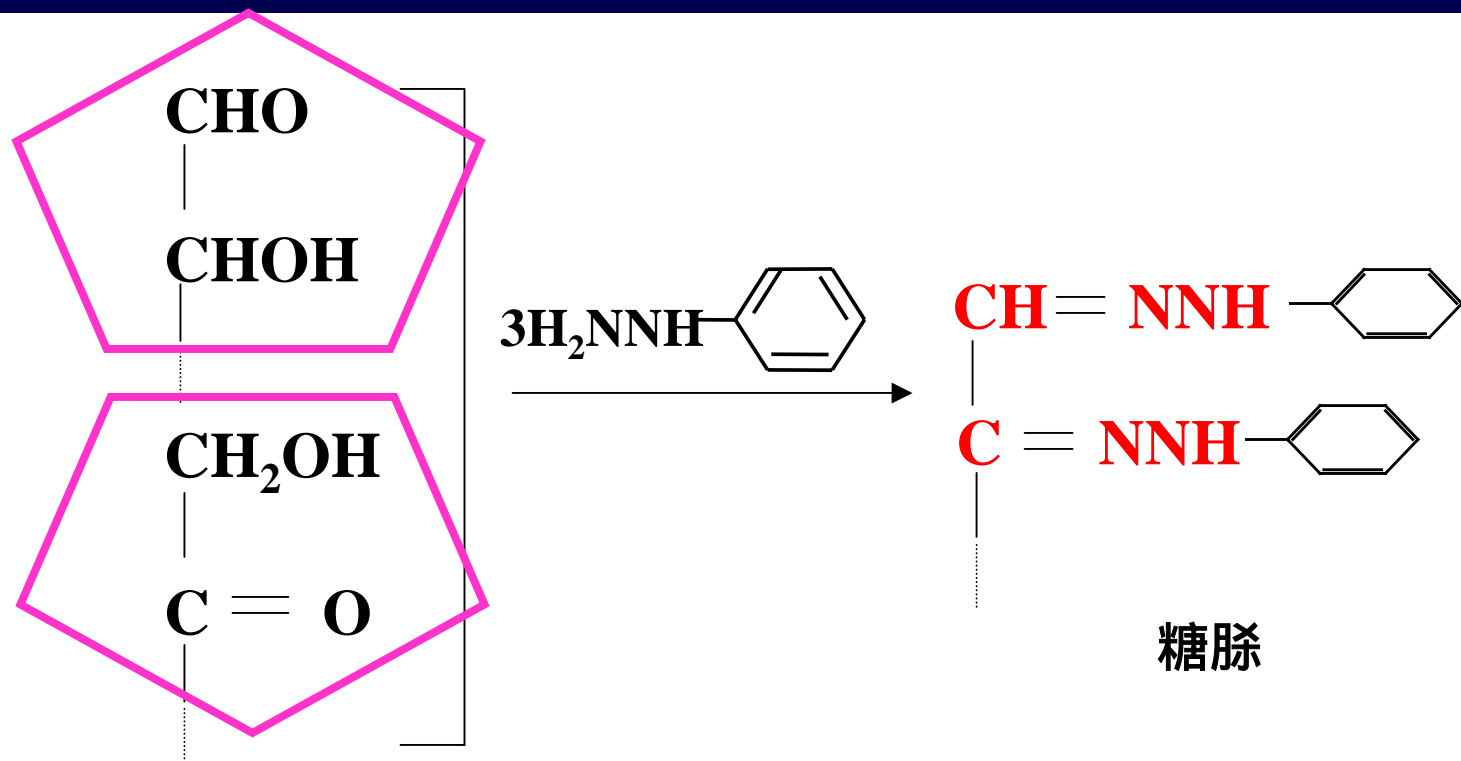


# 4. 还原反应



葡萄糖醇  
(又称山梨醇)

# 5. 成脎反应：

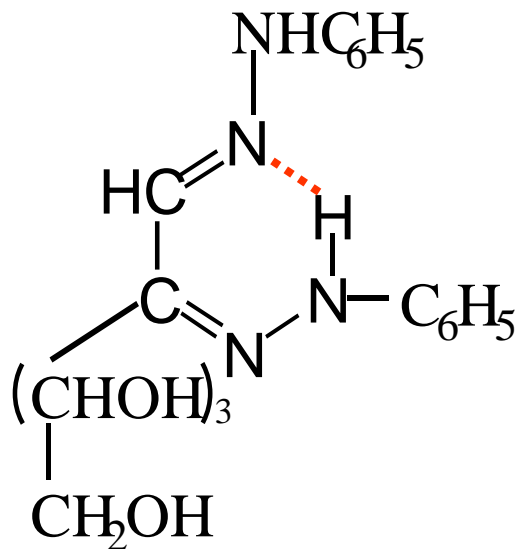


注：糖中碳原子数相同，只要C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>构型不同可生成同种糖脎。如：D - 葡萄糖、D - 甘露糖、D - 果糖。

# 结论：

只是C<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>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<sup>3</sup>、C<sup>4</sup>、C<sup>5</sup>的构型相同。

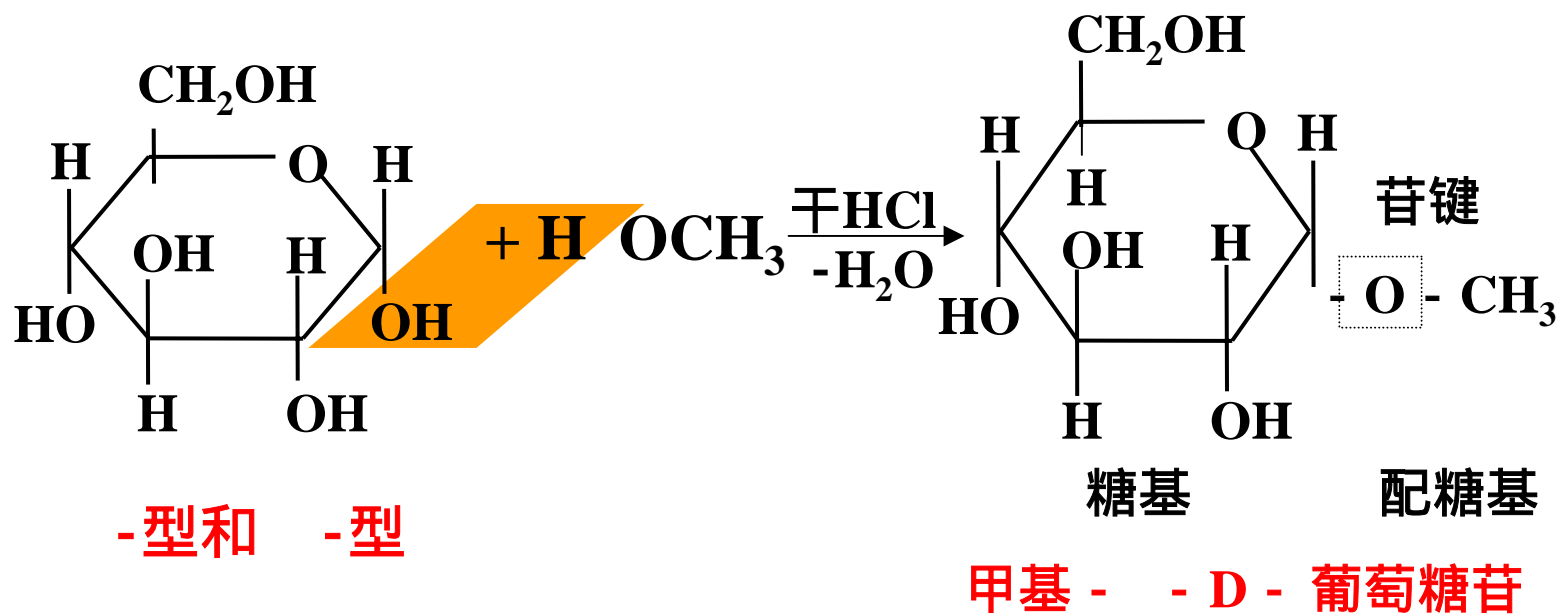
为什么反应待成脎以后就不再与苯肼作用了呢？



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。

# 6. 成苷反应

## (1) 生成







## 6. 成苷反应

### (2) 性质

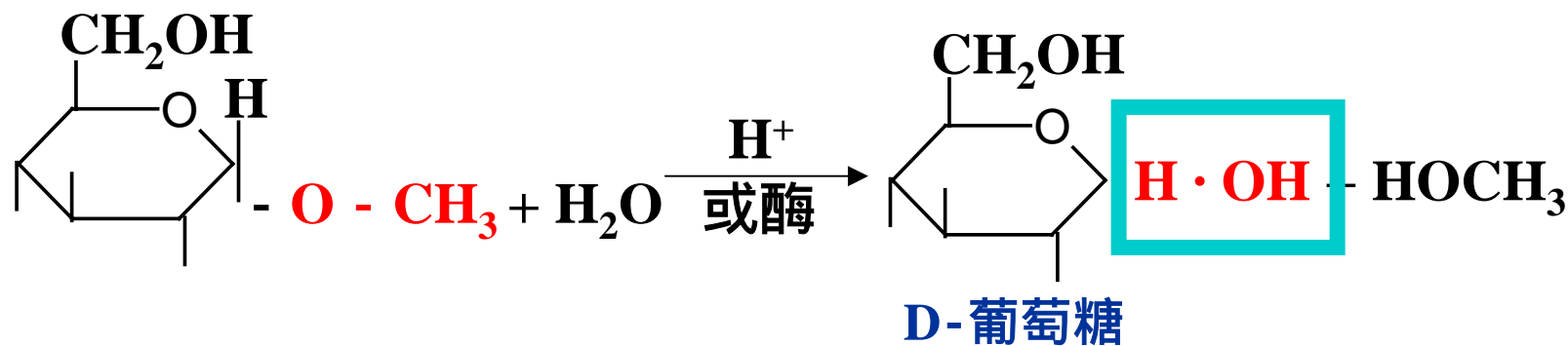
❖ 无色无臭晶体，味苦，水溶性大，有旋光性（含  $C^*$ ）；

❖ 无变旋现象 不能成脎 无还原性

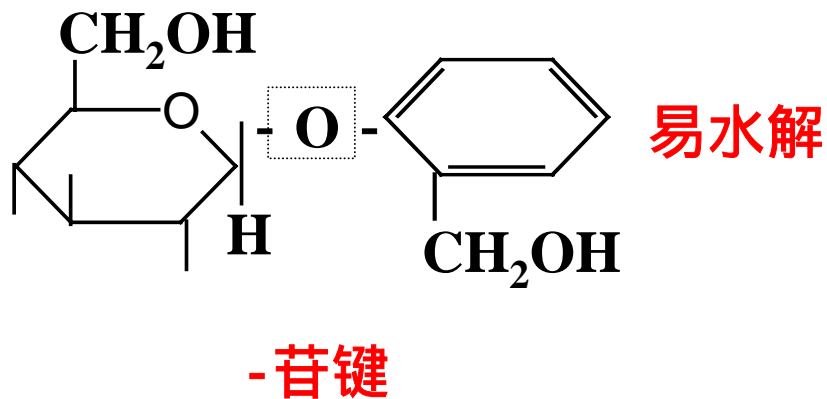
无  $\rightleftharpoons$  开  $\rightleftharpoons$  互变(无半  $-OH$ )；

❖ 在  $OH^-$  稳定，在  $H^+$  或酶催化下易水解：

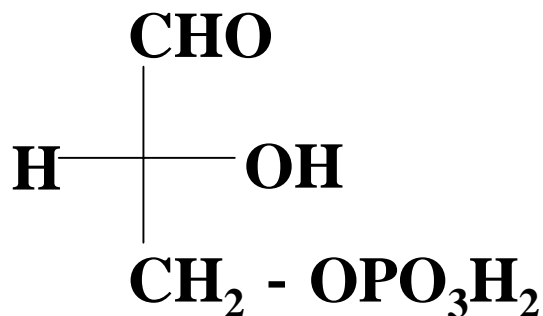
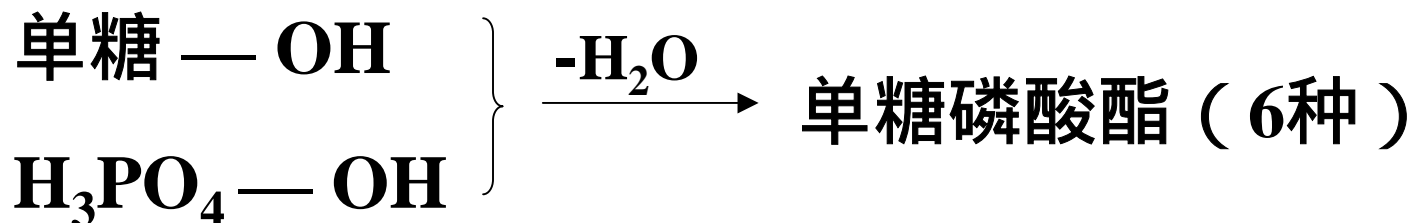
# 6. 成苷反应



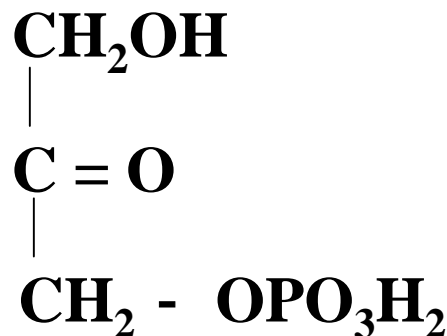
水杨苷



# 7. 糖酯的形成

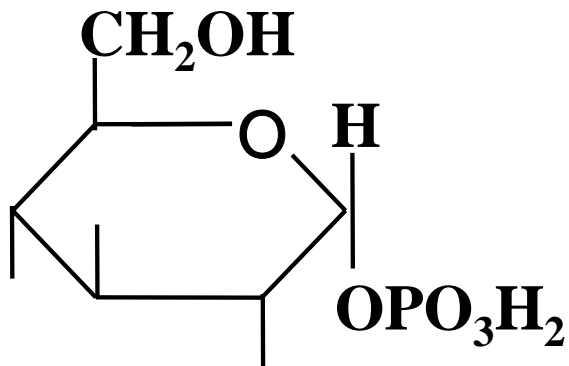


**D-3-磷酸甘油醛**

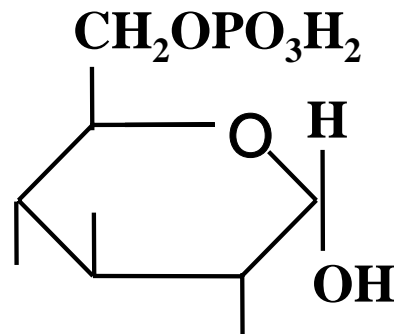


**磷酸二羟丙酮**

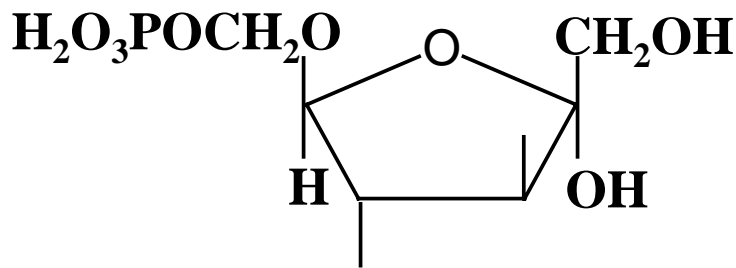
# 7. 糖酯的形成



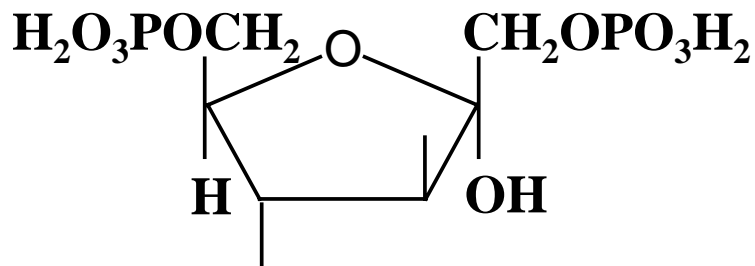
**-D-1-磷酸葡萄糖**



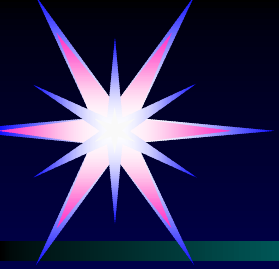
**-D-6-磷酸葡萄糖**



**-D-6-磷酸果糖**



**-D-1, 6-二磷酸果糖**



## 第三节 二糖 ( Disaccharides )

定义：由两分子相同或不同单糖通过苷键连接而成的化合物

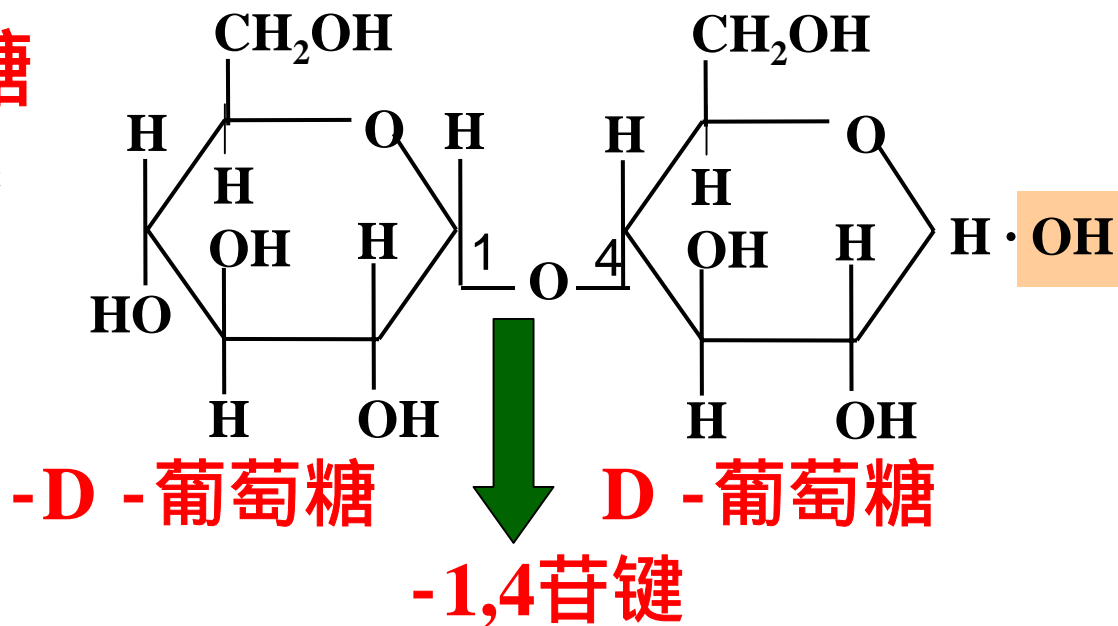


其一：一定用半 - OH 成苷

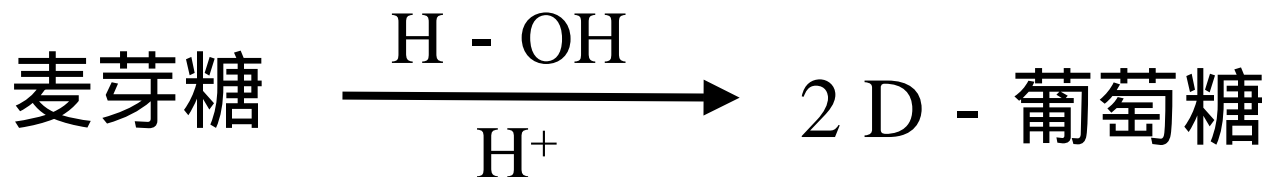
另外：若用半 - OH 成苷——非还原性二糖  
若用非半 - OH 成苷——还原性二糖

# 还原性二糖：麦芽糖、纤维二糖、乳糖

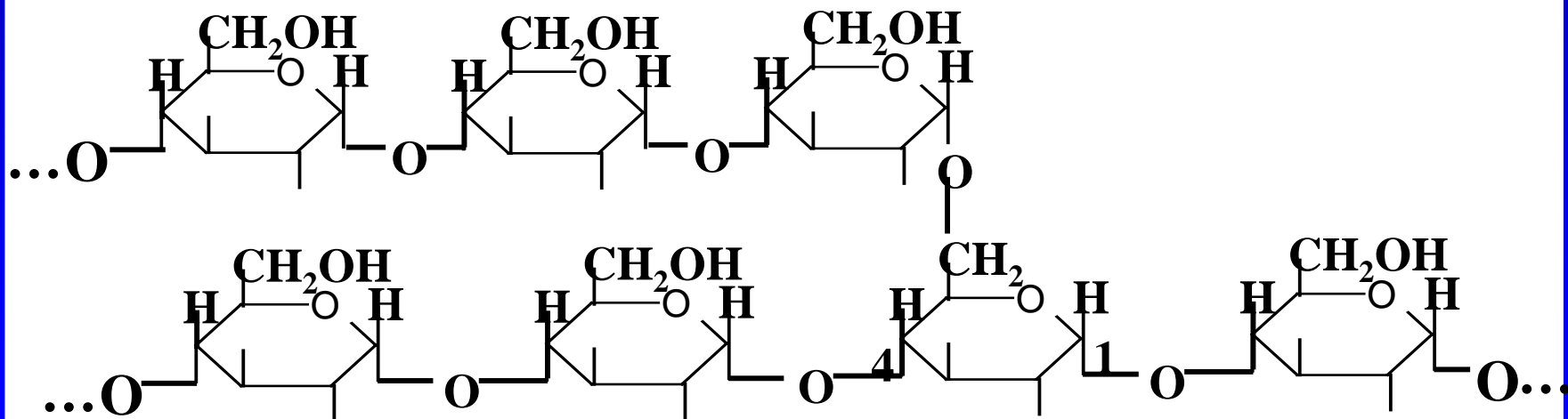
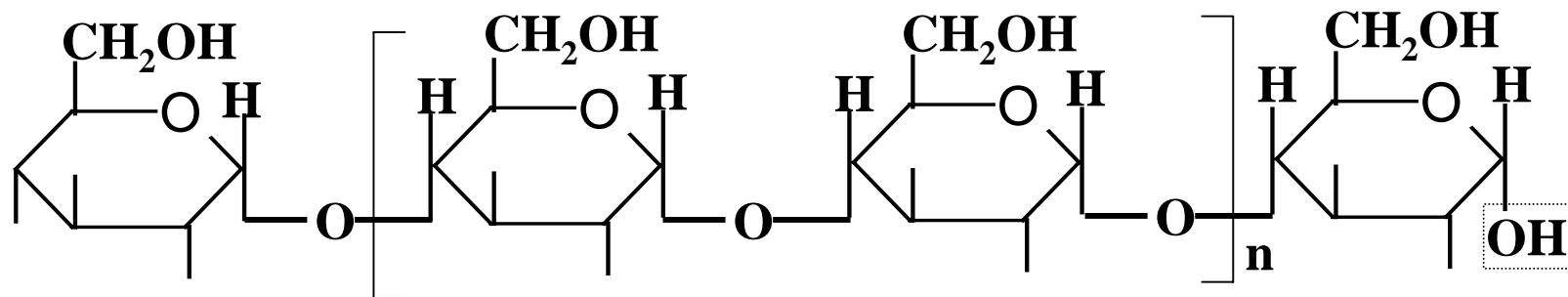
## 1. 麦芽糖 Maltose



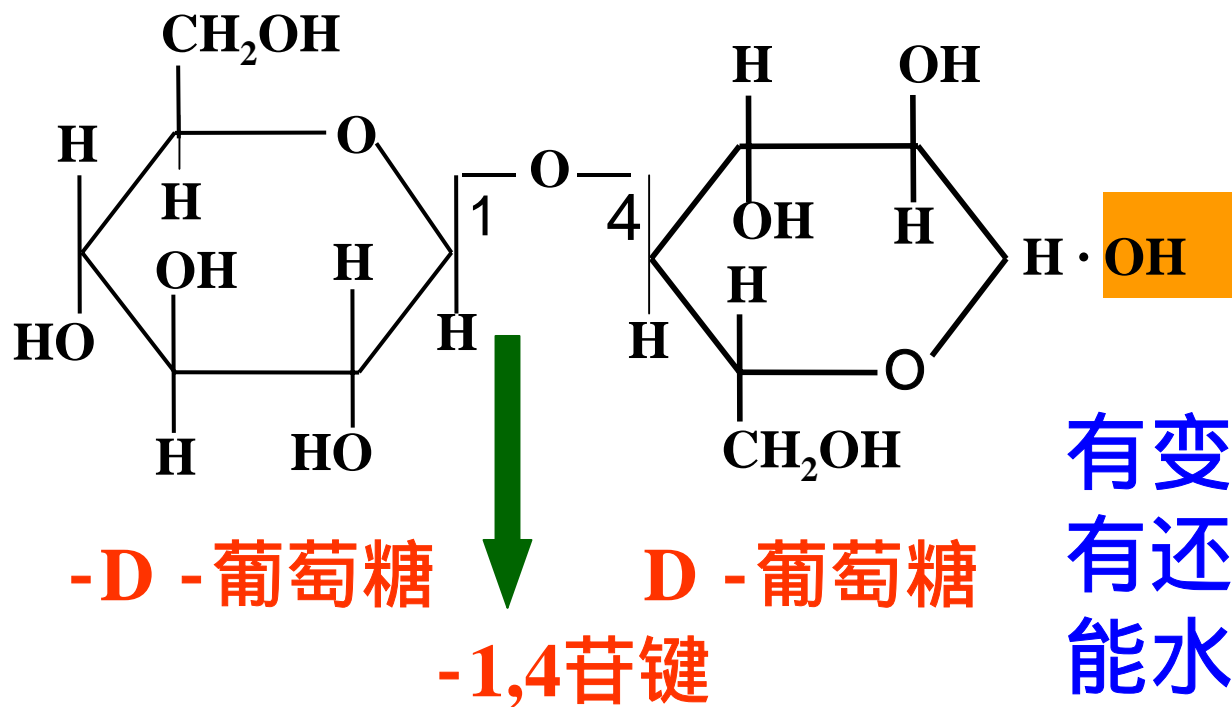
有变旋现象, 有还原性, 能水解



# 直链淀粉和支链淀粉：



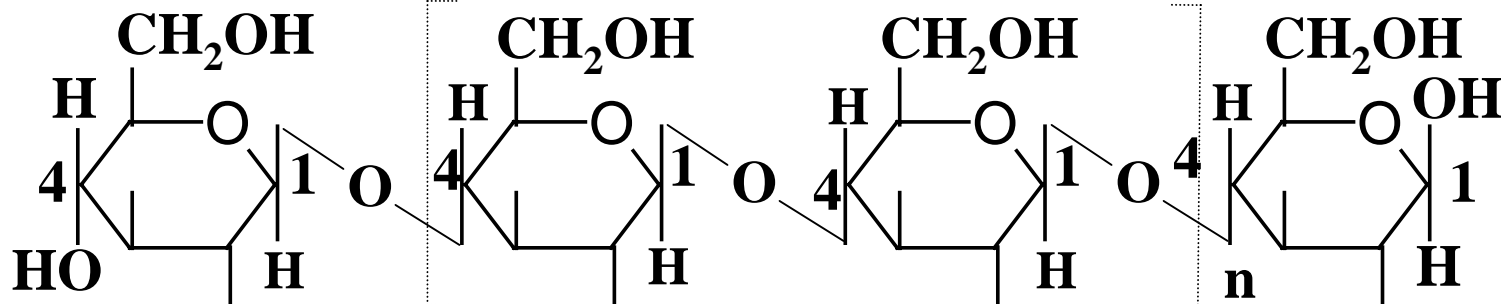
## 2. 纤维二糖 ( cellobiose )



制作：付蕾 朱凤岗



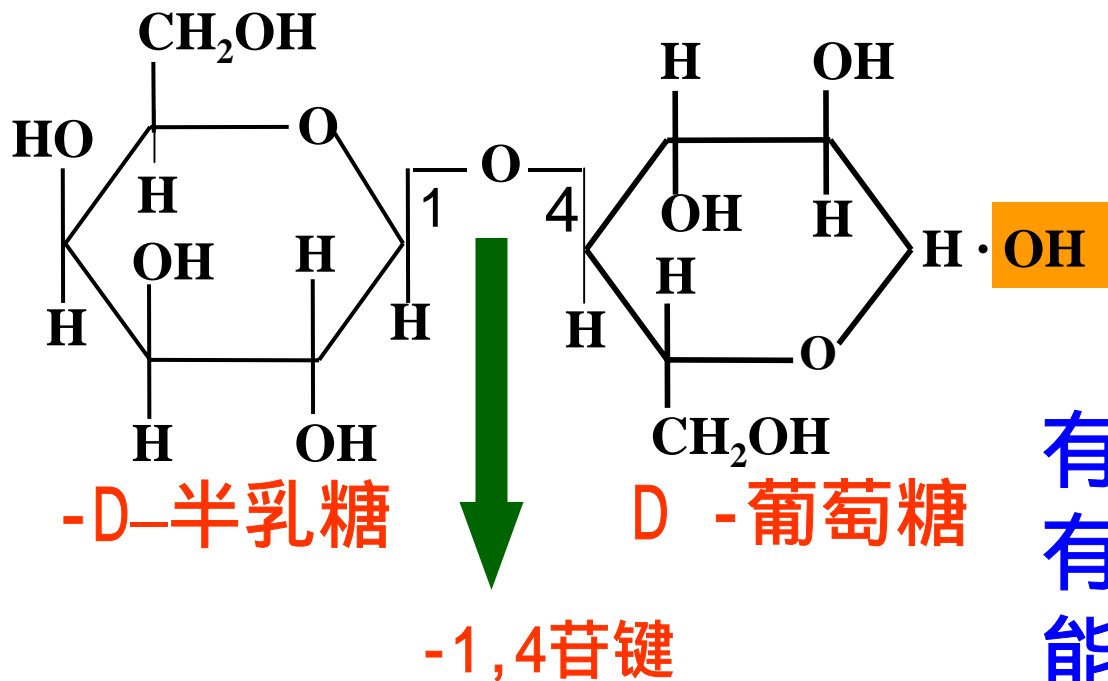
# 纤维素 ( Cellulose )



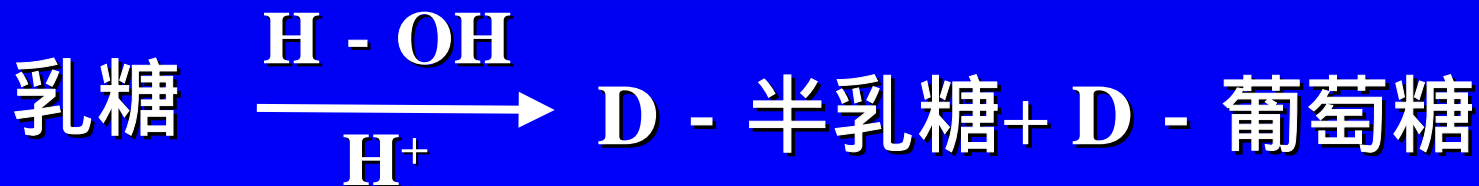
无分枝，60个纤维素分子  $\xrightarrow{\text{氢键}}$  胶束

$\xrightarrow[\text{定向排列}]{\text{按一定方式}}$  网状结构  $\xrightarrow{\text{扭成}}$  麻绳状。

### 3. 乳糖 (Lactose)

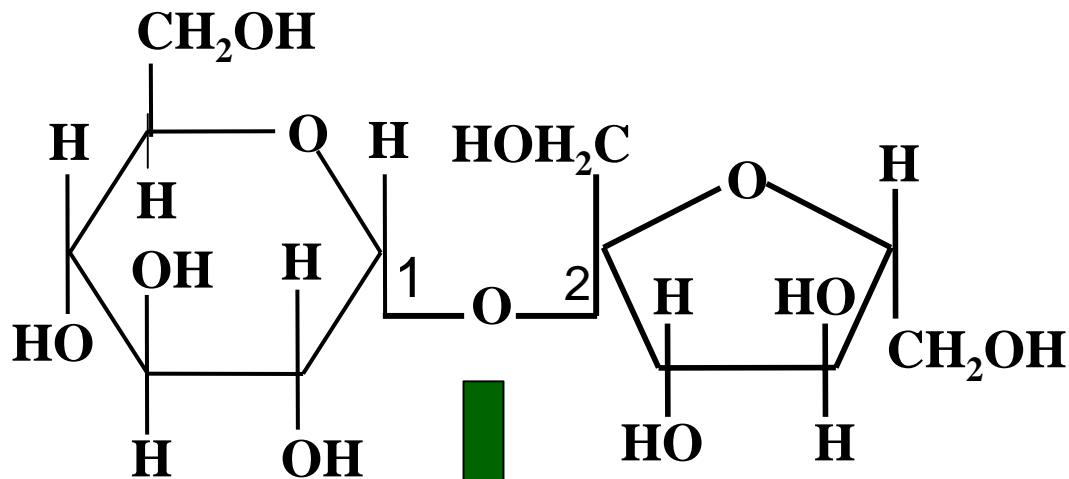


有变旋现象，  
有还原性，  
能水解



# 非还原性二糖：蔗糖、海藻糖

## 1. 蔗糖 (Sucrose)



-D - 葡萄糖

- D - 果糖 (翻转)

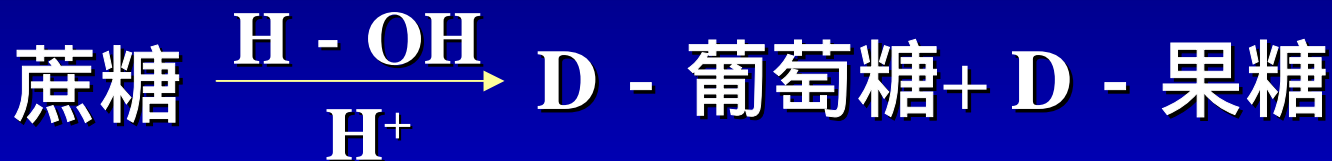
, -1,2苷键



# 性质：

(1) 无变旋现象，无还原性

(2) 能水解：



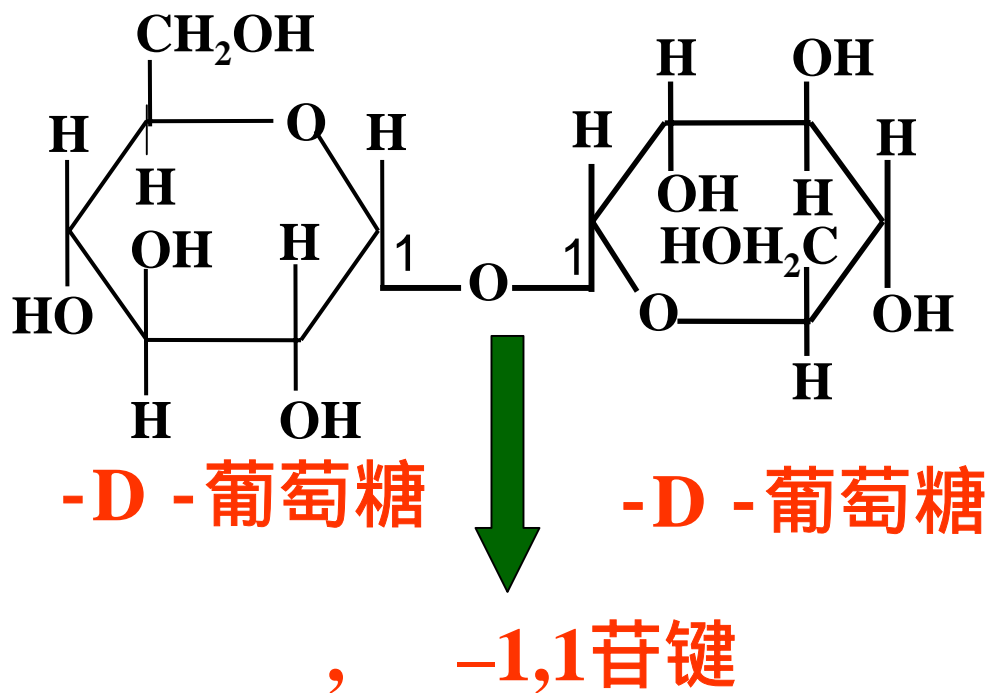
$$\left[ \begin{array}{c} 20 \\ \text{D} \end{array} \right] + 66.5^\circ \quad \underbrace{+53^\circ \quad -93^\circ}_{-20^\circ}$$

**转化作用：**这种使旋光性自右旋变为左旋的水解过程。

**转化糖：**等量葡萄糖和果糖的混合液。

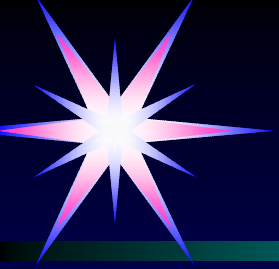
制作：付蕾 朱凤岗

## 2. 海藻糖 (Fucose)



无变旋现象，  
 无还原性，  
 能水解





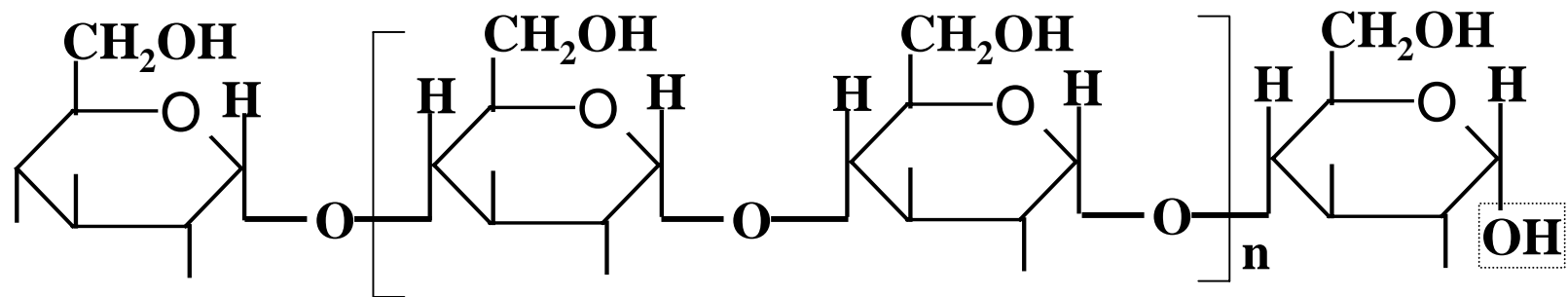
## 第四节 多糖 ( Polysaccharides )

1. 定义：由许多相同或不相同的单糖分子以苷键结合的化合物。
2. 分类：  
均多糖  
杂多糖
3. 物性：水溶性小，不易结晶，无甜味。

# 一、淀粉 ( Starch )

## 1. 直链淀粉 (Amylose) :

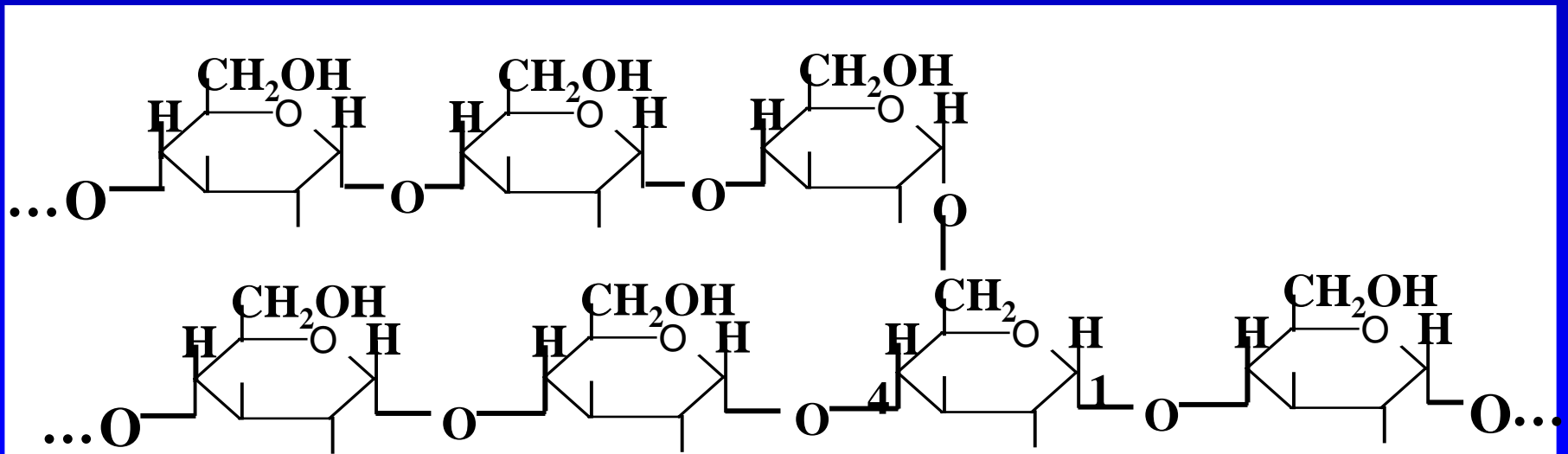
200 ~ 980个  $\alpha$ -D-葡萄糖，通过  $\alpha$ -1,4  
苷键连结成直链状（非线型），靠氢键维持，  
每周有6个葡萄糖分子组成。



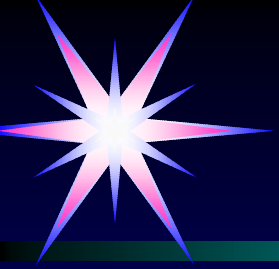
# 一、淀粉( Starch )

## 2. 支链淀粉 ( Amylopectin ) :

600 ~ 6000个  $\alpha$ -D-葡萄糖，通过  $\alpha$ -1,4糖苷键， $\alpha$ -1,6糖苷键连结而成，有分枝，无规律，约隔20个葡萄糖有一分支，每一分支约有20余个葡萄糖分子组成。







### 3. 淀粉的性质

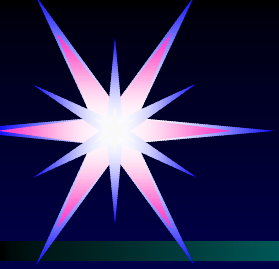
(1) 热水中 直链淀粉溶解；支链淀粉不溶，糊化。

(2) 水解

直链淀粉  $\xrightarrow[\text{全部}]{\text{淀粉酶}}$  麦芽糖  $\xrightarrow{\text{麦芽糖酶}}$  D - 葡萄糖

支链淀粉  $\xrightarrow[62\%]{\text{淀粉酶}}$  麦芽糖  $\xrightarrow{\text{麦芽糖酶}}$  D - 葡萄糖

淀粉      蓝糊精      红糊精      无色糊精  
麦芽糖    D - 葡萄糖



### 3. 淀粉的性质

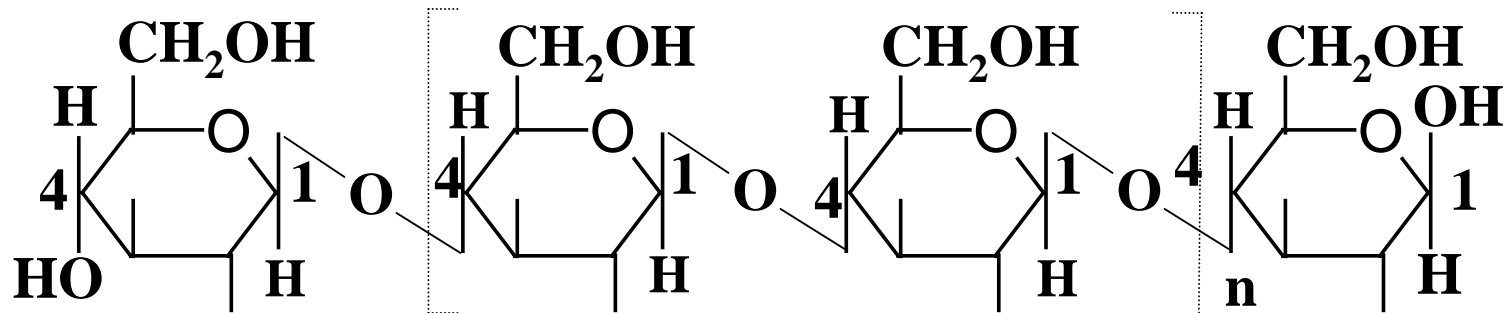
(3) 与碘显色：

淀粉	蓝糊精	红糊精	无色糊精
深蓝	蓝色	红色	无

麦芽糖	D - 葡萄糖
原色	原色

(4) 还原性：无

## 二、纤维素 ( Cellulose )



结构特点：

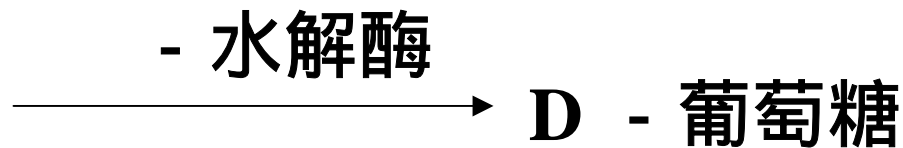
无分枝，60个纤维素分子  $\xrightarrow{\text{氢键}}$  胶束

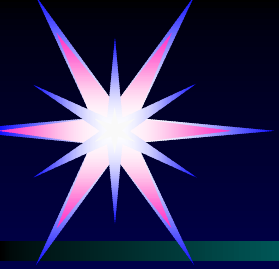
按一定方式  $\xrightarrow{\text{定向排列}}$  网状结构  $\xrightarrow{\text{扭成}}$  麻绳状。



# 性质：

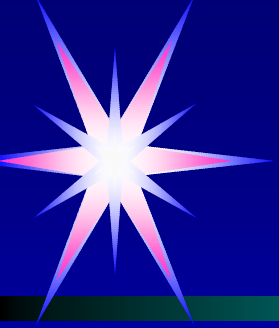
稳定，机械强度大，不溶于水，不溶于弱酸、弱碱，难水解，无还原性。





# 第十五章 重点讲解问题

1. 糖的变旋现象和命名规则。
2. 单糖的结构与化学性质。
3. 二糖和多糖的结构特点。



再见  
Good-bye

