



药品



第十三章

糖类



目录



第一节 单糖



第二节 双糖



第三节 多糖

学习目标

- ☑ **掌握** 单糖（葡萄糖、果糖）的链状结构和环状结构；
单糖的氧化反应、成脎反应、成苷反应和颜色反应；
典型双糖的结构和化学性质。
- ☑ **熟悉** 糖类化合物的分类；
单糖的变旋现象；
单糖的成酯反应。
- ☑ **了解** 多糖（淀粉、糖原、纤维素）的结构和性质；
重要的糖在医药领域中的应用。

从分子结构上看，糖类是多羟基醛或多羟基酮及其脱水缩合产物。

根据能否水解及水解后生成产物的情况不同，糖类化合物一般分为3类：单糖、低聚糖和多糖。

单糖：最简单的糖，不能被水解为更小的糖分子。结构上为多羟基醛或多羟基酮。如葡萄糖为多羟基醛，果糖为多羟基酮。

低聚糖：又称为寡糖，在酸性条件下能够水解，水解产物为2~10个单糖分子。即低聚糖是由2~10个单糖分子缩聚而成的物质。根据水解后得到的单糖的数目，低聚糖可分为双糖、三糖等。其中最重要的是双糖，如蔗糖、麦芽糖、乳糖。

多糖：在酸性条件下能够水解，水解产物为10个以上的单糖分子。即多糖是由10个以上的单糖分子缩聚而成的物质。多糖大多为天然高分子化合物，如淀粉、糖原、纤维素等。



第一节

单糖

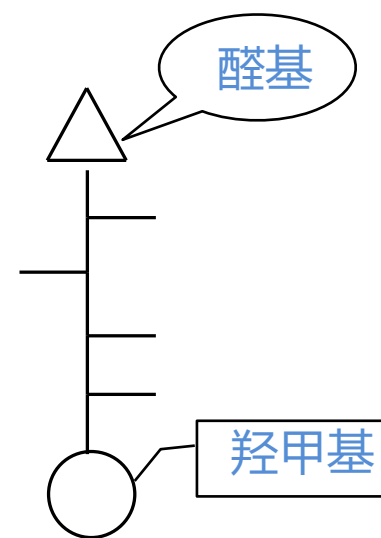
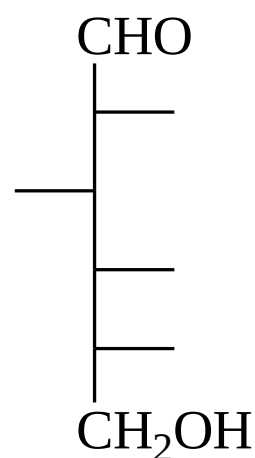
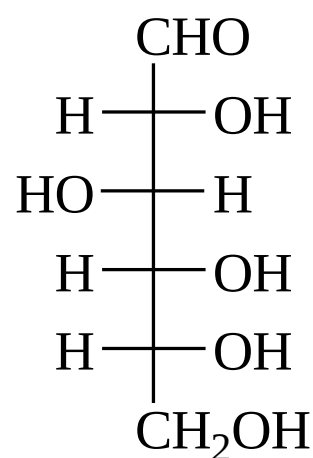




一、单糖的结构

(一) 葡萄糖的结构

1.开链结构 葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，为己醛糖。D- (+) -葡萄糖的开链结构可以用以下形式表示：



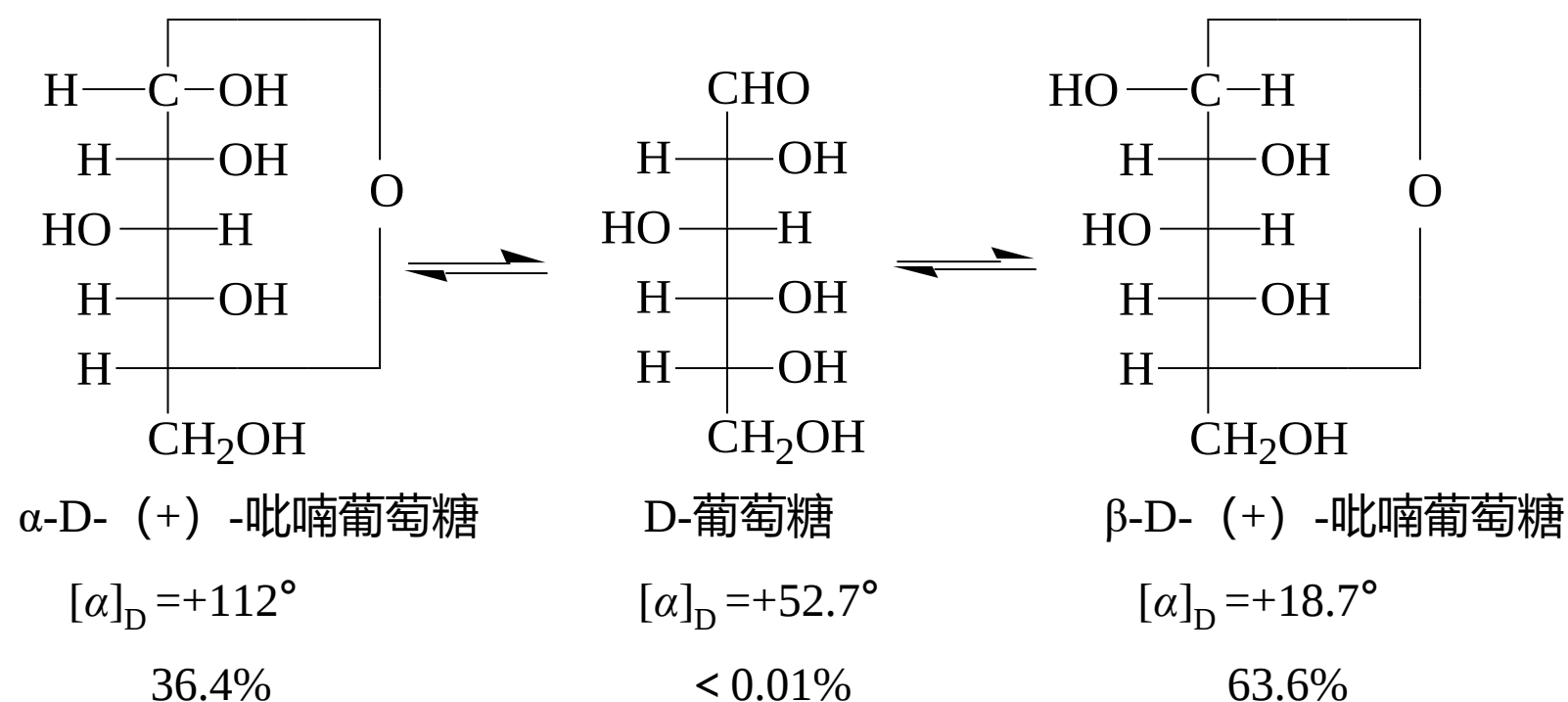
D- (+) -葡萄糖

! 糖分子的构型采用D、L标记法，将糖分子中编号最大的手性碳原子（如葡萄糖的第5号碳原子）与D-甘油醛构型相同者（羟基在右）称为D-型，与L-甘油醛构型相同者（羟基在左）称为L-型。



2.环状结构及其表示方法 葡萄糖分子中同时存在着醛基和多个羟基，主要是以C-5上的羟基与醛基加成，生成含氧六元环状半缩醛（X射线衍射分析已经证实晶体单糖是环状结构）；C-4上的羟基也可与醛基加成，生成含氧五元环状半缩醛，但量很少。

D-葡萄糖的六元氧环结构（Fischer投影式）和开链结构在溶液中的平衡体系如下：



! 单糖的环状结构以六元环形式存在时，与六元杂环吡喃相似，称为吡喃糖；以五元环形式存在时，与五元杂环呋喃相似，称为呋喃糖。



D-葡萄糖的环状半缩醛结构有 α -和 β -两种光学异构体。在这两种环状半缩醛结构中，C-1上新生成的羟基称为半缩醛羟基或苷羟基。它与C-5上的羟基同侧的称为 α -型，异侧的称为 β -型。

当将 α -D- (+) -吡喃葡萄糖和 β -D- (+) -吡喃葡萄糖晶体分别溶于水中时，它们均可通过开链结构相互转变，因而比旋光度也随之改变，当3种结构最终达到动态平衡时，比旋光度为 $+52.7^\circ$ ，不再改变。像这种比旋光度随着时间变化逐渐减小或增大，最后达到恒定值的现象称为变旋现象。凡是分子中具有环状半缩醛或半缩酮结构的糖都会产生变旋现象。

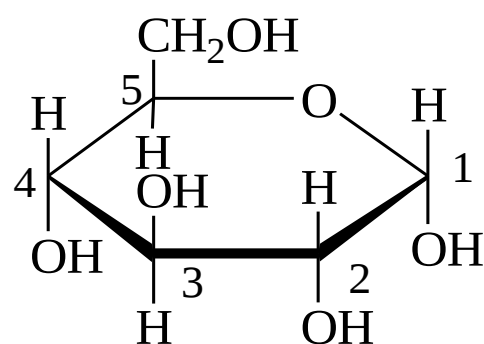


在D-葡萄糖的平衡体系中，环状半缩醛的比例 $> 90\%$ ，所以只与1分子甲醇脱水生成缩醛。链状葡萄糖的含量极少，因此葡萄糖与亲核能力较弱的希夫试剂不易反应，即遇希夫试剂不显色。

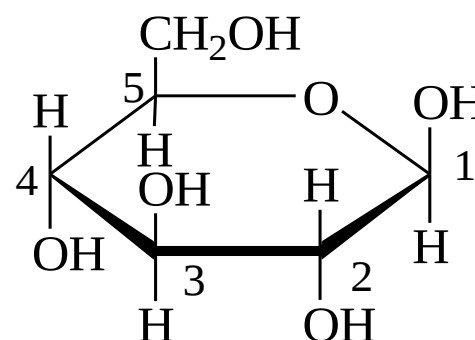


第一节 单糖

单糖分子的环状结构一般用哈沃斯（Haworth）透视式来表示。Haworth透视式能更真实合理地表示单糖分子的环状结构。D-吡喃葡萄糖的Haworth透视式如下：



α -D-吡喃葡萄糖



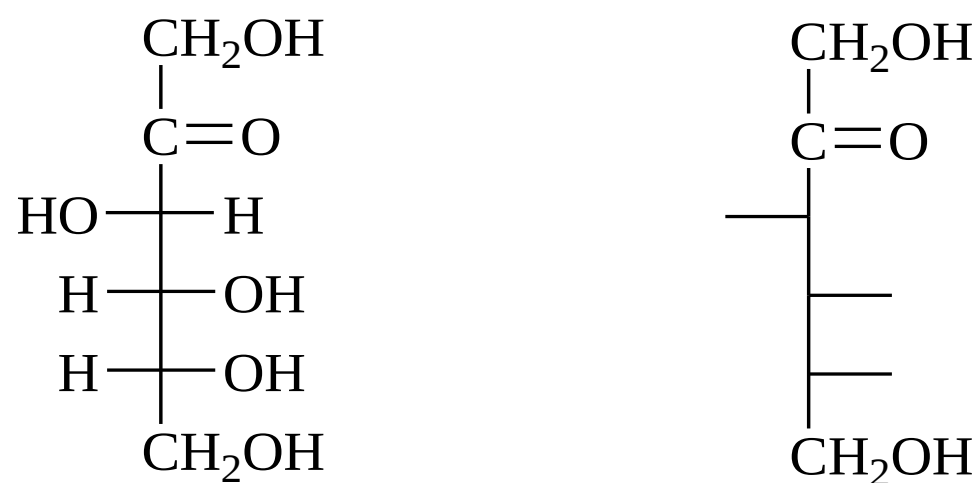
β -D-吡喃葡萄糖

! 哈沃斯透视式的写法：先画1个含1个氧原子的六元或五元环，将环平面横切纸平面，离我们视线近的（即纸平面的前方）用粗线和楔形线，远的（即纸平面的后方）用细线。习惯上将氧原子写在六元环纸平面的后右上方，氧原子右下侧的碳原子为决定环状构型的碳原子（如葡萄糖为C-1），从这个碳原子开始顺时针依次对环中的碳原子编号，然后将糖费歇尔投影式中位于碳链左侧的基团写在环平面的上方，位于碳链右侧的基团写在环平面的下方。



(二) 果糖的结构

1.开链结构 果糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ ，与葡萄糖互为同分异构体，所不同的是果糖属于己酮糖。D-(-)-果糖的开链结构为：



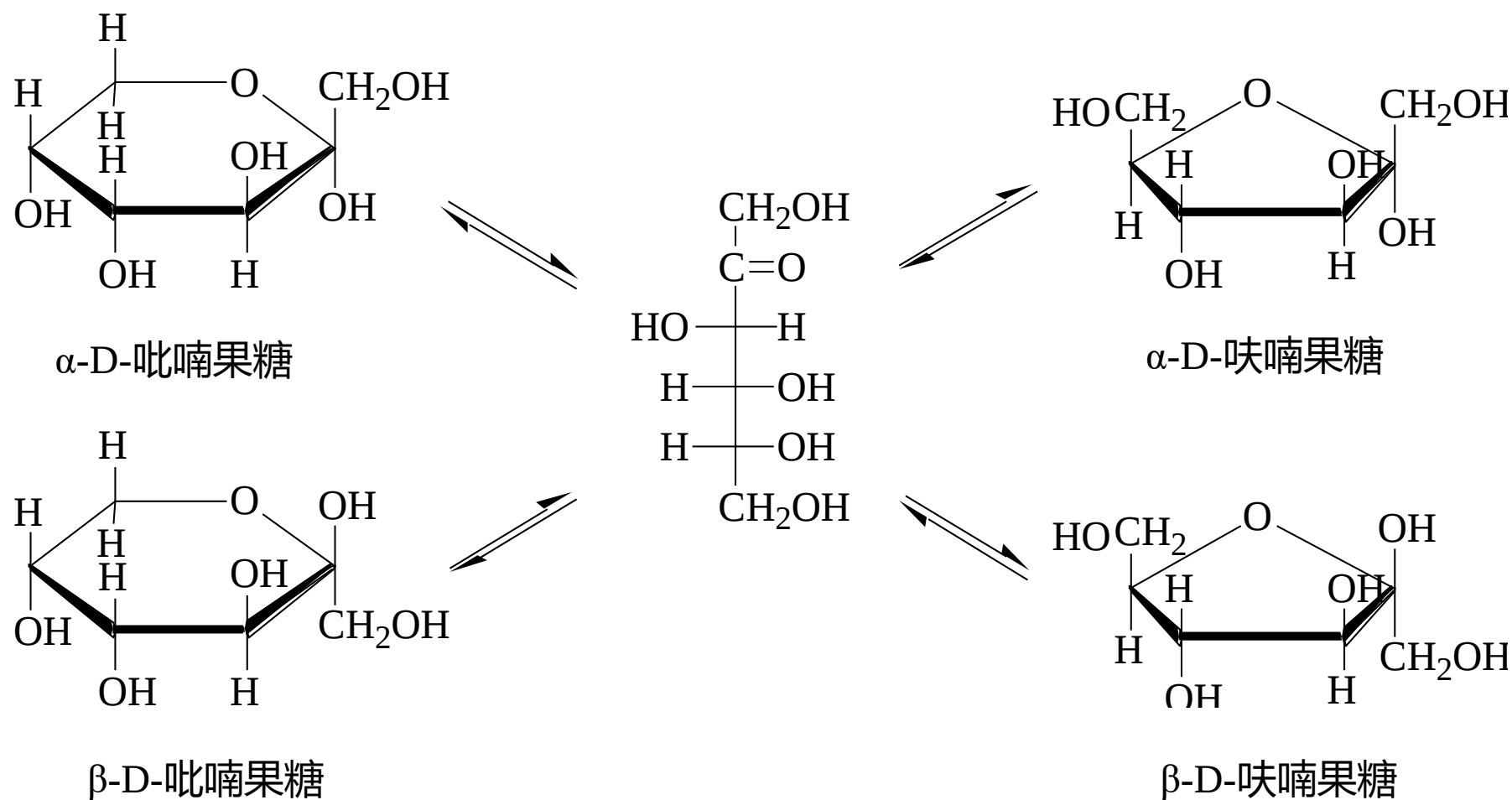
D-(-)-果糖

2.环状结构 与葡萄糖相似，果糖也主要以环状结构存在。果糖开链结构中的C-5或C-6上的羟基可以与酮基结合生成半缩酮，形成五元环呋喃型或六元环吡喃型两种环状结构的果糖，这两种环状结构都有各自的 α -型异构体和 β -型异构体。游离的果糖主要以吡喃型存在，结合态的果糖主要以呋喃型存在，如蔗糖中的果糖就是呋喃果糖。



第一节 单糖

D-果糖的开链式以及吡喃果糖、呋喃果糖的哈沃斯式互变平衡体系如下所示：



与葡萄糖一样，在果糖的水溶液中同样存在开链结构与环状结构的互变平衡体系，果糖也具有变旋现象，达到平衡时的比旋光度为 -92° 。



二、单糖的性质

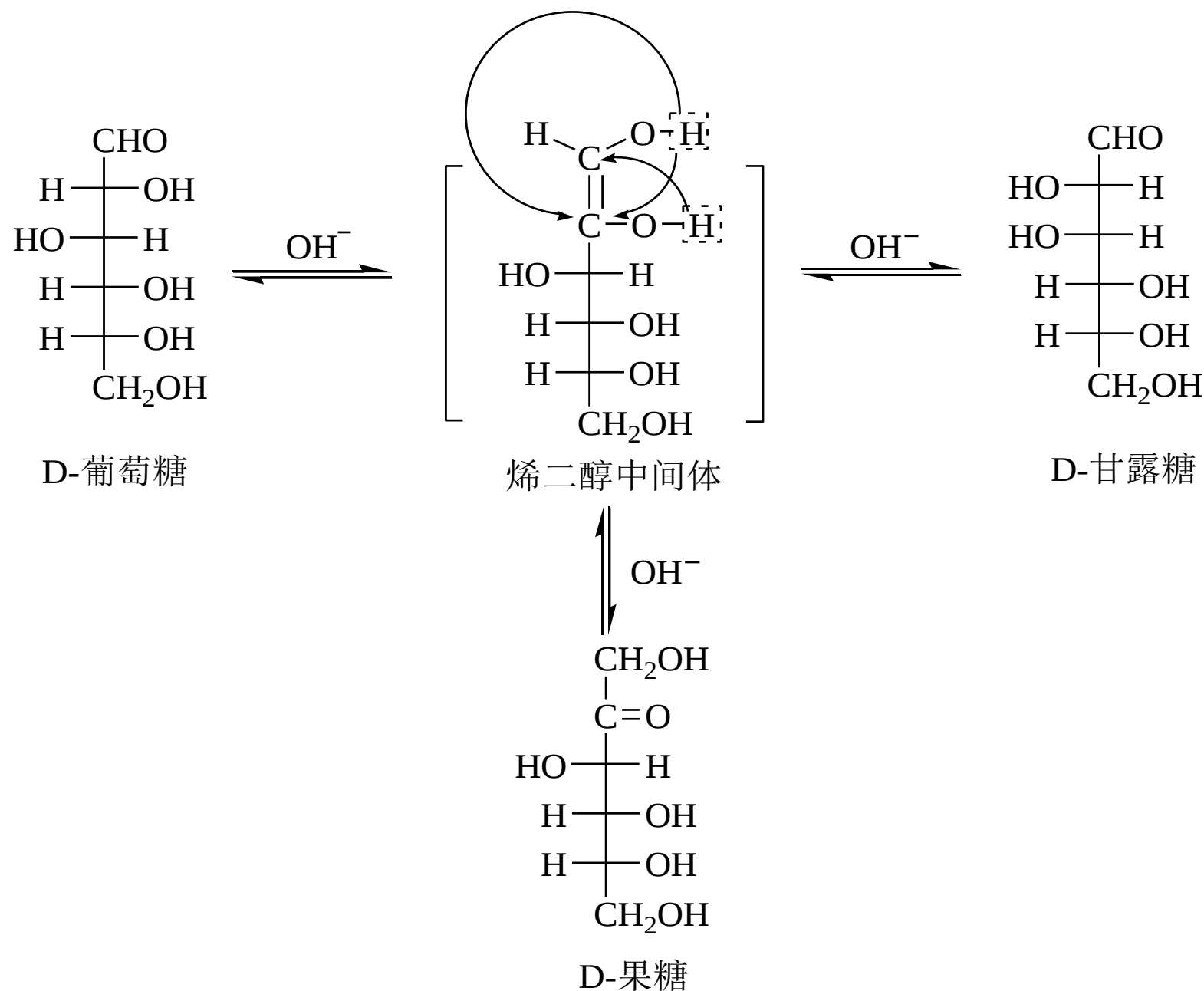
单糖都是结晶性固体，有甜味，具有吸湿性，易溶于水，难溶于乙醇等有机溶剂。单糖（除丙酮糖外）都具有旋光性，溶于水时出现变旋现象。

单糖是多羟基醛或多羟基酮，为多官能团化合物，易发生化学反应。单糖主要以环状结构的形式存在，在水溶液中可互变为开链结构，虽然开链结构的量很少，但可通过平衡移动而不断产生。所以当发生化学反应时，根据加入试剂的不同和反应部位的不同，有的反应是以开链结构进行，如与托伦试剂、斐林试剂、氨的衍生物的反应；有的以环状半缩醛（酮）结构进行，如半缩醛进一步生成缩醛的反应即成苷反应。



(一) 互变异构

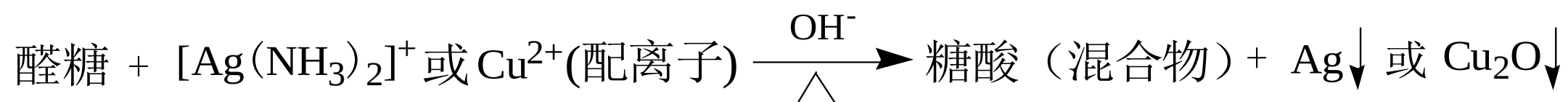
在碱性条件下，醛糖和酮糖之间可相互转化。例如 D-葡萄糖、D-甘露糖和D-果糖这3种糖在碱性条件下可通过烯二醇中间体相互转化，生成3种糖的互变平衡混合物。





(二) 氧化反应

1.与托伦试剂、斐林试剂的反应 单糖中的醛糖或 α -羟基酮糖都可与碱性弱氧化剂托伦试剂和斐林试剂发生氧化反应，分别生成银镜和砖红色的氧化亚铜沉淀。

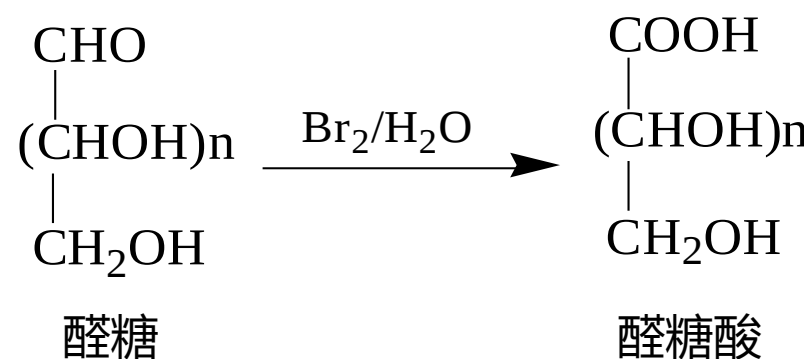


由于在碱性条件下醛糖和 α -羟基酮糖发生异构化，因此氧化产物糖酸为混合物。该反应可用于区分还原糖和非还原糖。

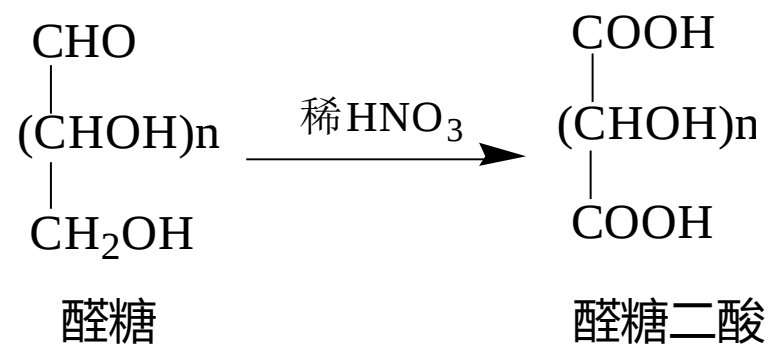
! 凡能被托伦试剂、斐林试剂氧化的糖称为还原糖，否则称为非还原糖。还原糖分子结构的特征是含有醛基、 α -羟基酮或能产生这些基团的具有苷羟基的半缩醛或酮，一般单糖都具有还原性，利用单糖的还原性可进行单糖的定性与定量检查。



2.与溴水的反应 溴水能将醛糖中的醛基氧化成为羧基，生成相应的醛糖酸。但因为溴水是酸性氧化剂，在酸性条件下酮糖不能异构化为醛糖，所以溴水不能氧化酮糖。因此可利用溴水是否褪色来区分醛糖和酮糖。



3.与稀硝酸的反应 稀硝酸的氧化性比溴水强，它能够将醛糖中的醛基和末位羟甲基都氧化为羧基而生成糖二酸。

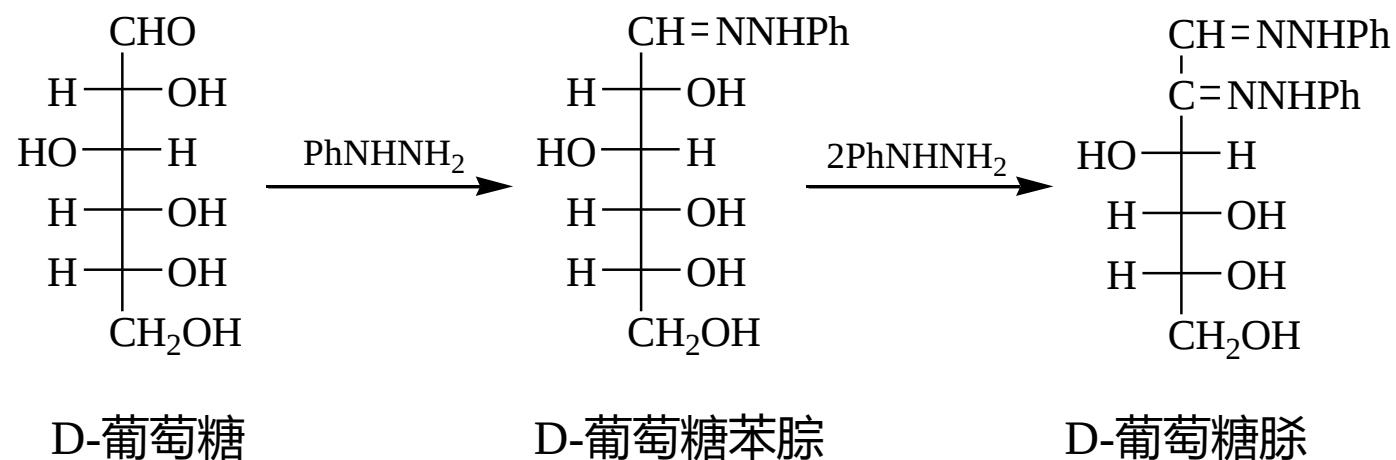


酮糖也可被稀硝酸氧化，经碳链断裂而生成较小分子的二元酸。

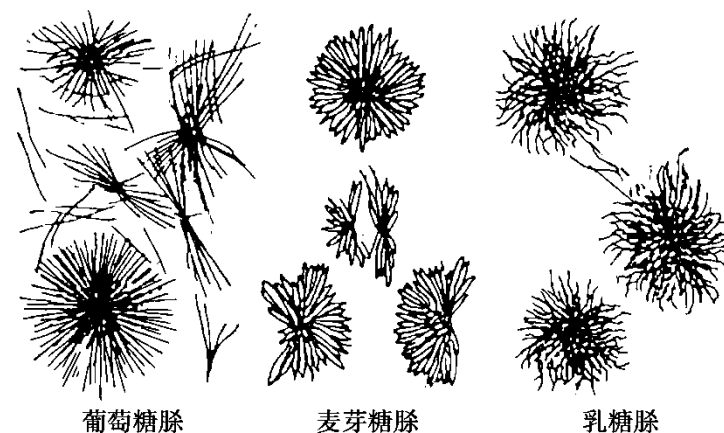


(三) 成脎反应

单糖与等摩尔苯肼反应生成糖苯腙，当苯肼过量（3mol）时，可将 α -羟基氧化成羰基，然后继续与苯肼反应生成糖脎。例如：



糖脎是不溶于水的美丽黄色晶体，很稀的糖溶液加入过量苯肼加热即有糖脎析出。不同的糖脎晶形不同（如右图），成脎所需的时间也不同，并各有一定的熔点，因此成脎反应常用于糖类的定性鉴别。



葡萄糖脎

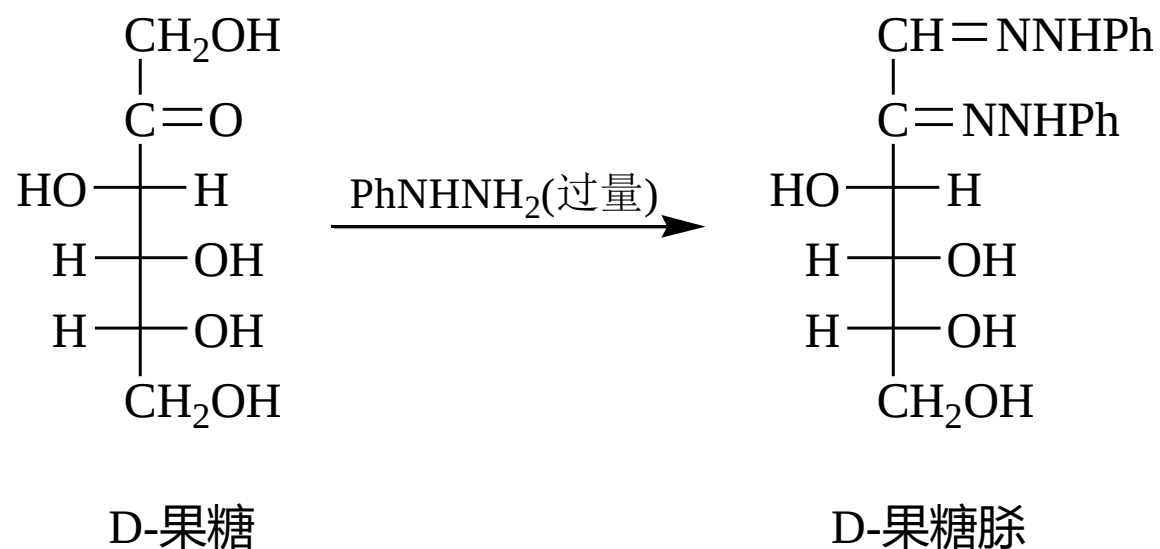
麦芽糖脎

乳糖脎

糖脎的晶体结构图



第一节 单糖

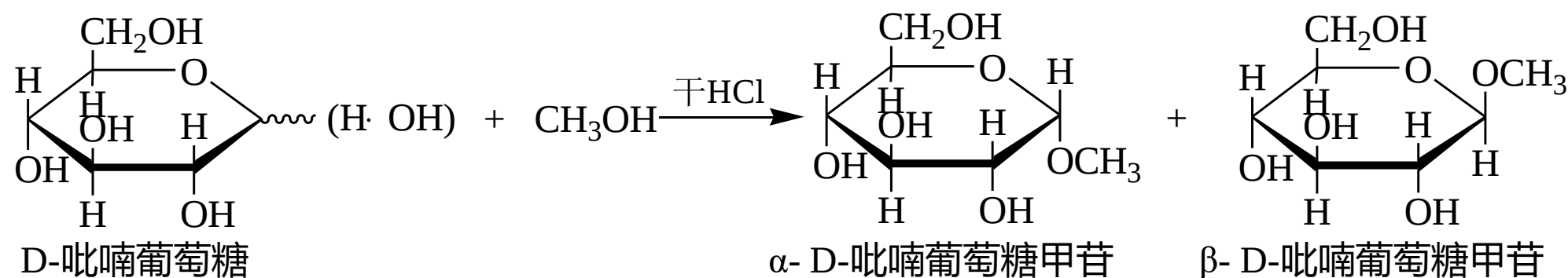


无论是醛糖还是酮糖，成脎反应仅发生在C-1和C-2上，并不涉及其他碳原子，因此对于含碳原子个数相同的单糖，如果除C-1和C-2外，其他碳原子的构型都相同时，则会生成相同的糖脎。例如D-葡萄糖、D-甘露糖和D-果糖分别与过量苯肼反应可生成相同的糖脎（但成脎时间不同）。反过来，能形成相同脎的单糖，除C-1或C-2外，其他碳原子的构型必然相同，因此成脎反应又可进行糖的构型确定。



(四) 成苷反应

与半缩醛（酮）一样，单糖半缩醛（酮）环状结构中的半缩醛（酮）羟基即苷羟基较活泼，容易与另外一分子醇或酚等含羟基的化合物反应失水生成缩醛（酮）。在糖化学中，将这种缩醛（酮）称为糖苷。例如：



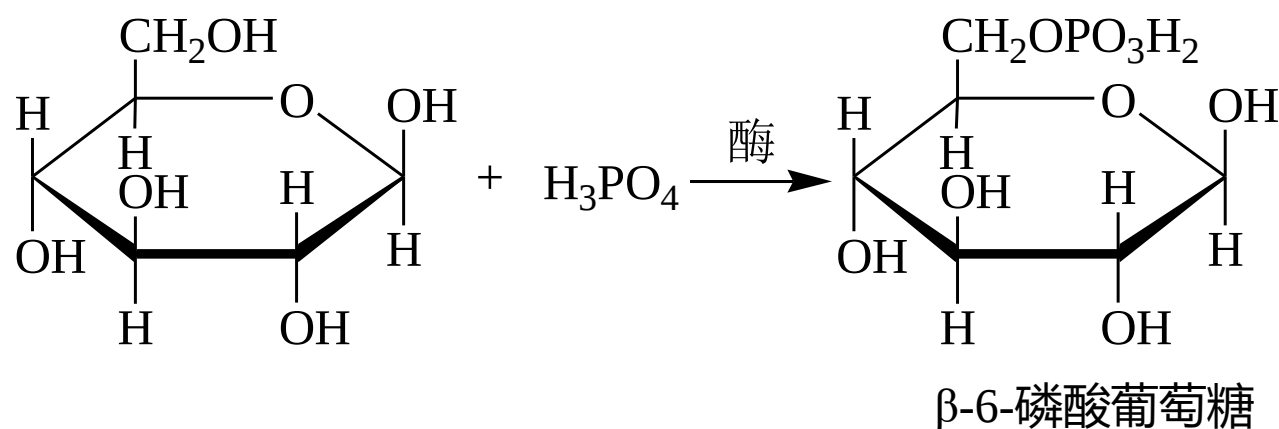
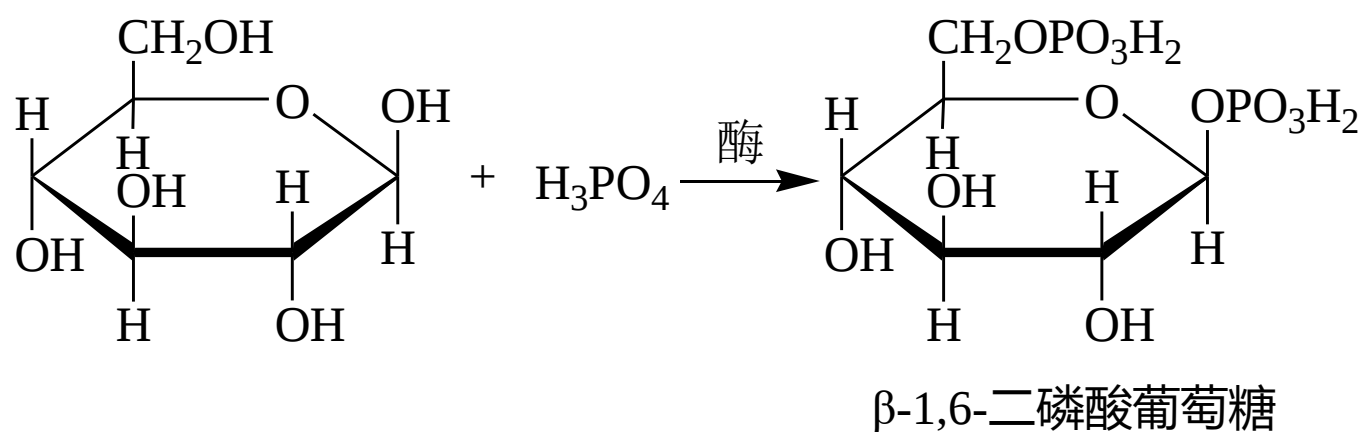
在糖苷中，糖的部分称为糖苷基，另一部分称为配糖基或苷元。糖苷基和配糖基通过氧原子相连的键称为氧苷键，简称苷键。根据成苷的半缩醛羟基是 α-型或 β-型，将苷键相应地分为 α-苷键和 β-苷键两类。

! 糖苷分子中没有了苷羟基，不能开环转换为链式，因此不具有还原性（不能与托伦或斐林试剂发生反应）；不能成脎；也没有变旋现象。糖苷性质比较稳定，但在稀酸或酶的作用下，糖苷可水解为原来的糖和配糖基部分。



(五) 成酯反应

单糖分子中的多个羟基都可以被酯化。单糖的磷酸酯是体内许多代谢过程的中间产物，在生命过程中具有很重要的意义。例如人体内的葡萄糖在体内酶的作用下可与磷酸作用生成葡萄糖-1-磷酸酯（俗称1-磷酸葡萄糖）、葡萄糖-6-磷酸酯（6-磷酸葡萄糖）或葡萄糖-1,6-二磷酸酯。





(六) 颜色反应

1. 莫立许(Molisch)反应 在糖的水溶液中加入莫立许试剂 (α -萘酚的乙醇溶液)，然后沿试管壁慢慢加入浓硫酸，不要振摇，使密度较大的浓硫酸沉到试管底部，则在浓硫酸和糖溶液的交界面会很快出现紫色环，该颜色反应称为莫立许反应。所有糖包括单糖、低聚糖和多糖都有这种颜色反应，而且反应很灵敏，常用于糖类物质的鉴别。

2. 塞利凡诺夫(Seliwanoff)反应 塞利凡诺夫试剂是间苯二酚的盐酸溶液。在酮糖（游离的酮糖或含有酮糖的双糖，例如果糖或蔗糖）溶液中加入塞利凡诺夫试剂，加热，很快出现红色，而此时醛糖没有任何变化。所以，用此实验可以区分酮糖和醛糖。



第二节

双糖





第二节 双糖

双糖是最简单的低聚糖。它是 1 分子单糖的半缩醛羟基与另 1 分子单糖的羟基脱水后的缩合产物，所以双糖其实是糖苷，只是配糖基是另 1 分子的糖。

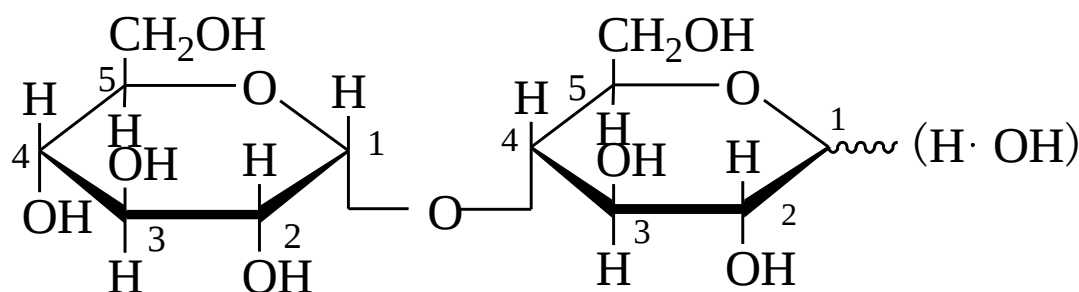
根据形成双糖的 2 分子单糖脱水方式的不同，双糖分为还原性双糖和非还原性双糖。双糖的物理性质类似于单糖，能形成结晶，易溶于水，有甜味，有旋光性等。常见的较重要的双糖有麦芽糖、乳糖和蔗糖，它们的分子式都是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。

-
- !** 1 分子单糖的苷羟基与另 1 分子单糖的非苷羟基之间脱水缩合形成的双糖分子中仍保留有 1 个苷羟基，在溶液中可开环转变为开链结构并通过开链与环状结构达到互变平衡，则这类双糖具有变旋性，可以被托伦试剂、斐林试剂氧化，可发生成苷反应、成脎反应等，这类双糖称为还原性双糖；2 个单糖分子通过 2 个苷羟基之间脱水缩合形成的双糖分子中不再有苷羟基，也就失去了变旋性，不能发生氧化反应、成苷反应、成脎反应等，这种双糖称为非还原性双糖。



一、麦芽糖

麦芽糖是由1分子 α -D-吡喃葡萄糖 C-1上的苷羟基与另 1 分子D-吡喃葡萄糖 C-4 上的醇羟基脱水，通过 α -1,4-苷键结合而成的。其结构为：



麦芽糖[4-O- (α -D-吡喃葡萄糖基) -D-吡喃葡萄糖]

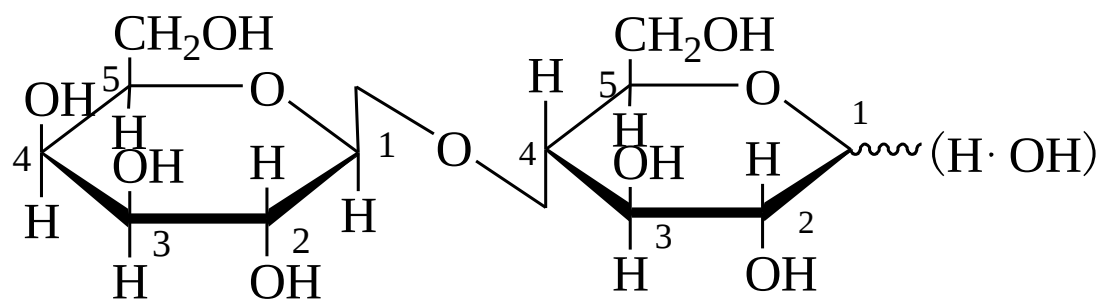
麦芽糖是还原性双糖，有变旋现象，达到平衡时的比旋光度为 $+136^\circ$ 。

在酸或酶的作用下，麦芽糖可水解生成 2 分子葡萄糖。



二、乳糖

乳糖是由1分子 β -D-吡喃半乳糖C-1上的苷羟基与另1分子D-吡喃葡萄糖C-4的醇羟基脱水，通过 β -1,4-苷键结合而成的。其结构为：



乳糖[4-O- (β -D-吡喃半乳糖基) -D-吡喃葡萄糖]

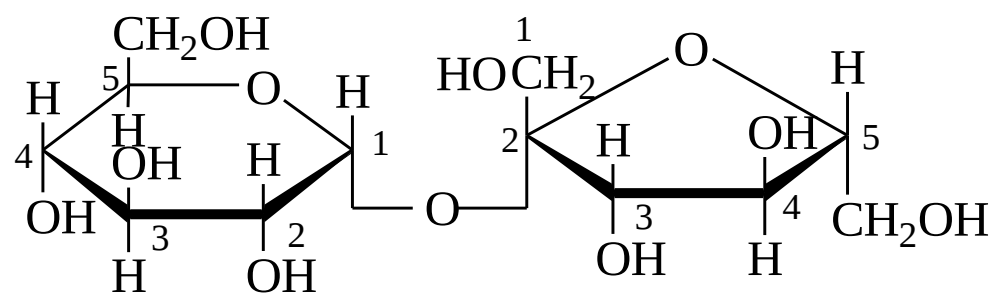
乳糖是还原性双糖，有变旋现象，达到平衡时的比旋光度为 $+53.5^\circ$ 。

在稀酸或酶的作用下，乳糖水解生成半乳糖和葡萄糖。



三、蔗糖

蔗糖是由1分子 α -D-吡喃葡萄糖C-1上的苷羟基与1分子 β -D-呋喃果糖C-2上的苷羟基通过1,2-苷键结合而成的双糖。其结构为：



α -D-吡喃葡萄糖部分 β -D-呋喃果糖部分

蔗糖分子中无苷羟基，是非还原性双糖，没有变旋现象。在酸或转化酶的作用下，蔗糖水解生成等量的葡萄糖和果糖的混合物。蔗糖具有右旋性，而水解后的混合物是左旋的，因此常将蔗糖的水解过程称为蔗糖的转化，水解的产物称为转化糖。



第三节

多糖





多糖是天然高分子化合物，由成千上万个单糖分子通过苷键脱水缩合而成。由于多糖分子中的苷羟基几乎都被结合为苷键，因此多糖的性质与单糖、双糖的性质有较大的区别。多糖无还原性，不能生成糖脎，也没有变旋现象，没有甜味，大多数不溶于水，少数能溶于水而成胶体溶液。在酸或酶的作用下，多糖可以逐步水解，水解的最终产物为单糖。

! 多糖是与生命活动密切相关的一类化合物，在自然界中分布极广，如淀粉、糖原是作为养分储存在生物体内；纤维素、甲壳质是动植物的骨架；黏多糖、血型物质具有复杂的生理功能，在生物体内有重要的作用。科学家认为，在核酸和蛋白质基础上的生命现象只有在生物糖的作用下才能进行更多的生命活动，如受精、免疫、发育、衰老、癌变等，对糖类的深入研究已经成为生命科学研究的新热点。

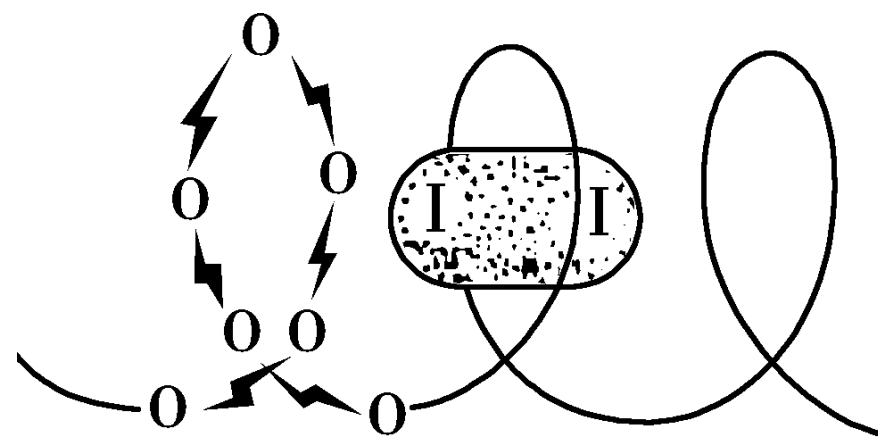


一、淀粉

淀粉是无臭无味的白色粉末状物质，是由 α -D-葡萄糖脱水缩合而成的多糖。

淀粉用热水处理后，可溶解部分为直链淀粉或可溶性淀粉；不溶而膨胀的部分为支链淀粉或胶淀粉。一般淀粉中含直链淀粉10%~30%、支链淀粉70%~90%。

直链淀粉溶液遇碘显深蓝色，加热颜色消失，冷却后又复出现。这个反应非常灵敏，常用于淀粉的鉴别。



淀粉-碘蓝色物质结构示意图



二、糖原

糖原是在人和动物体内储存的一种多糖，又称动物淀粉或肝糖。食物中的淀粉经消化吸收的葡萄糖，可以糖原的形式储存于肝脏和肌肉中，因此糖原有肝糖原和肌糖原之分。

糖原是白色无定形粉末，可溶于热水形成透明的胶体溶液，遇碘显红色。

糖原在体内的储存对维持人体的血糖浓度有着重要的调节作用。当血糖浓度增高时，多余的葡萄糖就聚合成糖原储存于肝内；当血糖浓度降低时，肝糖原就分解成葡萄糖进入血液，以保持血糖浓度正常，为各组织提供能量。肌糖原是肌肉收缩所需的主要能源。



三、纤维素

纤维素是由成百上万个 β -D-葡萄糖分子通过 β -1,4-苷键结合而成的长链分子，一般无分支链，与链状的直链淀粉结构相似，但纤维素分子链相互间通过氢键作用形成绳索状。

纤维素是白色物质，不溶于水，韧性很强，在高温、高压下经酸水解的最终产物是 β -D-葡萄糖。人体内的淀粉酶只能水解 α -1,4-苷键，不能水解 β -1,4-苷键，因此纤维素不能直接作为人的营养物质。

在药物制剂中，纤维素经处理后可用作片剂的黏合剂、填充剂、崩解剂、润滑剂和良好的赋形剂。

小结

1. 单糖是多羟基醛或多羟基酮，多以五元或六元环状半缩醛结构存在，具有变旋性；
单糖开链结构的构型用D、L表示；环状结构的构型用 α -、 β -表示；
被托伦试剂或斐林试剂氧化的糖为还原糖，否则为非还原糖。单糖一般都具有还原性；
溴水、塞利凡诺夫试剂可以区分醛糖和酮糖；莫立许试剂可检验糖类化合物。
2. 能水解为2个单糖分子的糖为双糖，重要的双糖有麦芽糖、乳糖和蔗糖；
麦芽糖、乳糖是还原性双糖，蔗糖为非还原性双糖。
3. 多糖没有还原性，没有变旋现象。但一般都能水解，水解产物有还原性，有变旋现象。
淀粉遇碘变蓝色，糖原遇碘变红色。



第十三章 糖类

THANKS

谢谢观看