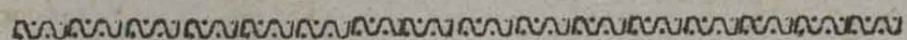


有 机 化 学

10 - 14 章



华东纺织工学院

1982年3月

第十章 碳水化合物

碳水化合物又称糖类，是自然界中分布最广的一类有机化合物。碳水化合物不单是人类和动物的主要食物，而且是重要的工业原料。葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素都是碳水化合物。将棉花、木材、稻草、淀粉等碳水化合物进行机械加工或化学处理，可应用于纺织、造纸、建筑、食品及医药等工业。

碳水化合物的分子式大多可以用 $C_x(H_2O)_y$ 表示，其中氢和氧的比例和水里的氢和氧的比例一样，恰好是2:1，因而得名碳水化合物。后来人们发现有些碳水化合物如鼠李糖 $C_6H_{12}O_5$ ，分子式不符合 $C_x(H_2O)_y$ ；而有些化合物如甲醛 CH_2O ，虽符合上述通式但没有碳水化合物的性质，因此碳水化合物这一名词已失去原来涵义。

所有碳水化合物从化学结构上来看都是多羟基醛或多羟基酮类以及能被水解生成多羟基醛或多羟基酮的有机化合物。

按照碳水化合物的化学结构与性质可以把它们分成下列三类：

单糖：不能水解的简单的多羟基醛或多羟基酮类。例如葡萄糖、果糖等。它们是结晶固体，溶于水，具甜味。

低聚糖：水解时能生成少数分子单糖的化合物都称低聚糖。例如蔗糖和麦芽糖水解时生成两分子单糖，棉子糖水解后生成三分子单糖。

多糖：水解时能生成多个单糖分子的化合物叫做多糖。如淀粉和纤维素水解时能生成几百以至成千上万个单糖分子。多糖不溶于水，也没甜味。

(一) 单糖

单糖从结构上可分为醛糖和酮糖两类，单糖又可按分子中所含碳原子多少分丙糖、丁糖、戊糖、己糖等。自然界主要存在的是戊糖、己糖。常见的戊糖有木糖、核糖等。最常见的己醛糖是葡萄糖、最常见的乙酮糖是果糖；它们都具有旋光性，大多数糖也有旋光性。

(1) 旋光性

大家知道，光波是一种电磁波，在普通光线里，光波可以在一切可能的平面上振动，如图 10-1a 所示，它包含在各个平面上振动的射线，假若使光线通过尼科尔棱镜，一部份光线就不能透过只有和棱镜的轴是平行振动的射线才可透过，这种通过棱镜的光叫做平面偏振光。图 10-1b 表示凡在虚线平面上振动的光线都不能通过。图 10-1c 表示通过尼科尔棱镜的光线。

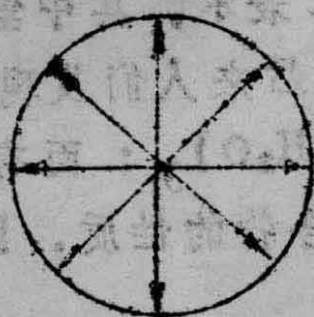


图 10-1 a

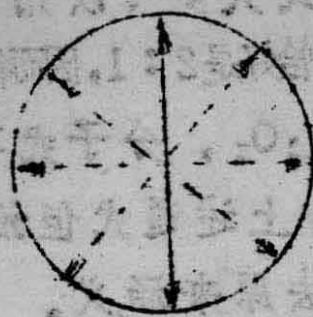


图 10-1 b



图 10-1 c

倘若偏振光射在第二个尼科尔棱镜上，只有在第二个棱镜的晶轴和第一个尼科尔棱镜的晶轴平行时，偏振光才能完全通过，如果二个棱镜的晶轴相互垂直，则完全不能通过如图 10-2 所示

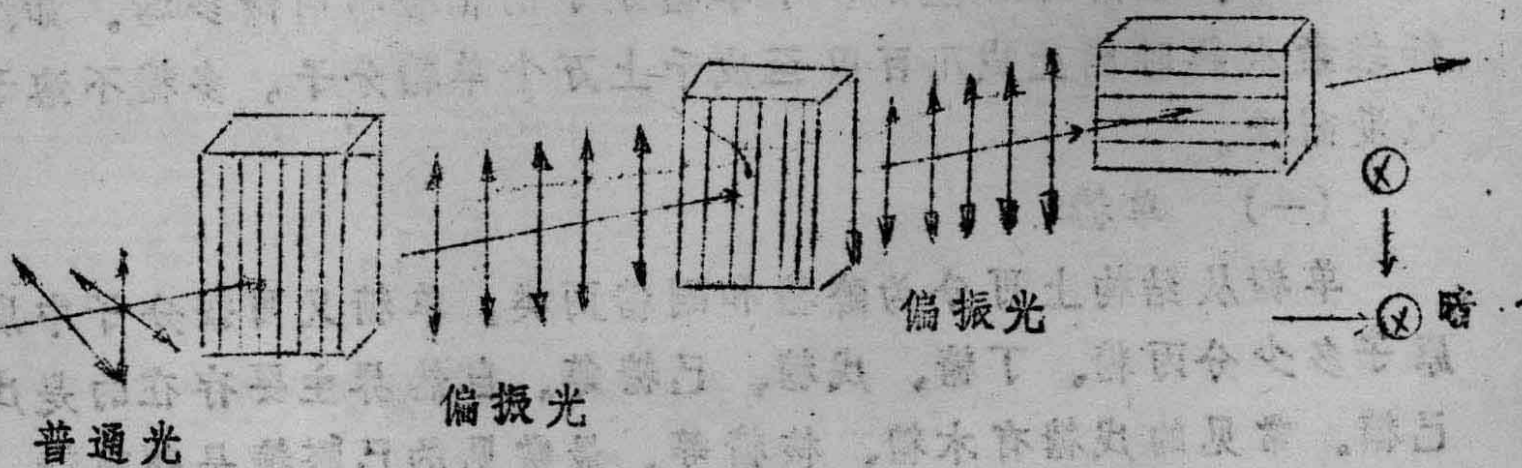


图 10-2

凡能使偏振光振动方向发生改变的物质叫做旋光性物质。测定物质旋

光性的仪器叫做旋光仪。旋光仪主要部分是一个两端装有尼科尔棱镜的长管子，一端的棱镜轴是固定的，另一端的棱镜轴是可以旋转的，前者叫起偏器，后者称检偏器。检偏器与一具有刻度的圆盘相连，它的旋转角度可以从刻度盘上读出。中间装有一玻管可装被测物质的溶液，光源用钠光灯（波长5893Å）。

当样品管中不放样品，放入水或酒精溶液，则从起偏器透射过来的光，可以透过检偏器。如果样品管中放入乳酸或甘油醛溶液时，必须将检偏器旋转一个角度才能使光线透过。象水、酒精叫做非旋光性物质，而乳酸、甘油醛则称为旋光性物质。各种物质使偏振光旋转度的大小，与溶液的种类、浓度、温度、波长、溶剂的性质及样品管长度有关，常用比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 表示，此处D表示钠光，20为温度℃，比旋光度是旋光性物质所特有的物理常数（旋光度是每个旋光性物质所特有的物理常数）。可用下式表示：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\text{旋光计测得的度数 } \alpha}{\text{旋光管长度 } l (\text{分米}) \times \text{浓度 } C (\text{克/毫升})}$$

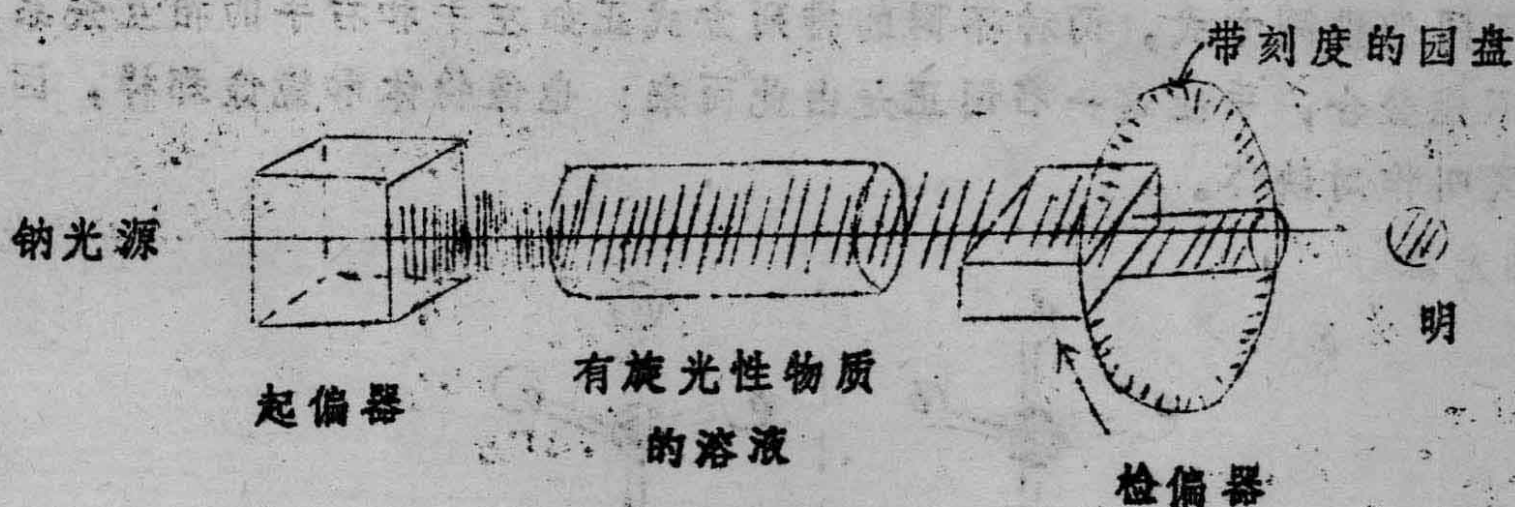
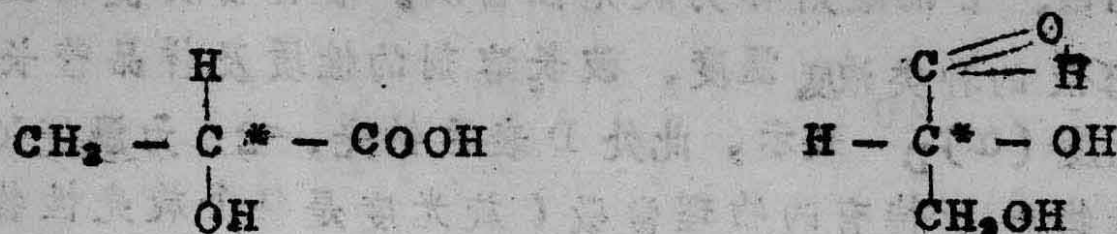


图 10-3 旋光仪的主要部件示意图

水或酒精溶液不能使偏振光旋转是非旋光性物质，而乳酸或甘油醛则是旋光性物质。研究了许多旋光性物质，然后与非旋光性物质相比，发现非旋光性物质在结构上都是具有对称性的。至于旋光性化合

物，都是它的分子本身和自己的镜像不能叠合的物质。判断一种分子是否有对称性，往往首先须要看这种分子是不是具有不对称碳原子。（并非唯一的判据）。凡是与四个不同的原子或原子团相连的碳原子，叫做不对称碳原子，又叫手性碳原子。具有旋光性的分子必然是没有对称面 and 对称中心的。可以说，分子产生旋光性充分而必要的条件是分子本身的结构具有手性。

乳酸是 α -羟基丙酸，它有一个碳原子和四个不同的基团相连，这个碳原子是手性碳原子，一般用“*”号表示。甘油醛分子结构上也有



乳酸

一个手性碳原子。手性碳原子周围的四个原子或原子团在空间有两种不同的排列方式，两种不同的排列方式正如左手和右手的相互关系，不能叠合，手性这一名词正是由此而来；也像物体和镜像那样，因此又叫作对映体。

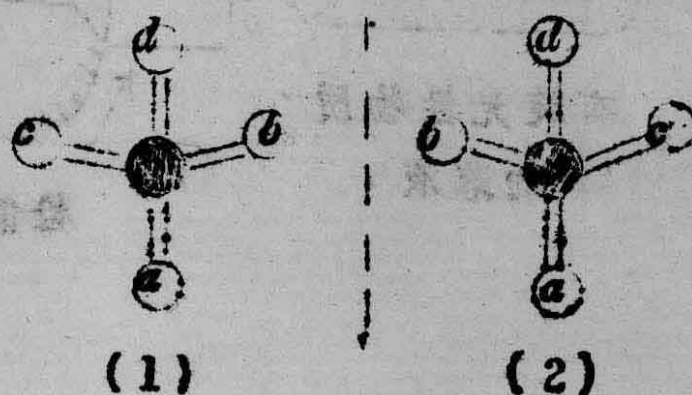
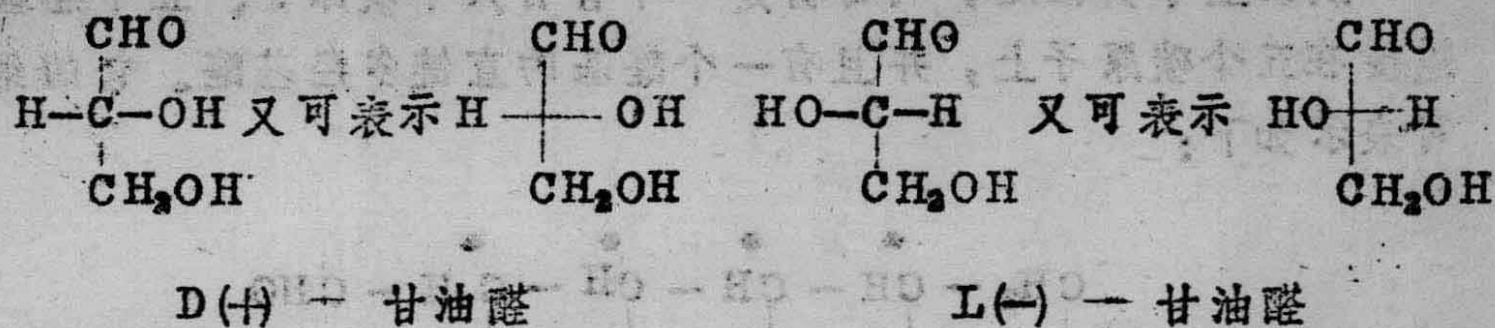


图 10-4 (1)和(2)实物与镜像

含有一个手性碳原子，只可能有两种不同的空间排列方式，这两种不同的空间排列叫做不同的构型。一对对映体的物理性质是相同的，只是旋光方向不同。化学性质和生理性能也有不同，那末其中哪一种构型是代表左旋的，哪一种构型是代表右旋的，

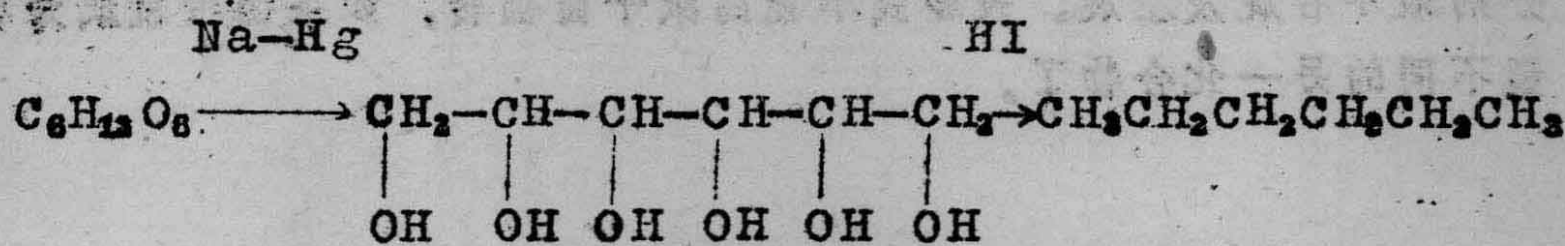
的，不易确定，只能设其中之一代表右旋，那末另一种就是左旋的。这就是相对构型。判断糖类化合物的构型是以甘油醛为标准的。各种糖分子的构型可以按照规定的方法和甘油醛构型相比而联系起来。在右旋甘油醛的投影式中，羟基在手性碳原子的右边，氢原子在左边，醛基在上面，伯醇基在下面，它的构型称为D-型。相应的，羟基在手性碳原子的左边，氢原子在右边，醛基在上面，伯醇基在下面，它的构型称L-型，是左旋甘油醛。单糖是多羟基醛或多羟基酮类，甘油醛是最简单的单糖，它具有一个手性碳原子因此有一对对映体。也就是两个旋光异构体。



如果分子内有两个手性碳原子，就有 2^2 个旋光异构体。如果分子内具有 n 个手性碳原子，就有 2^n 个旋光异构体。不过还应该明确一点，并非凡是具有手性碳原子的化合物就一定有旋光性，也并非凡是没有手性碳原子的化合物就必定没有旋光性。关键是整个分子本身的结构是否具有手性。手性分子必然有旋光性。

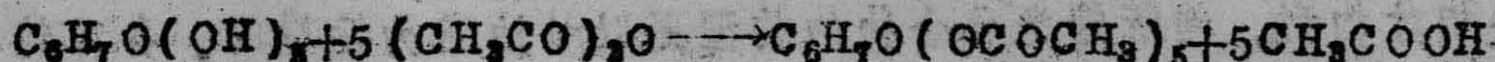
(2) 葡萄糖

(甲) 葡萄糖的开链式：葡萄糖（分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）经钠汞齐还原得到正己六醇，进一步用氢碘酸还原则生成正己烷。

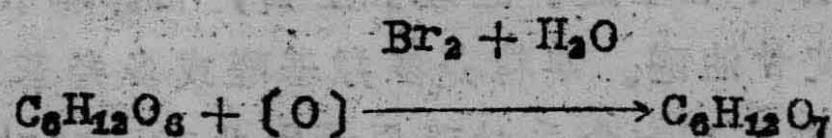


这说明葡萄糖分子的碳架没有支链而是由直链组成。葡萄糖与过量的乙醇作用生成葡萄糖五乙酸酯，说明葡萄糖分子中含有五个羟基。由于一个碳原子上同时连接两个羟基是很不稳定的，容易失水变成羰

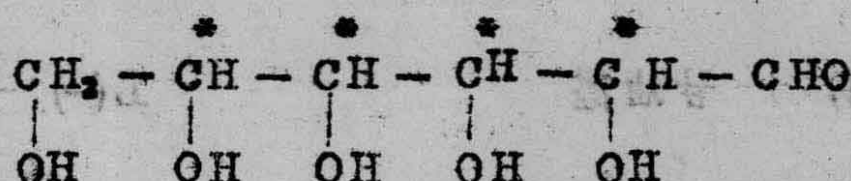
基，所以五个羟基应该分别连接在五个碳原子上。



葡萄糖能还原多伦试剂，(R. TOLLens reagent)，能与羟胺作用生成脎，与苯肼作用生成腙，说明葡萄糖分子中有羰基存在。它会被溴水缓和氧化成含羧基的化合物，说明这个羰基是醛基。



从以上事实推测，葡萄糖是一个含有六个碳原子、五个羟基分别连接在五个碳原子上，并且有一个醛基的直链多羟基醛。它的结构式可表示如下：



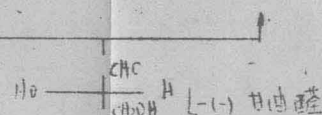
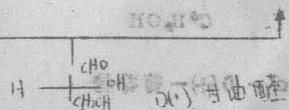
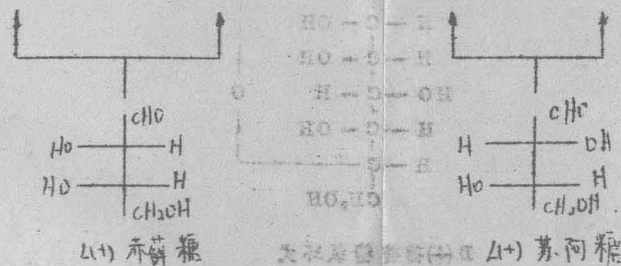
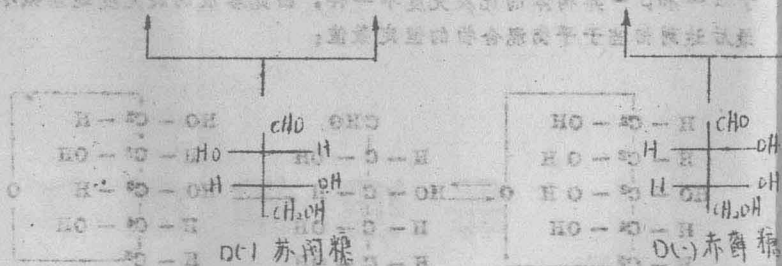
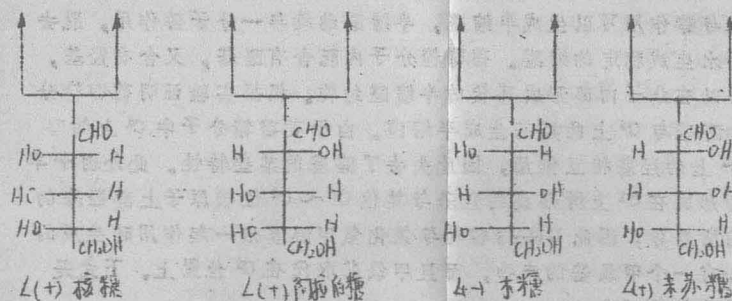
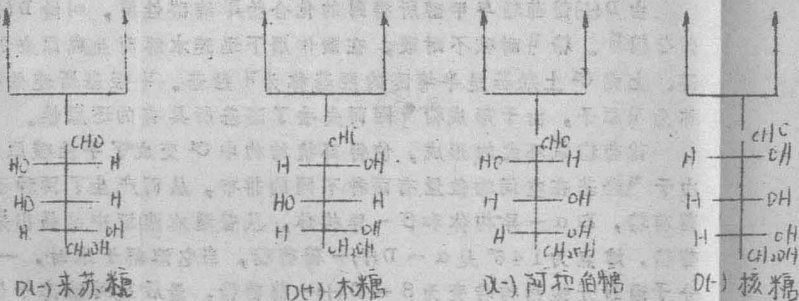
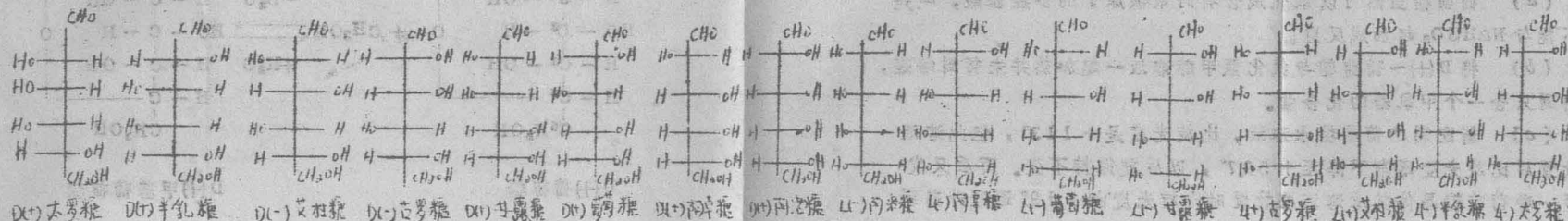
在这个己醛糖分子结构中具有四个手性碳原子，有 $2^4 = 16$ 个旋光异构体，葡萄糖仅是其中之一，它的构型可以用化学方法来测定。

前面已提过甘油醛可作为其它单糖构型的相对标准。将其他单糖的构型与甘油醛比较，凡单糖分子中离羰基最远的一个手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同，就属于 D 型，如与 L-(-)-甘油醛的构型相同，就属于 L 型。自然界中存在的葡萄糖和果糖都是 D 型。

表 10-1 是 D 型和 L 型的醛糖：D 和 L 分别表示构型，(+) 和 (-) 分别表示右旋及左旋。投影式不能离纸平面翻转，如果翻转就成为构型不同的另一化合物了。

表 10-1

D型和L-型蔗糖



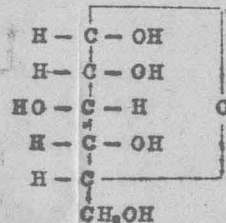
(乙) 葡萄糖氧环式：有机化合物的性质是它的结构的反映，葡萄糖的开链式结构虽然能解释一些性质，但有些性质却不能解释。

(a) 葡萄糖虽然可以氧化成含有同数碳原子的多羟基酸，但是它不能与 NaHSO_3 起加成反应。

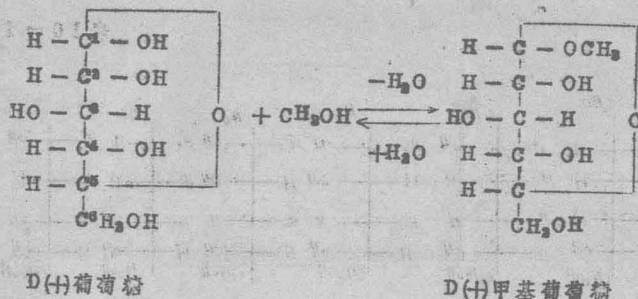
(b) 将 D(+)-葡萄糖与氯化氢甲醇溶液一起加热并未得到缩醛，却得到只含一个甲氧基的化合物。

(c) 新配制的葡萄糖水溶液，比旋光度是 $+113^\circ$ ，但此溶液经放置后比旋光度逐渐下降至 $+52.7^\circ$ ，以后就保持不变。而后又发现另一种葡萄糖晶体其水溶液在放置时比旋光度由 $+19^\circ$ 逐渐升高到 $+52.5^\circ$ ，以后就保持不变。

醛与醇作用可以生成半缩醛，半缩醛继续与一分子醇作用，脱去一分子水生成稳定的缩醛。葡萄糖分子内既含有醛基，又含有羟基，因此可以在分子内部形成环状的半缩醛结构。根据实验证明葡萄糖分子中的醛基与 C^5 上的羟基生成半缩醛。由于葡萄糖分子中 C^1 上的醛基与 C^5 上的羟基相互作用，因此失去了醛基的某些特性。此外由于半缩醛的形成在 C^1 上所形成的羟基与其他 $\text{C}^2 \sim \text{C}^6$ 位碳原子上醇羟基的性质有所差异，因此 D(+)-葡萄糖与氯化氢甲醇溶液一起作用时生成的是仅含有一个甲氧基的产物，而且甲氧基取代在 C^1 位置上。下式是 D(+)-葡萄糖氧环式。

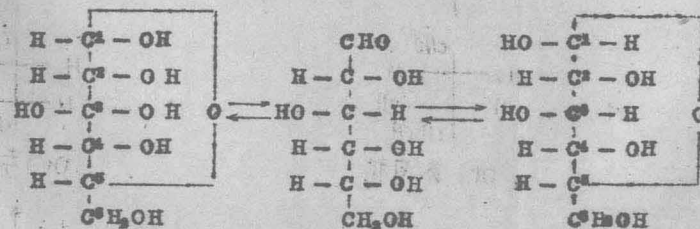


D(+)-葡萄糖氧环式



由 D(+)-葡萄糖与甲醇所得到的化合物具缩醛性质，叫做 D(+)-甲基葡萄糖苷。糖苷耐碱不耐酸，在酸作用下迅速水解而生成原来的糖和醇。上式 C^1 上羟基是半缩醛的羟基称为苷羟基。苷羟基所连的碳原子称为苷原子。由于形成糖苷因而失去了醛基所具有的还原性。

葡萄糖氧环式的形成，使得环状结构中 C^1 变成了手性碳原子，由于苷羟基在空间的位置有两种不同的排布，从而产生了两种不同的葡萄糖，即 α -异构体和 β -异构体，从普通水溶液中结晶出来的葡萄糖，熔点为 146° 是 α -D(+)-葡萄糖，当它溶解于水时，一部份分子通过开链结构转变为 β -D(+)-葡萄糖，最后达到动态平衡，由于 α -和 β -异构体的比旋光度不一样，因此溶液的旋光度逐渐减小最后达到相当于平衡混合物的恒定数值：

 α -D(+)-葡萄糖 β -D(+)-葡萄糖

熔点: 146° ; $(\alpha)_D: +113^{\circ}$ 熔点: 150° ; $(\alpha)_D: +19^{\circ}$

$\sim 37\%$

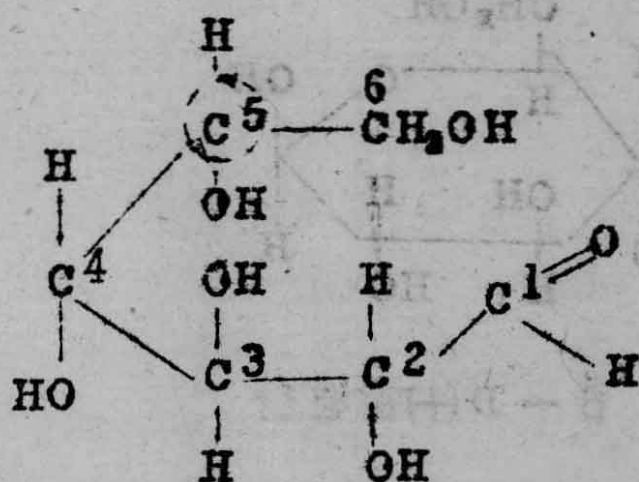
0.024%

$\sim 63\%$

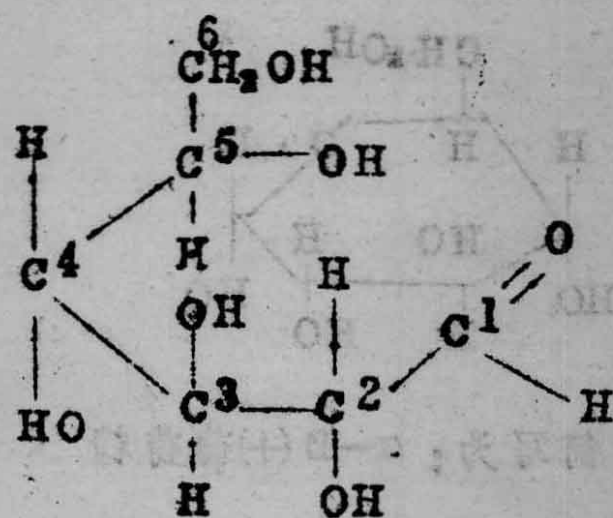
$(\alpha)_D: +525^{\circ}$

这种旋光度改变的现象叫做变旋现象,不但葡萄糖如此。很多的糖都发生这种现象。普通葡萄糖在溶液中是几种互变异构体形成的平衡体系,即 α -、 β -环状半缩醛和开链式的平衡体系。葡萄糖可按开链式结构发生反应,也可按环状结构发生反应,在葡萄糖水溶液中,开链结构含量极少,因此在一般情况下不起醛基的某些特殊反应。

命名氧环式葡萄糖时,通常以 C^1 上的羟基与决定构型的 C^5 上羟基在同一边时,称为 α -异构体;反之, C^1 上羟基与 C^5 上羟基不在同一侧的则称为 β -异构体。为了更真实表示葡萄糖结构,考虑到葡萄糖的碳链并非是直线型的,(a)式更接近葡萄糖开链式结构,当此式中的第五个碳原子上的羟基与第一个碳原子上的醛基接近到(b)式所示时(这时 C^4 和 C^5 间单键须旋转一定的角度,如(a)式中弯箭头所示),醛基和羟基就发生了相当于醛和醇的作用生成环状半缩醛。

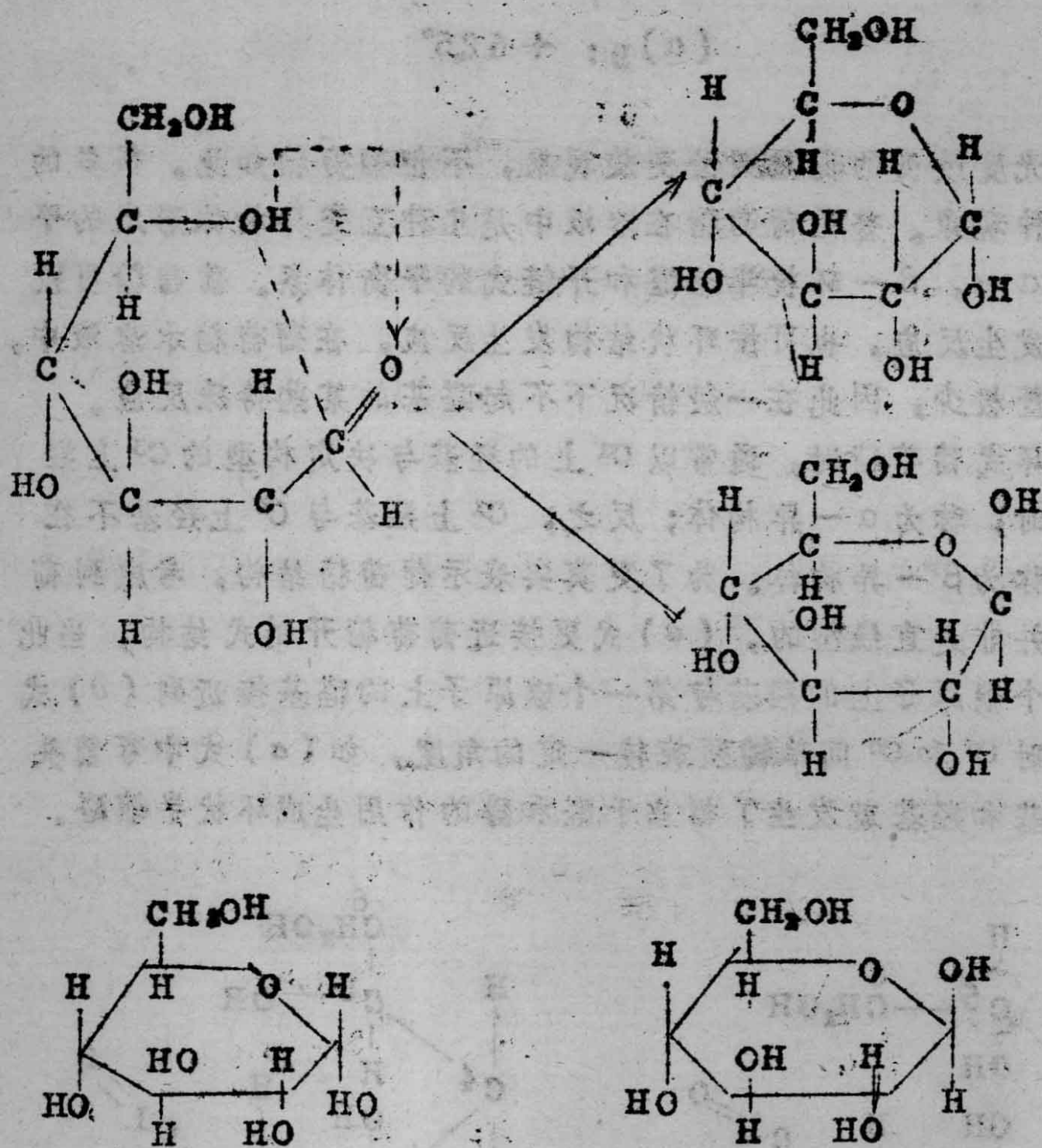


(a)



(b)

这样， C^5 上的羟基中氧原子与 C^1 醛基中碳原子连结成氧环而原来醛基中的氧原子与氢原子结合形成了羟基，葡萄糖的氧环式又叫哈沃斯(Haworth)式，可以表示如下：



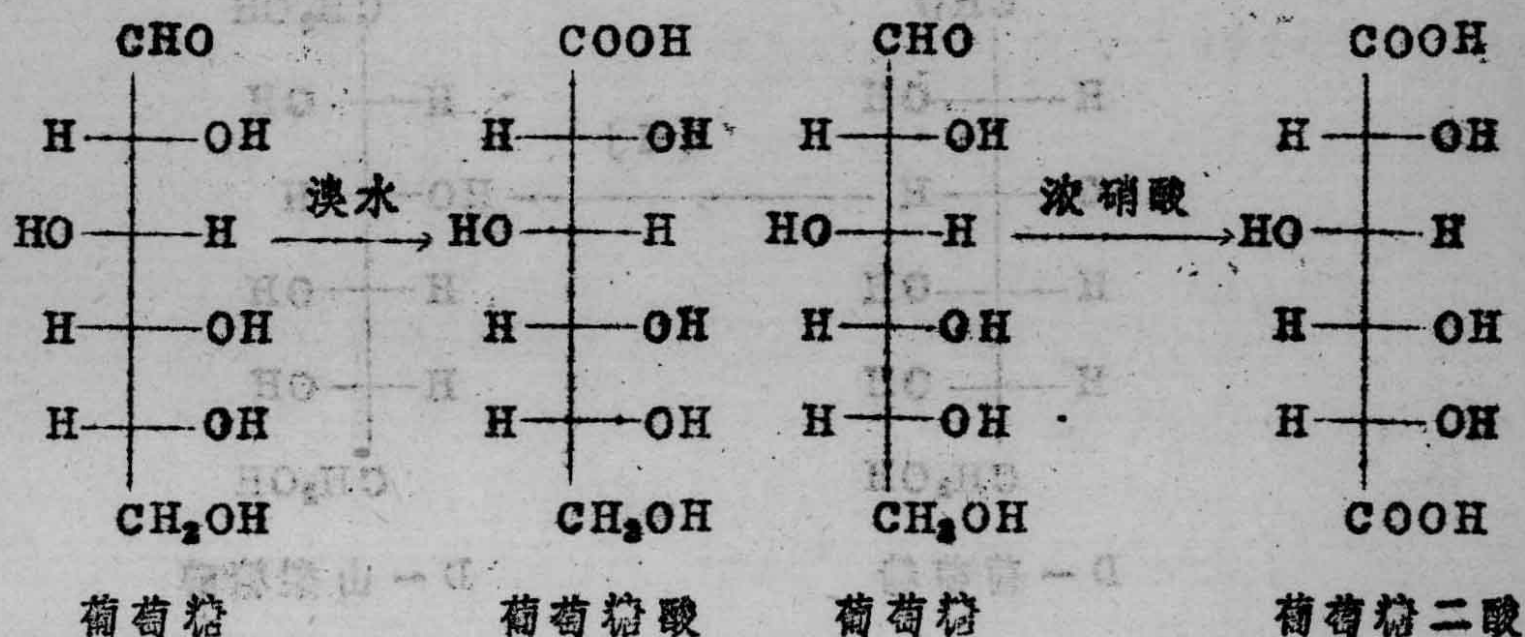
可简写为： α -D(+)-葡萄糖

β -D(+)-葡萄糖

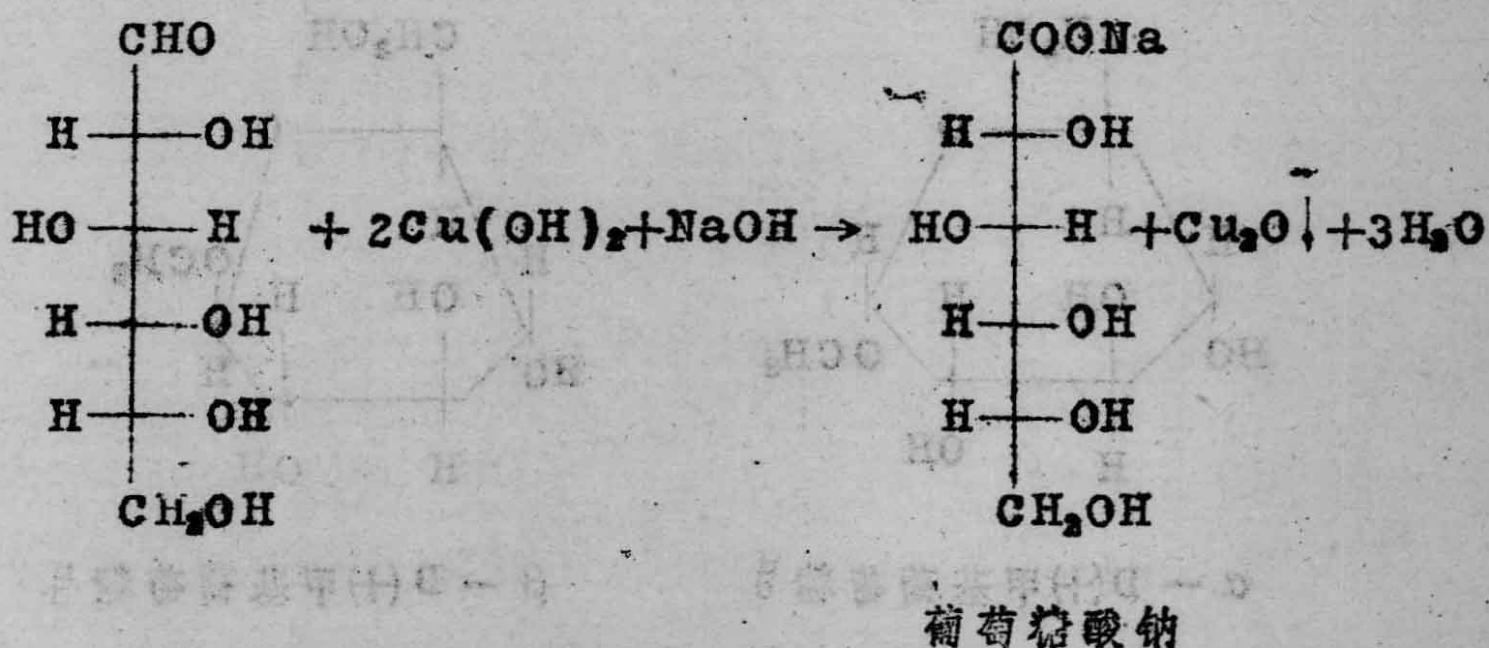
(3) 单糖的性质：

(甲) 氧化：虽然葡萄糖在水溶液中主要以 α -式或 β -式存在，但仍有少量开链式存在，因此葡萄糖具有还原性。它是还原性糖，

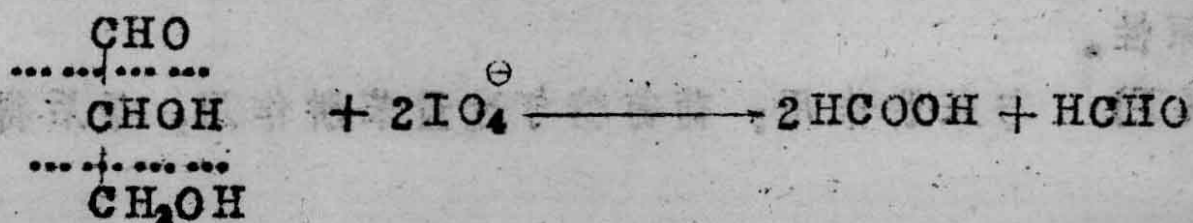
它被弱氧化剂氧化。例如用缓和氧化剂（如溴水、稀硝酸）进行氧化则生成一元羧酸。如用强烈氧化剂（如浓硝酸）氧化则得糖二酸。



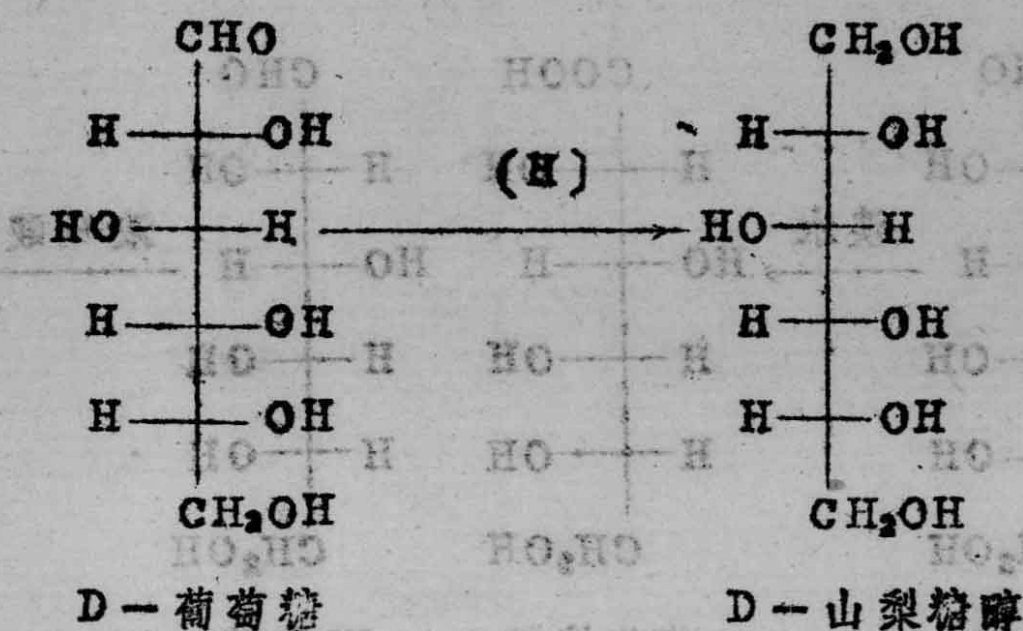
由于葡萄糖分子结构中含有醛基，因而它被弱氧化剂氧化成羧酸，而析出 Cu_2O 及 Ag ，由此可知葡萄糖具有还原性，工业上常用作还原剂。



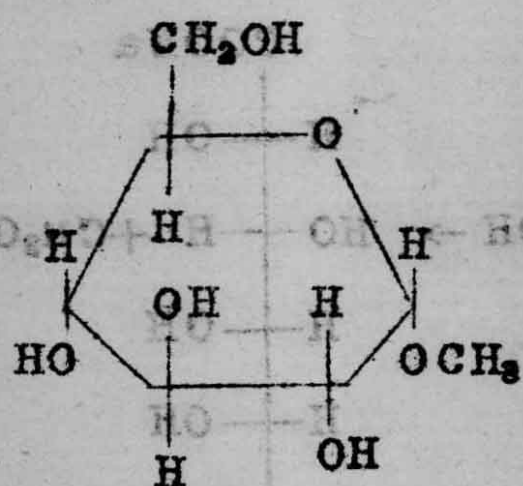
糖类用高碘酸氧化时，碳链发生断裂，相邻两个碳原子上带有羟基，或一个带羟基另一个带羰基，碳碳键都发生断裂。



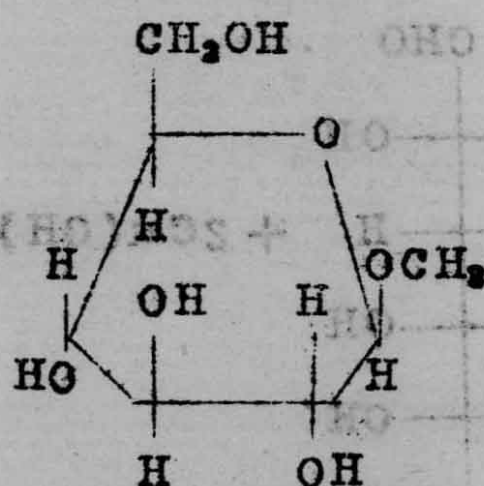
(乙) 还原：醛糖和酮糖都可在水溶液中用钠汞齐还原，生成多元醇。例如：



(丙) 苷的生成：葡萄糖分子中C1羟基是与其它四个醇羟基性质不同的，它能和其他含羟基的有机化合物作用，失水生成缩醛类型的化合物，这类化合物称为苷。例如甲基葡萄糖苷。由于葡萄糖有 α 和 β 两种型式，所以甲基葡萄糖苷也有 α 和 β 两种。



α -D(+)-甲基葡萄糖苷



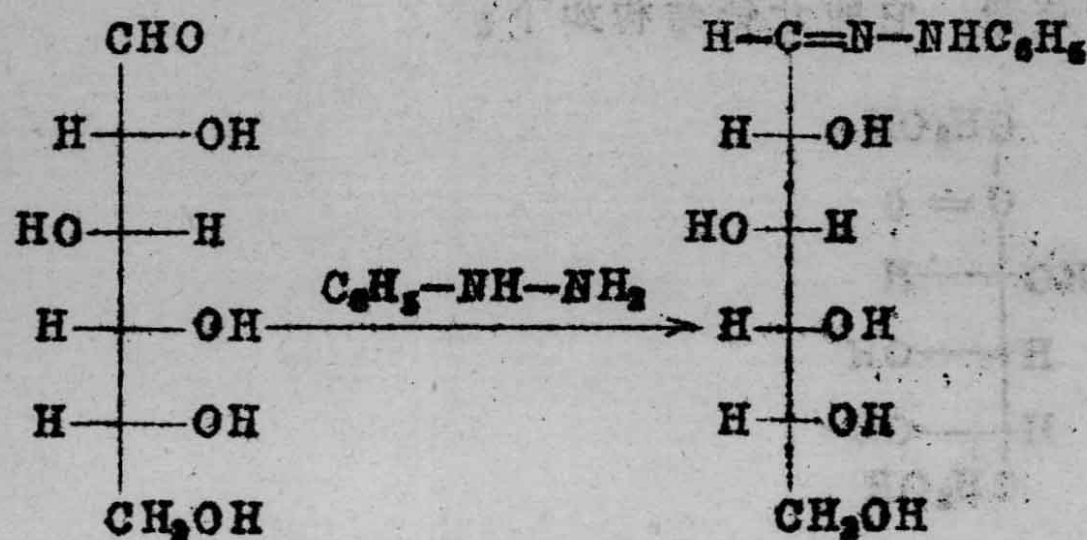
β -D(+)-甲基葡萄糖苷

原来葡萄糖分子中C1上的羟基可以转变为醛基，由于C1上的羟基与甲醇作用生成苷以后，便失去了转变成醛基的可能性，所以没有还原性。只有当苷被水解出羟基后，才可以转变成醛基，显示还原性。

(丁) 与苯肼作用：葡萄糖与过量苯肼作用，最后得到不溶于

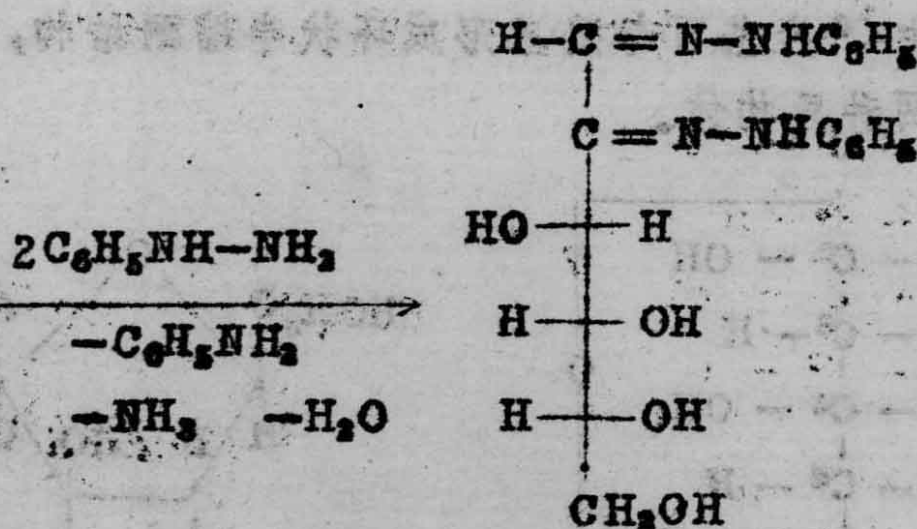
水的结晶称为冰。

脎是不溶于水的黄色晶体。不同的糖生成脎的结晶形态及熔点各不相同。所以常利用成脎的反应作为分离、鉴别和纯化糖类之用。



葡萄糖

葡萄糖苯腙



葡萄糖脎

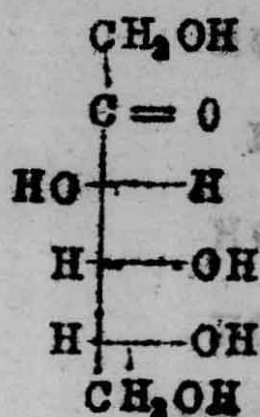
(4) 重要的单糖：

(甲) 木糖： $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ，(结构式见表10-1)，熔点 145° 。将木材，糠或初草以稀酸水解可以得到，以聚戊醛形式存在于上述原料中。

(乙) 葡萄糖： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，D(+)-葡萄糖是白色结晶，熔点 146° 。葡萄糖又称右旋糖，在水中很容易溶解，而不溶于乙醚中，它具有甜味，但甜味比蔗糖差。它以游离态存在于葡萄等水果中，又以多糖成

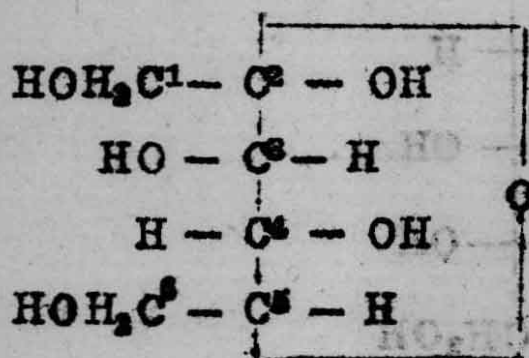
份(淀粉、纤维素)以及糖苷的形式广泛存在自然界。葡萄糖在工业上可由淀粉水解得到,也可由纤维素及木屑等水解制得。

(丙) 果糖: $C_6H_{12}O_6$, D(-)-果糖也是白色晶体,熔点 100° , 果糖是己酮糖又称左旋糖, 它的开链结构如下:

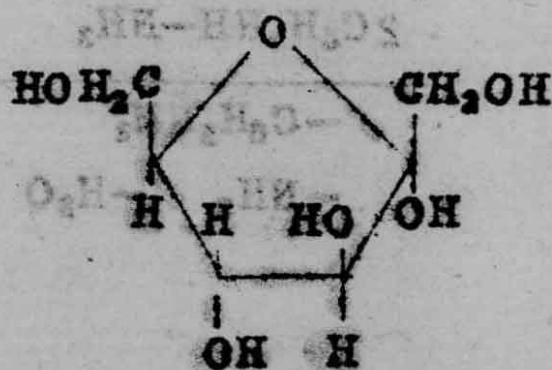


D(-)果糖

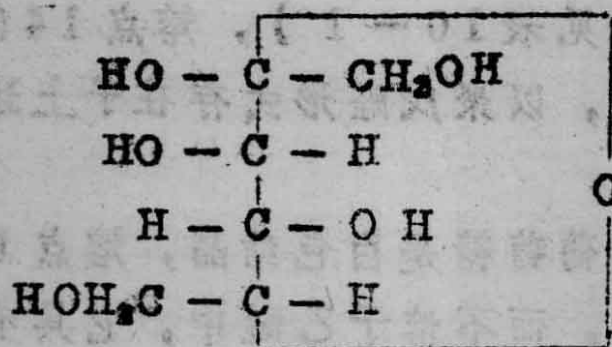
果糖开链结构中 C^5 羟基可与羰基形成环状半缩酮结构, 因而果糖也有 α -和 β -两种异构体。



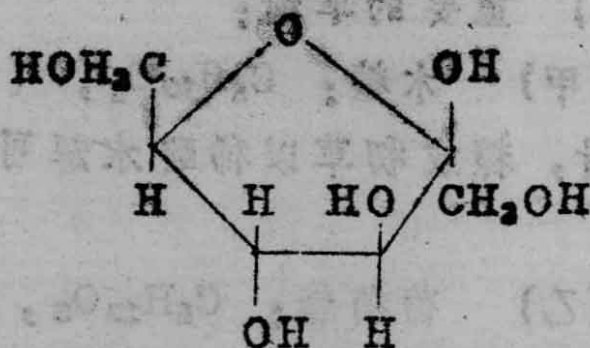
α -D(-)果糖



α - (哈沃斯式)



β -D(-)果糖



β - (哈沃斯式)