# 基础有机化学

（下册）

邢其毅 等编

高等教育出版社

高等学校试用教材

# 基础有机化学

## 下册

邢其毅　徐瑞秋　周　政　编

# 目　录

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com

# 第十八章　单糖及低聚糖

在学习过立体化学之后，现在来学习糖的化学，这会进一步领会一个理论对于解决一个问题所起的作用。普通的糖含有多个手性碳原子，有很多的光活异构体。在一百年以前，刚刚提出了分子不对称性的概念之后，就在这个基础上，把糖的立体化学完全阐明清楚了，这是理论和实践相结合的一个典型范例，也是有机化学上的一个大成就。糖虽然已经成为经典有机化学的一部分，但今天学习它，仍然是不可少的，因为学习它可以帮助我们的思考并可从中学习到研究问题的方法。我们还会看到，一个试剂的发现，往往对于解决某个领域的问题起着重要的作用。

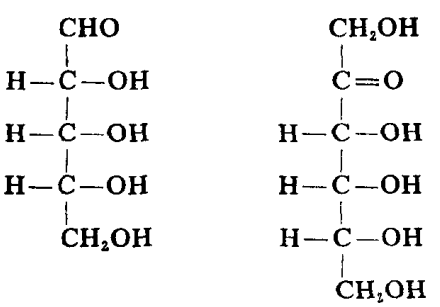
## 18.1　糖的来源和分类

糖又称为碳水化合物，原因是早年发现的葡萄糖和果糖等的分子式是 $C_6H_{12}O_6$，因此把它们看成是碳和水结合成的化合物，$C_6(H_2O)_6$，蔗糖是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 或写为 $C_{12}(H_2O)_{11}$。但后来发现有些化合物，从化学结构上讲，和糖是相似的，但成分并不符合上式，如鼠李糖是一种甲基戊糖。它的分子式是 $C_6H_{12}O_5$，若照上述的看法，显然就不是一个碳水化合物了，因此"碳水化合物"严格地讲这个名称是不确切的。

现在一般是把碳水化合物分成三类：即单糖、低聚糖和多糖，前两者是结晶形的，溶于水，具有甜味的物质，后者绝大多数不溶于水，个别的虽溶于水，但成为胶体溶液，它们都是"无结晶"形的，无甜味的物质。

从化学结构上看，低聚糖和多糖是由两个以上的单糖分子失水而成的，水解后都分解成单糖。分解出来的单糖可以是相同的，也可以是不同的。例如蔗糖是一个二糖，水解后，得到一分子果糖和一分子葡萄糖。淀粉是一个多糖，水解后只得到多个分子的葡萄糖。

单糖是不能再被简单地水解成为更小糖的分子。从结构上讲，它们都是羟基醛或酮，含有醛基的叫作醛糖，含有酮基的叫作酮糖。这两类糖又可按分子中碳原子的数目称为醛三(丙)糖、醛四(丁)糖，酮三(丙)糖、酮四(丁)糖等：



醛戊糖　　酮己糖

单糖普遍是以它的来源来命名的，如木糖、果糖、葡萄糖等。最高级的单糖有含十个碳原子的。最重要的天然单糖是含有五个或六个碳原子的，如六个碳原子的葡萄糖，五个碳原子的核糖均是



1100028

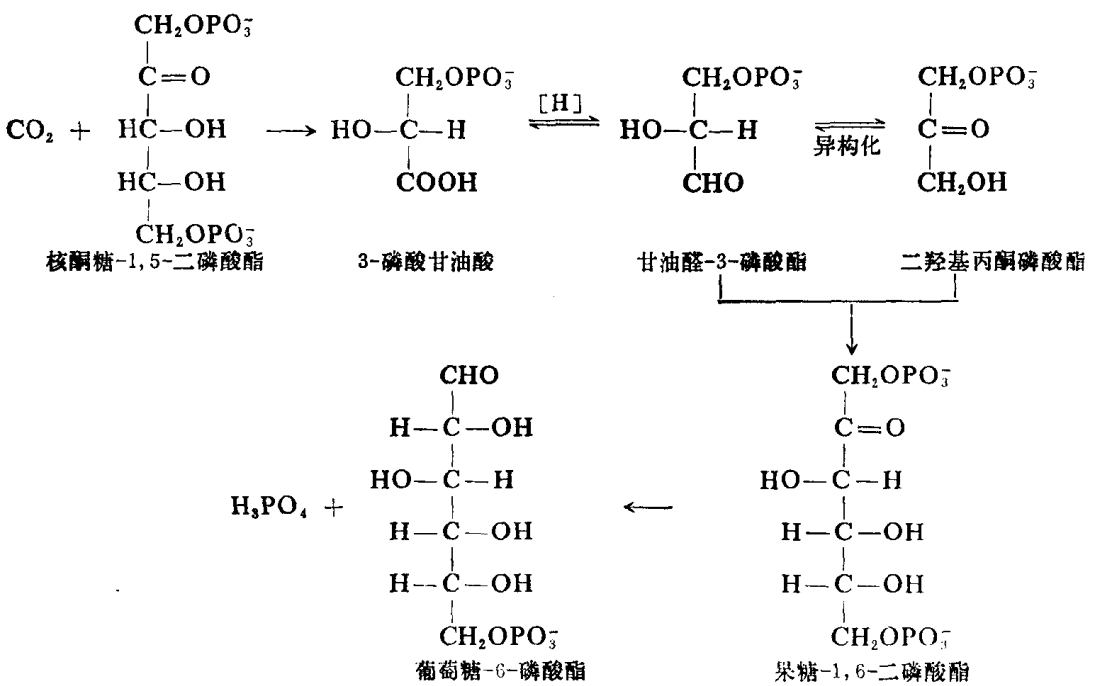
生命必要的物质。葡萄糖在体内是由淀粉经水解而产生的。淀粉是人类及很多动物能量的来源。这个最重要的碳水化合物是由绿色植物及某些细菌吸取空气中的二氧化碳经过一系列的复杂反应而产生的。这一重要反应，叫作光合作用，是自然界中最重要最基本的化学反应。到目前为止对这个反应还不完全明了，是化学、物理、生物等学科一个重要的研究对象，也是对这些学科的一个挑战。二氧化碳是碳的最高氧化阶段的产物，在光合作用过程中，所有的中间化合物直到最后产物都是处于它的还原状态，因此能量很高，绿色植物通过一系列的反应把太阳能蓄藏在糖分子内，在体内再经过复杂分解和氧化的过程把糖分子打碎，最后变为二氧化碳和水，放出能量，作为生命的能源。由二氧化碳变为糖既然是由能量低的化合物变为高能量的化合物，因此不能自然发生，需要吸收外面的能量来促使这个反应进行，所以光合作用的总反应是一个吸热反应。可用下式表示：

$$nCO_2+nH_2O \underset{\text{呼吸}}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} nO_2+(CH_2O)_n+\text{能}$$

在光合作用的过程中，绿色植物中的一类特殊色素，其中最普通的，就是大家知道的叶绿素。它可以在一定步骤中吸收光能，形象一点讲，使水分解为氧和“氢负离子”，后者再和复杂的有机物质结合，在体内进行各种还原反应。这样，就把太阳能变为化学能。用同位素的标记方法，得到很有意义的结果，证明在光合过程中，放出的氧是由水来的。水的功能是作为氢的授体：

$$CO_2+2H_2^{18}O \longrightarrow (CH_2O)+H_2O+{}^{18}O_2$$

用 $^{14}CO_2$ 和绿色植物暴露很短的时间(0.4—15 秒)，证明第一个稳定的化合物是 3-磷酸甘油酸，是由 $CO_2$ 和一个五碳酮糖的二磷酸酯即叫作核酮糖-1,5-二磷酸酯结合，先生成一个六碳化合物，然后再分解为 3-磷酸甘油酸，后者经还原后，产生甘油醛-3-磷酸酯，其中一部分异构化，变为二羟基丙酮磷酸酯，这二者再通过醇醛缩合变为六碳糖，即果糖-1,6-二磷酸酯。这些反应步骤可用下式表示：

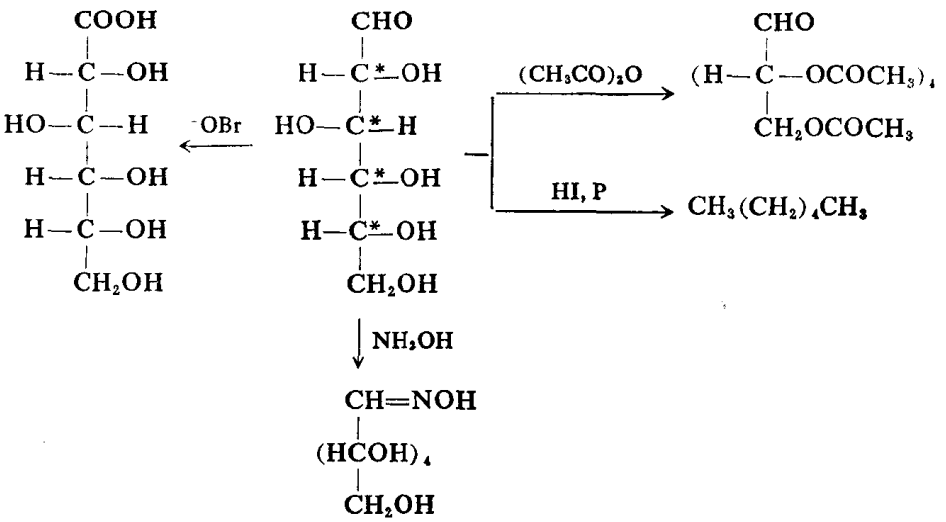





试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com

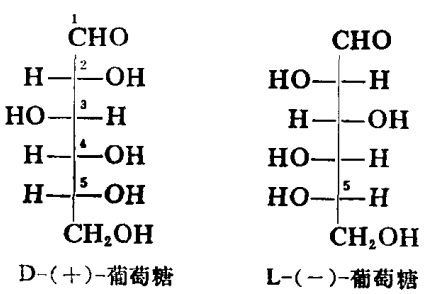
## 18.2 葡萄糖的醛式结构

葡萄糖的开链结构是从下面的事实推论出来的。(1) 和乙酸酐反应。在分子中引入五个乙酰基，因此分子中应有五个羟基；(2)分别和羟胺及氢氰酸反应生成一元肟及一元羟氰化物，因此分子中含有一个醛醇基或一个酮醇基；(3) 用溴水氧化后，得到一个羧酸，它的分子中所含的碳原子数目和葡萄糖相同；这表示分子中的羰基是一个醛基。假若是酮基的话，不能被溴水氧化。用强氧化剂则碳链将发生断裂；(4) 用强烈的还原剂——磷和碘氢酸——还原葡萄糖，得到正己烷。从以上的事实，可以推断六个碳原子成一个直链，醛基在链的一端。按照经验，每一个碳原子一般不和两个—OH 同时结合，因为这样结合是不稳定的，因此早年就把葡萄糖写成下列的开链的醛式结构：

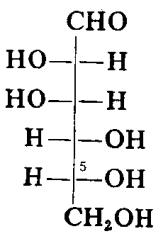



不难从上式看出，六碳糖的醛式结构，含有四个手性碳原子，应有 $2^4=16$ 个光活异构体，成为八对对映体。阐明这八对对映体的结构，是在本世纪初完成的，但即使在今天看来，还是有机化学中的一个非常艰巨的问题，因此我们需要对这个工作加以叙述。按照前面所述作投影式的方法，每两个碳原子上的基团都是成重叠式的，则碳原子必需折叠成一个环状，投影时，用一张纸把这个环围起来，把相应的基团投影，然后把纸摊平，才成一个直链的投影式（参看图 18-1）。为了表示这八对异构体的构型，把碳上的 H 和 OH 分别写在碳链的左面和右面，代表不同的光活体。在这八对十六个异构体中，其中只有三个，即 D-(+)-葡萄糖、D-(+)-甘露糖和 D-(+)-半乳糖，存在于自然界内，其余都是合成的。现把这八对列举如下：

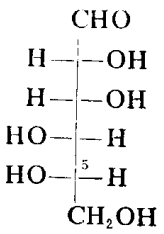
(i)



(ii)

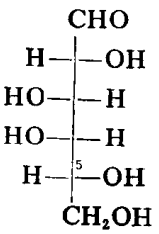



D-(+)-甘露糖

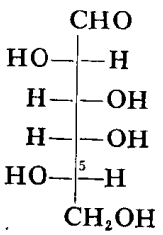



L-(−)-甘露糖

(iii)

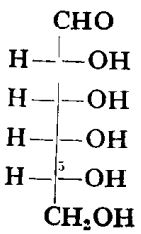



D-(+)-半乳糖

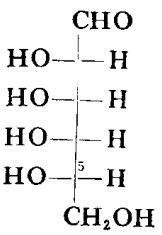



L-(−)-半乳糖

(iv)

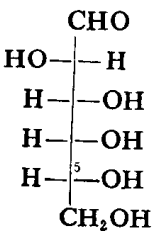



D-(+)-阿洛糖

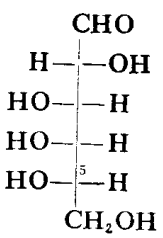



L-(−)-阿洛糖

(v)

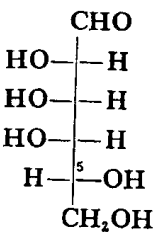



D-(+)-阿卓糖

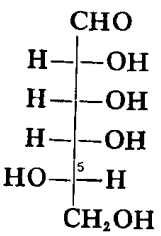



L-(−)-阿卓糖

(vi)

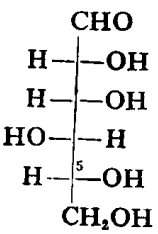



D-(+)-塔罗糖

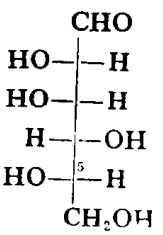



L-(−)-塔罗糖

(vii)

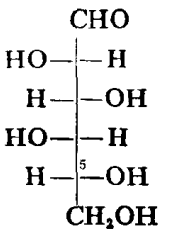



D-(−)-古罗糖

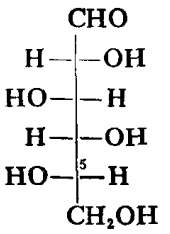



L-(+)-古罗糖

(viii)

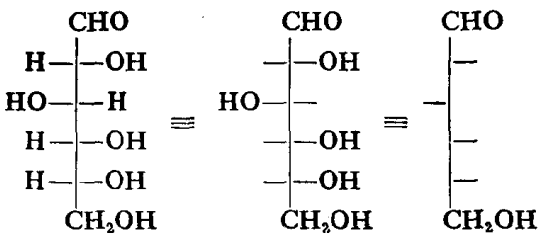


D-(−)-艾杜糖

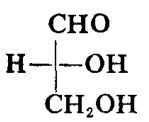


L-(+)-艾杜糖

为书写方便，氢也可以不写，如葡萄糖的构型，可以有如下表示方法：



在上面八对异构体中，碳原子的标记方法是以醛基的碳原子作为第一位碳。还可以看出凡是 D 型的，5 位上 H 都是写在式子的左面，当然它的对映体 L 型的就写在右面。构型和旋光的方向是没有联系的，例如 D 型的古罗糖和艾杜糖都是左旋光的，费歇尔选择右旋光的甘油醛作为 D 型的，H 也是写在式子的左面：

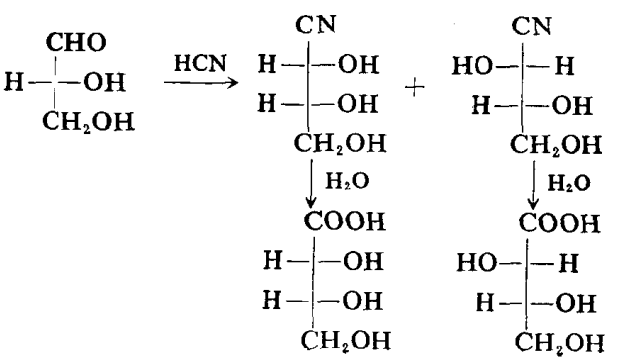


D-(+)-甘油醛

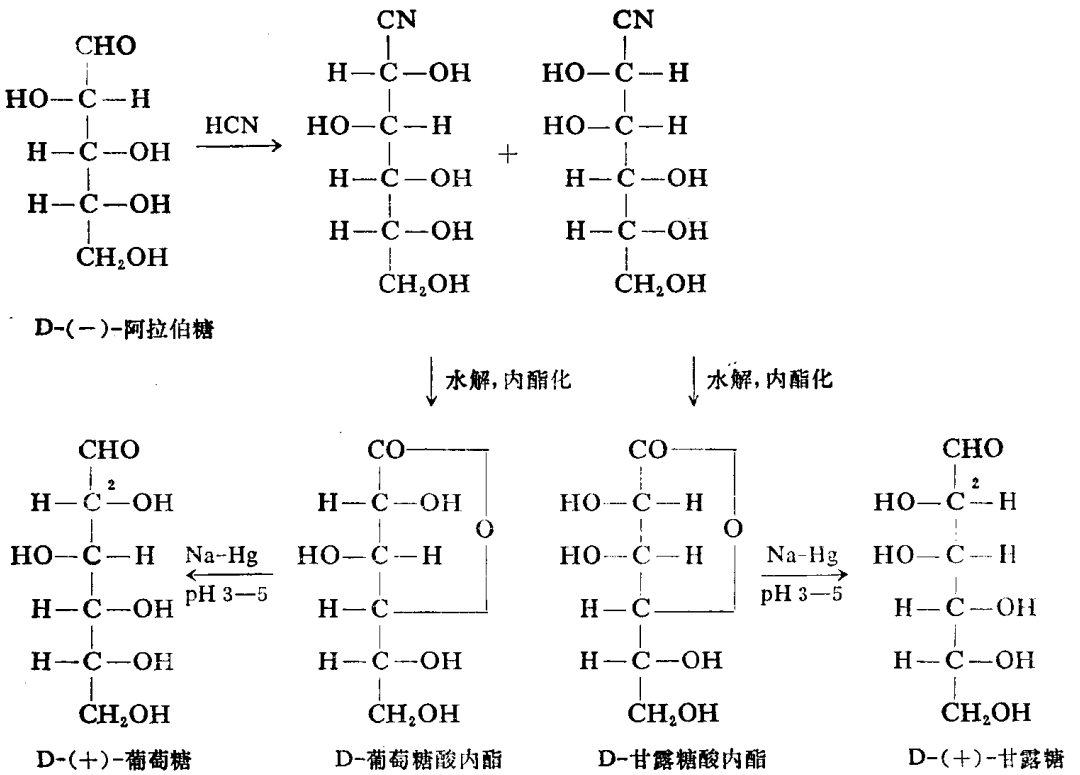
并且把它看作是一个最简单的醛糖，所有其它的单糖，如它们的定位编号最高的手性碳原子的构型和 D-(+)-甘油醛的手性碳原子的构型是相同的，它们就是属于 D-构型的。如要解决这些不同的糖构型的联系，需要学习几个重要的反应，即由低级糖合成高级糖、糖的氧化和还原、糖的递降反应，现把它们略加讨论。

### 18.3 由低级糖合成高级糖

这是通过克利安尼(H·Kiliani)合成法得以实现的，糖的醛基和氢氰酸发生加成作用，生成氰羟化物，再经水解就得到羟基酸。经过这步反应，分子中又增加了一个手性碳原子，但在原来分子中的手性原子，对新生的手性碳原子具有一定的感应作用，所以形成的两个可能的差向异构体的量是不均等的。例如，D-(+)-甘油醛和氢氰酸加成，然后再进行水解，得到两个羟基酸：



假若把这个反应运用到一个五碳糖叫作 D-(—)-阿拉伯糖的话，就变成两个六碳的糖酸，一个叫作 D-(+)-葡萄糖酸，另一个叫作 D-(—)-甘露糖酸，这两个糖酸的第四个碳原子很容易失水，发生内酯化作用，再用钠汞齐还原，就得到 D-(+)-葡萄糖和 D-(—)-甘露糖，这些反应步骤可用下式表示：

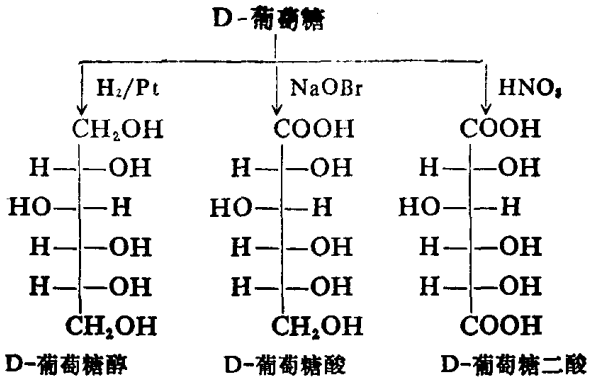



这些中间产物以及最后产物彼此间的关系都是非对映体，但是区别只在第二个碳原子的构型不同，一左一右，所以又成为差向异构体的关系。这个手性碳原子是定位编号最低的，是在碳链的末端，所以二者的关系又称为端基差向异构。糖酸在受热、或与碱、吡啶作用后，端基的手性原子的构型可以发生转换，如 D-甘露糖用此法处理后，就得到D-葡萄糖。这个作用称为差向异构化作用。

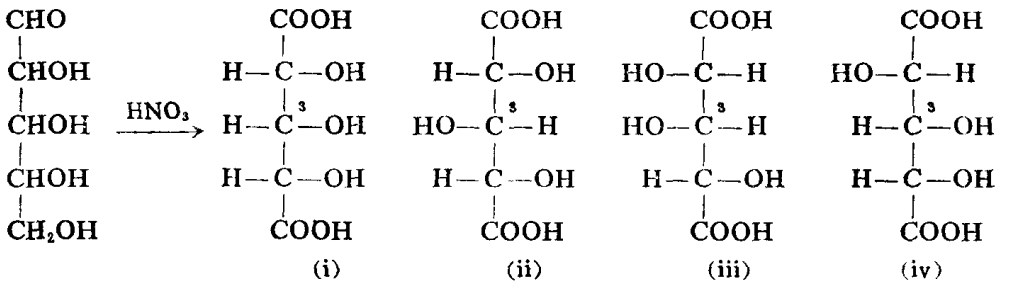
从上面的反应，就可以把一个低级的醛糖递升为高一级的醛糖。但是上面的反应仅仅把 D-(—)-阿拉伯糖、D-(+)-葡萄糖和 D-(+)-甘露糖这三者的关系联系起来。但即使知道 D-(—)-阿拉伯糖的构型，还是不能决定到底应当哪一个式子代表葡萄糖；哪一个应当代表甘露糖。因此还需要利用其它的反应才能决定。

### 18.4 糖的氧化和还原

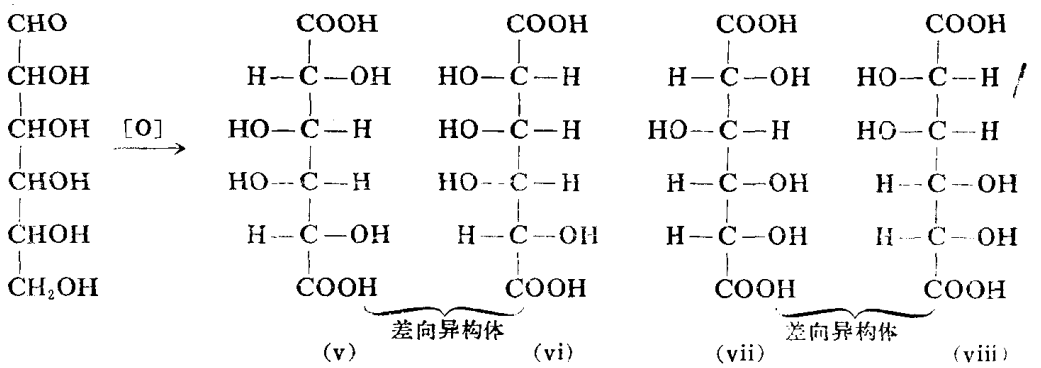
醛糖遇弱的氧化剂，如次溴酸钠、斐林溶液等，均可很容易地把醛基氧化成羧基，变为糖酸。这类可以被氧化成糖酸的糖叫作还原糖。在强烈的氧化剂如硝酸作用下，除醛基外，链子的另一端的一级醇基也可被氧化成羧基，就是所谓的糖二酸。糖的醛基也可用催化氢化法还原成糖醇，这些变化可表示如下：




无论将葡萄糖或者甘露糖氧化、还原，得到的糖二酸及糖醇都是光活性的，因为分子中没有对称因素，因此还是不能作出决定哪一个式子应当代表葡萄糖，哪一个应当代表甘露糖。但把这个反应用到 D-阿拉伯糖上，就可以作出有意义的推论，阿拉伯糖中的三个手性碳原子，可能的 8 个光活体成为四对，它们经氧化后产生的 D 型糖二酸可能的构型是：



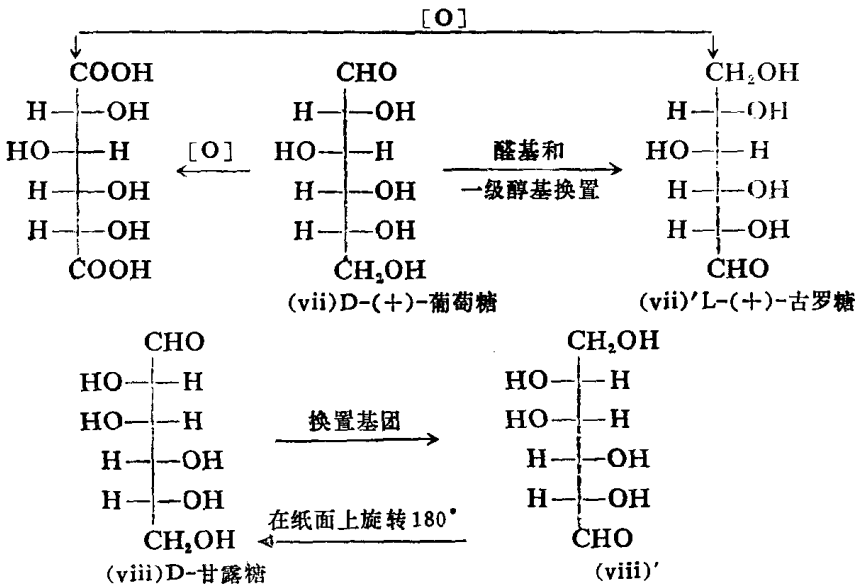

由于 D-阿拉伯糖氧化后，得到的糖二酸是有光活性的。上式(i)及(ii)通过碳原子 3 都具有一个对称平面，所以都是内消旋的，没有光活性。(iii)和(iv)是光活性的，并且是代表同一分子，只要把任何一个式子在纸面上旋转 180°，两个就彼此重叠起来了。如前所述由 D-阿拉伯糖经羟氰加成，再氧化为光活性的六个碳的葡萄糖二酸及甘露糖二酸，则必需用式(vii)及(viii)表示：




因为(v)具有一个对称平面，所以是一个内消旋化合物，同时已经证明葡萄糖和甘露糖彼此是差向异构体，而(vi)和(vii)或(viii)没有这种关系，所以(vi)必需排除出去。

如要决定(vii)和(viii)代表哪一个糖，就必须从另一事实出发，醛已糖中有一个叫 L-(+)-古罗糖的，它和D-(+)-葡萄糖一样，氧化后都得出相同的糖二酸。假若 D-(+)-葡萄糖是(viii)的话，不难由上式看出，(viii)的醛基和一级醇基换置后，(viii)和(viii)′在纸面上转 180°，还是得到原来的糖。而(vii)经换置后，得到 L-(+)-古罗糖，但经氧化后，得到相同的糖二酸，而(vii)

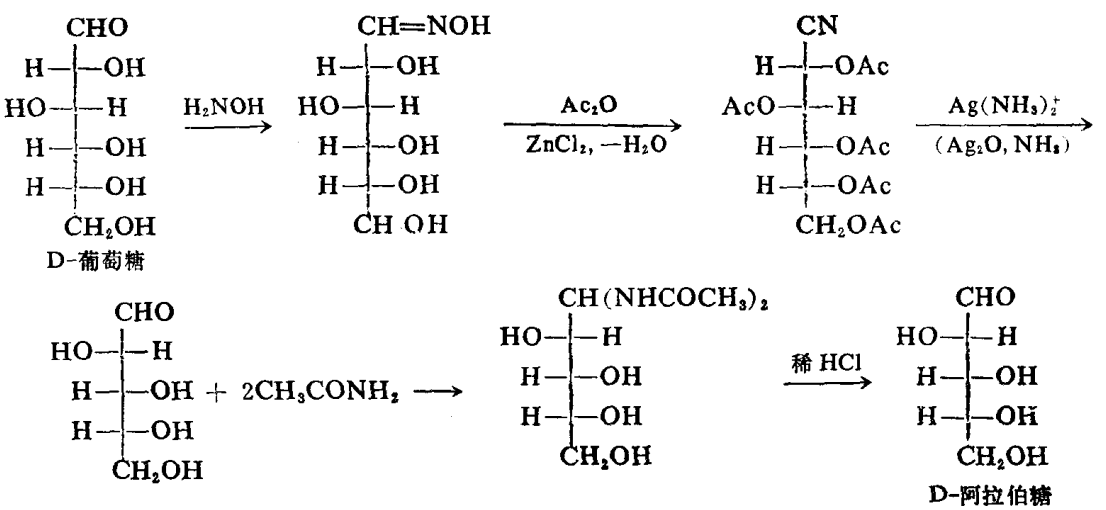
和(vii)′不同，这些关系可以用下式表示：




通过以上的反应，我们由D-阿拉伯糖可以决定D-甘露糖和D-葡萄糖的结构。但是我们还没有直接证明阿拉伯糖的结构。

### 18.5 糖的递降反应

为了进行这类工作，还需要用另一个反应。那就是糖的降解反应。也就是由高级糖变为低级糖。现在有好几种方法可由糖的醛基开始，去掉一个碳原子，使一个糖变成比原来少一个碳原子的糖。两个最常用的方法：一个是佛尔（A. Wohl）递降反应，可以看作是羟氰合成的逆向反应。如D-葡萄糖肟，经醋酐的作用后，失去一分子水，分子中的羟基被乙酰化。在银氨的作用下，即失去氰基，同时乙酰基被氨解为乙酰胺，后者和生成出来的醛基反应变为二乙酰胺的衍生物，然后用稀盐酸水解，即得到D-阿拉伯糖，这个反应可以用下式表示：




上法通过齐伯林（G. Zemplén）的改进，用甲醇钠去掉CN基，产量比原来的佛尔法要高一倍。

另一个递降的方法叫作芦福(O. Ruff)法。若用糖酸，如D-葡萄糖酸的钙盐在$Fe^{3+}$或氧化



试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com