

第一章 缓冲溶液和溶液的渗透压

溶液在医药工作中具有十分重要的作用。人体内有相当多的物质是以溶液的形式存在的。例如血液、淋巴液、组织液等。人体内的各种化学反应是在溶液中特别是在具有稳定 pH 值的溶液中进行的。人的体液与人体维持正常生理功能有着密切关系，而体液的渗透压则起着一定的协调作用。为此，本章在有关溶液基本知识的基础上着重介绍缓冲溶液和溶液的渗透压的基本原理。

第一节 缓冲溶液

一、缓冲作用和缓冲溶液

纯水和一般溶液都有它固定的 pH 值。当加入少量酸或碱时，它们的 pH 值都会发生明显的改变。例如在分别盛有纯水和氯化钠溶液的两支试管中，各加入 0.1mol/L 的盐酸溶液 1 滴，二者的 pH 值就会下降。若在纯水和氯化钠溶液中改加 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液 1 滴，它们的 pH 值就会上升。可见纯水和一般溶液在外来酸或碱的影响下，不能保持恒定的 pH 值。

但是，有些溶液却不受外来少量酸或碱的影响，能保持其 pH 值几乎不变。例如用 HAc 和 NaAc 混和溶液代替蒸馏水，重做上面的实验，结果表明：加入少量的酸或碱后，溶液的 pH 值几乎不变，这说明醋酸和醋酸钠混和溶液具有对抗外来少量酸和碱的能力。

能对抗外来的少量酸或碱而保持溶液的 pH 值几乎不变的作用叫做缓冲作用。具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

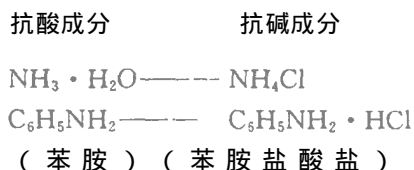
二、缓冲溶液的组成

溶液要具有缓冲作用，其组成中必须具有抗酸成分和抗碱成分，且两种成分之间必须存在化学平衡。通常把这两种成分称为缓冲对或缓冲系。实验得知：凡是弱酸和它的共轭碱，或弱碱和它的共轭酸，都可作为缓冲对。根据缓冲对的组成不同，缓冲溶液有以下两种类型。

(一) 弱酸及其共轭碱

抗碱成分	抗酸成分
HAc	NaAc
H ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄
H ₂ CO ₃	NaHCO ₃
H ₂ C ₈ H ₄ O ₄	KHC ₈ H ₄ O ₄
(邻苯二甲酸)	(邻苯二甲酸氢钾)
NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄

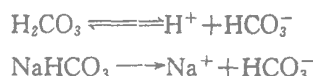
(二) 弱碱及其共轭酸



三、缓冲作用的原理

缓冲溶液之所以具有缓冲作用，是因为溶液中含有抗酸成分和抗碱成分，能保持溶液的 pH 值几乎不变。现以 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ 缓冲对为例来说明缓冲作用的原理。

在 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ 缓冲溶液中， H_2CO_3 是弱酸，仅有小部分电离成 H^+ 和 HCO_3^- ，绝大部分仍以 H_2CO_3 分子存在，而 NaHCO_3 是强电解质，几乎全部电离成 Na^+ 和 HCO_3^- ，它们的电离式如下：



从电离式可以看出，溶液中存在着大量的 H_2CO_3 分子和 HCO_3^- 离子。

弱酸和其共轭碱浓度较大，是弱酸及其共轭碱组成的缓冲溶液的特点。其中共轭碱是抗酸成分，弱酸是抗碱成分。

当向此溶液中加入少量酸（等于加入 H^+ ）时， HCO_3^- 和外来的 H^+ 结合生成 H_2CO_3 ，使电离平衡向左移动，当建立新的平衡时，溶液里 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 略有增大， $[\text{HCO}_3^-]$ 略有减少，而 $[\text{H}^+]$ 几乎没有增大，故溶液的 pH 值几乎不变。抗酸的离子方程式是：



在这里 HCO_3^- 起了对抗 H^+ 增大的作用，故 HCO_3^- （主要来自 NaHCO_3 ）是抗酸成分。

反之，当向此溶液中加入少量碱（等于加入 OH^- ）时，溶液中的 H_2CO_3 电离出的 H^+ 和外来的 OH^- 结合生成水，使电离平衡向左移动。由于溶液中的 H_2CO_3 浓度较高，足够补充因中和 OH^- 所消耗的 H^+ ，当建立新的平衡时，溶液里的 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 略有减少， $[\text{HCO}_3^-]$ 略有增加，但 H^+ 浓度几乎没有降低，故溶液的 pH 值几乎不变。抗碱的离子方程式是：



在这里 H_2CO_3 分子起了对抗 $[\text{OH}^-]$ 增大的作用，故 H_2CO_3 是抗碱成分。可见 H_2CO_3 和 NaHCO_3 混和溶液具有抗酸和抗碱能力，即具有缓冲作用。

另一类型缓冲溶液的作用原理，也与上述作用原理基本相同。但必须指出：当外来的酸量或碱量过多时，缓冲溶液的抗酸成分或抗碱成分将被耗尽，缓冲溶液就会失去缓冲作用，溶液的 pH 值必然变化很大。可见缓冲溶液的缓冲作用不是无止境的，而是有限度的。

四、缓冲溶液在医学上的意义

缓冲作用在医学上有着重要的意义。人体血液或其它体液中的化学反应都必须在一定的 pH 值条件下进行，所以要依靠存在于体液各种缓冲对来使体液的 pH 值保持恒定。例如血液的 pH 值之所以能够维持在 7.35—7.45 之间，一个重要的因素就是血液中存在着一系列的缓冲对。血液中的主要缓冲对有：





B—蛋白质 / H—蛋白质

式中 B 代表 Na^+ 或 K^+ 。在这些缓冲对中，碳酸氢盐缓冲对在血液中的浓度最高，缓冲能力最大，对维持血液的正常 pH 值起着决定性作用。当机体发生某些疾病，代谢发生障碍，体内聚积的酸低于 7.35 或高于 7.45 时，就会出现酸中毒或碱中毒，严重的甚至危及生命。临床上常用乳酸钠来纠正代谢性酸中毒，用 NH_4Cl 来治疗碱中毒。

此外像微生物的培养，组织切片和细菌染色，血库中血液的冷藏等，都需要具有一定 pH 值的缓冲溶液；酶的活性测定，也要在具有一定 pH 值的缓冲溶液中进行。

第二节 溶液的渗透压

一、渗透压

假如我们在很浓的蔗糖溶液上加一层清水，则蔗糖分子从下层进入上层，同时水分子从上层进入下层，直到均匀混合到浓度一致为止。这个过程叫扩散。

如果将蔗糖溶液放在玻璃管中，并且和水之间隔一层半透膜时，情况就不同了（如图 1-1）。半透膜是可以允许某些物质透过而不允许另一些物质透过的多孔性薄膜。动物的肠衣，膀胱膜，人工制得的羊皮纸等都是半透膜。有的半透膜可以让水分子通过，但蔗糖分子不能通过。虽然水可以向两个方向透过半透膜，但因半透膜内外水的浓度不同（单位体积内水分子的个数不同），糖水溶液中水分子个数相对比同体积的纯水少，因此，单位时间内，纯水穿过半透膜进入蔗糖溶液的水分子数，比从糖水溶液穿过半透膜而进入纯水的水分子数多。从表面上看，只是水透过半透膜进入糖溶液。于是玻璃管内的液面升高。这种溶剂（水）透过半透膜进入溶液的现象称为渗透。

由于渗透作用，玻璃管内蔗糖溶液的液面上升，因而静水压随之增加，这样单位时间内，水分子从溶液进入纯水的个数也就增多。当玻璃管内外的液面差达到某一高度时，水分子向两个方向渗透的速度趋于相等，渗透作用达到平衡，玻璃管内的液面停止上升。此时玻璃管内液面高度所产生的压力，称为该溶液的渗透压。渗透压的大小可由管内液面和管外液面相差的高度（h）来测定。如果玻璃管外不是纯溶剂，而是浓度比管内较小的溶液，同样也会产生渗透现象。应当指出不论渗透压的大小如何，它只在半透膜存在时才表现出来。

二、渗透压与浓度和温度的关系

1. 渗透压公式：

实验证明：当温度不变时渗透压与稀溶液的物质的量的浓度成正比；当浓度不变时渗透压与溶液的绝对温度成正比。由此可得出稀溶液渗透压的方程式：

$$P_{\bullet} V = nRT \quad \text{即} \quad P_{\bullet} = \frac{n}{V} RT = CRT$$

P_{\bullet} 表示溶液的渗透压，单位是 kPa

V 表示溶液的体积，单位是升（L）。

n 对于非电解质溶液，表示溶质分子的物质的量；对于电解质溶液近似为溶质离子的物质的量总数。

C 对于非电解质溶液，表示物质的量浓度；对于电解质溶液近似为各离子的物质的量浓度总和。

T 表示溶液的绝对温度 ($T = 273 + t^{\circ}\text{C}$)。

R 表示常数，在数值上与气体常数值一样，为 $8.3\text{J/K} \cdot \text{mol}$ 。

由此可见，一定温度下渗透压的大小由稀溶液的物质的量浓度来决定，而与溶质、溶剂的性质无关。对于非电解质稀溶液来说，当温度一定时，只要物质的量浓度相同，渗透压就相等。

2. 渗透浓度

为了计算和比较非电解质和电解质溶液的渗透压，实际工作中，常用“渗透浓度”来表示溶液的渗透压大小。

所谓渗透浓度，就是溶液中能产生渗透现象的各种溶质质点（分子或离子）的总浓度。对于非电解质是用“毫摩尔/升”(mmol/L)来表示。对于电解质用“毫摩尔离子/升”表示。

三、等渗、低渗和高渗溶液

在相同温度下渗透压相等的两种溶液称为等渗溶液。对于渗透压不相等的两种溶液相对来说，渗透压高的称为高渗溶液，渗透压低的称为低渗溶液。 0.3mol/L 葡萄糖溶液与 0.3mol/L 蔗糖溶液就是等渗溶液。 0.3mol/L 葡萄糖溶液和 0.3mol/L 氯化钠溶液相比，则氯化钠溶液为高渗溶液，葡萄糖溶液为低渗溶液。

在临床上，溶液的等渗、低渗和高渗，是以血浆的渗透压为标准来衡量的。也就是采用血浆中能产生渗透作用的各种电解质粒子和其它粒子的总浓度来衡量溶液的渗透压大小。

正常人的血浆渗透压为 $720 \sim 800\text{kPa}$ ，相当于血浆中各粒子总浓度——渗透浓度—— $280 \sim 320\text{mmol/L}$ 。

凡与正常人的血浆渗透压相等的溶液称等渗液，其渗透浓度为 $280 \sim 320\text{mmol/L}$ 。溶液的浓度低于此范围的为低渗溶液，高于此范围的为高渗溶液。临床上常用的等渗溶液有生理盐水 (9g/L 氯化钠溶液)、 50g/L 葡萄糖溶液等，常用的高渗溶液 500g/L 葡萄糖溶液、 100g/L 氯化钠溶液等。

四、渗透压在医学上的意义

渗透压与医学关系密切，特别是给病人大量输液时，必须使用等渗溶液，不能因输入液体而影响血浆的渗透压。这可用红细胞在不同浓度盐水中的形态变化来说明。将红细胞置于低渗盐水 (3g/L NaCl) 中，水分子主要向红细胞内渗透，使红细胞膨胀，以致破裂，出现溶血现象，如图 1 所示。如将红细胞放在高渗盐水 (15g/L NaCl) 中，则细胞内的水分子向高渗盐水中渗透，使红细胞皱缩，如将红细胞放在等渗盐水 (9g/L NaCl) 中，则红细胞保持原来的形状，如图 1-2 所示。

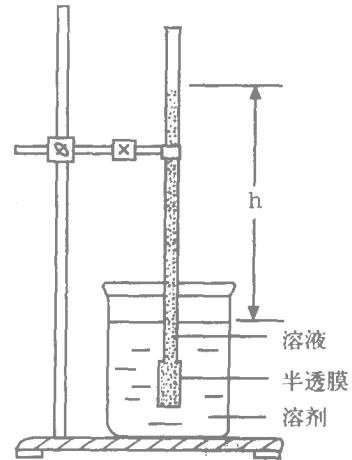
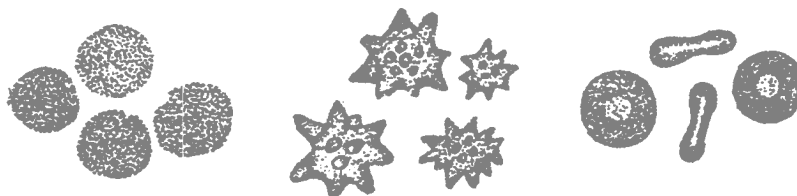


图 1-1 溶液的渗透压



(1) 在 3g/L NaCl 溶液中 (2) 15g/L NaCl 溶液中 (3) 在生理盐水中

图 1-2 红细胞在不同浓度 NaCl 溶液中的形态

所以临床上给病员大量输液时应使用等渗溶液。但是有时为了治疗上的某种需要，输入少量的高渗溶液也是允许的，当少量高渗溶液缓慢地注入体内被体液稀释后，对渗透压影响不大，但要严格控制每次用量。

人体中血浆渗透压包括晶体渗透压和胶体渗透压。在血浆中既含有低分子的晶体物质，如氯化钠、碳酸氢钠和葡萄糖等，又含有高分子物质，如蛋白质等。晶体物质所产生的渗透压叫晶体渗透压，由各种蛋白质所产生的渗透压叫胶体渗透压。这两种渗透压在生理上都起着重要作用。晶体渗透压能维持细胞内外水的相对平衡，而胶体渗透压能维持血容量和血管内外水及盐的相对平衡。因此渗透压对维持人体的水和电解质的平衡起着重要的调节作用。

本章要求

1. 了解缓冲溶液的组成和缓冲作用原理。
2. 了解缓冲溶液在医学上的意义。
3. 掌握影响渗透压大小的主要因素。
4. 掌握渗透压在医学上的意义。

习 题

1. 什么叫缓冲作用和缓冲溶液？以 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液为例说明缓冲作用原理 写出其抗酸、抗碱的离子方程式。
2. 组成缓冲对的条件是什么？含有 NaOH 和 NaCl 的溶液是否具有缓冲作用？
3. 溶液的渗透压和溶液的浓度有何关系？试举例说明。
4. 现有葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 和 NaCl 三种溶液，它们的浓度都为 10g/L ，试比较三者渗透压的大小。

第二章 脂类的化学

脂类是生物体内存在的一大类有机物质。由于它化学组成的复杂性和结构的多样性，因而很难对脂类概括出一个简明、确切的定义，并且分类也不统一。一般认为，脂类包括油脂和类脂。油脂是指油和脂肪；类脂是指其结构及理化性质类似脂肪的物质，主要包括磷脂、糖酯甾醇等。

第一节 脂酸

脂酸具有典型的“脂肪”性质，在自然界以游离状态存在的并不多，大多数在脂类中结合成酯键形式，是组成脂类的重要成分。将脂水解可得到含脂酸的混合物。脂酸一般是无侧链、具有偶数的饱和或不饱和脂肪酸，也有极少数的带侧链的或环状的脂酸。

一、脂酸的分类

(一) 饱和脂酸

通式为 $C_nH_{2n}O_2$ 。(见表 2-1)

(二) 不饱和脂酸

天然脂类水解得到的不饱和脂酸有的含一个双键，有的含二、三或四个双键。(见表 2-2)

表 2-1

一些天然存在的饱和脂酸

分子式	习惯名称	系统名称	结构式
$C_2H_4O_2$	醋 酸	乙 酸	CH_3COOH
$C_3H_6O_2$	丙 酸	丙 酸	CH_3CH_2COOH
$C_{10}H_{20}O_2$	正癸酸	正癸酸	$CH_3(CH_2)_8COOH$
$C_{12}H_{24}O_2$	月桂酸	正十二酸	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
$C_{14}H_{28}O_2$	肉豆蔻酸	正十四酸	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
$C_{16}H_{32}O_2$	软脂酸	正十六酸	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
$C_{18}H_{36}O_2$	硬脂酸	正十八酸	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
$C_{20}H_{40}O_2$	花生酸	正二十酸	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
$C_{22}H_{44}O_2$	山芋酸	正二十二酸	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
$C_{24}H_{48}O_2$	橘焦油酸	正二十四酸	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

表 2-2

一些天然存在的饱和脂肪酸

分子式	习惯名称	系统名称	结构式
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	棕榈油酸	9-十六碳烯酸	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH-(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	油酸	9-十八碳烯酸	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH-(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸	9,12-十八碳二烯酸	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH =CH(CH ₂) ₇ COOH
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	α-亚麻酸	9,12,15-十八碳三烯酸	CH ₃ CH ₂ -CH=CH-CH ₂ CH=CHCH ₂ CH =CH(CH ₂) ₇ COOH
C ₂₀ H ₃₂ O ₂	花生四烯酸	5,8,11,14-二十 碳四烯酸	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH-CH ₂ CH =CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₃ COOH
C ₂₄ H ₄₆ O ₂	神经酸	15-二十四碳烯酸	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₃ COOH

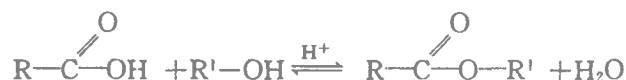
二、脂酸的化学性质

(一) 脂酸羧基反应

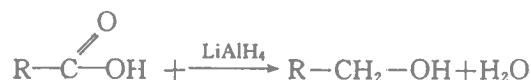
1. 脂酸与碱作用生成盐



2. 脂酸与醇作用生成酯



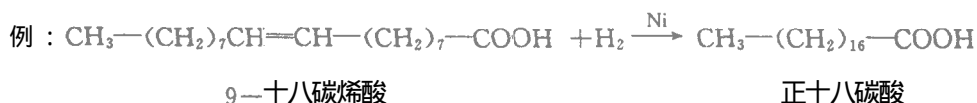
3. 脂酸在催化剂 LiAlH₄ 作用下还原成醇



(二) 脂酸烃链的反应

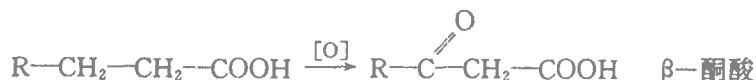
1. 加氢

不饱和脂酸与氢起加成反应生成饱和脂酸。



2. 氧化

脂酸在有氧或氧供体存在的适当条件下，与氧反应生成 β-酮酸 或与氧作用生成过氧化物 即分子中含有过氧链 (-O-O-) 失去营养价值。



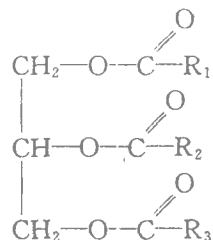
第二节 油脂

油脂是一类重要的有机化合物，是油脂和脂肪的总称。油脂是人类的营养物质之一，同

时也是维生素 A、D、E、K 等许多生物活性物质的良好溶剂。

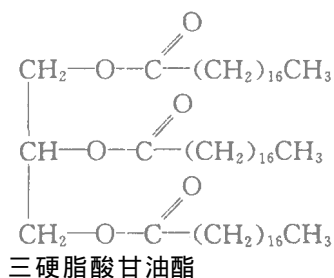
一、油脂的结构

油脂是甘油与脂酸生成的甘油酯的混合物。可用通式表示如下：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 可以相同或不同。

若式中 R_1 、 R_2 、 R_3 相同，叫简单三脂酰甘油。例如：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 不同，叫混合三脂酰甘油。

常见油脂中所含的重要脂酸，饱和的有：软脂酸和硬脂酸；不饱和的有：油酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸等。

表 2-3

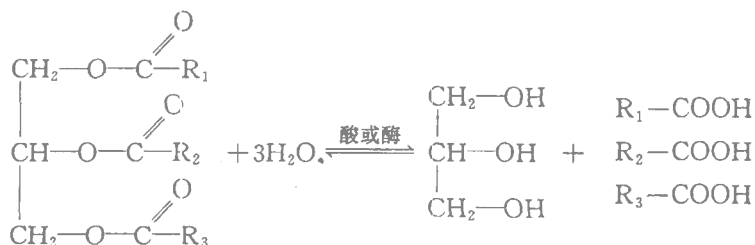
常见油脂组成及含量

油脂种类	脂肪酸含量%						
	月桂酸	肉豆蔻酸	软脂酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻油酸
猪油		1~2	25~30	12~16	40~50	5~10	1
奶油	2~5	8~14	25~30	9~12	25~35	2~5	
牛油		3~5	25~30	20~30	40~50	1~5	
豆油			10	3	25~30	50~55	4~8
椰子油	45~48	16~18	8~10	2~4	5~8	1~2	
棉子油		1	20~25	1~2	20~30	45~50	

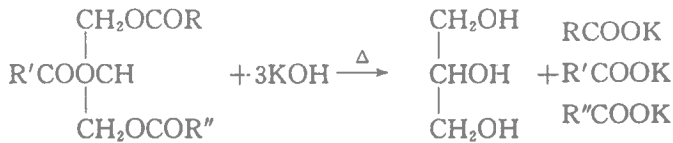
二、油脂的重要化学性质

(一) 水解和皂化

油脂与酯一样，在酸、碱或酶的作用下水解生成一分子甘油和三分子高级脂肪酸。



油脂的酸性水解是可逆反应。为了获得尽可能多的水解产物，一般采用碱（氢氧化钠或氢氧化钾）水解，其产物是高级脂肪酸的盐类，称为肥皂。通常把油脂在碱性溶液中的水解叫做皂化反应。



1 克油脂完全皂化时所需要的氢氧化钾的毫克数叫做皂化值。皂化值与油脂分子量成反比。从皂化值的大小，可以推知油脂分子量的高低。

(二) 加成

含不饱和脂肪酸的油脂，由于分子中有碳碳双键，所以具有烯烃的加成性质。

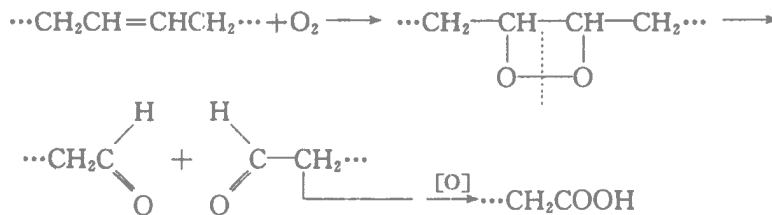
1. 加氢 不饱和程度较高、熔点较低的油，通过催化加氢，可以转变为饱和程度较高的脂肪。油由液态转变为半固态，称为油脂的氢化，也叫硬化。氢化以后的油脂，不易酸败。

2. 加碘 为了测定油脂的不饱和程度，通常用在标准状况下，吸收碘的量来确定。100 克油脂吸收碘的最大克数，称为碘值，显然，碘值越大油脂的不饱和程度越高。碘值也是衡量食用油脂量的一个标准。近来研究证实：长期食用低碘值的油脂，可使动脉血管硬化。为此，老年人应多食碘值较高的豆油等食用油。

(三) 酸败

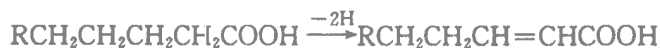
油脂在空气中长期存放，便会产生一种很难闻的气味，这种变化过程称为油脂的酸败，引起酸败的化学变化比较复杂，其主要原因有以下两个方面：

1. 空气氧化分解 油脂中不饱和脂肪酸的碳碳双键部分，受到空气中氧的作用，而形成过氧化物，过氧化物进一步分解或氧化，则产生有臭味的低级醛和羧酸。光、热、潮湿和某些金属能加速这一过程。

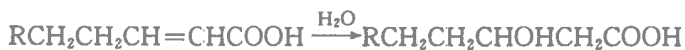


2. 微生物或酶的氧化分解 油脂在微生物或酶的作用下，可以水解为脂肪酸，酸进一步发生 β 氧化 形成 β -酮酸，再经过脱羧或进一步氧化成低级的有臭味的醛酸等物质。其反应过程如下：

1. 脱氢：



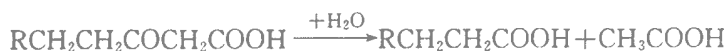
2. 水化：



3. 再脱氢：



4. 降解：



油脂在人体内代谢过程中也产生 β -酮酸。 β -酮酸发生降解反应，产生低级脂肪酸。此过程反复进行，不断给人体提供能量。当代谢出现障碍时，它可以发生脱羧而生成酮。其反应如下：



油脂在酸败过程中，也发生此反应。

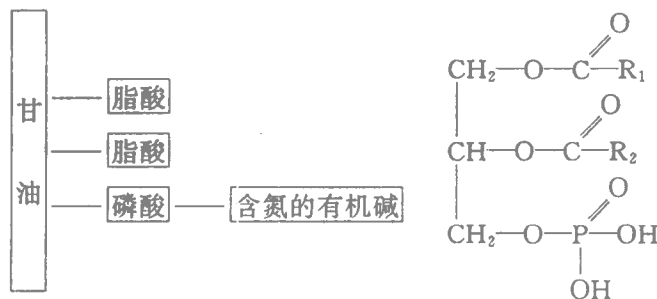
第三节 类脂

在生物体的组织成分中，除含有油脂外，还含有许多类似油脂的化合物，通常称之为类脂。重要的类脂有磷脂和“醇”。

一、磷脂

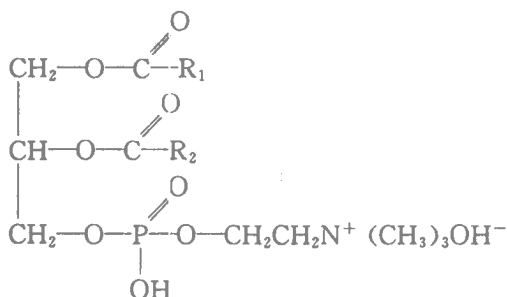
人体内有多种磷脂，有含有甘油的甘油磷脂和不含甘油的磷脂。其中重要的是脑磷脂和卵磷脂，两者均为甘油磷脂（以下简称磷脂）。

磷脂在结构和性质上都和油脂类似。在体内磷脂可在酶的作用下逐步水解得到磷酸、脂酸、甘油和含氮的有机碱。磷脂的结构示意图为：



磷脂酸

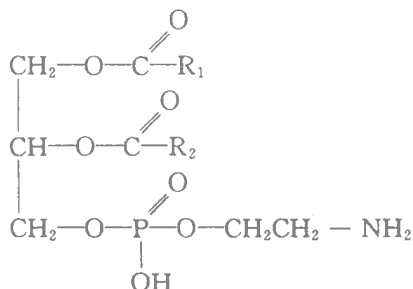
其中磷脂酸是磷脂的母体。磷脂酸与胆碱 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{OH}^-$ 形成的酯是磷脂酰胆碱，俗称卵磷脂：



胆碱在人体内与脂肪的代谢有密切关系，它可促使油脂迅速生长磷脂，防止脂肪在肝内大量存积。

磷脂酸与胆胺 [乙醇胺 $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$] 形成的酯是磷脂酰乙醇胺，俗称脑磷

脂：



磷脂酰乙醇胺与蛋白质结合成凝血激酶存在于血小板中，能促使血液凝固。

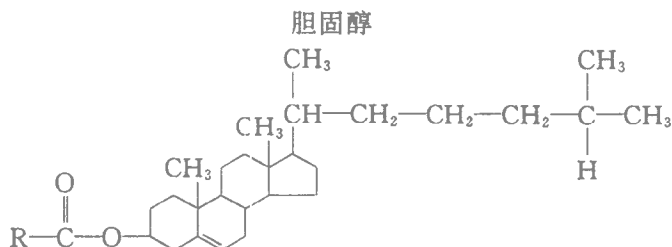
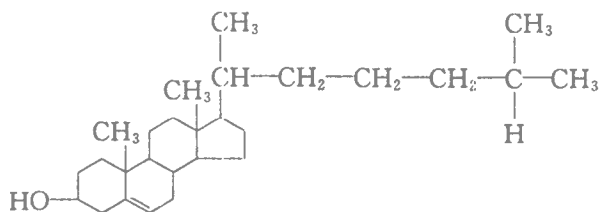
所有生物膜（细胞膜）几乎全由蛋白质与类脂（主要是磷脂）组成，因而类脂在膜的结构和功能中起着十分重要的作用。

二、甾醇

醇又叫固醇，存在于动植物的组织中。其中胆固醇是存在于动物体中最重要的甾醇。

甾醇是一类结构复杂的脂环醇，在结构上都含有一个环戊烷多氢菲的骨架。

胆固醇在体内常与脂酸结合生成胆固醇酯。



胆固醇酯

胆固醇为无色蜡状固体，不溶于水而易溶于有机溶剂。胆固醇存在于油脂中，它不能皂化。

胆固醇在氯仿中与醋酐 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ 及浓硫酸作用，颜色由浅红变蓝紫，最后变为绿色。临床上常用这种颜色反应来测量胆固醇的含量。

胆固醇在体内还可转变成多种重要物质，如胆汁酸盐、肾上腺皮质激素、性激素等，它们都是具有重要生理功能的物质。

本章要求

1. 了解脂酸的分类、掌握脂酸的性质。

2. 掌握油脂的结构和性质。
3. 了解磷脂的基本结构。

习 题

1. 什么是脂酸？
2. 油脂的主要成分是什么？写出油脂的结构通式。
3. 油和脂肪在组成上有什么不同？用什么方法把液态油变成固态？
4. 油脂和磷脂在结构上有何不同？写出磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺的结构式。
5. 写出三硬脂酰甘油的水解反应式。

第三章 糖类的化学

糖是多羟基醛或多羟基酮以及它们的脱水缩合产物。

糖类化合物是自然界分布很广的一大类有机物质。植物的根茎、果实和种子中就含有葡萄糖、蔗糖、淀粉和纤维素等；动物乳汁中所含的乳糖、肝脏和肌肉中的糖元，以及生命的基础物质核酸包含糖——核糖等，这些都属于糖类化合物。人体所需的能量，也主要由食物中的糖来供给。因此糖是动植物等进行生命活动的重要有机物。

糖类又叫碳水化合物，其名称来源于糖类的元素组成。糖由碳、氢、氧三种元素组成。最初研究发现糖有共同的分子式： $C_n(H_2O)_m$ ，即把它们叫碳水化合物。后来发现有些糖，如脱氧核糖($C_5H_{10}O_4$)、鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)等分子式并不符合 $C_n(H_2O)_m$ ，而有些化合物如醋酸($C_2H_4O_2$)、乳酸($C_3H_6O_3$)虽不是糖类，但分子式却符合 $C_n(H_2O)_m$ 。因此，用“碳水化合物”称呼糖并不恰当，但因沿用已久，目前仍在使用。

糖可根据其能否水解及水解产物而分为单糖，低聚糖和多糖。

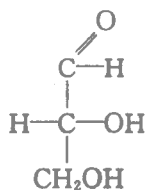
单糖是不能水解的糖，如葡萄糖、果糖等。

低聚糖能被水解生成几个分子单糖，如麦芽糖、蔗糖、棉籽糖等。

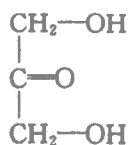
多糖则能被水分解生成多分子单糖，如淀粉、糖元、纤维素等。

第一节 单糖

单糖是多羟基醛或多羟基酮。因此，单糖可以分为两类：醛糖和酮糖。最简单的醛糖和酮糖分别是：二羟基丙醛（丙醛糖）和二羟基丙酮（丙酮糖）。



二羟基丙醛



二羟基丙酮

此外，糖还可根据所含碳原子的数目而分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖……等。

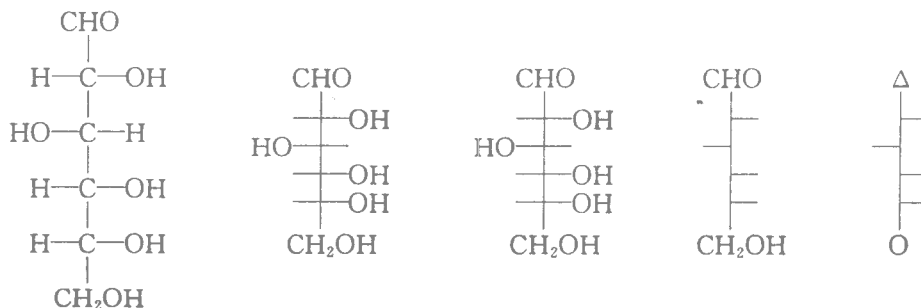
葡萄糖是最重要的单糖之一，下面以此为例说明单糖的结构和性质。

一、葡萄糖的结构

葡萄糖是己醛糖，其分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。广泛地存在于动植物体中，人体血液中的血糖就是葡萄糖。

(一) 链状结构

实验证明，葡萄糖具有开链的五羟基己醛的基本结构：



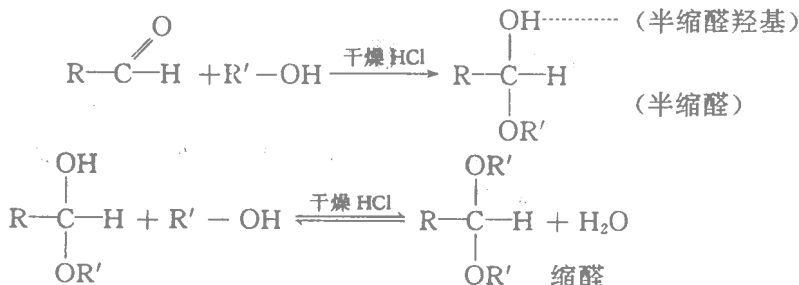
D-(+)-葡萄糖

D-代表构型,(+)代表右旋光性。天然葡萄糖为D-型。糖的构型是以离醛基最远的一个手性碳原子的构型为标准而命名的。例如葡萄糖就是以第五个碳上一OH的位置来命名。-OH在右边叫D-型;-OH在左边叫L-型。

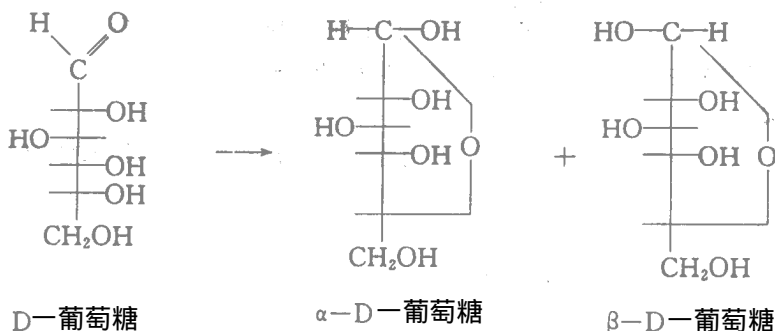
(二) 变旋现象和环状结构

葡萄糖有两种晶体,一种晶体是由普通葡萄糖在50℃以下的水溶液中结晶出来的,熔点146℃比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +112^\circ$ 叫做 α -型;另一种是从高温下110℃结晶出来的熔点150℃比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +19^\circ$ 叫 β -型。这两种葡萄糖的任一种配成新鲜溶液,此溶液经过放置后,比旋光度都逐渐改变到 $[\alpha]_D^{25} = +52.7^\circ$,这种糖在溶液中自行改变比旋光度的现象称为变旋现象。如何解释这种现象呢?

在醛的性质中已经讲到:在干燥氯化氢作用下,醛可以与一分子醇发生加成反应,生成半缩醛。半缩醛不稳定,其羟基立即与第二个醇分子脱水缩合生成缩醛。



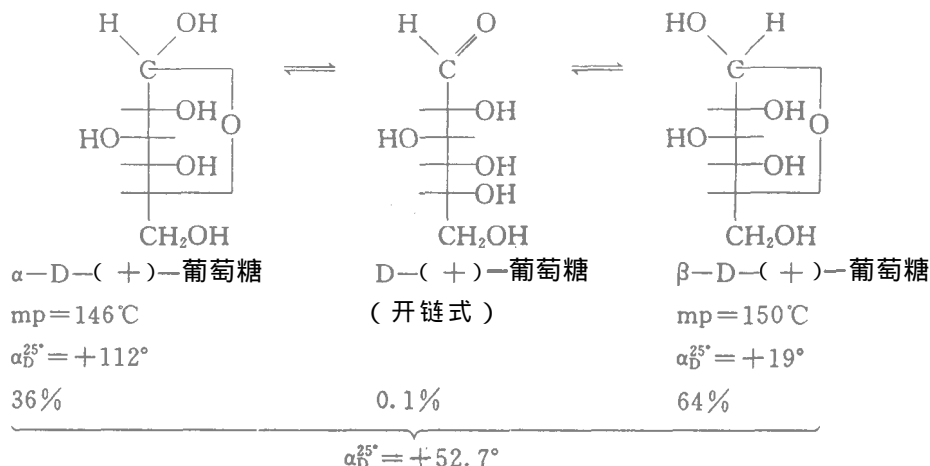
在葡萄糖结构中既有醛基又有羟基,就可以发生自身加成反应,生成环状半缩醛结构。在环状结构中,C₅羟基上的氢原子加到C₁羰基上形成半缩醛羟基,也叫糖苷羟基。苷羟基与C₅的-OH处于同侧则为 α -型葡萄糖,处于异侧的为 β -型葡萄糖。苷羟基不稳定,具有还原性,易发生氧化反应。



D-葡萄糖

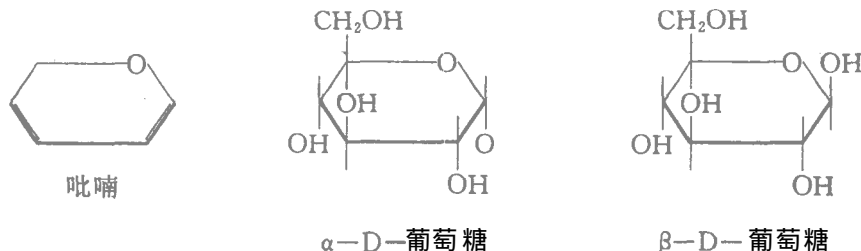
 α -D-葡萄糖 β -D-葡萄糖

α -型和 β -型两种异体分子在溶液中可以通过开链结构互相转变, 并成为一个平衡体系。由于 α -型、 β -型和开链型葡萄糖的旋光度各不相同, 即存在着变旋现象。变化如下:



(三) 哈沃斯式

在葡萄糖的环状结构中, 碳原子不可能直线排列, 而且就稳定性来看, 过长的氧桥键也是不合理的。为了更真实地表达糖的环状结构, 哈沃斯 (Haworth) 提出以吡喃环为平面把连在环上的基团写在环的上方或下方, 即哈沃斯式。这对观察糖的原子及基团之间的立体化学关系更为真实、方便。



在哈沃斯式中, 粗线表示平面向前的边缘, 细线表示平面向后的边缘。上面的哈沃斯式中, 为了简明起见省略了氢原子。

二、单糖的性质

(一) 物理性质

单糖都是无色结晶, 因含有多个羟基而具有吸湿性 极易溶于水 难溶于乙醇 不溶于乙醚。单糖有甜味, 但各种糖的甜度不一。单糖有旋光性, 具有环状结构的单糖有变旋现象。

(二) 化学性质

1. 氧化反应

所有的单糖都是还原剂, 可发生氧化反应。

(1) 被多伦试剂、斐林试剂或班氏试剂氧化

多依 (Tollens) 试剂: 硝酸银溶于过量的氨水中得到的氢氧化二氨合银 $Ag(NH_3)_2OH$ 溶液。

斐林 (Fehling) 试剂 由硫酸铜、酒石酸钾钠和氢氧化钠配成的溶液 主要成分是深蓝色二价铜配合物溶液。

班氏 (Benedict) 试剂：由柠檬酸钠，碳酸钠和硫酸铜配成的溶液，主要成分也是深蓝色二价铜配合物。

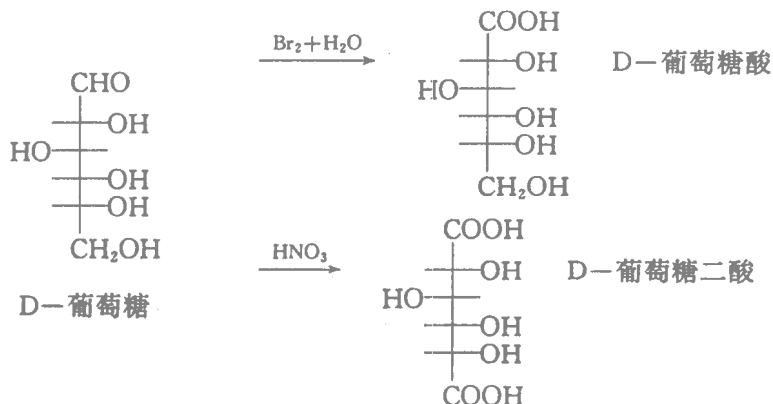


在临床上，常用班氏试剂检验尿液中是否含有葡萄糖，借以诊断糖尿病。

(2) 被溴水、硝酸氧化

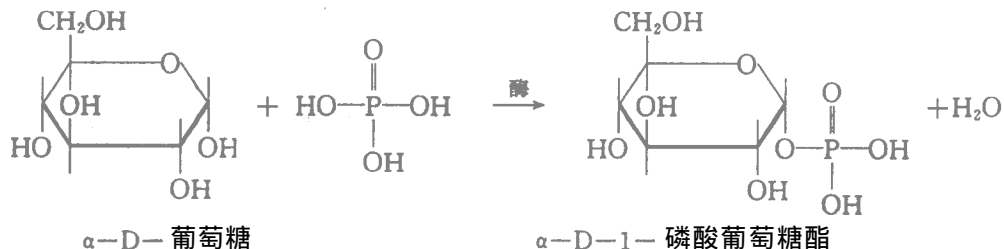
溴水可氧化醛糖，但不能氧化酮糖，由此可区别醛糖和酮糖。醛糖被氧化生成一元糖酸。

强氧化剂 (HNO_3) 氧化醛糖时，不仅醛基被氧化，羟甲基也被氧化而生成糖二酸。

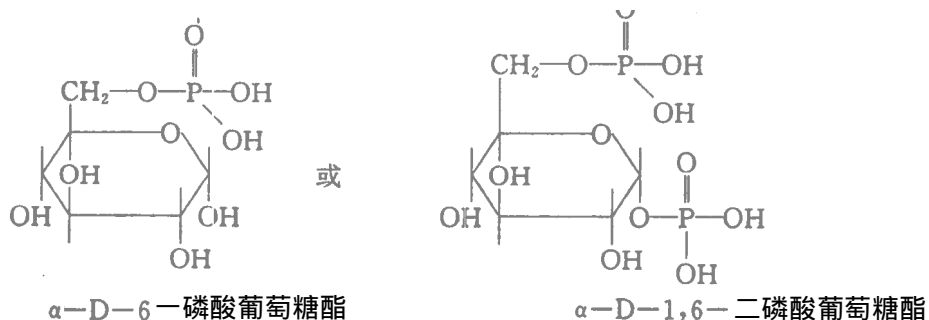


2. 成酯反应

单糖分子中的羟基可与酸作用生成酯。在人体内，葡萄糖在酶的作用下，与磷酸作用生成 1-磷酸葡萄糖酯、6-磷酸葡萄糖酯和 1,6-二磷酸葡萄糖酯，它们是糖代谢的中间产物。

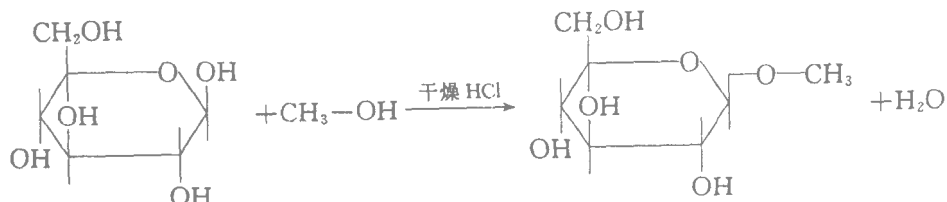


也可生成：



3. 成苷反应

单糖的苷羟基易和醇分子中的羟基作用脱水生成糖苷。例如：



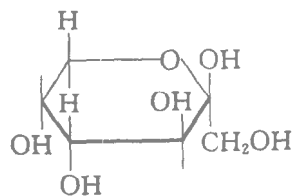
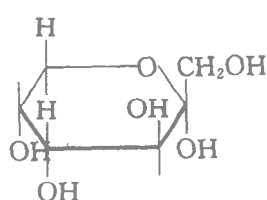
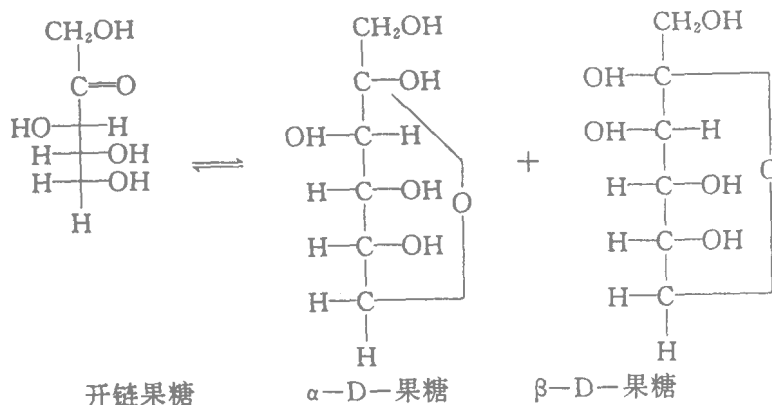
三、重要的单糖

(一) 果糖


果糖存在于蜂蜜和水果中，是最甜的糖。

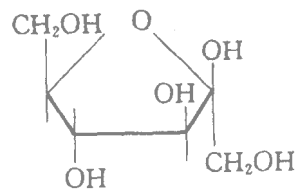
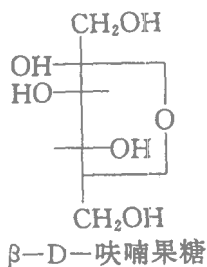
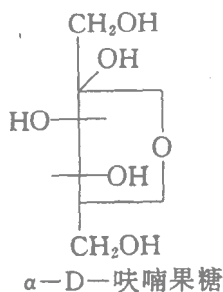
果糖是己酮糖，分子式与葡萄糖一样也是 $C_6H_{12}O_6$ 。性质和葡萄糖类似。

果糖的链状结构和哈沃斯式如下：



除此之外，果糖还有五员环结构。即 C_5 上的一 OH 与 $C=O$ 成环，形成一个五员杂

环，它的结构与呋喃（）相似，所以把这种五员结构叫呋喃果糖。



(二) 核糖和脱氧核糖

D-核糖和 D-2-脱氧核糖都是戊醛糖。分子式分别为 $C_5H_{10}O_5$ 和 $C_5H_{10}O_4$ 。两者都是