

# 第十九章

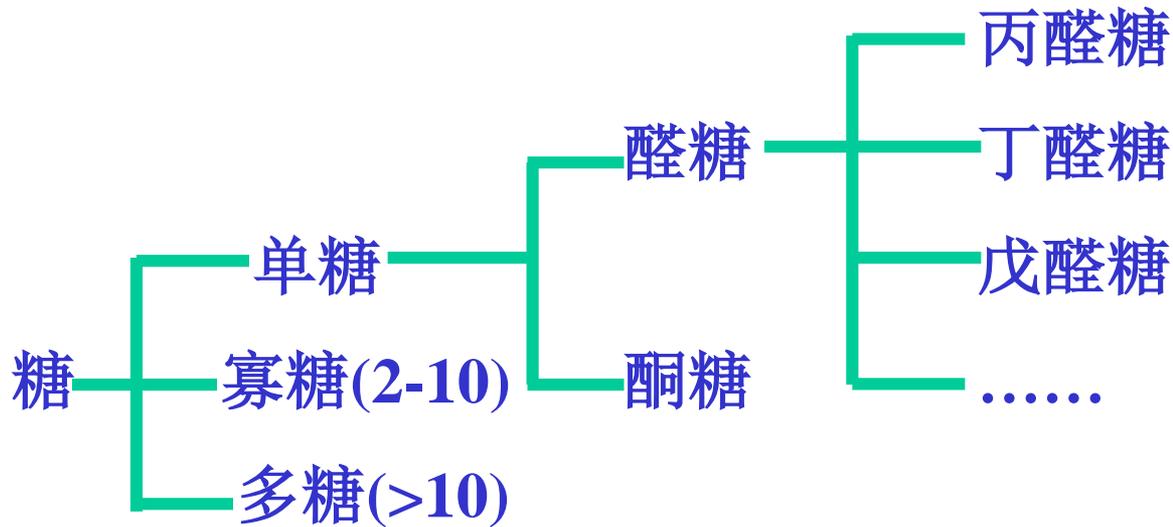
## 单糖、寡糖和多糖

# 本章提纲

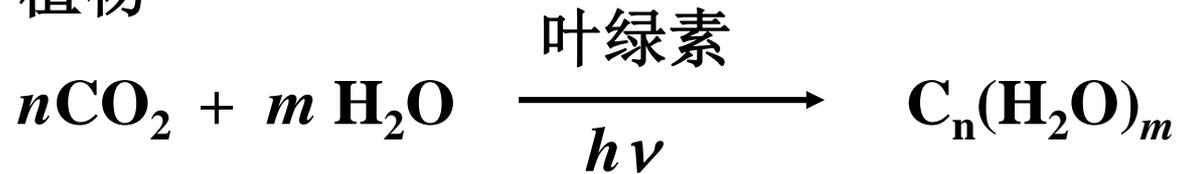
- 第一节 糖的定义和分类
- 第二节 单糖的链式结构及表示方法
- 第三节 单糖的命名
- 第四节 葡萄糖链式结构和环型结构的测定
- 第五节 果糖的结构
- 第六节 单糖的反应
- 第七节 一些重要的单糖及其衍生物
- 第八节 双糖
- 第九节 多糖

# 第一节 糖的定义和分类

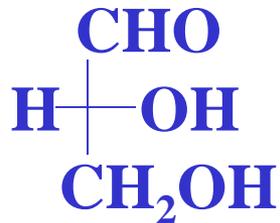
定义：多羟基的醛或酮或经简单水解能生成这类醛酮的化合物称为糖。



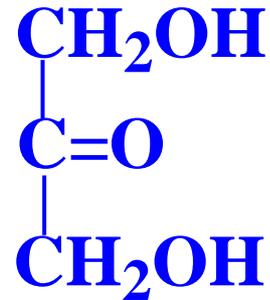
植物



动物



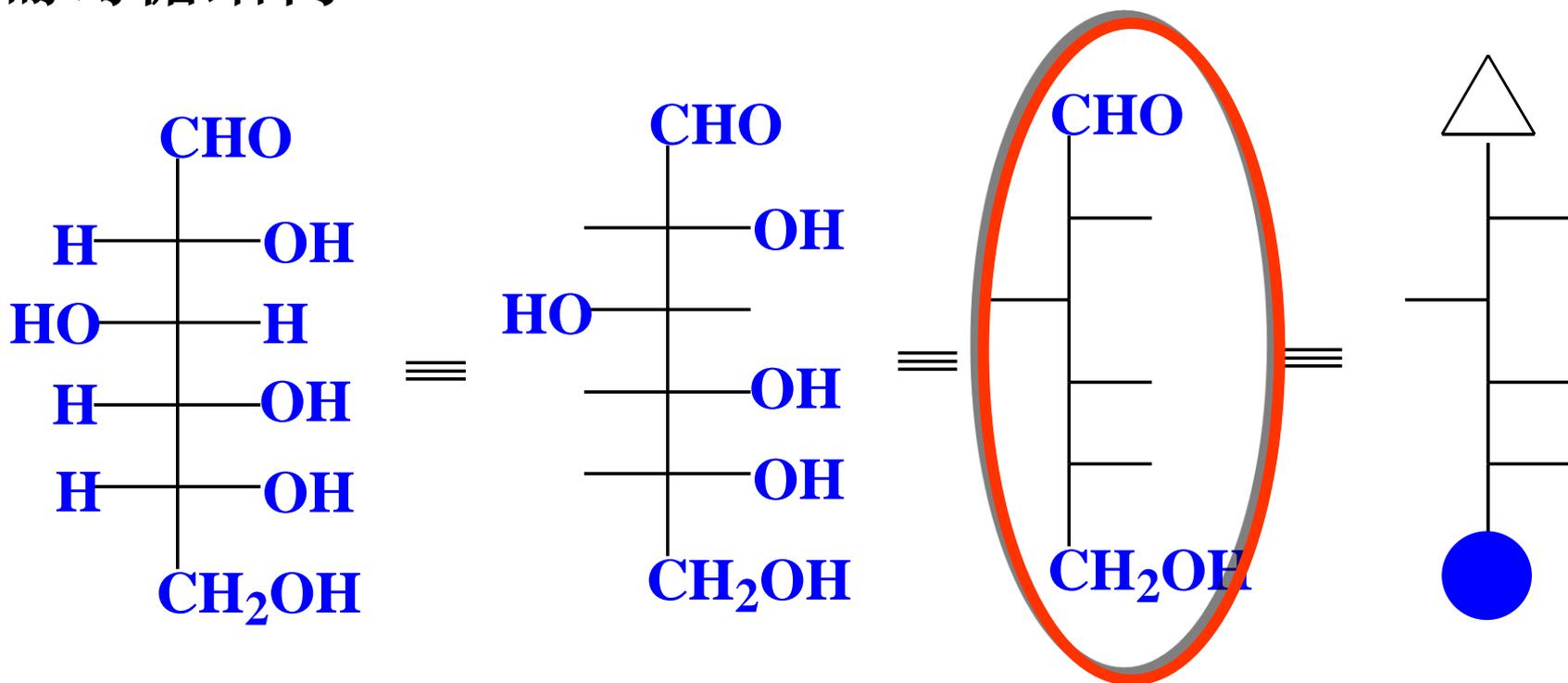
最小的醛糖



最小的酮糖

## 第二节 单糖的链式结构及表示方法

### 葡萄糖结构

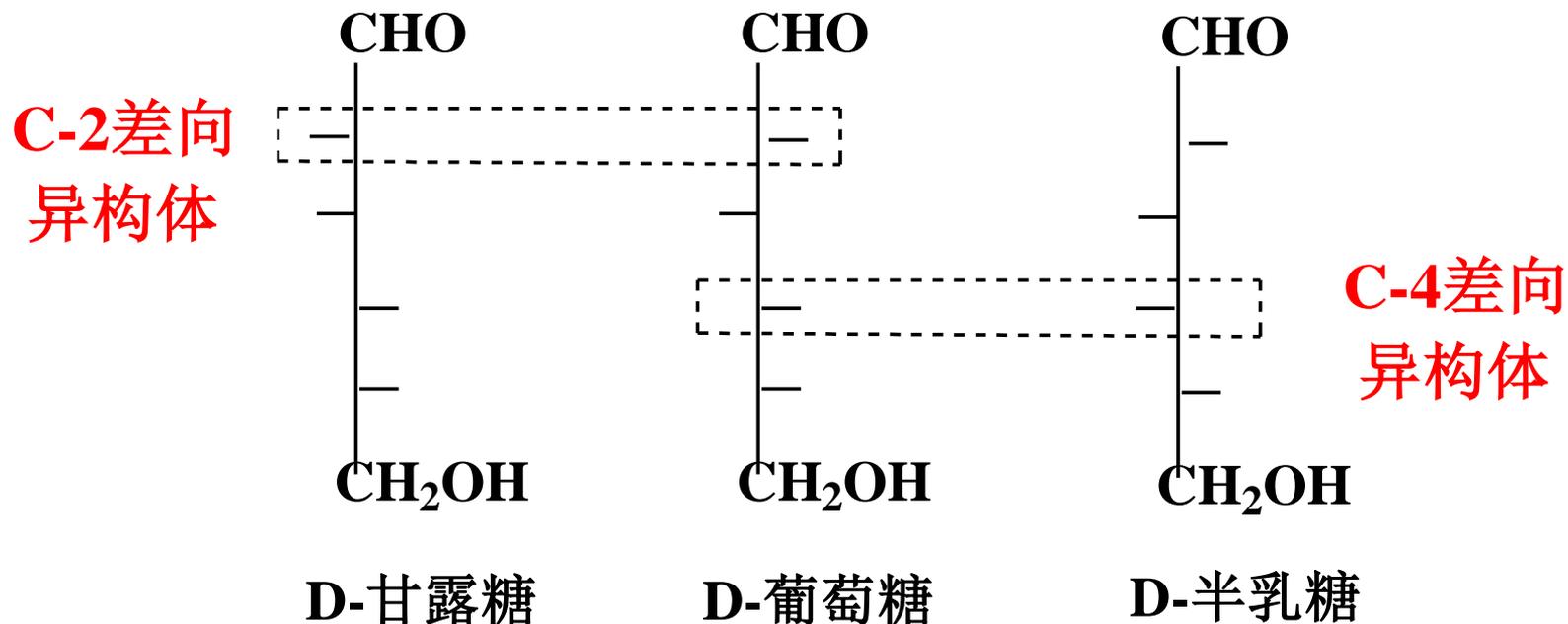


- 糖的表达方式:
- 1、糖的Fisher投影式;
  - 2、将手性碳上的氢省略;
  - 3、将手性碳上的氢和羟基均省略;

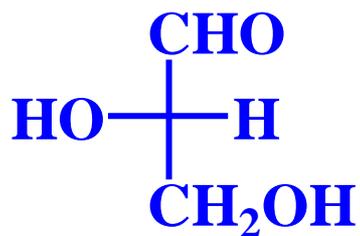
## Fischer投影式表示单糖结构：

竖线表示碳链；羰基具有最小编号，写在投影式上端；短横线代表手性碳上的羟基。

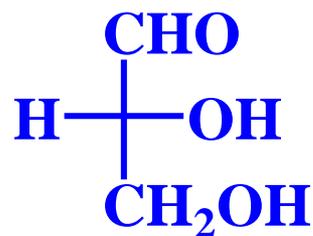
### 单糖的差向异构体



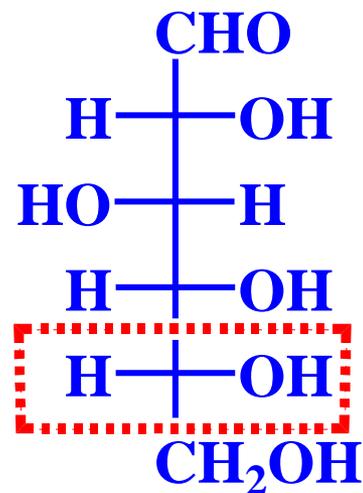
# 相对构型



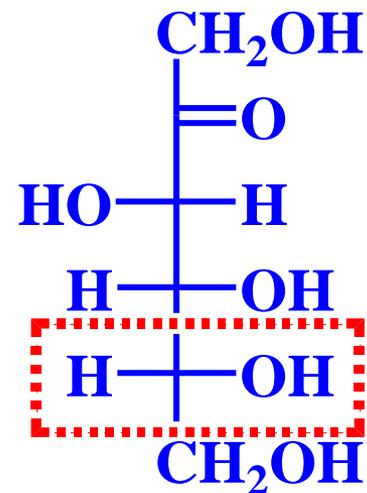
L-(-)-甘油醛



D-(+)-甘油醛



D-(+)-葡萄糖

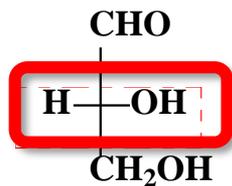


D-(-)-果糖

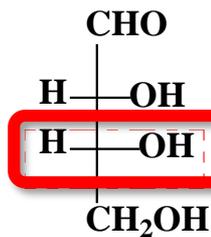
编号最大的手性碳的构型与**D-(+)-甘油醛**相同——**D**构型

与**L-(-)-甘油醛**相同——**L**构型

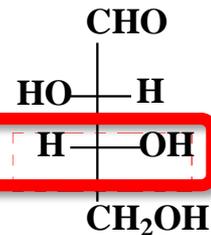
含n个不同的手性碳，有 $2^n$ 个异构体，D型一半，L型一半。



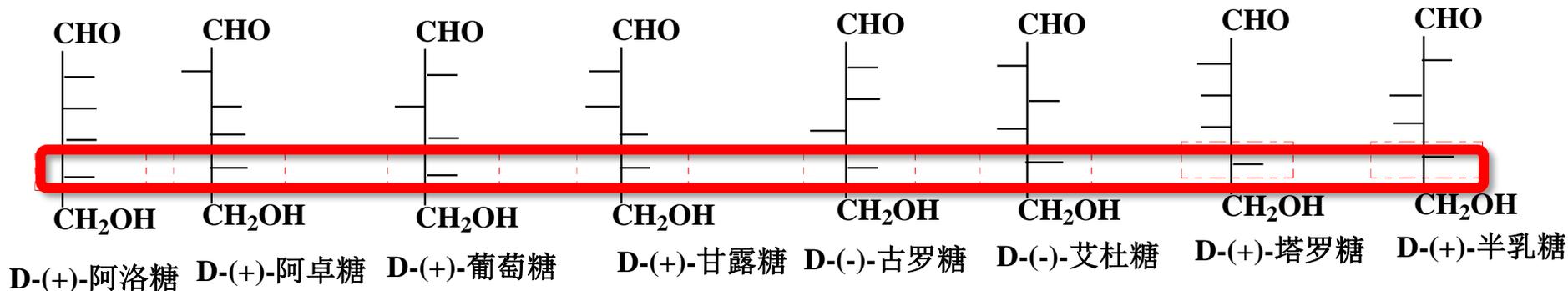
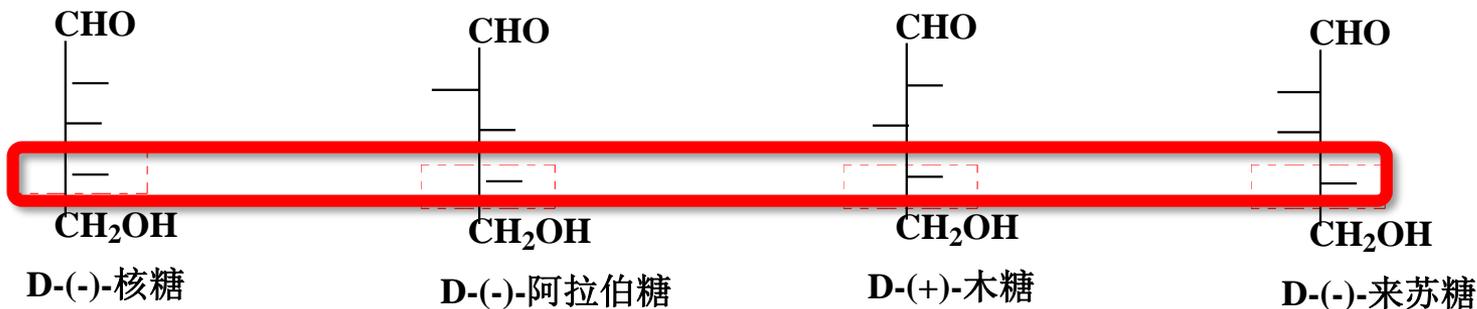
D-(+)-甘油醛



D-(-)-赤藓糖

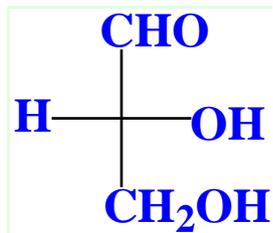


D-(+)-苏阿糖



# 第三节 单糖的命名

## 实例



## 系统命名法

(2*R*)-2,3-

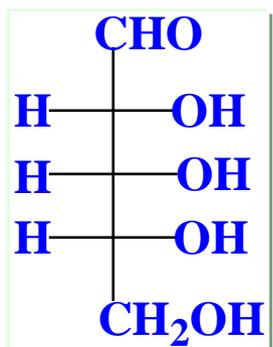
二羟基丙醛

## 习惯命名法

D-(+)-甘油醛

## 类别

丙醛糖

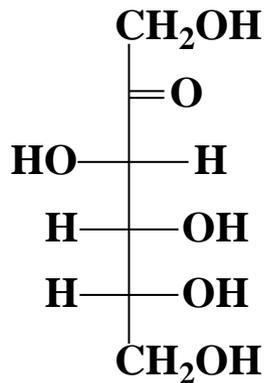


(2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-

四羟基戊醛

D-(-)-核糖

戊醛糖



(3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6-

五羟基己-2-酮

D-(-)-果糖

己酮糖

## 第四节 葡萄糖结构的测定

一 葡萄糖碳架的测定

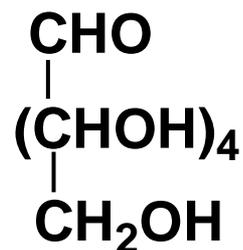
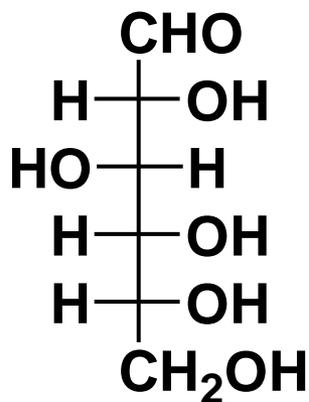
二 葡萄糖立体结构的测定

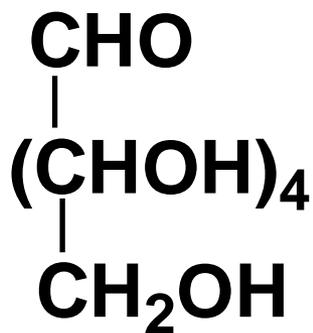
三 葡萄糖环型结构的测定

四 葡萄糖的构象分析

# 一 葡萄糖碳架的测定

葡萄糖结构测定是**费歇尔**进行糖结构研究时完成的，  
历时**7年**（1884-1891年），**1902年获诺贝尔奖**





说明葡萄糖是一个含六个碳直链的五羟基醛。

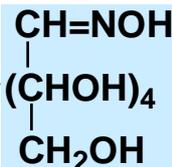
$2^4 = 16$  个异构体

假定(+)-葡萄糖为D-型

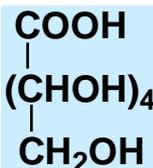
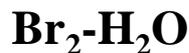


葡萄糖五醋酸酯

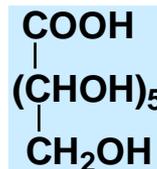
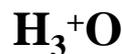
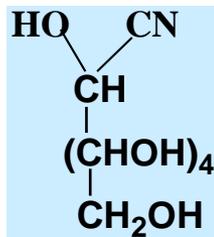
有五个羟基，连在5个C上



只得到一元肟说明分子中只有一个羰基



能用溴水氧化，说明分子中有醛羰基。



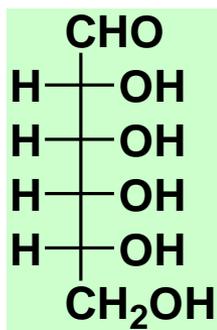
六个碳是直链的。



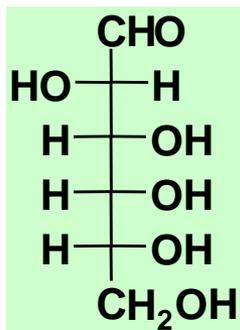
六个碳是直链的。

## 二 葡萄糖立体结构的测定

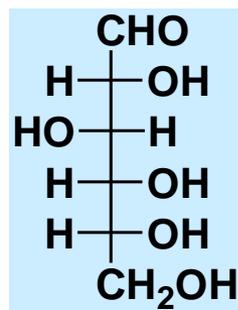
可能的结构:



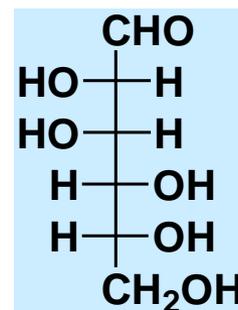
1



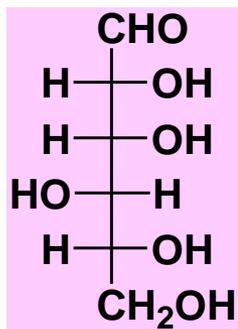
2



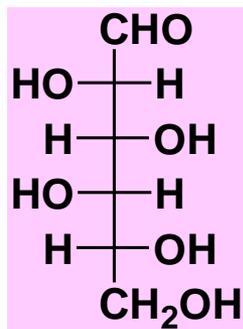
3



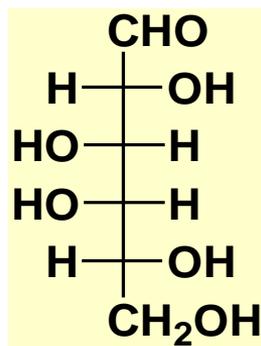
4



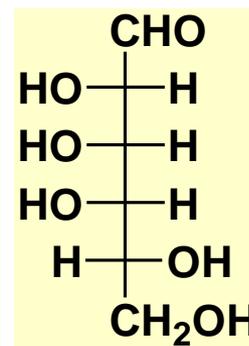
5



6



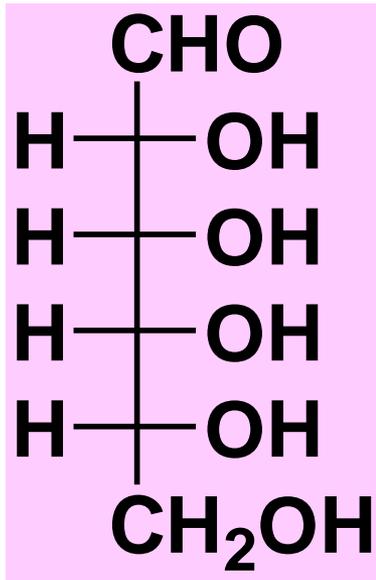
7



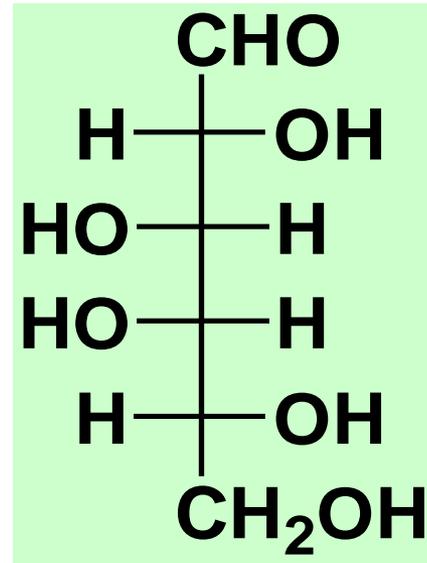
8

# 实验一:

用硝酸氧化葡萄糖，产生葡萄糖二酸，有旋光。不可能是1和7；



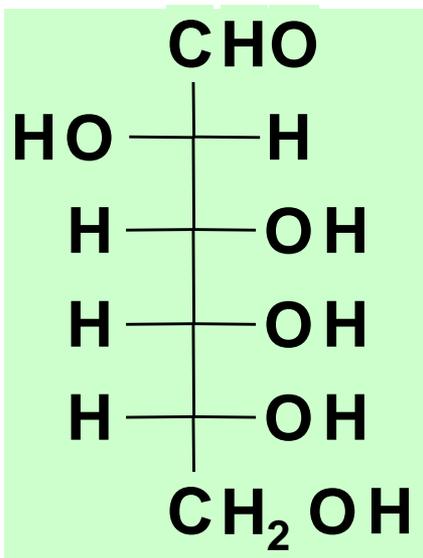
1  
**X**



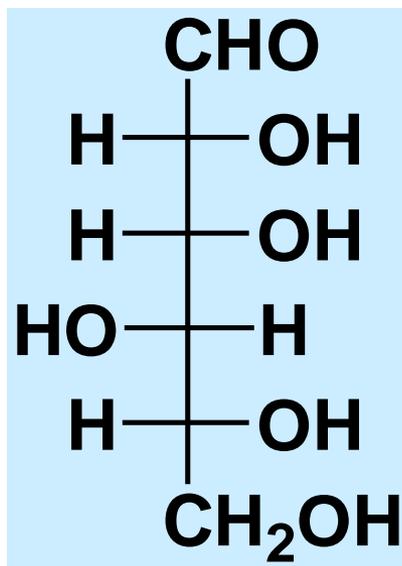
7  
**X**

## 实验二:

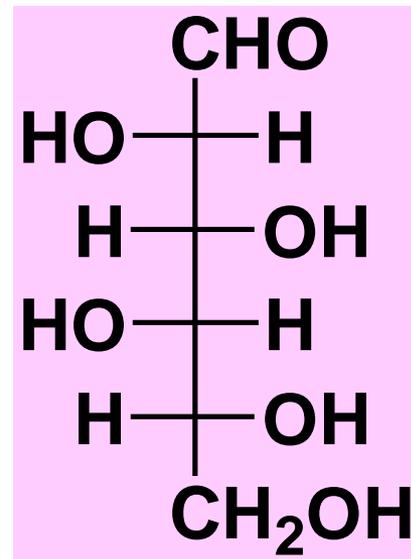
葡萄糖降解后得到(-)-阿拉伯糖，再用硝酸氧化生成旋光的二酸。不可能是2, 5, 6, 只可能是3, 4或8;



2  
**X**



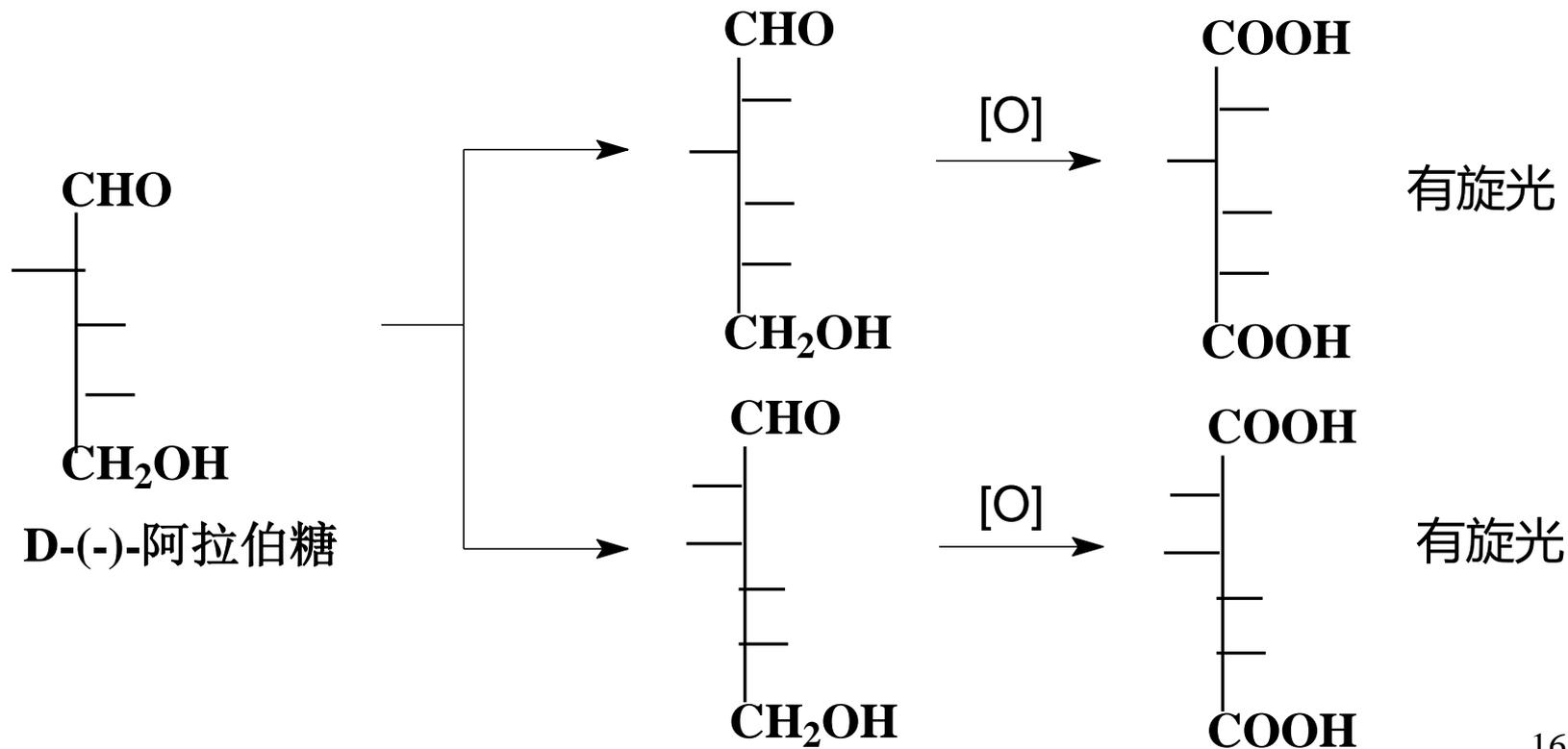
5  
**X**



6  
**X**

### 实验三:

(-)-阿拉伯糖递升后得到(+)-葡萄糖和(+)-甘露糖，这两个差向异构体氧化后，得到旋光的糖二酸。8的差向异构体是7，7氧化后得到不旋光的二酸，葡萄糖不可能是8，只能是3或4。

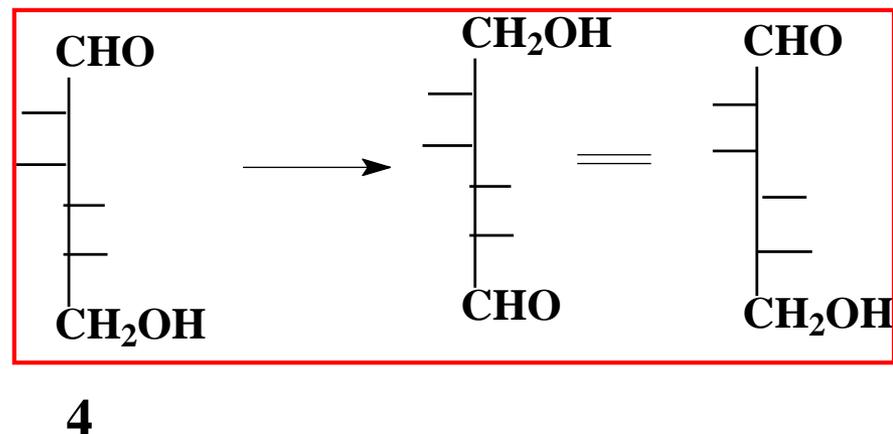
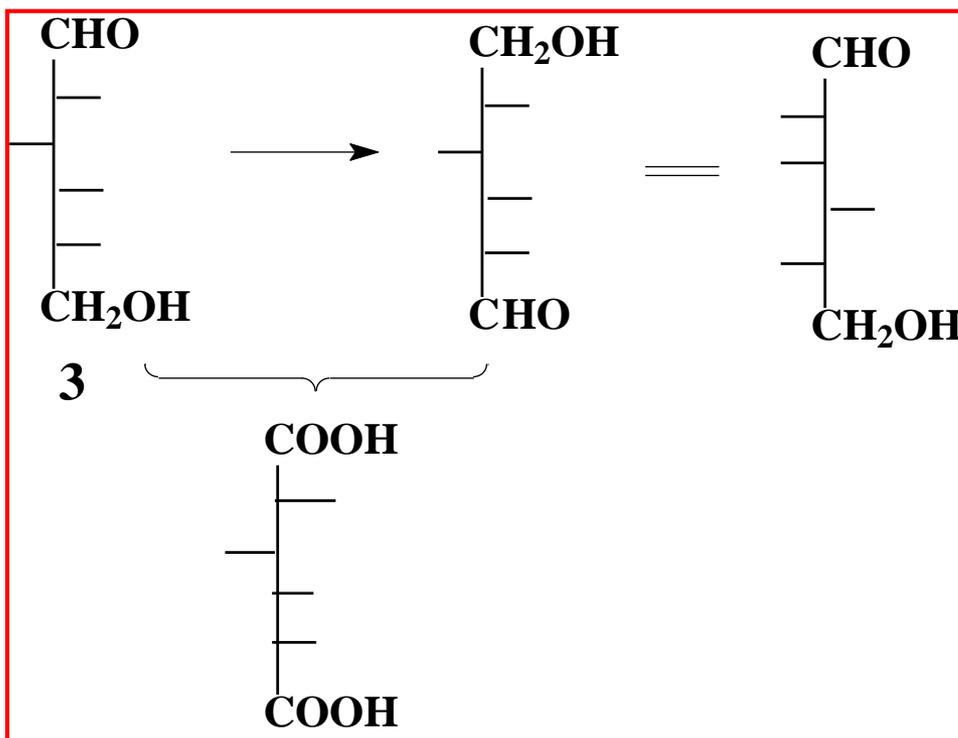


## 实验四:

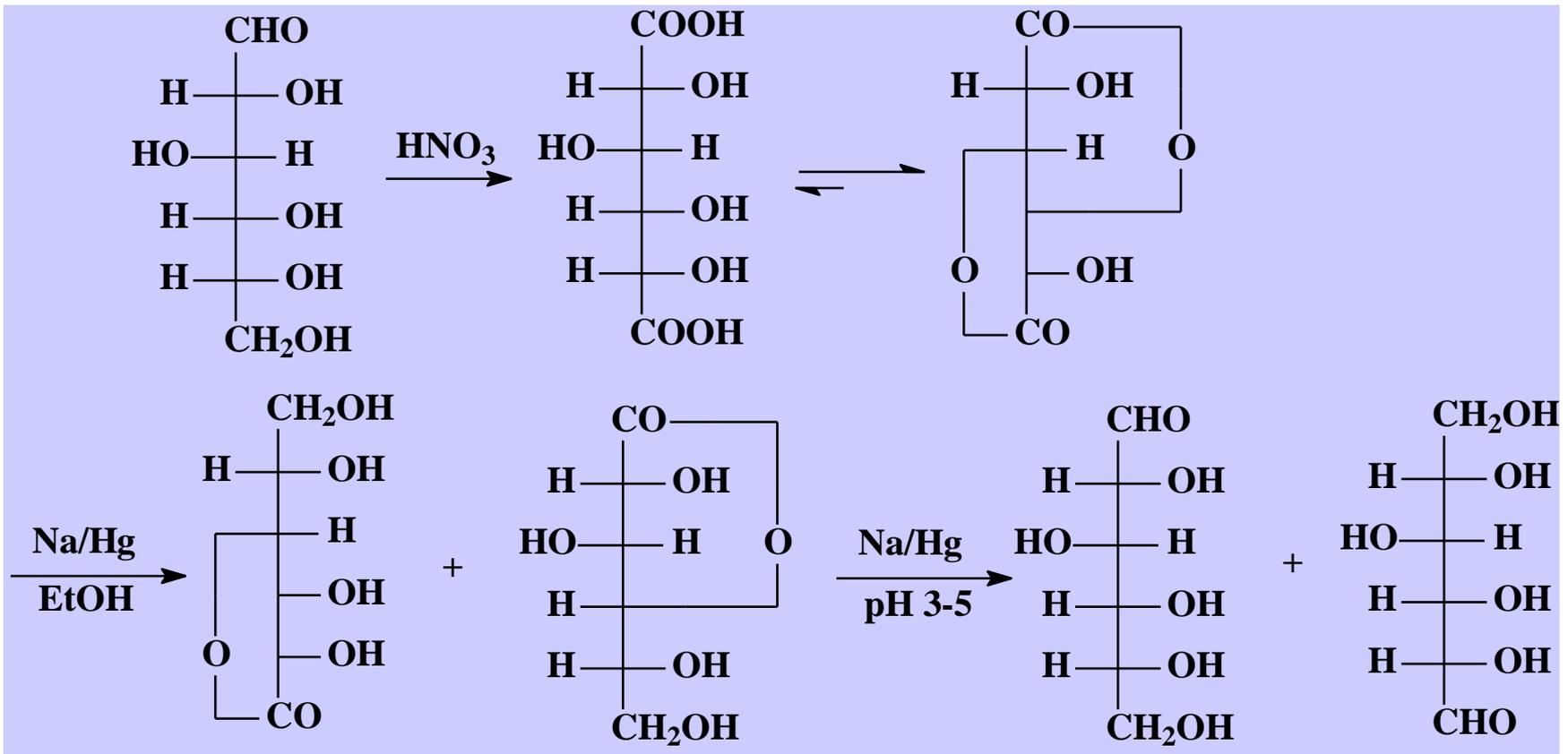
将3中的-CHO与CH<sub>2</sub>OH互换, 得到另一种糖, 氧化后得到同一种糖二酸;

将4中的-CHO与CH<sub>2</sub>OH互换, 仍为原来的化合物;

如果有另一种己醛糖也可以氧化成葡萄糖二酸, (+)-葡萄糖就应该是3。



Fischer用下面的方法合成了L-(+)-古罗糖，氧化时也生成了葡萄糖二酸，所以(+)-葡萄糖的构型为3。



L-(+)-古罗糖

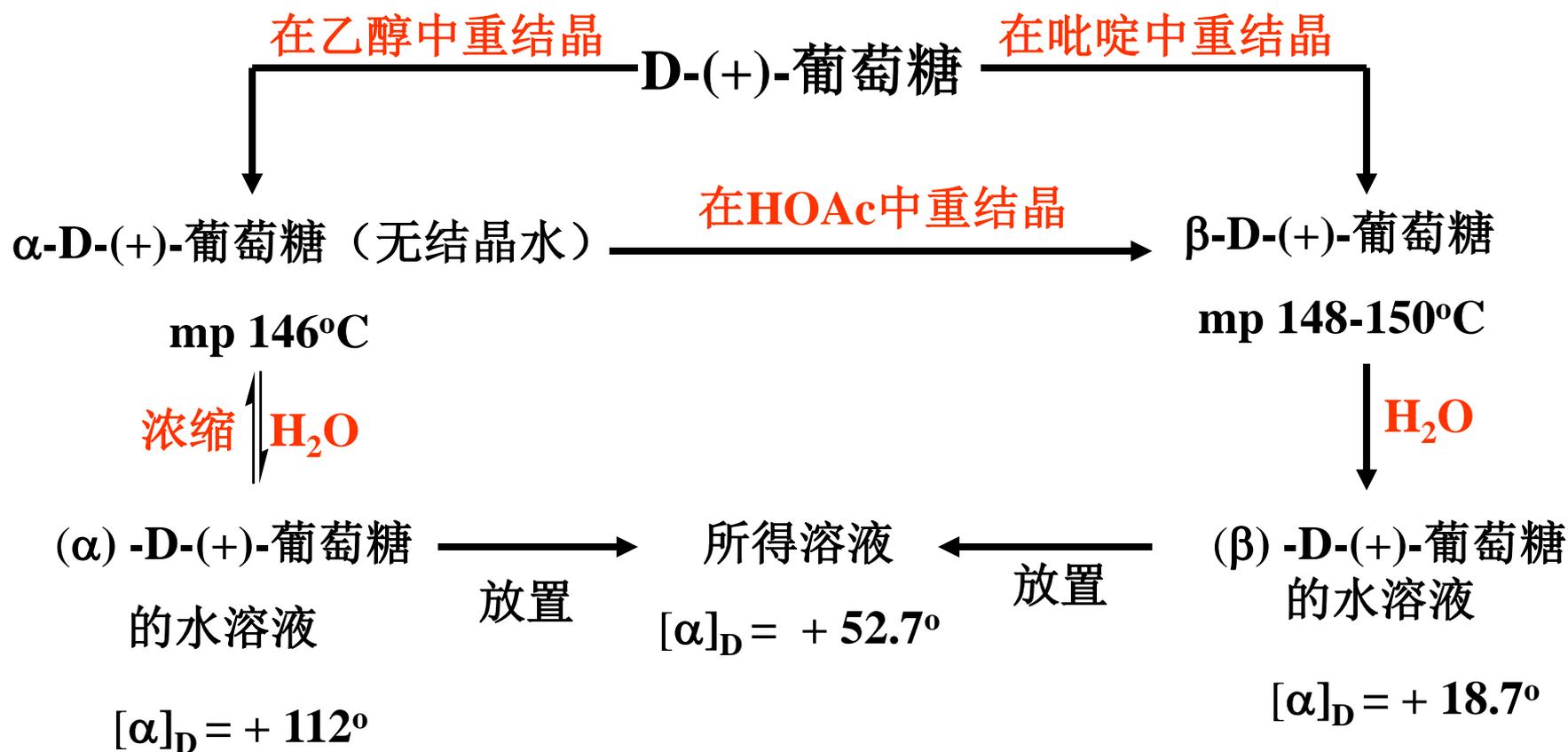
Fischer利用类似的方法测定了16个己醛糖中12个的构型，获得1902年的Nobel化学奖并被誉**为碳水化合物之父**。

## 三 单糖的环型结构

- 1 葡萄糖的变旋现象，特性及环型结构
- 2 葡萄糖环型结构的画法--哈武斯透视式
- 3 葡萄糖的构象式
- 4 单糖的环型结构的测定

# 1. 葡萄糖的变旋现象，特性及环型结构

一个有旋光的化合物，放入溶液中，它的旋光度逐渐变化，最后达到一个稳定的平衡值，这种现象称为**变旋现象**。



## 葡萄糖的其它特性

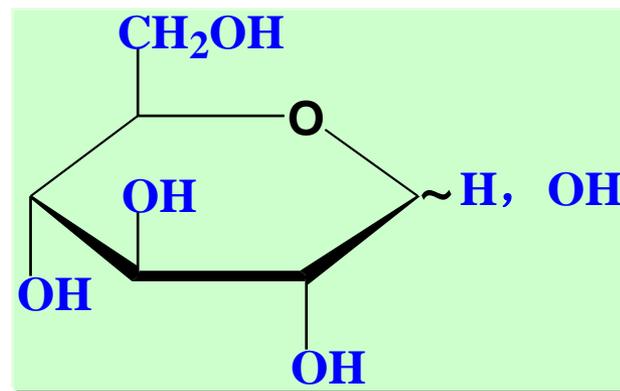
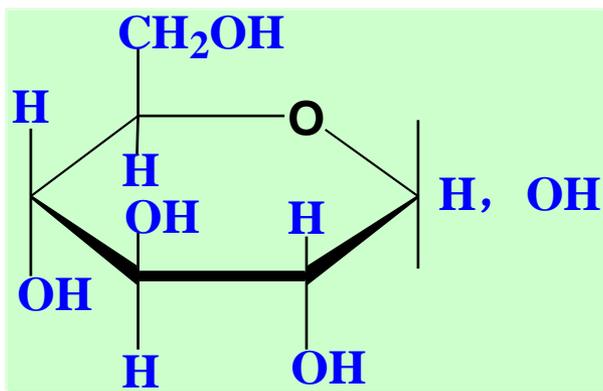
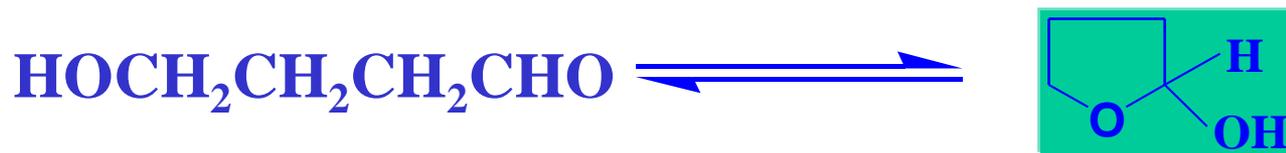
- (1) D-葡萄糖只能与一个醇（甲醇）形成缩醛。
- (2) 不与 $\text{NaHSO}_3$ 反应。
- (3) IR图谱中没有羰基的伸缩振动。
- (4)  $^1\text{H}$ NMR图谱中没有醛基质子的吸收峰。
- (5) 能与斐林试剂、土伦试剂、 $\text{H}_2\text{NOH}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{Br}_2$ 水等发生反应。（有醛基）

无醛基

葡萄糖的链式结构无法合理解释上述各种特性

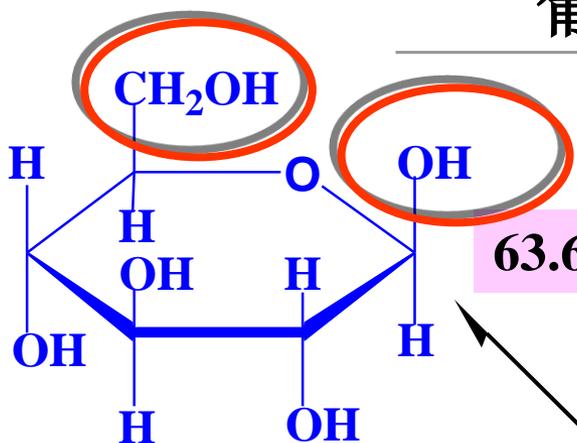
# 糖环形结构的提出

环状半缩醛、半缩酮的启迪，糖环形结构的提出。



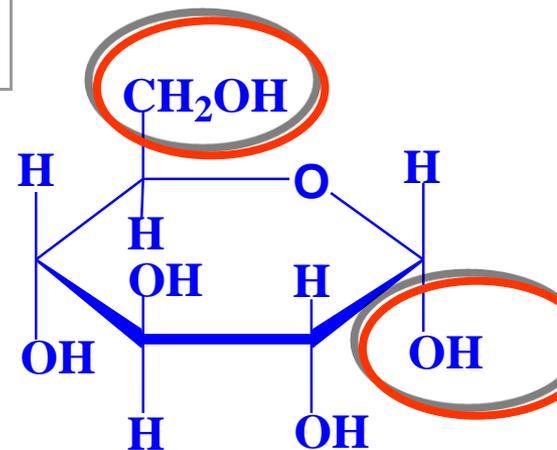
简化

# 葡萄糖的存在形式



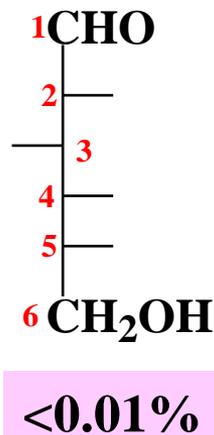
63.6%

**β-D-吡喃葡萄糖**

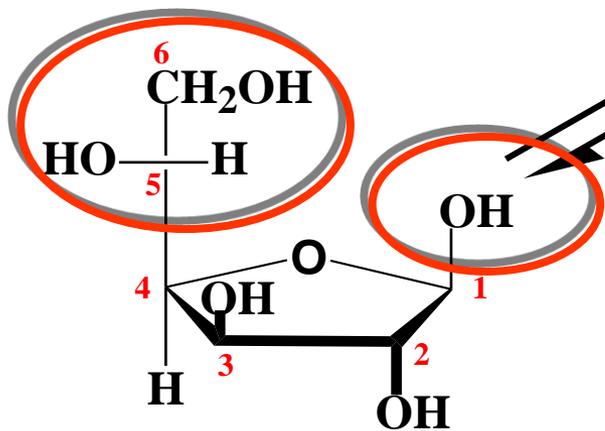


36.4%

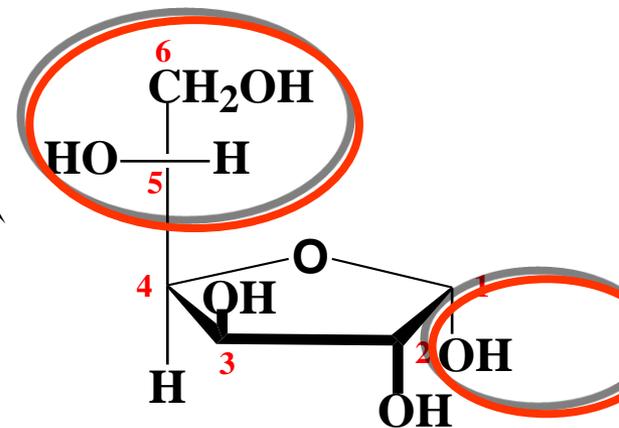
**α-D-吡喃葡萄糖**



<0.01%



**β-D-呋喃葡萄糖**

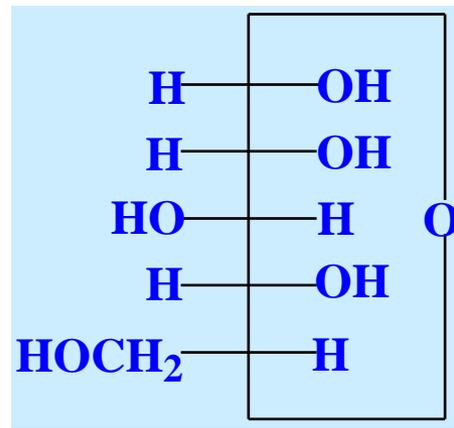
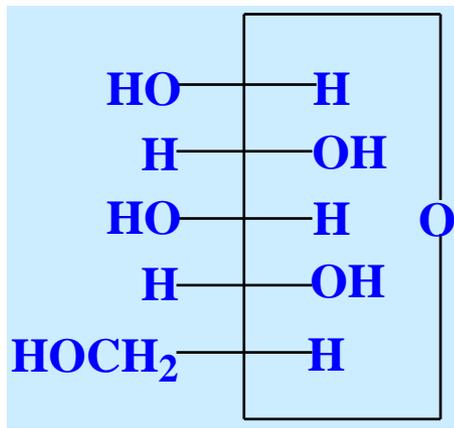
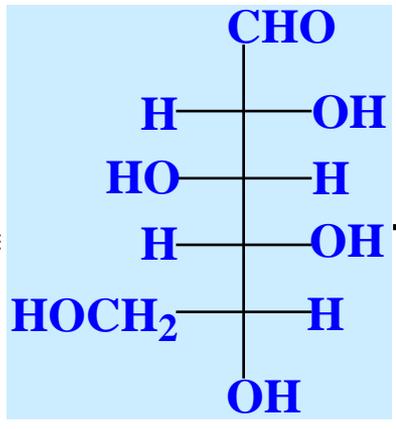
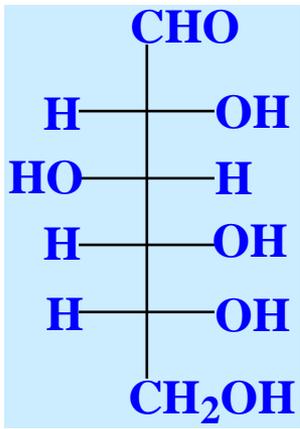


**α-D-呋喃葡萄糖**

<1%

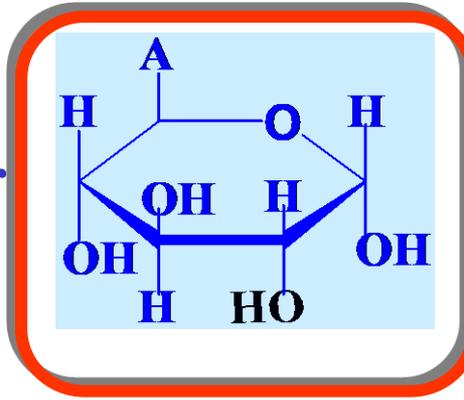
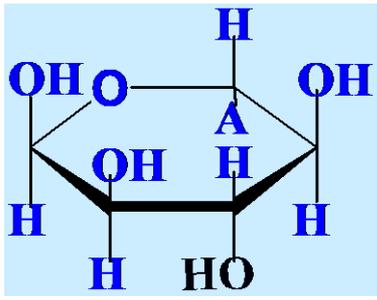
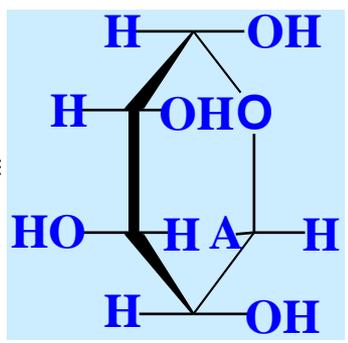
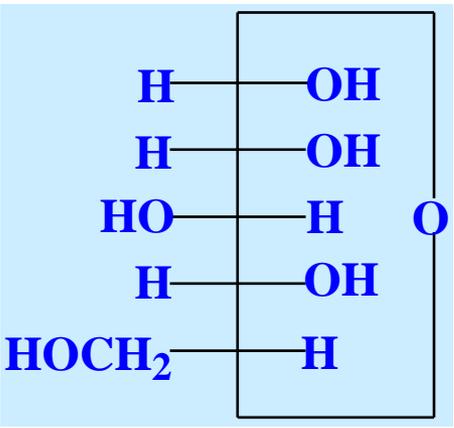


# 将单糖的Fischer构象式改写成Howorth透视式



β-D-吡喃葡萄糖

α-D-吡喃葡萄糖



α-D-吡喃葡萄糖

A=HOCH<sub>2</sub>-

在Haworth式透视式中：

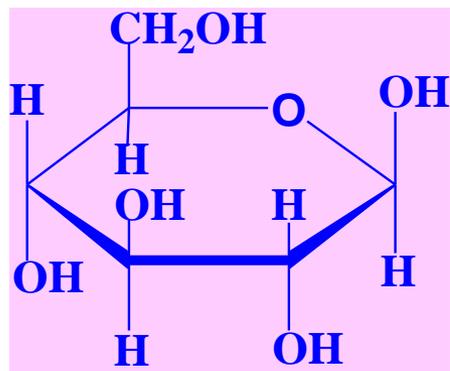
D-型：CH<sub>2</sub>OH在环上方； L-型：CH<sub>2</sub>OH在环下方。

D-型： $\alpha$ -异构体：半缩醛羟基与CH<sub>2</sub>OH在环的异侧，  
CH<sub>2</sub>OH在环上方，半缩醛羟基在环的下方；  
 $\beta$ -异构体：半缩醛羟基与CH<sub>2</sub>OH在环的同侧，  
都在环的上方。

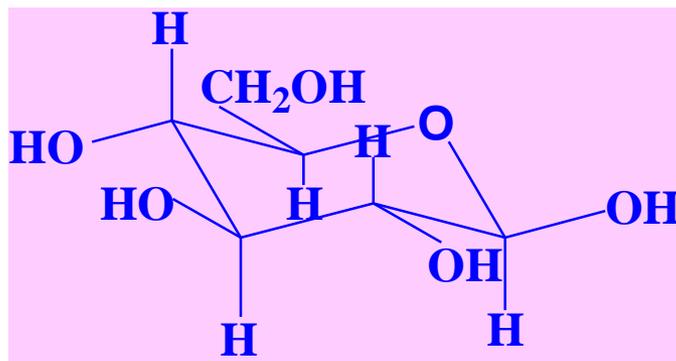
L-型：情况相反。

少于六碳的糖，或糖中没有CH<sub>2</sub>OH，命名方法也类似。

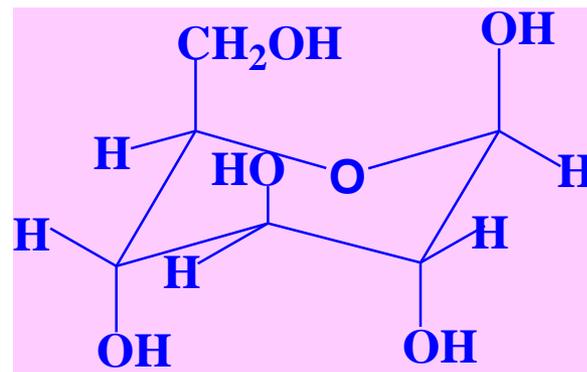
### 3. 葡萄糖的构象式



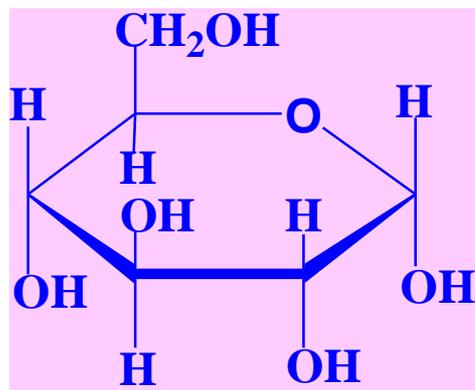
$\beta$ -D-吡喃葡萄糖



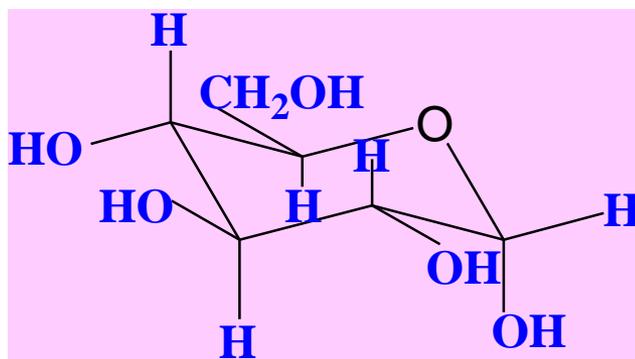
(1)



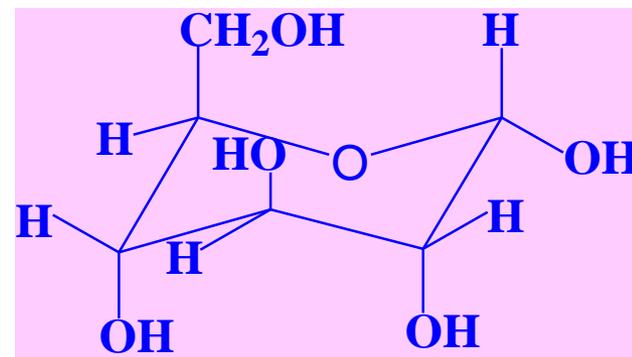
(2)



$\alpha$ -D-吡喃葡萄糖



(3)



(4)

稳定性:  $1 > 3 > 4 > 2$ , 故混合物中 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖含量多。

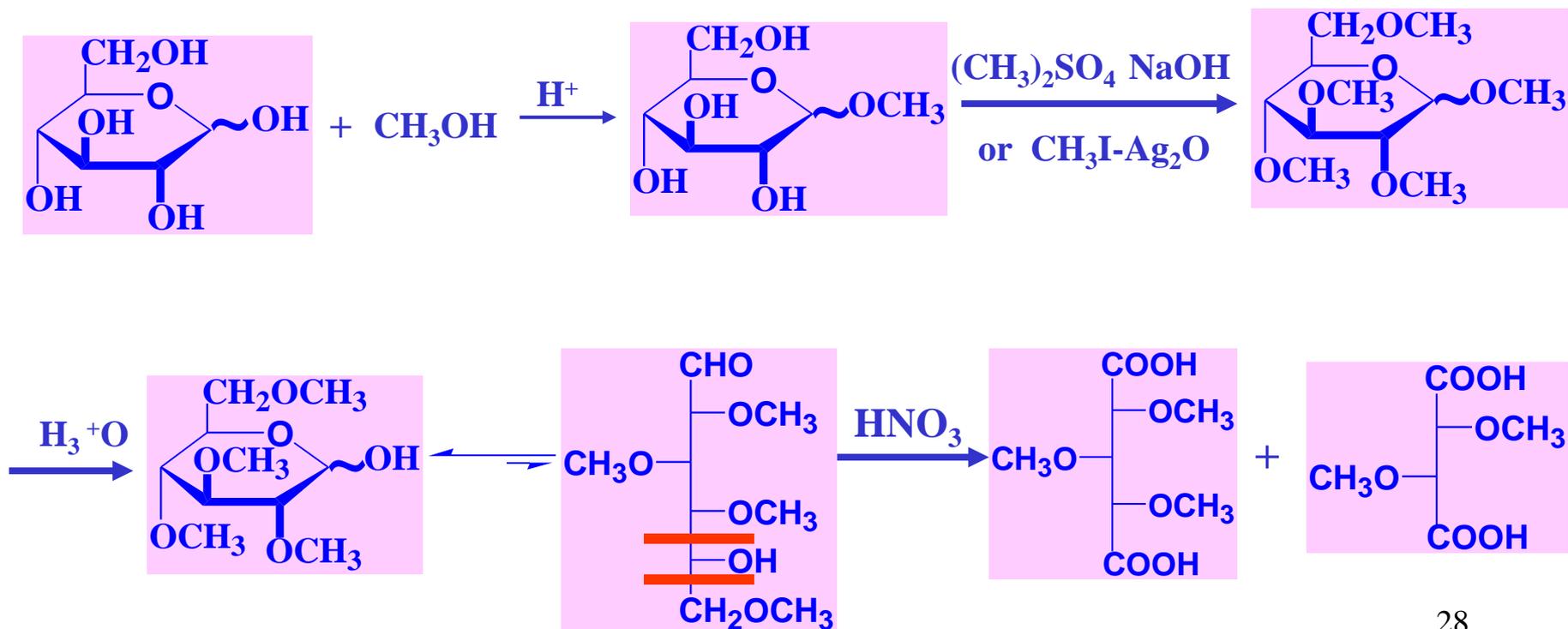
注意: 通常吡喃环中的氧原子写在环的右上角。

# 4、葡萄糖环型结构的测定

环大小的确定：用下面两种方法来确定环的大小。

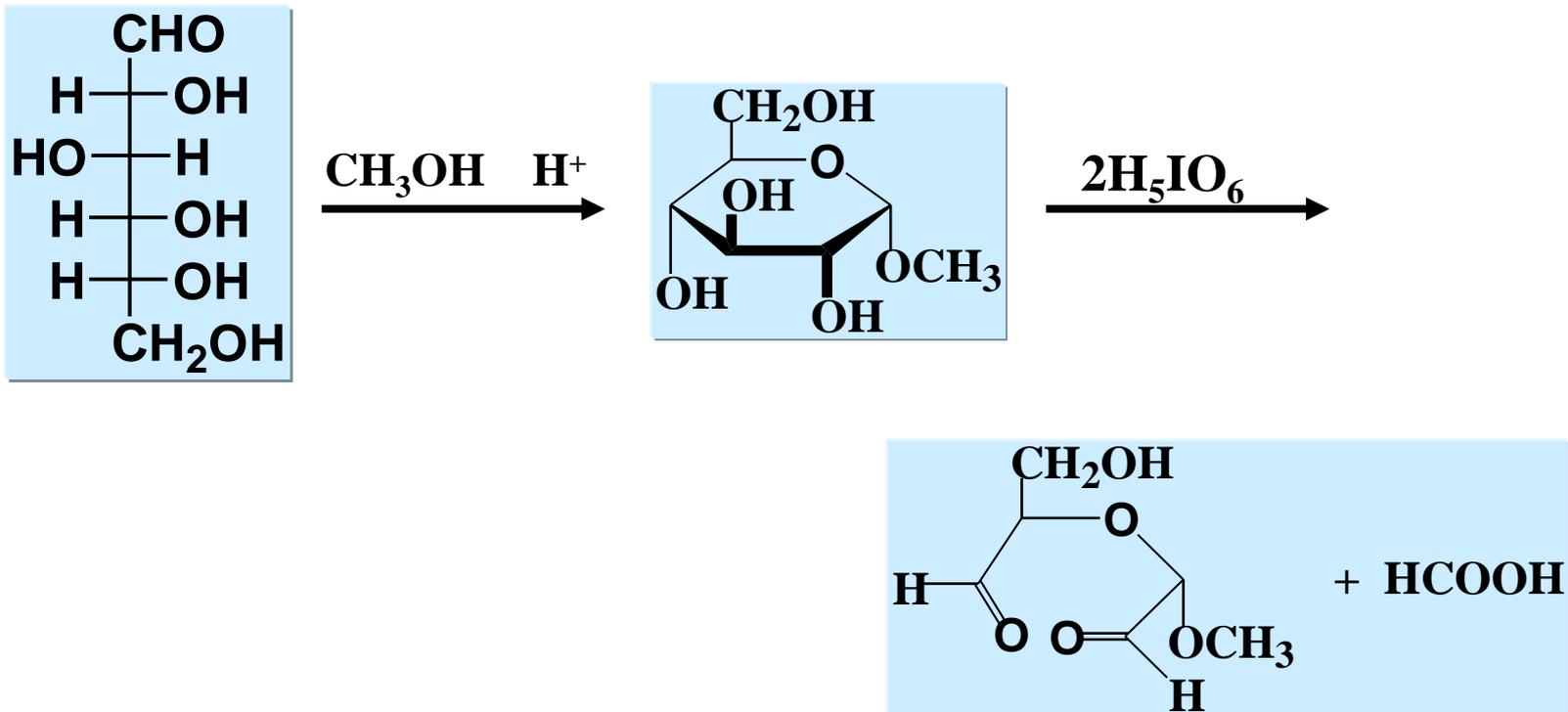
## (1) 甲基化法

基本思想：根据最后的碎片确定形成半缩醛羟基的位置。

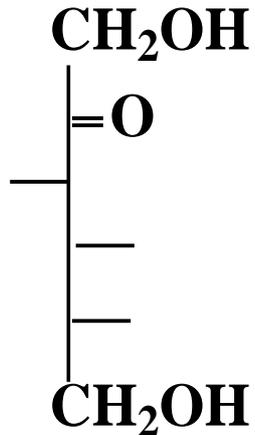


## (2) 高碘酸法

基本思想：打断所有 $\alpha$ -二醇的碳碳键，然后根据碎片来拼凑分子。



## 第五节 果糖的结构



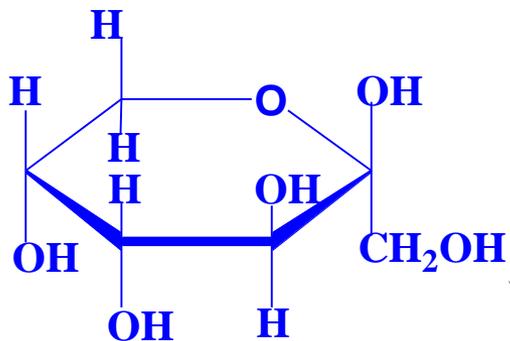
D-(-)-果糖

果糖是己酮糖，分子式： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

D-(-)-果糖也具有环氧式结构，有变旋现象。

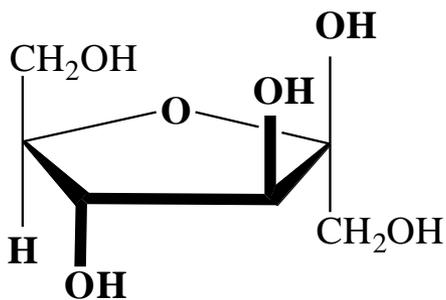
果糖六元环结构具有 $\alpha$ -型和 $\beta$ -型，称为D-(-)-吡喃果糖；形成糖苷时常变成五元环的衍生物。

果糖在溶液中有五种构型，酮式、六元环的 $\alpha$ -型和 $\beta$ -型、五元环的 $\alpha$ -型和 $\beta$ -型。



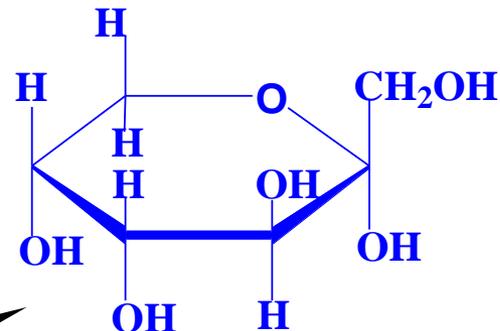
**$\beta$ -D-(-)-吡喃式**

**37%**



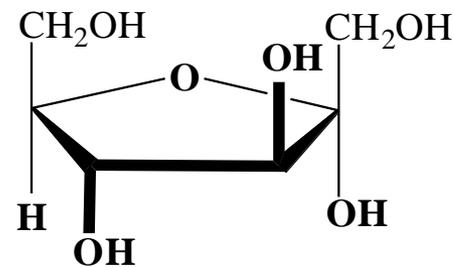
**$\beta$ -D-(-)-呋喃式**

**34%**



**$\alpha$ -D-(-)-吡喃式**

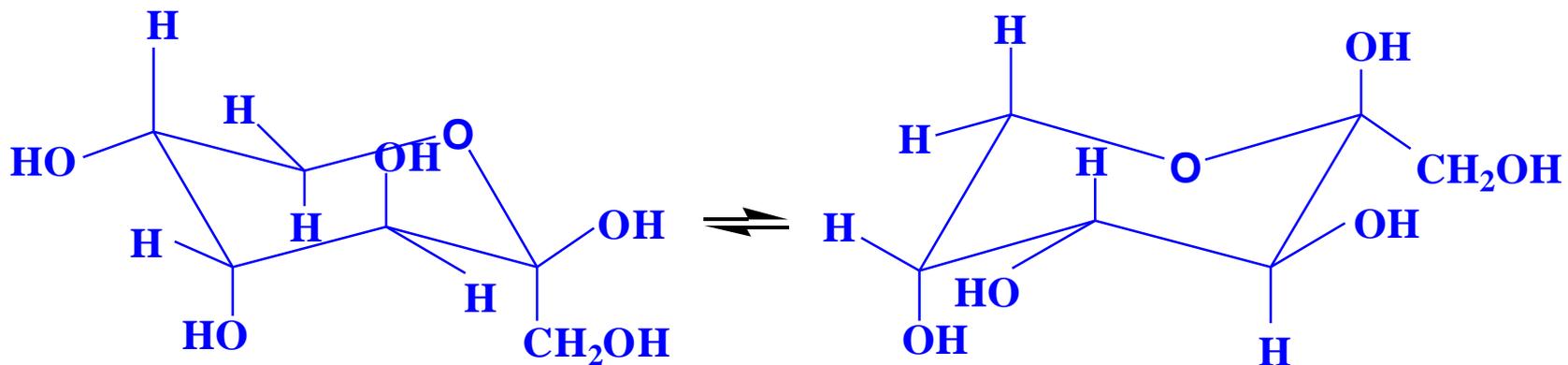
**18%**



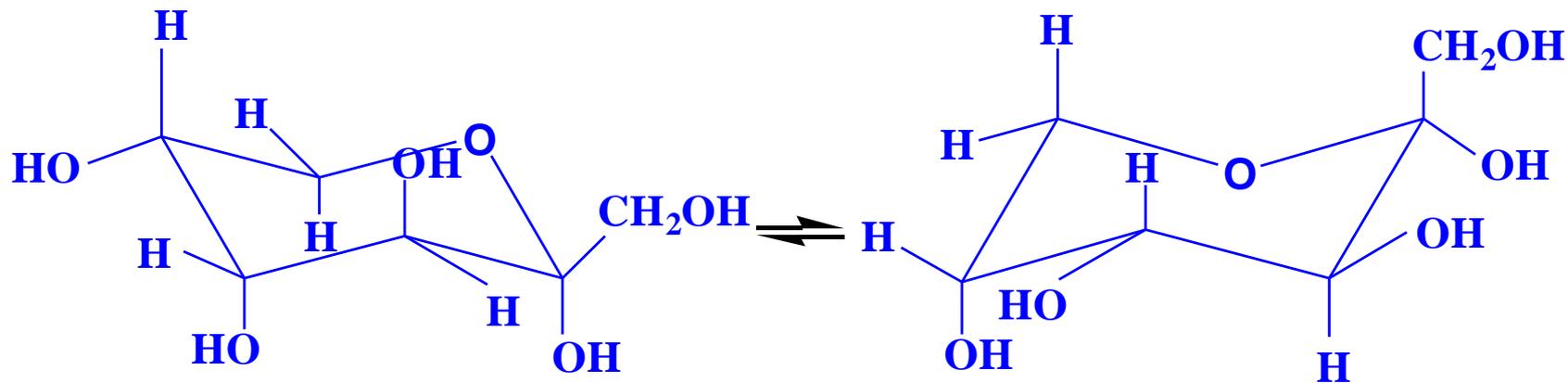
**$\alpha$ -D-(-)-呋喃式**

**11%**

# D-(-)-吡喃果糖的椅式构象:



$\beta$ -D-(-)-吡喃果糖

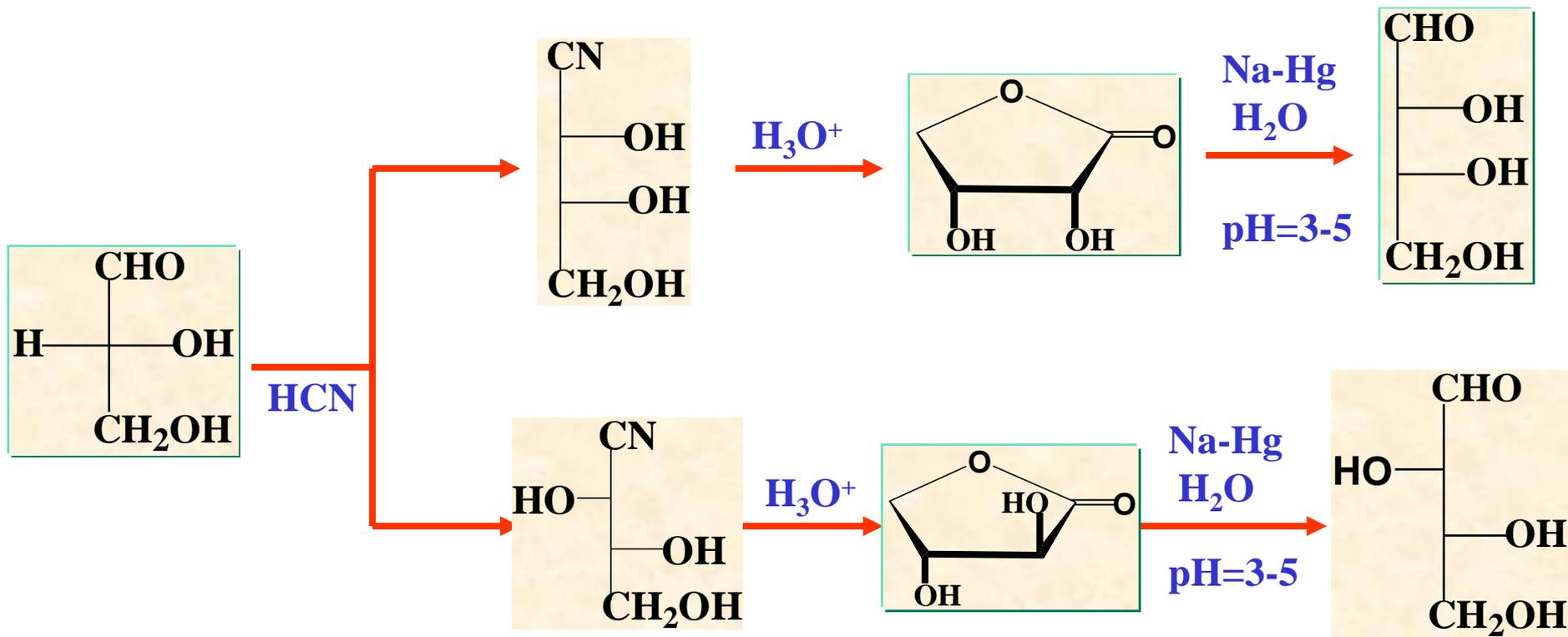


$\alpha$ -D-(-)-吡喃果糖

## 第六节 单糖的反应

- 一 糖的递增反应 克里安尼(Kiliani)氰化增碳法
- 二 糖的递降反应 1) 佛尔递降反应 2) 芦福递降法
- 三 差向异构化
- 四 形成糖脎
- 五 氧化
- 六 还原
- 七 形成糖苷
- 八 酯化反应

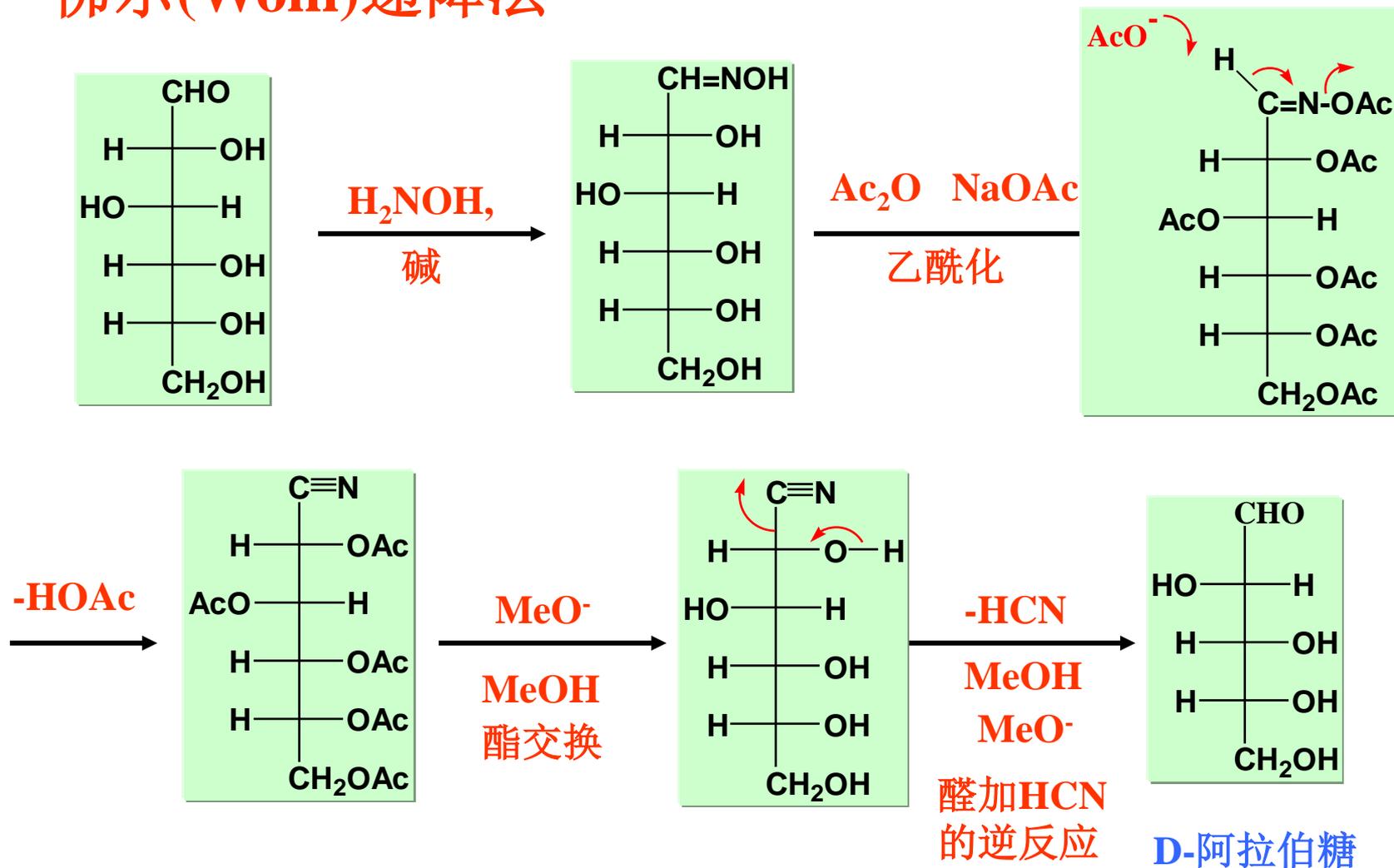
# 一 糖的递增反应-- 克里安尼 (Kiliani) 氰化增碳法



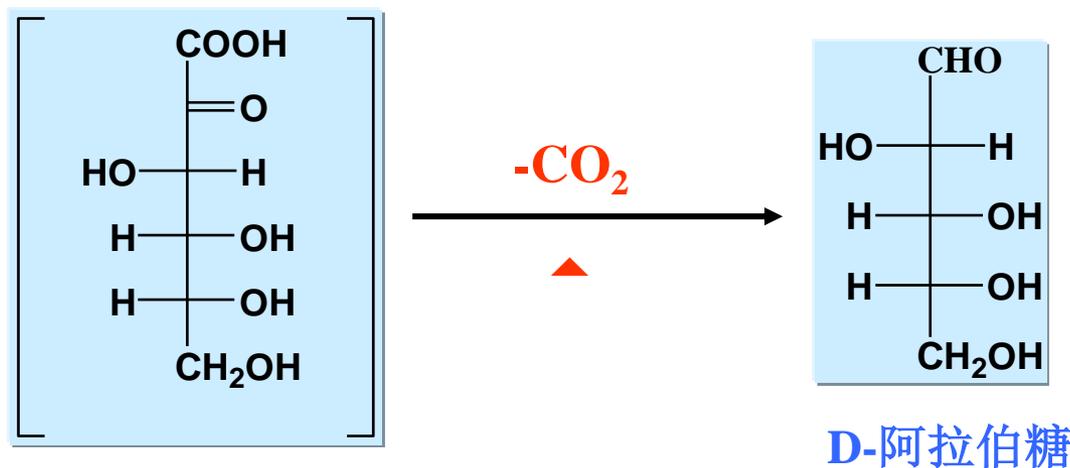
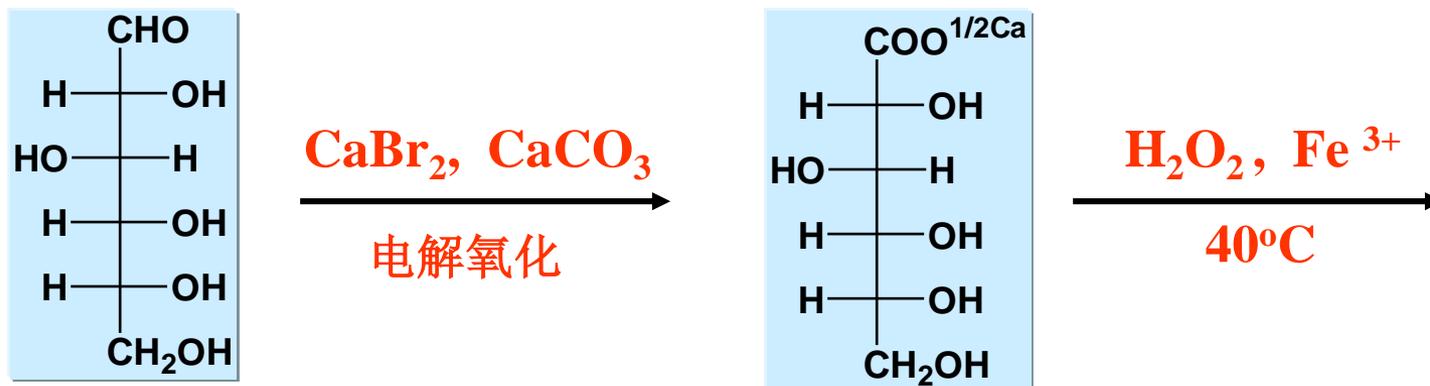
- \*1. 原来分子的手性碳原子，对新手性碳原子具有一定的诱导作用，所以两个差向异构体是不等量的。
- \*2. 若用**Na-Hg乙醇溶液**还原，则产物两端均为醇。
- \*3. 该反应产率不高，主要用于研究结构。

## 二 糖的递降反应

### 1 佛尔(Wohl)递降法

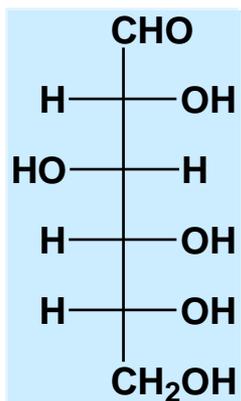


## 2 芦福(Ruff)递降法（氧化脱羧）

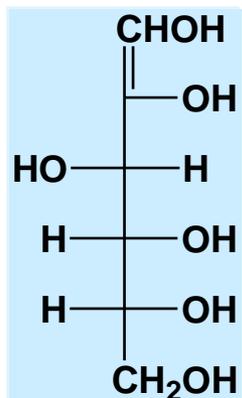


### 三 差向异构化

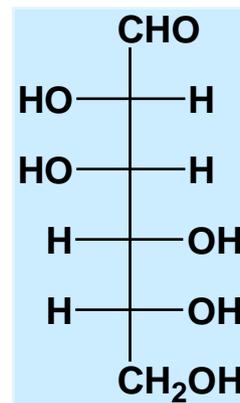
弱碱如吡啶、三级胺等（差向异构化）



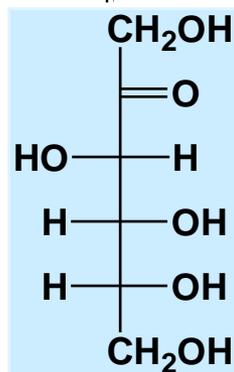
D-葡萄糖



烯二醇



D-甘露糖

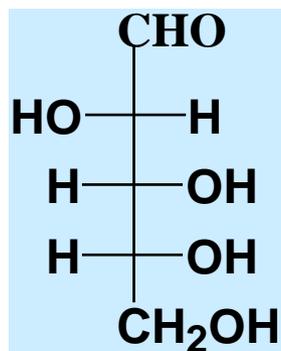


D-果糖

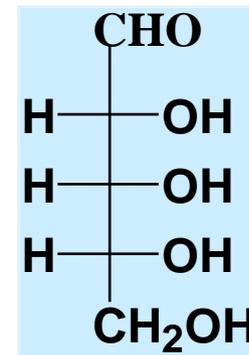
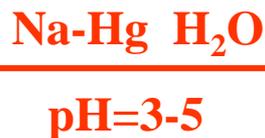
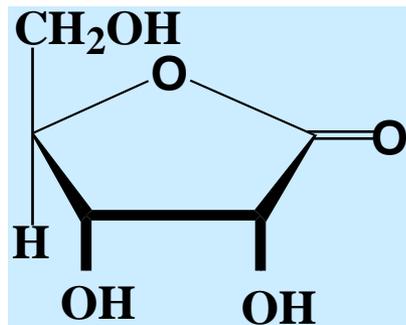
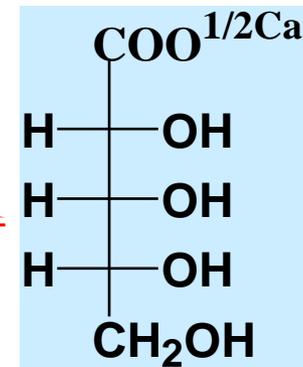
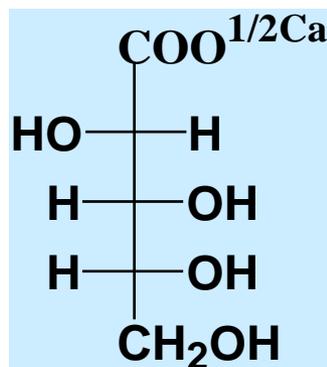
弱碱条件下，糖中与羰基相邻的不对称碳原子构型发生变化，称为差向异构化。

# 糖酸的差向异构化

糖酸在类似的条件下也能发生差向异构化。



D-阿拉伯糖

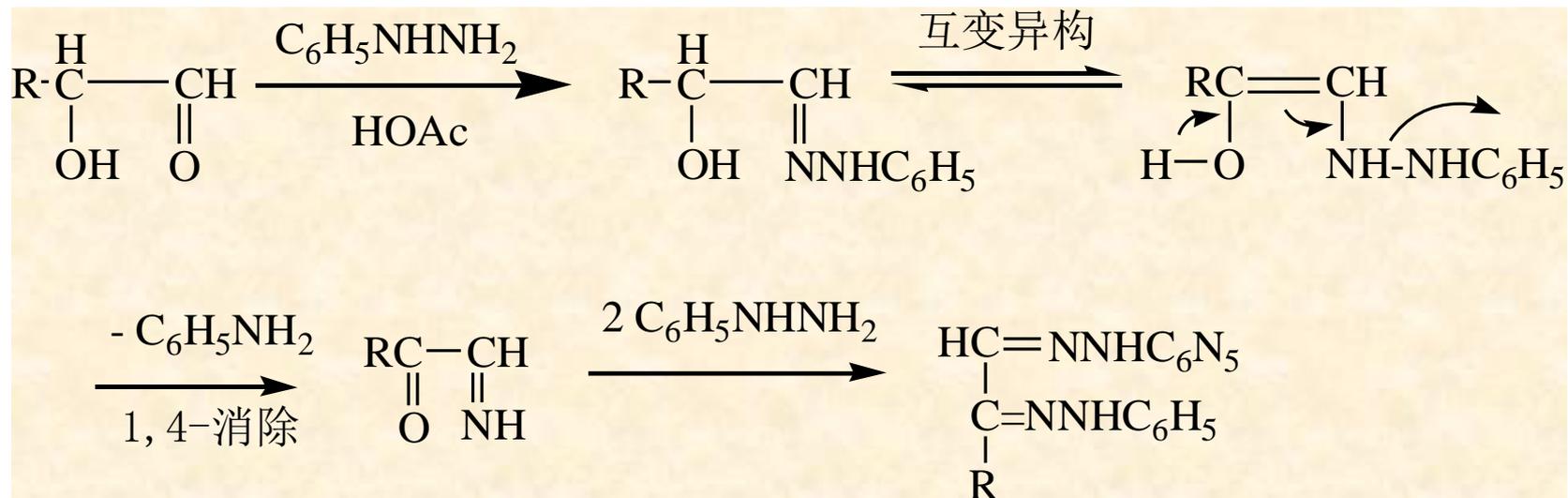


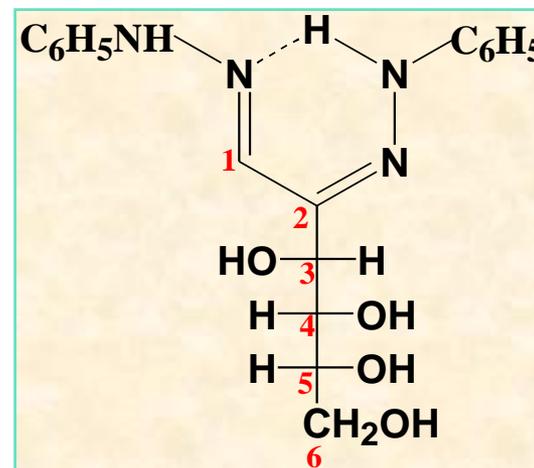
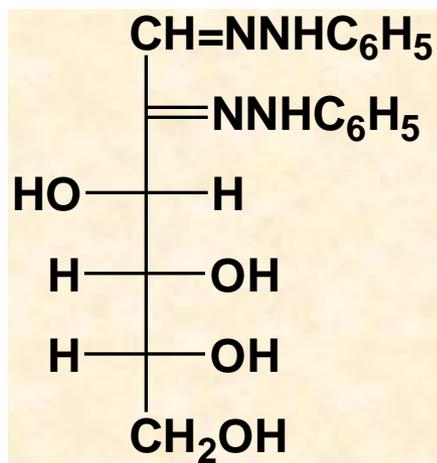
D-核糖

## 四 形成糖脎

一分子糖和三分子苯肼（过量）反应，在糖的1,2-位形成二苯脎（称为脎）的反应称为成脎反应。

机理：





## 成脎反应的应用：

1. 用来鉴别各种糖（因为不同糖脎的结晶形状不同，熔点不同，形成的时间也不同）。糖脎都是黄色晶体。
2. 用于研究糖的构型（葡萄糖、甘露糖、果糖具有相同的糖脎，这说明这三个糖除第一和第二个碳原子构型不同外，其它碳原子的构型完全相同）
3. 用于分离提纯。

# 五 糖的氧化反应

还原糖和非还原糖的概念：

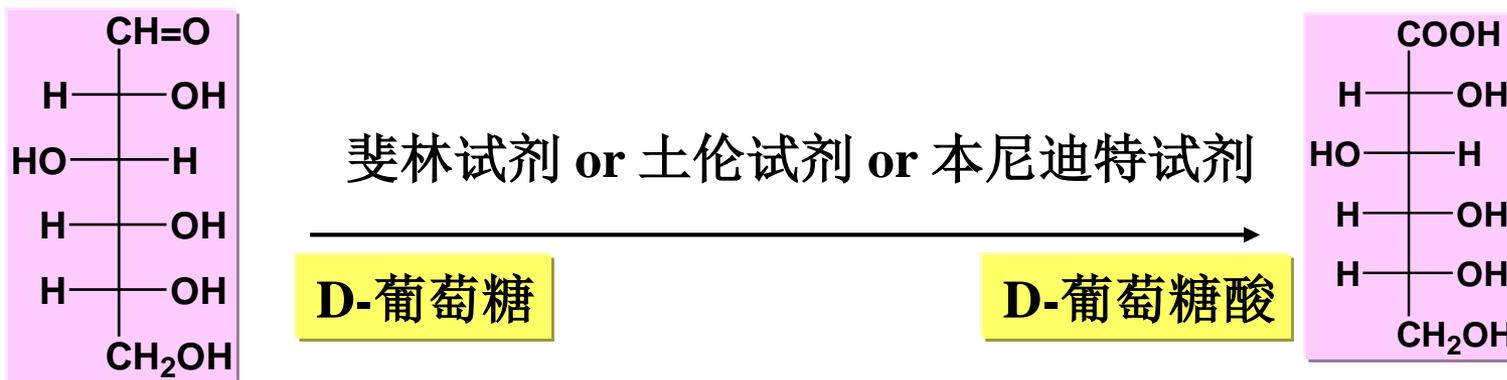
凡是对斐林试剂、土伦试剂和本尼迪特(Benedict)试剂呈正反应的糖称为还原糖，呈负反应的糖称为非还原糖。

斐林试剂（硫酸酮和碱性酒石酸钾钠）

土伦试剂（硝酸银的氨水溶液）

本尼迪特试剂（柠檬酸、硫酸铜、碳酸钠配制成）

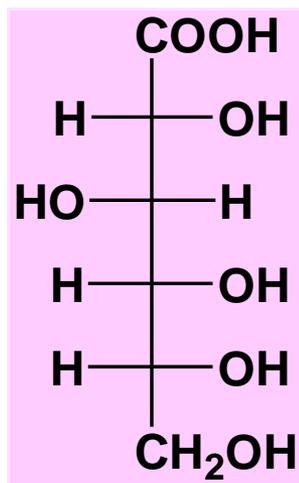
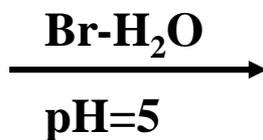
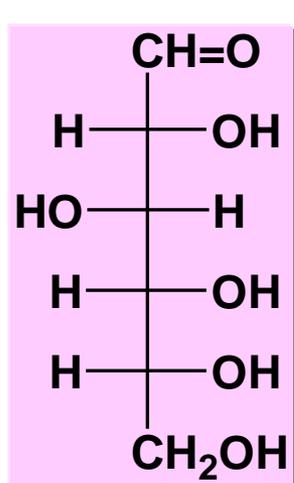
## 1. 用斐林试剂、土伦试剂、本尼迪特试剂氧化（用于鉴定）



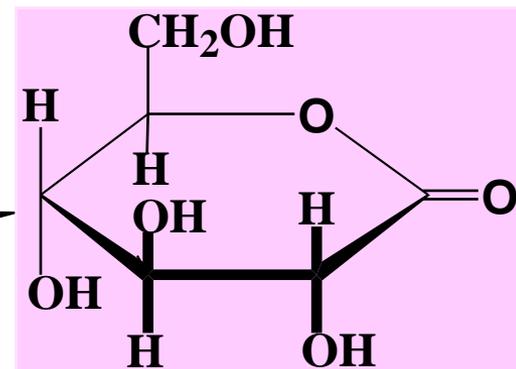
醛糖氧化为糖酸，酮糖氧化为 $\alpha$ -二酮

## 2. 用溴水氧化-形成糖酸

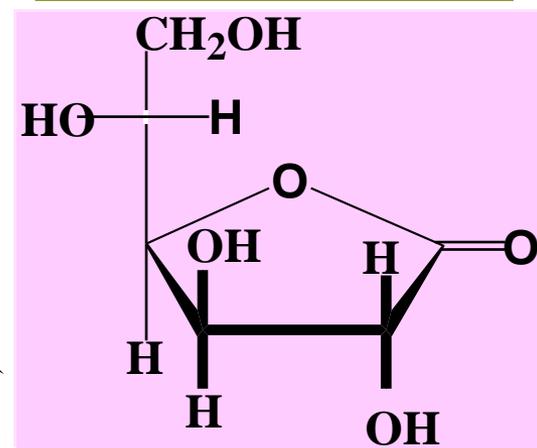
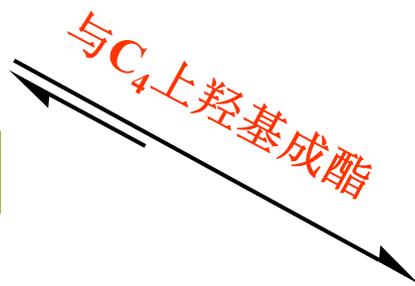
弱酸条件下不会发生异构化。



D-葡萄糖酸



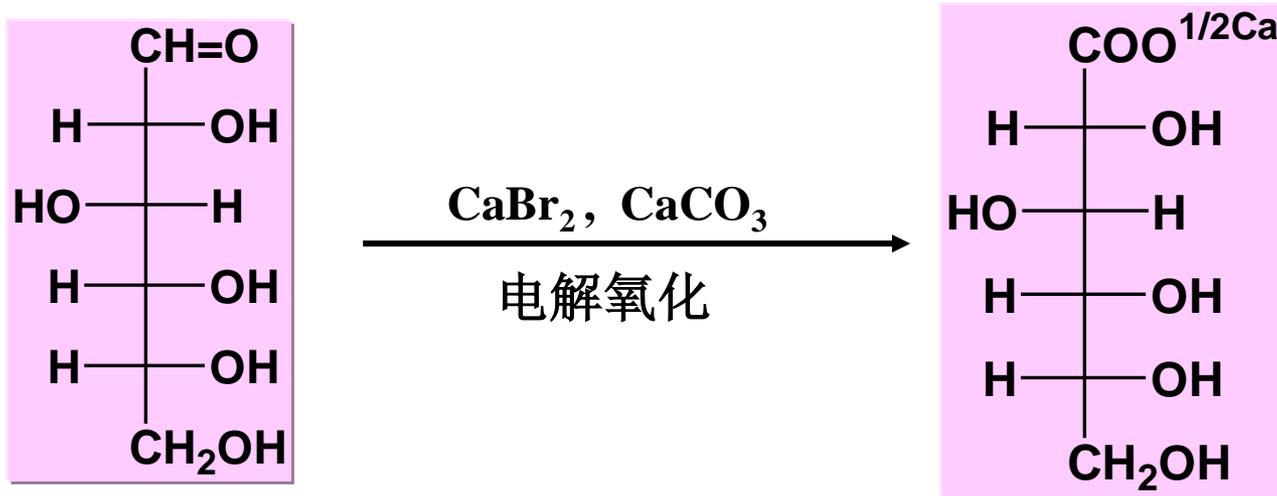
D-葡萄糖酸-δ-内酯



D-葡萄糖酸-γ-内酯

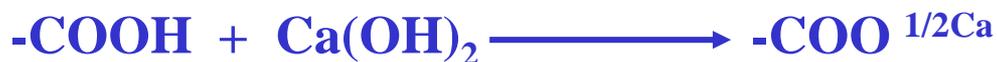
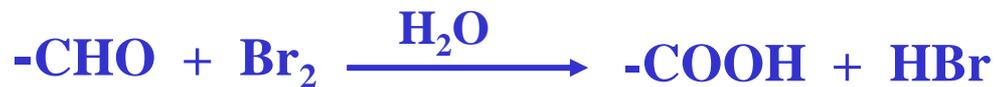
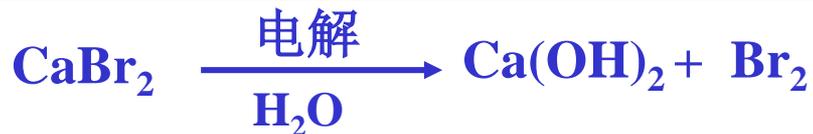
区别酮糖和醛糖，醛糖氧化为糖酸，酮糖不反应。

### 3. 电解氧化（用来制备糖酸，工业上常用）

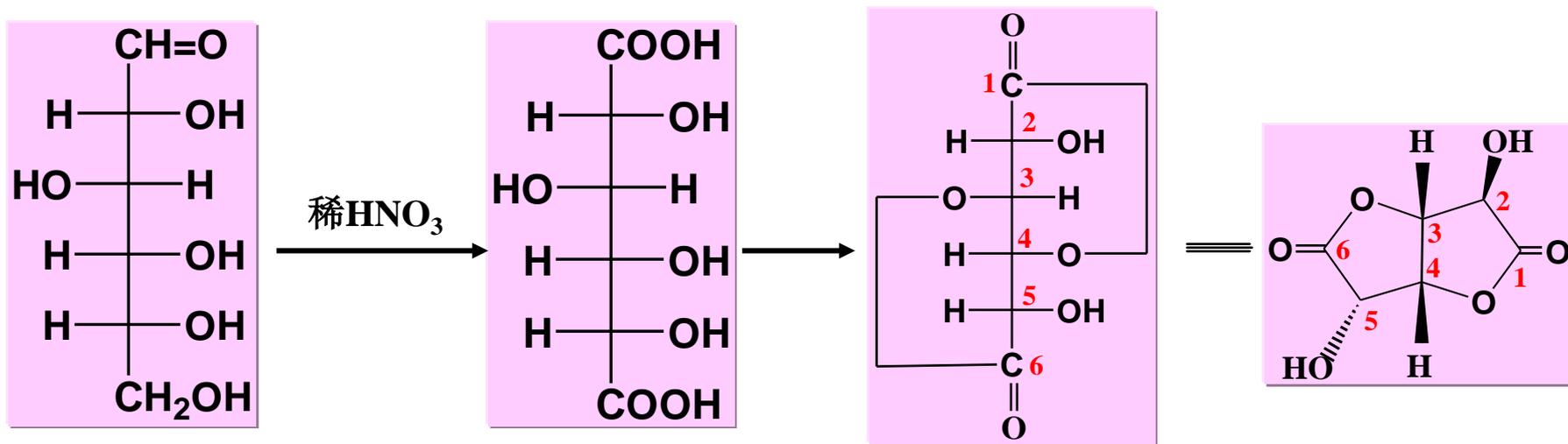


D-葡萄糖酸钙（钙片）

过  
程

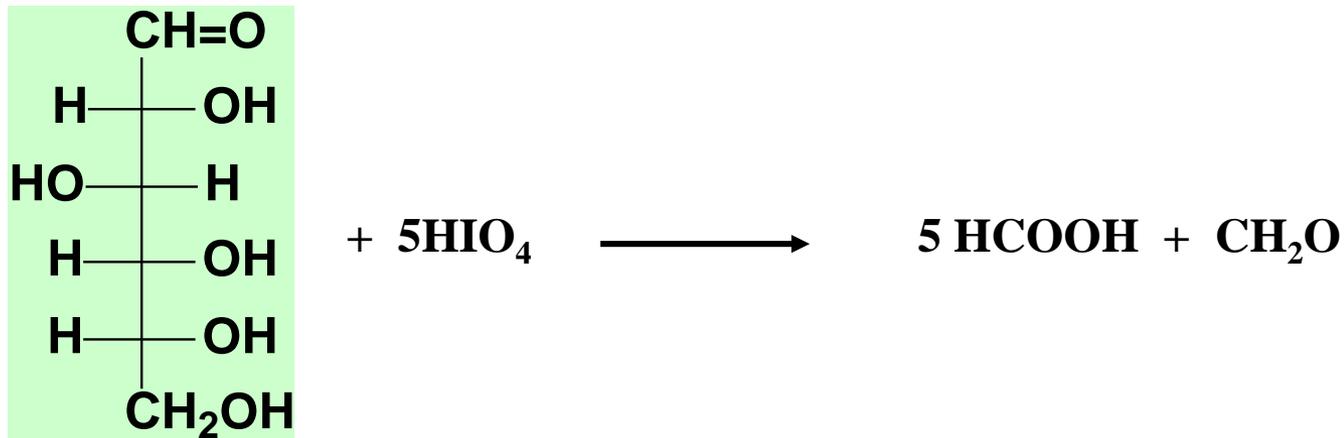


## 4. 用硝酸氧化

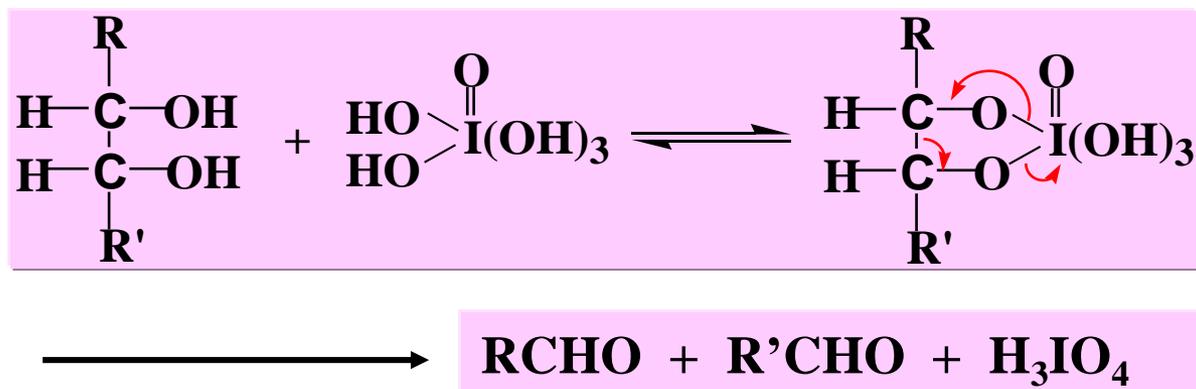


- (1) 稀硝酸能把醛糖氧化成糖二酸。
- (2) 稀硝酸氧化酮糖时导致C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>键断裂，  
用来区别醛糖和酮糖或用来测定结构。
- (3) 浓硝酸能使二级醇氧化，进一步导致C-C键断裂，  
因此不能使用。

## 5. 用高碘酸氧化

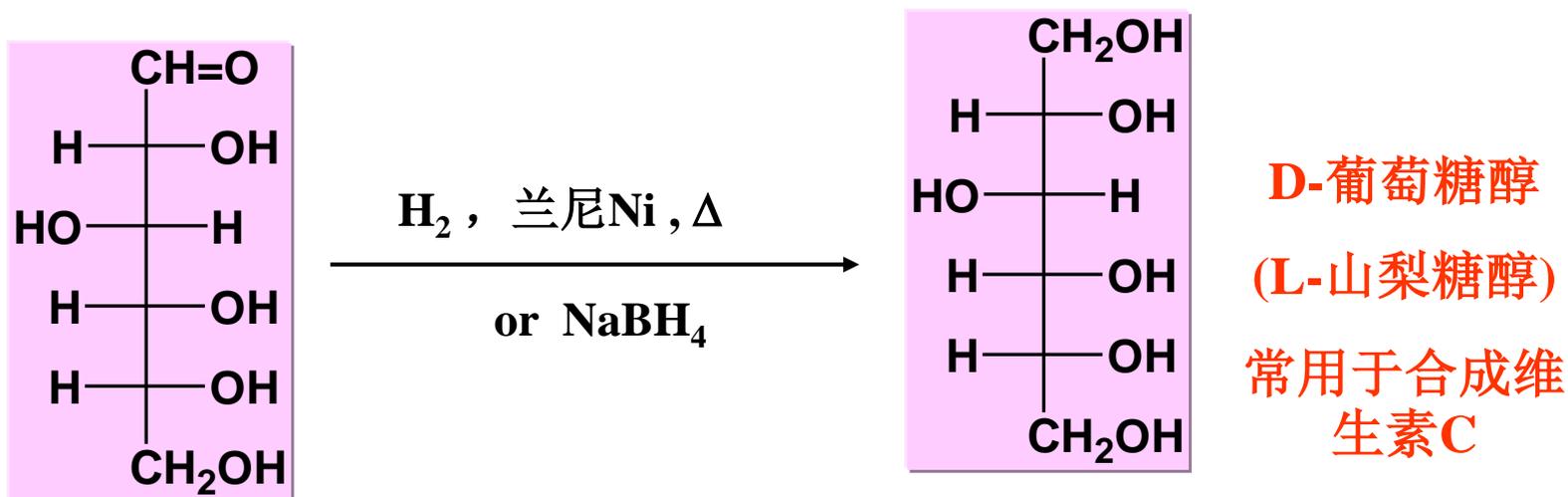


反应机理



# 六 单糖的还原

## 1 糖→糖醇



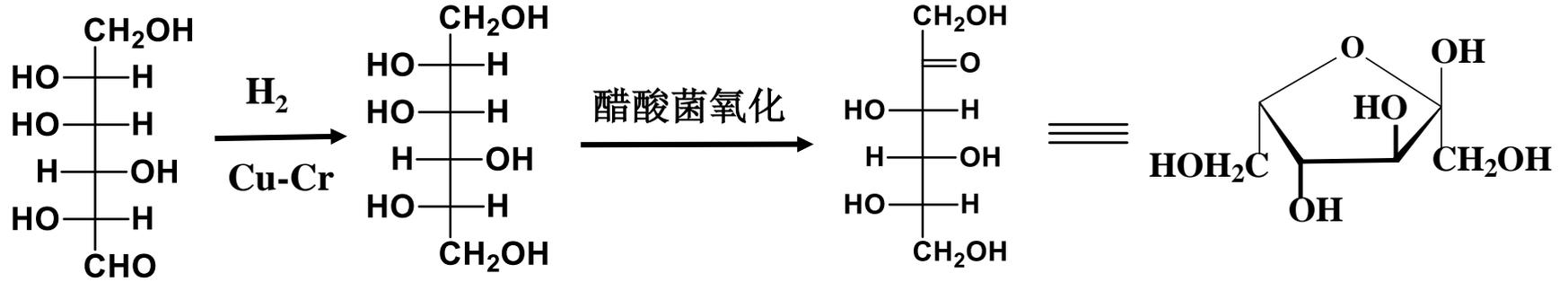
## 2 内酯→醛糖（在糖的递增反应中已讲）

催化剂：钠汞齐（Na-Hg）水溶液pH=3-5

## 3 内酯→二醇

催化剂：钠汞齐 乙醇溶液

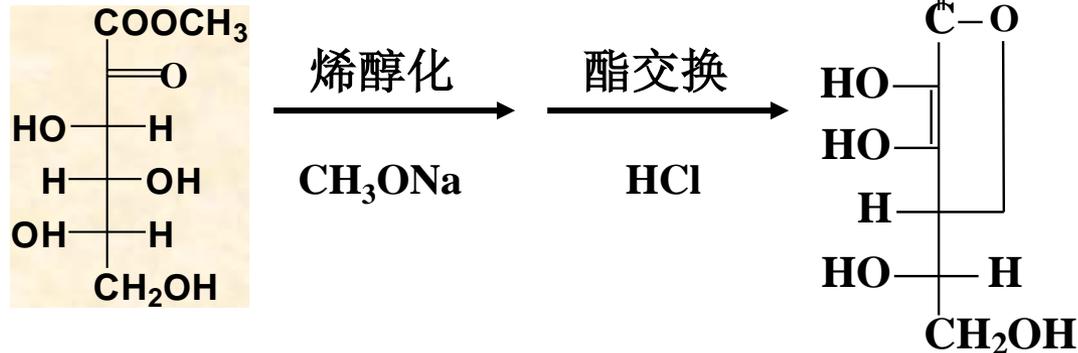
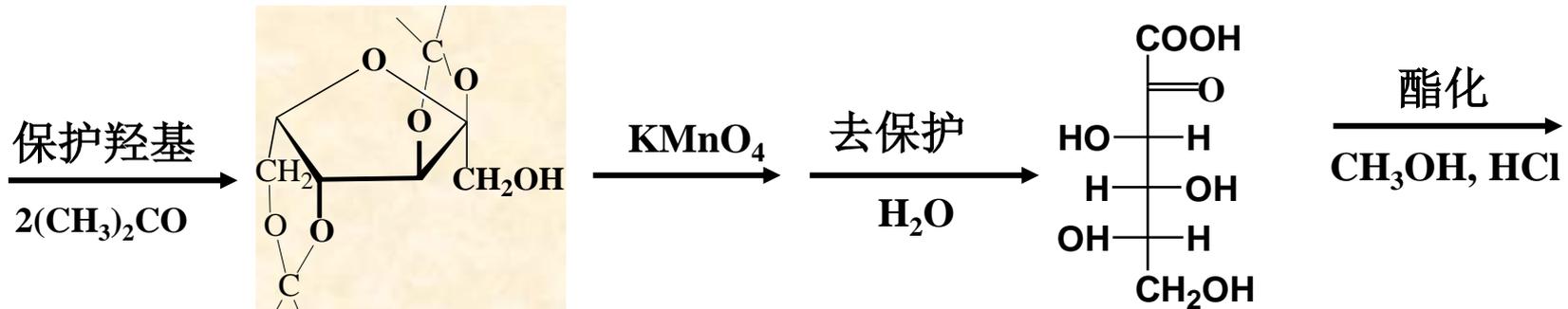
# 维生素C的合成



D-葡萄糖

L-山梨糖醇

L-山梨糖

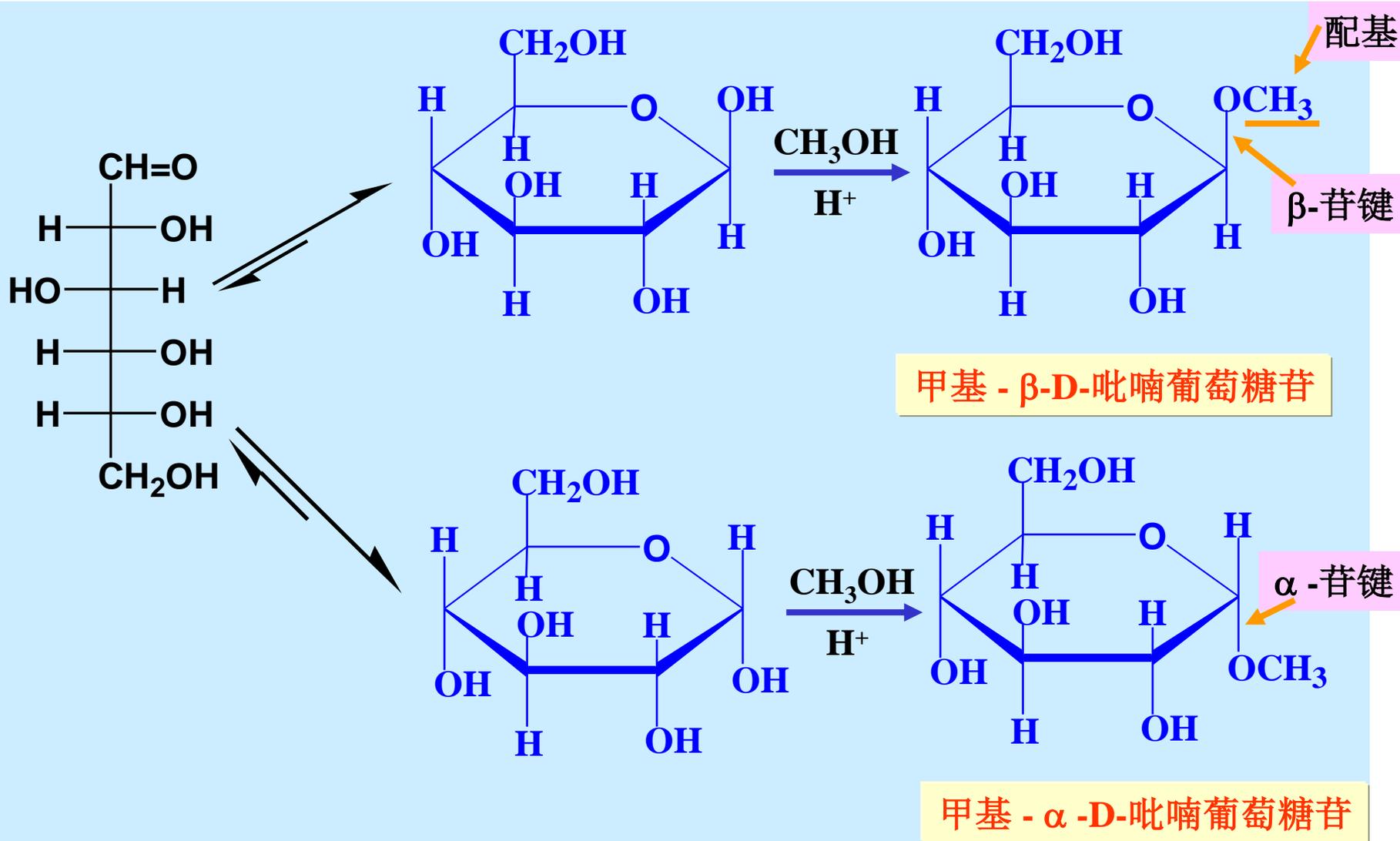


维生素C  
(L-抗坏血酸)

## 七 形成糖苷

环状糖的半缩醛羟基能与另一分子化合物中的羟基、氨基或硫羟基等失水，生成的失水产品称为**糖苷**，也称为**配糖体**。由葡萄糖衍生的糖苷叫葡萄糖苷，失水时形成的键叫苷键。

# 糖苷的名称由三部分组成：配基+糖的残基+（糖）苷

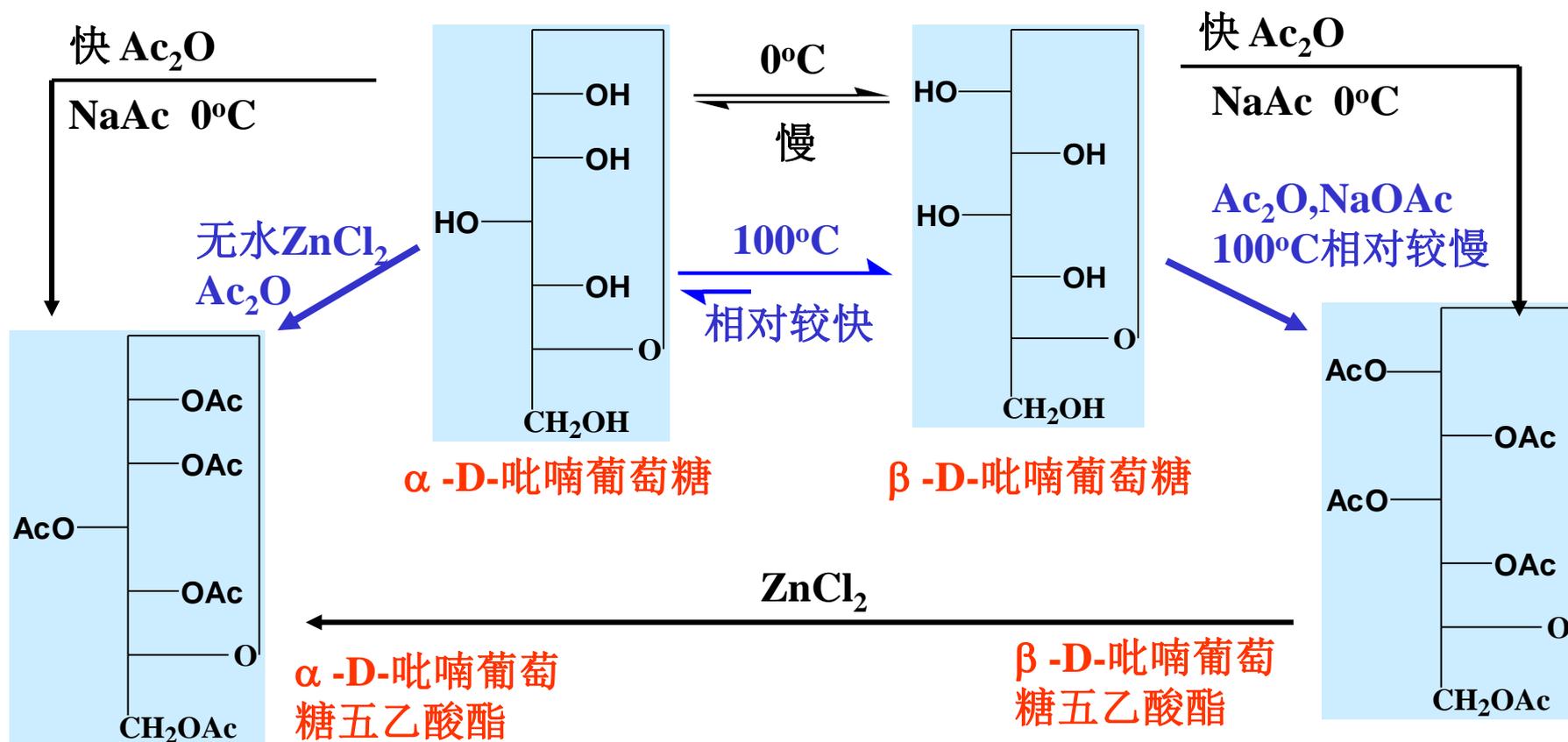


# 半缩醛羟基和一般羟基的差异

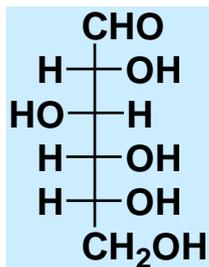
1. 酸催化下，只有糖的半缩醛羟基能与另一醇反应形成醚键。威廉森反应可使糖上所有羟基（包括半缩醛的羟基）形成醚。常用的甲基化试剂：  
(1)  $30\% \text{NaOH} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$   
(2)  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{I}$
2. 糖苷具有缩醛结构，碱性条件稳定，可用温和酸性条件水解，生成糖和配基。普通醚键在温和酸性条件稳定，在强HX作用下分解。
3. 酶能促使糖苷水解，而且是立体专一的（例如，从酵母中分离得到的 $\alpha\text{-D-葡萄糖苷酶}$ 只能水解 $\alpha\text{-D-葡萄糖吡喃糖苷}$ ，而从杏仁中得到的 $\beta\text{-D-葡萄糖苷酶}$ 只水解 $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ 。
4. 醛和酮可以和糖中邻位顺式羟基缩合形成环状缩醛和缩酮，该反应可以用来保护羟基（一般丙酮与邻位顺式羟基缩合形成环状缩酮，苯甲醛与1,3-二醇生成六元环缩醛）

# 八 酯化反应

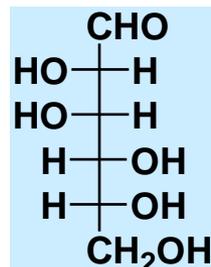
制备酯的通用方法可以使糖中的每一个羟基发生生成酯反应。



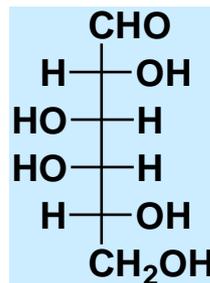
# 第七节 一些重要的单糖及其衍生物



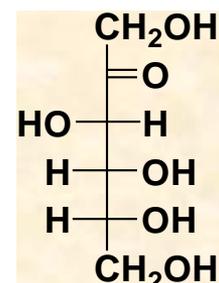
**D-(+)-葡萄糖**



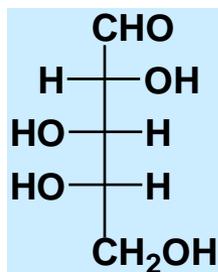
**D-(+)-甘露糖**



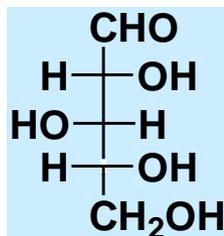
**D-(+)-半乳糖**



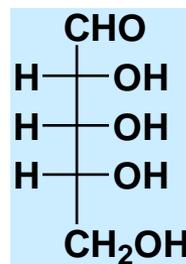
**D-(-)-果糖**



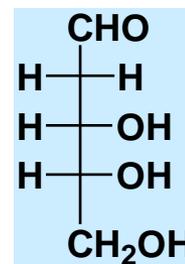
**L-(+)-阿拉伯糖**



**D-(+)-木糖**

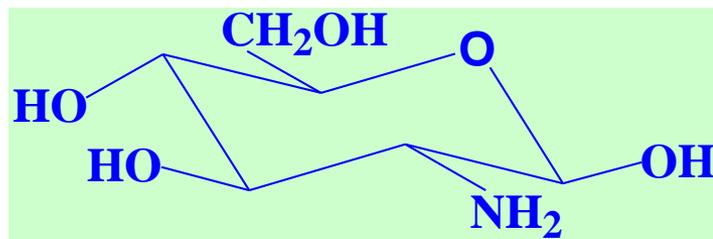


**D-(-)-核糖**

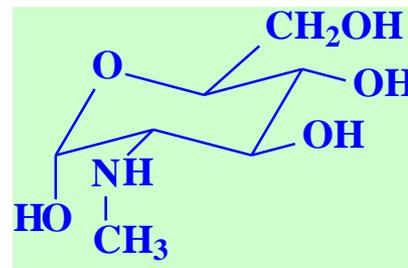


**D-(-)-2-脱氧核糖**

氨基糖



**$\beta$ -D-2-氨基葡萄糖**  
(甲壳素中含有)



**N-甲基- $\alpha$ -L-2-氨基葡萄糖**  
(链霉素中含有)

## 第八节 双糖

- 一 纤维二糖的结构和命名
- 二 乳糖的结构和命名
- 三 麦芽糖的结构和命名
- 四 蔗糖的结构和命名

# 掌握

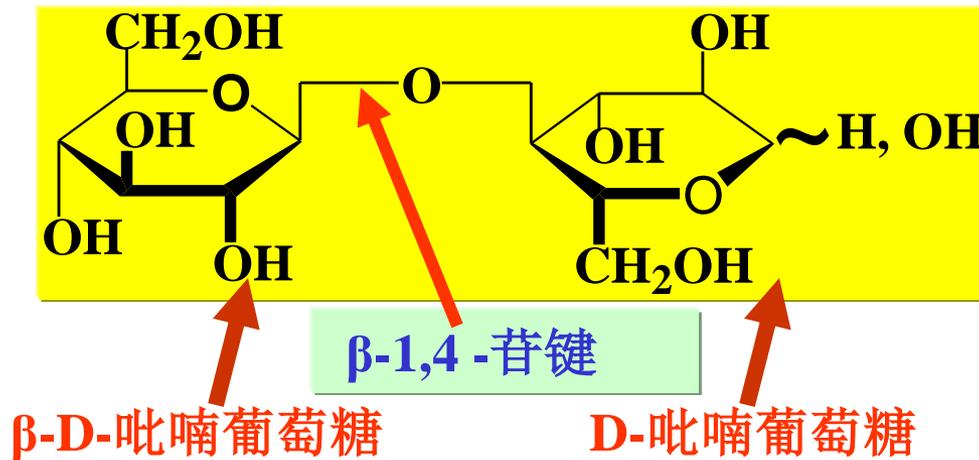
双糖的定义、组成、表达方式（Fisher投影式、Haworth透视式、构象式）、命名（名称和苷键）、结构测定。

**定义：** 水解后产生两分子单糖的低聚糖称为双糖。

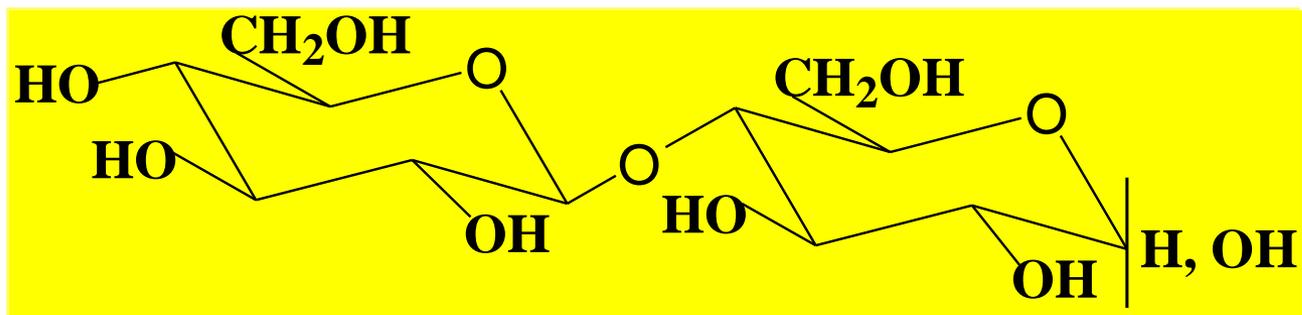
（或称：一分子单糖中的半缩醛羟基和另一分子单糖中的羟基发生失水反应得到的糖为双糖）

# 一 纤维二糖的结构和命名( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

- (1) 纤维二糖是纤维素水解的产物。纤维二糖水解产生一分子 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖和一分子D-吡喃葡萄糖。
- (2) 因为整个分子中保留了一个半缩醛的羟基，能与土伦、斐林、本尼迪特试剂反应，所以是还原糖。

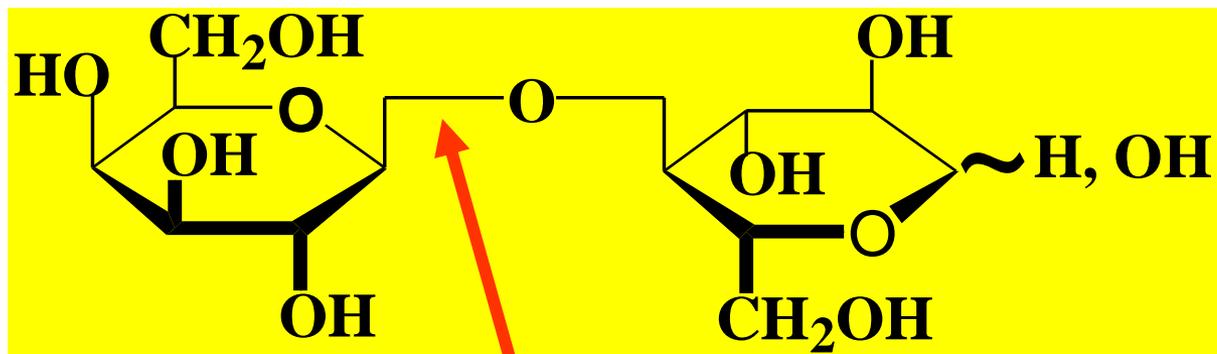


(3) 命名时选保留半缩醛羟基的糖为母体，另一个糖为取代基。



4-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖

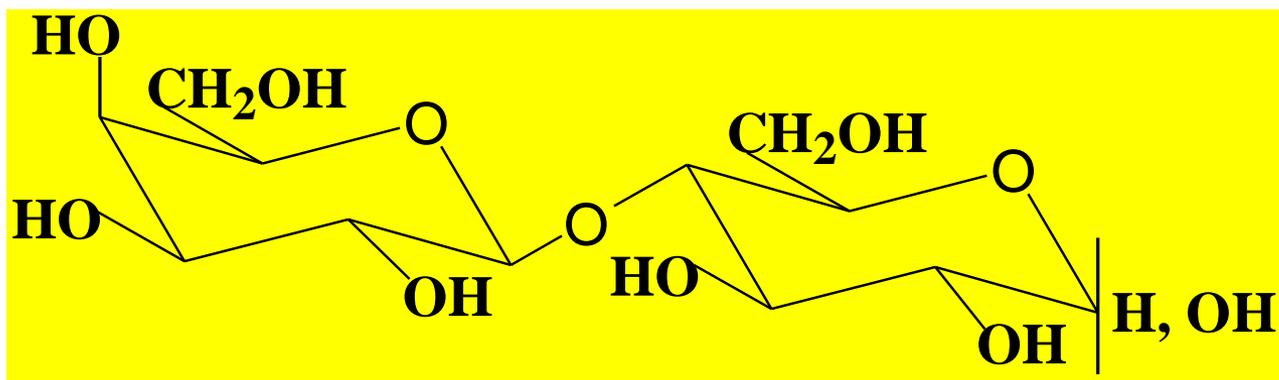
## 二 乳糖的结构和命名( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )



$\beta$ -1,4 - 苷键

- (1) 乳糖水解产生一分子 $\beta$ -D-吡喃半乳糖和一分子D-吡喃葡萄糖。
- (2) 分子中保留了一个半缩醛的羟基，所以是还原糖。

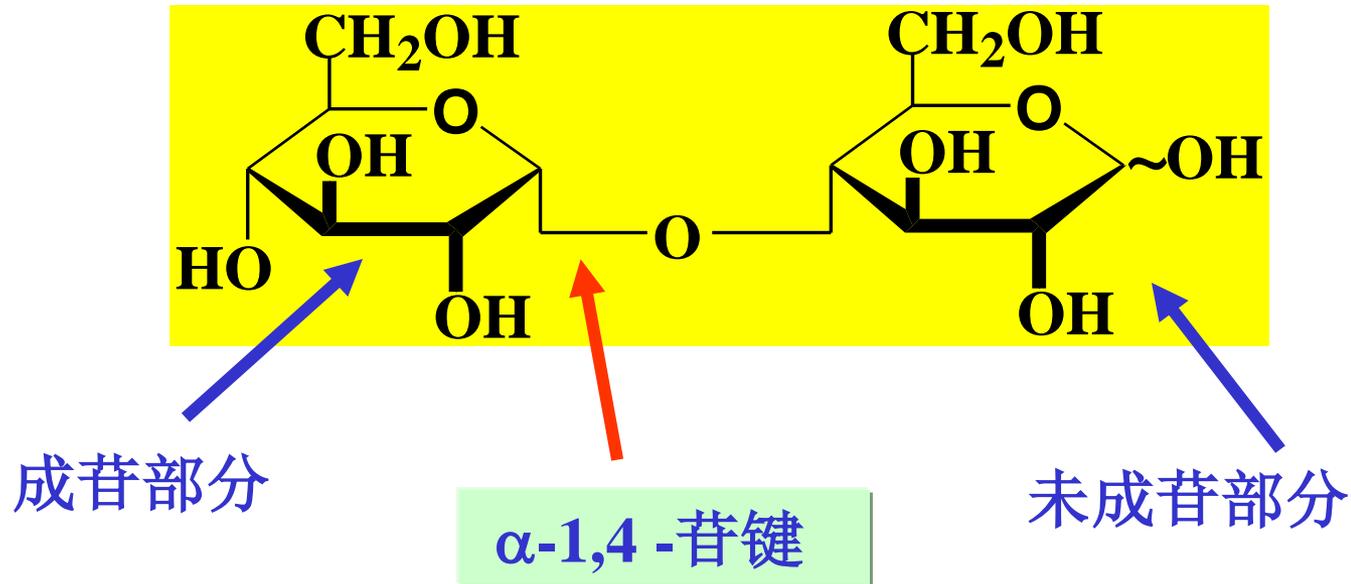
(3) 命名时选保留半缩醛羟基的糖为母体，另一个糖为取代基。



4-O-(β-D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖

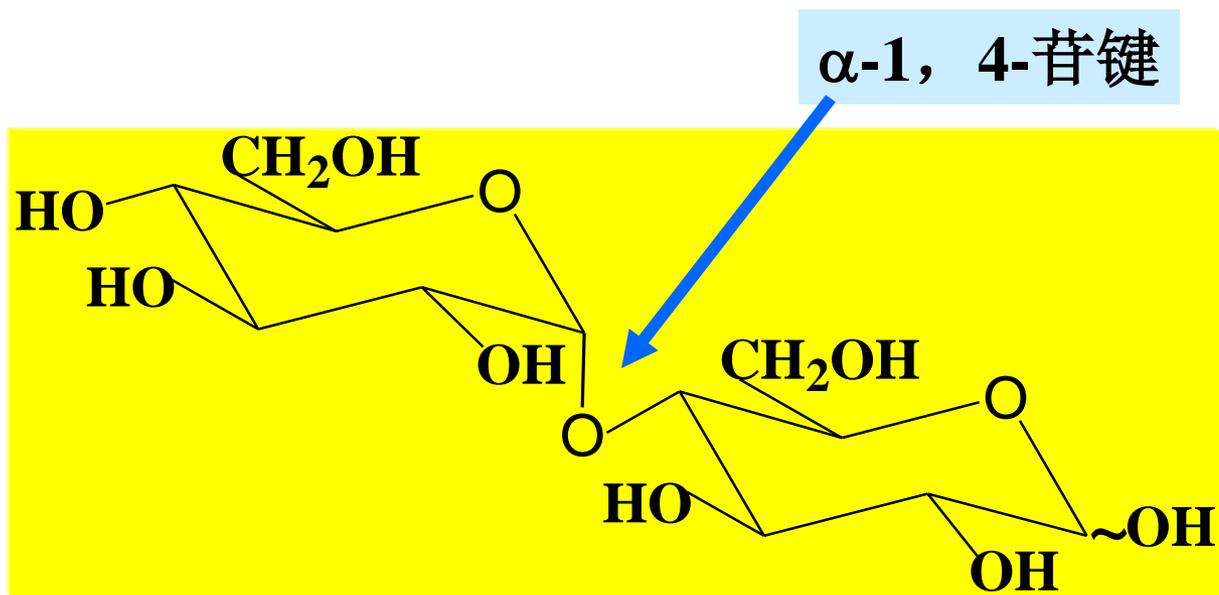
### 三 麦芽糖的结构和命名

#### 1. 组成和命名



- (1) 麦芽糖是淀粉水解的产物。麦芽糖水解产生一分子 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖和一分子D-吡喃葡萄糖。
- (2) 麦芽糖分子中保留了一个半缩醛羟基，是还原糖。

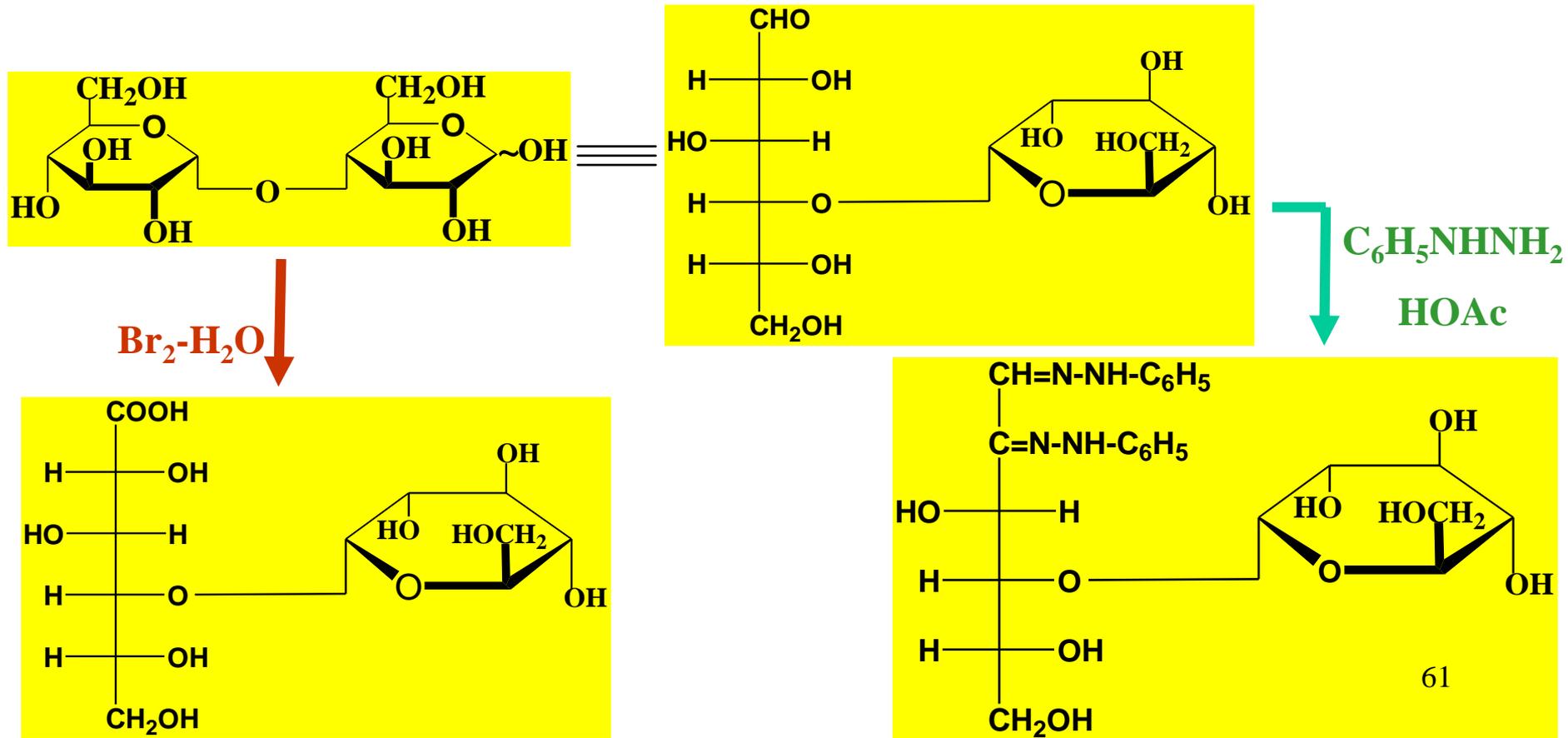
(3) 命名时选保留半缩醛羟基的糖为母体，另一个糖为取代基。



4-O-( $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖

## 2. 怎样证明麦芽糖是还原糖

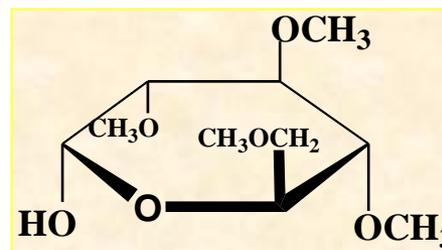
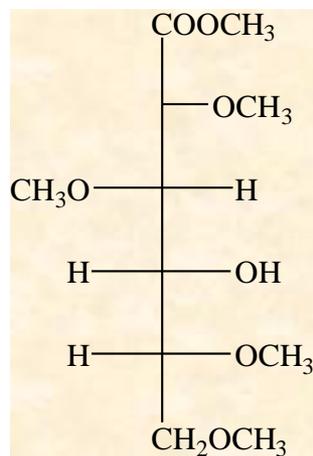
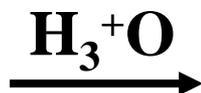
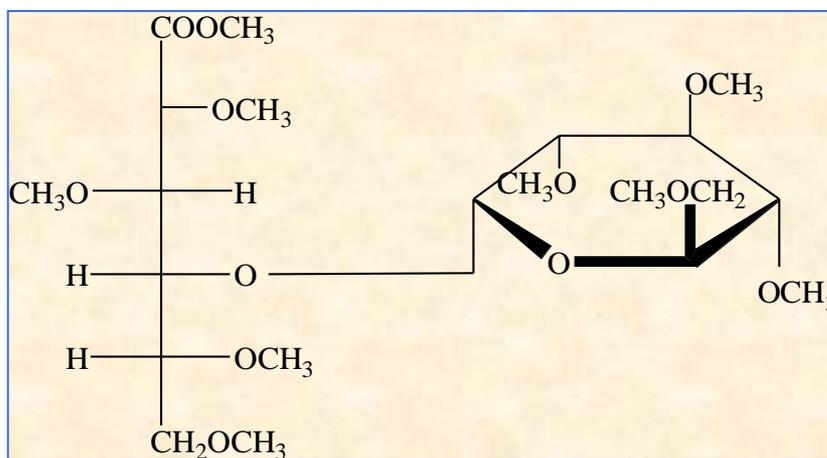
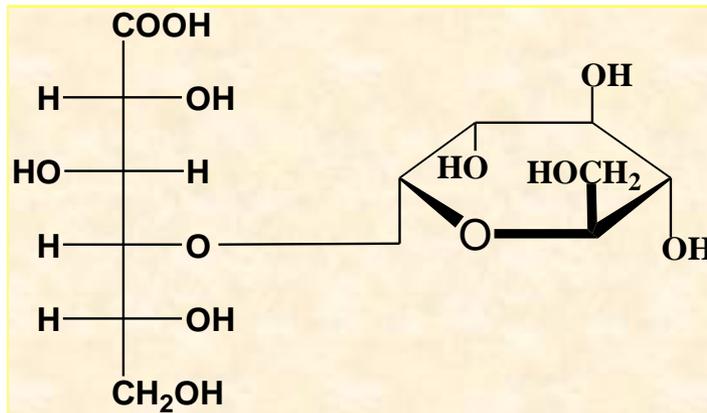
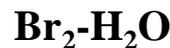
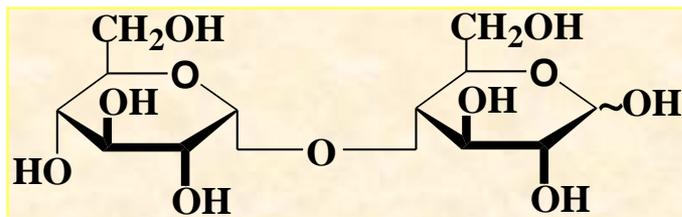
- (1) 有变旋现象；
- (2) 可以被土伦试剂、斐林试剂、本尼迪特试剂氧化；
- (3) 能与苯肼反应生成糖脎；
- (4) 能被溴水氧化成麦芽糖酸。



### 3. 怎样证明麦芽糖具有 $\alpha$ -1,4-苷键

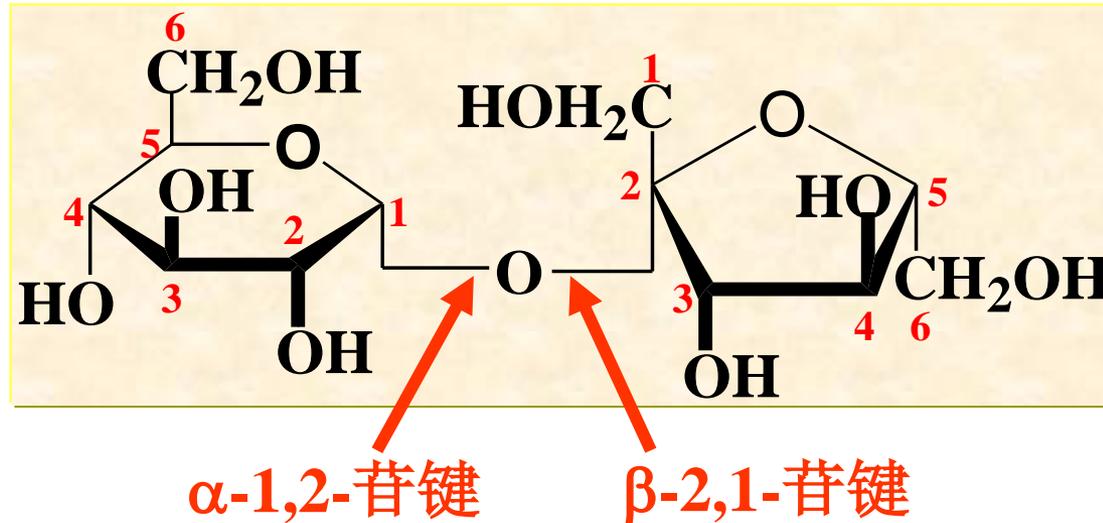
- (1) 麦芽糖只能被 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷酶水解，不能被 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷酶水解，所以证明两个糖以 $\alpha$ -苷键相连；
- (2) 成苷必须有半缩醛羟基参加，所以成苷部分必然是提供1-位键；
- (3) 通过甲基化反应，可以确定苷键的另一个位置是4位。  
(见下页的反应式)

综合(1)，(2)，(3)，证明麦芽糖具有 $\alpha$ -1,4-苷键。



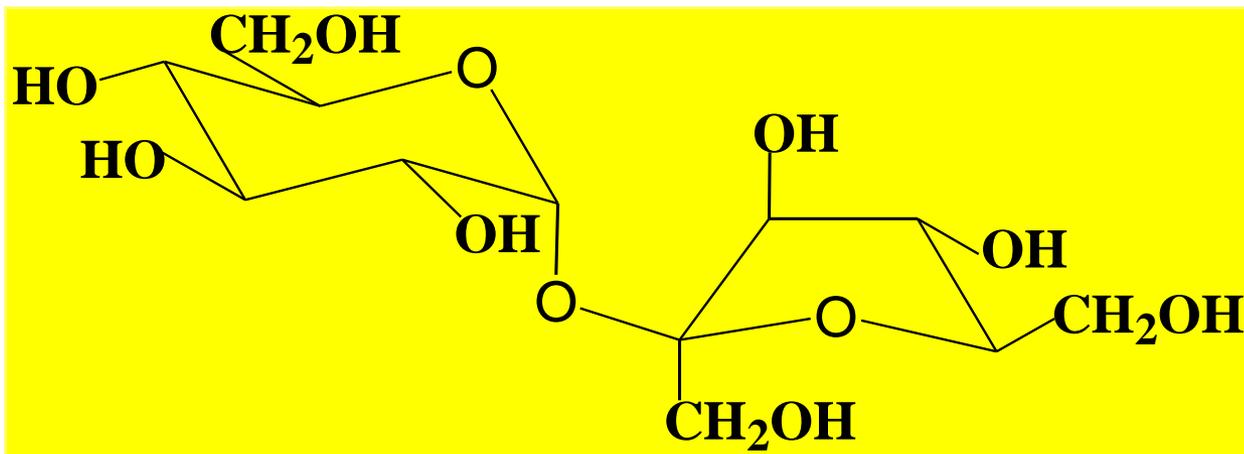
# 四 蔗糖的结构和命名

## 1. 组成和命名



- (1) 是由 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖和 $\beta$ -D-呋喃果糖的两个半缩醛羟基失水而成的。
- (2) 蔗糖中已无半缩醛羟基，所以不是还原糖。

(3) 两种糖均可作为母体，所以有两种学名。



2-O-( $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基) -  $\beta$ -D-呋喃果糖苷

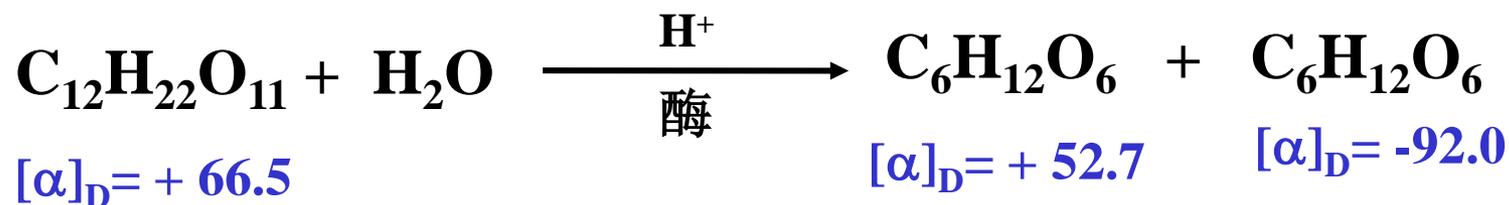
1-O-( $\beta$ -D-呋喃果糖基)- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷

## 2. 蔗糖结构的测定

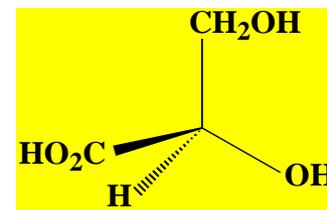
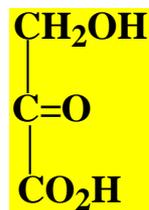
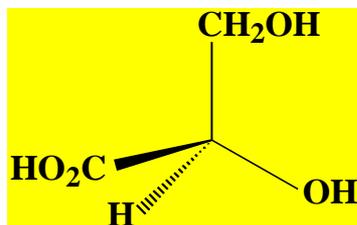
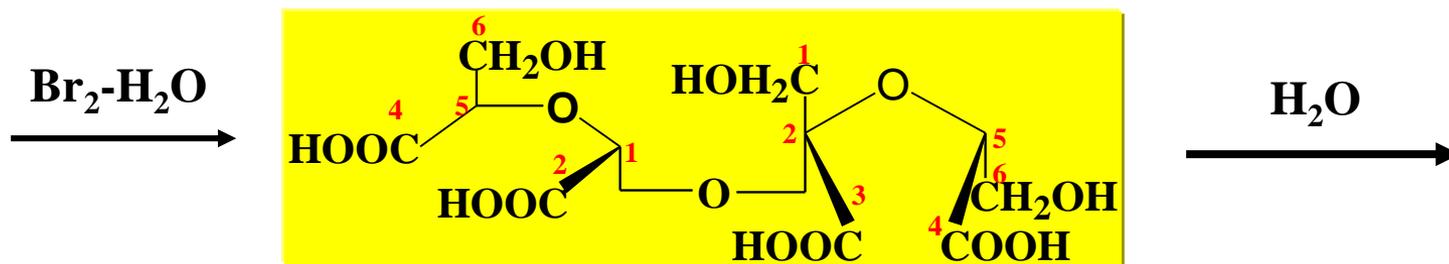
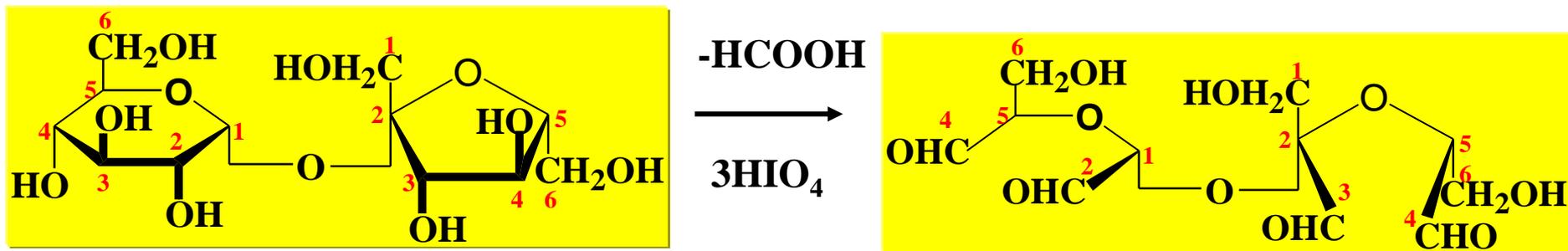
- (1) 经元素分析及分子量测定得出蔗糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ;
- (2)  $[\alpha]_D = +66.5$ , 无变旋现象, 不与土伦试剂、斐林试剂、本尼迪特试剂反应, 也不与苯肼反应生成糖脎(说明蔗糖无半缩醛羟基露在外面)所以蔗糖是非还原糖。
- (3) 酸性水解实验表明: 蔗糖既可用 $\alpha$ -D-葡萄糖苷酶(又称麦芽酶)水解(说明葡萄糖出 $\alpha$ -苷键), 也可用 $\beta$ -D-果糖苷酶(又称转化酶)水解(说明果糖出 $\beta$ -苷键)

结论: 蔗糖是由一分子 $\alpha$ -D-葡萄糖和一分子 $\beta$ -D-果糖的半缩醛羟基脱水生成的。

转化糖：蔗糖水解后，旋光发生了变化，现将蔗糖的水解产物称为转化糖。

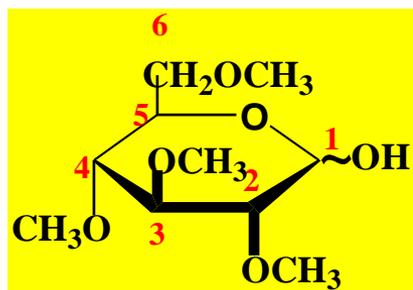
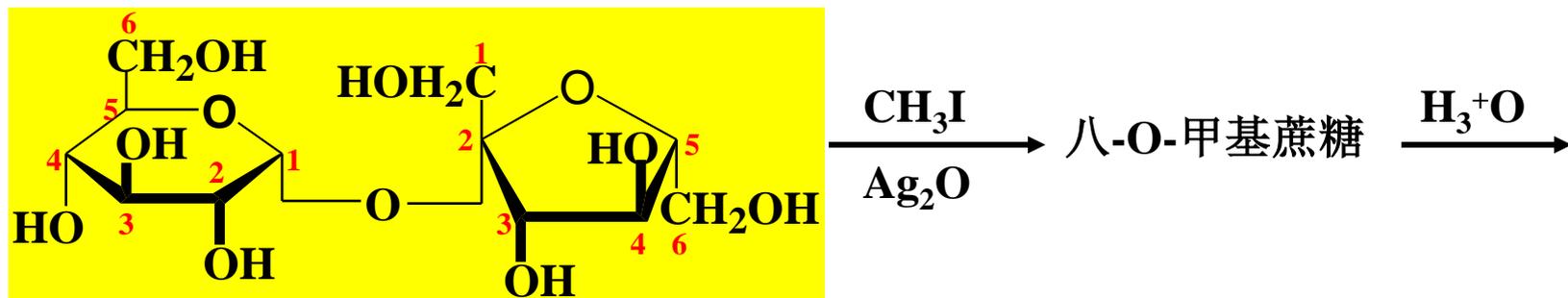


### 3. 用HIO<sub>4</sub>氧化分解法测环的大小

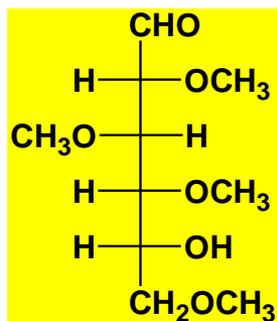




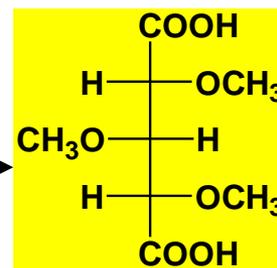
# 4 用甲基化反应测定结构



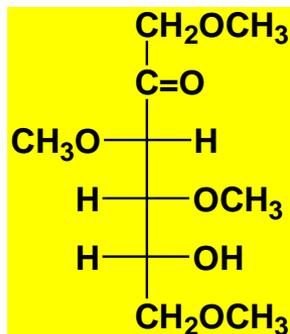
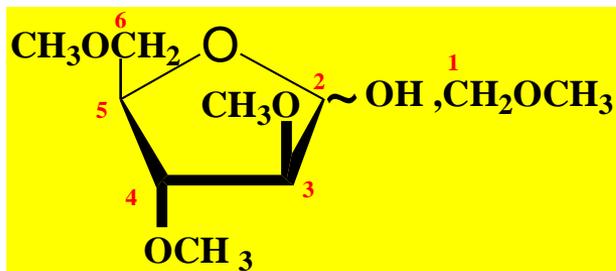
蒸馏分离



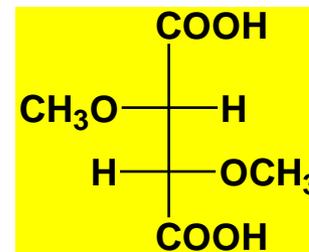
$\text{HNO}_3$



+ 其它碎片



$\text{HNO}_3$



+ 其它碎片

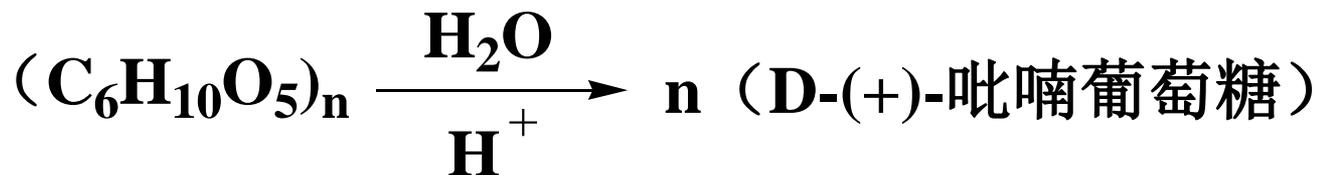
## 第九节 多糖

连接单糖的苷键主要为： $\alpha$ -1,4， $\beta$ -1,4和 $\alpha$ -1,6苷键。

无还原性、无变旋现象。不溶于水或与水形成胶体溶液。

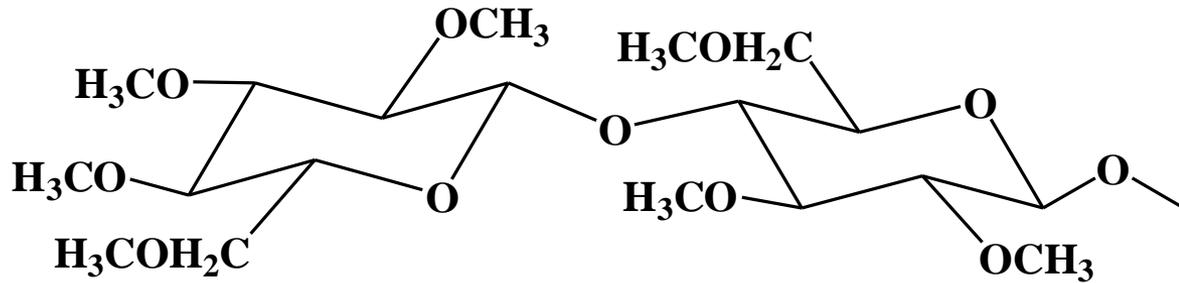
一、纤维素：

{	木材	~50%
	亚麻	~80%
	棉花	~100%



**M:  $2.5 \times 10^5 \sim 10^6$ ,  $n > 1500$**

## 分子量测定方法：（哈武斯法）



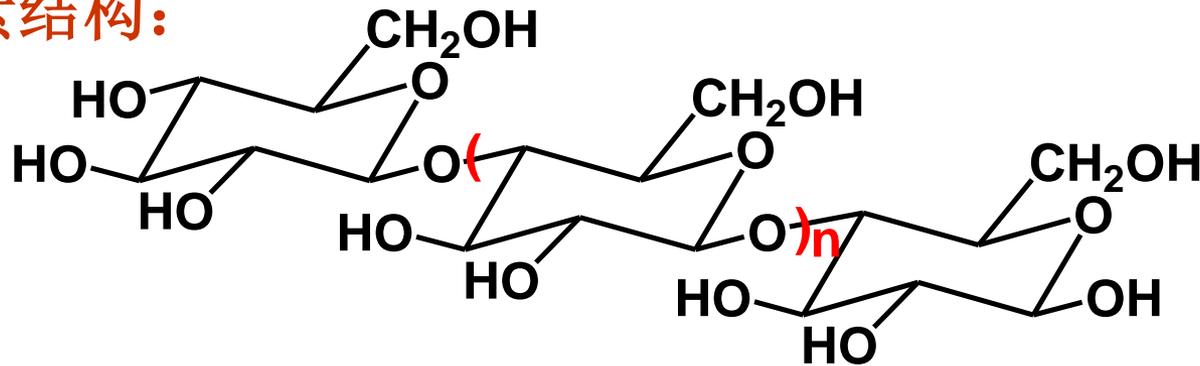
四个甲基

三个甲基

三个甲基

.....四个甲基

## 纤维素结构：



多聚 D-(+)-葡萄糖，1，4缩合， $\beta$ 苷键，

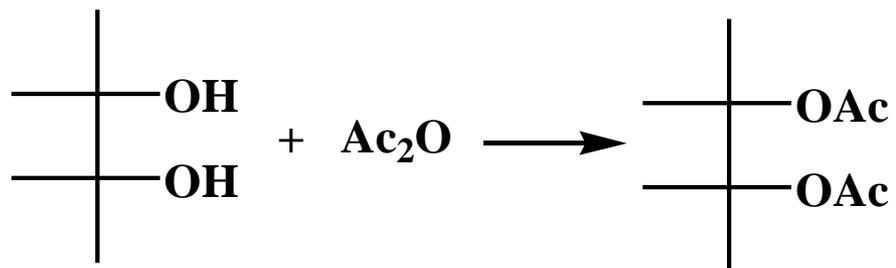
无支链直线分子，平行排列成束(分子间氢键)

几个纤维素束绞在一起成索状结构。

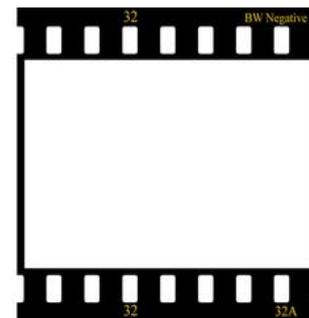


# 纤维素酯

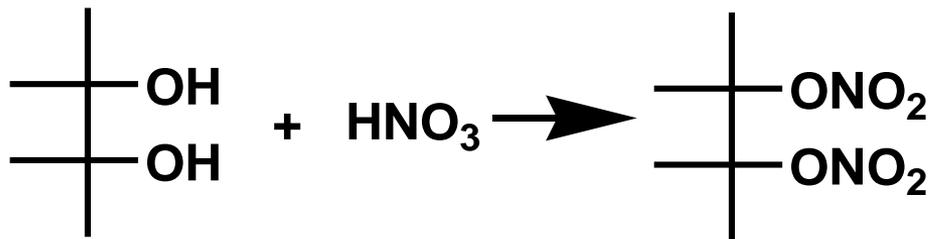
② 火漆：封瓶口，特别适于医药、食品



明胶：电影胶片  
照相底片  
手性固定相



### ③ 火药棉 (硝化纤维)



不同硝化程度

- 胶棉、喷漆
- 赛璐珞：乒乓球、钮扣



胶棉拖把



喷漆

### ④ 造纸

纤维素醚：

- a 乙基纤维素
- b 羧甲基纤维素  $\text{ROCH}_2\text{COONa}$   
离子交换，生物大分子分离



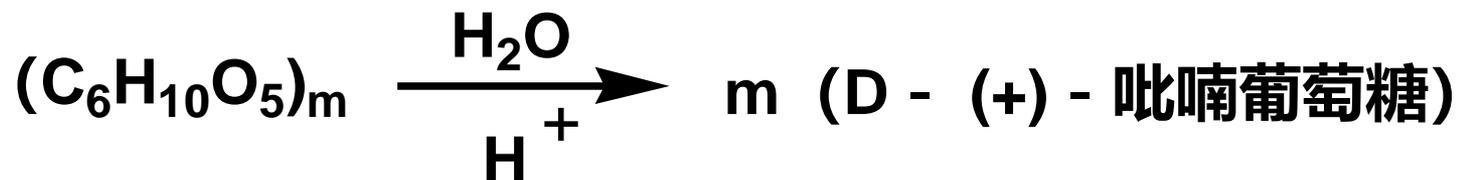
乙基纤维素

## 二、淀粉

大米 62~82%

小麦 57~75%

玉米 65~72%



可溶：直链淀粉（约占20%） 1,4缩合， $\alpha$ -苷键

（非直线）  $m=1000\sim 4000$

卷曲成螺旋状



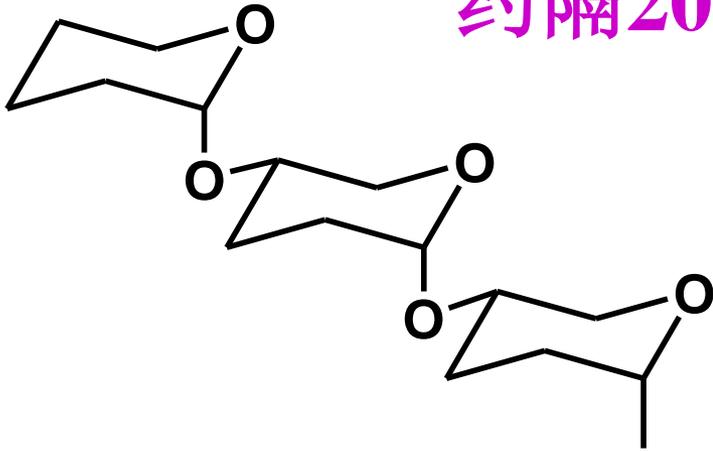
每一圈~6个单位

不溶：支链淀粉（约80%）  $m = 1500\sim 10000$

主链中：1,4缩合， $\alpha$ -苷键

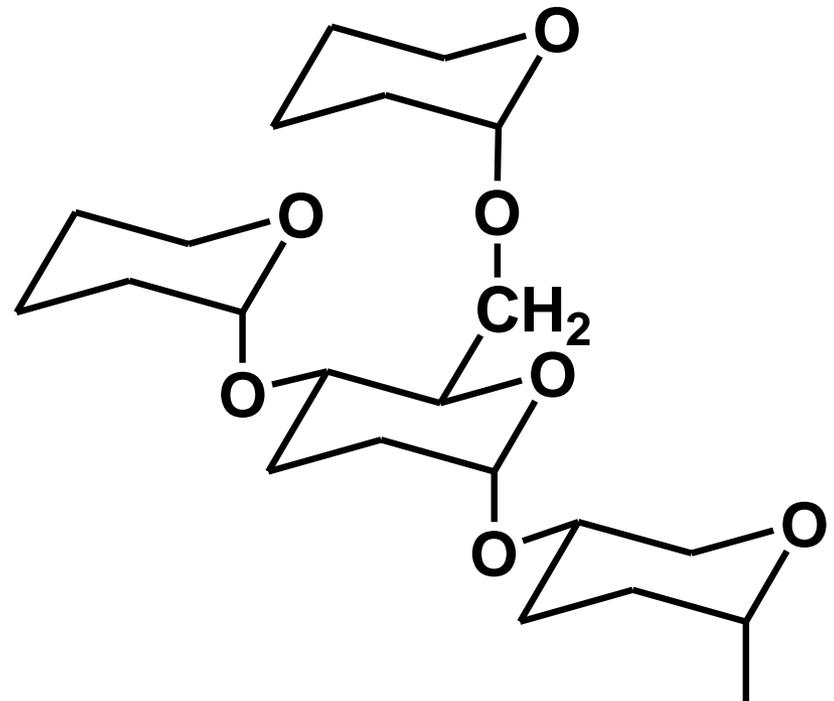
支链中：1,6缩合， $\alpha$ -苷键

约隔20~25个葡萄糖单位一个支链



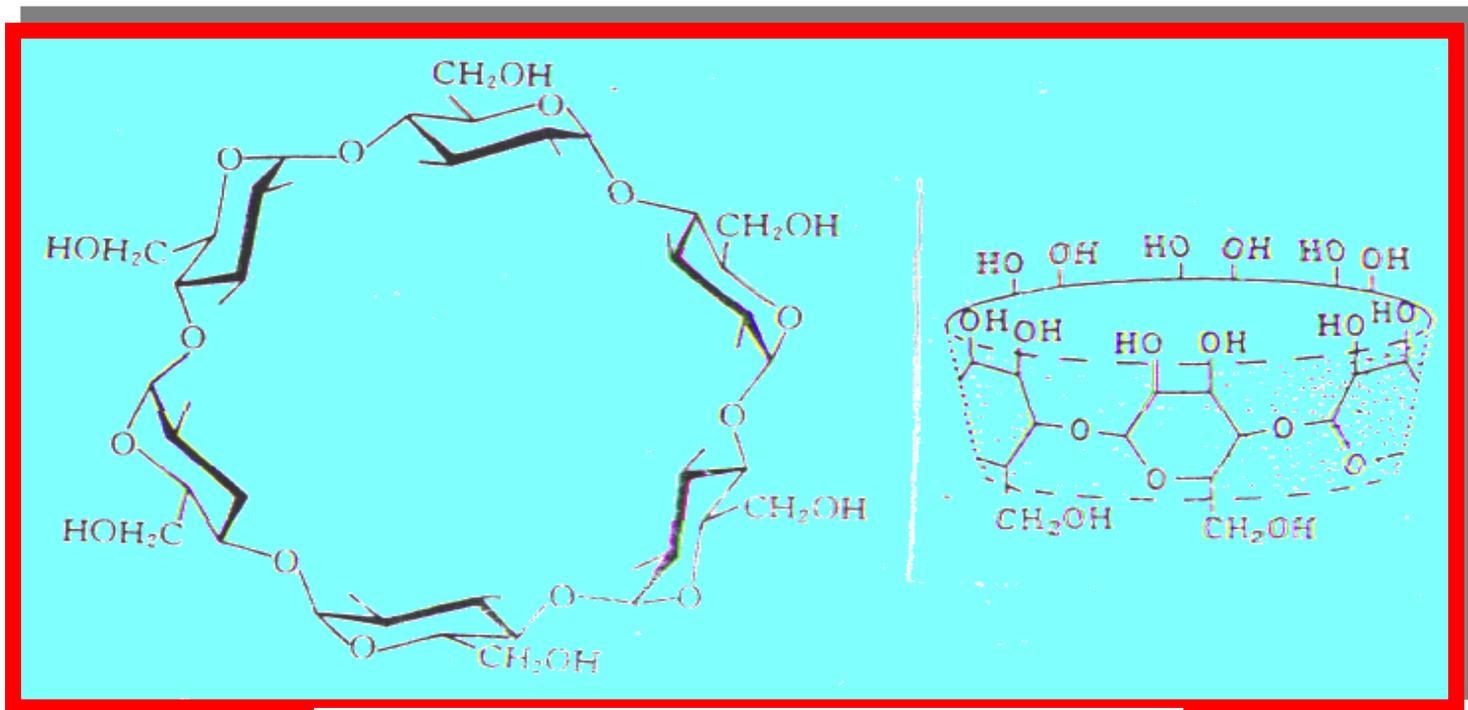
人体内的酶只能水解 $\alpha$ -糖苷，不能水解 $\beta$ -糖苷，故只有淀粉能转化为人类营养物质，而纤维素不能（有些反刍动物能），

淀粉卷成螺旋分子，刚好能装进 $I_2$ ，形成蓝色络合物——用于鉴定。



**肝糖：**结构与淀粉相似， $\alpha$ -糖苷， $m$ ： $\sim 10^8$ ，分支更大  
8~10个糖单位一个分支，调节血中糖浓度。

**环糊精：**



$\alpha$ -CD结构示意图

6、7、8个D-(+)-吡喃葡萄糖； $\alpha$ -1,4-苷键；

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 环糊精 ( $\alpha$ -CD, $\beta$ -CD, $\gamma$ -CD )

## • 环糊精的结构特点、性能与应用

圆筒状；外缘亲水、内腔疏水，即具有极性的外侧和非极性的内侧；有手性。

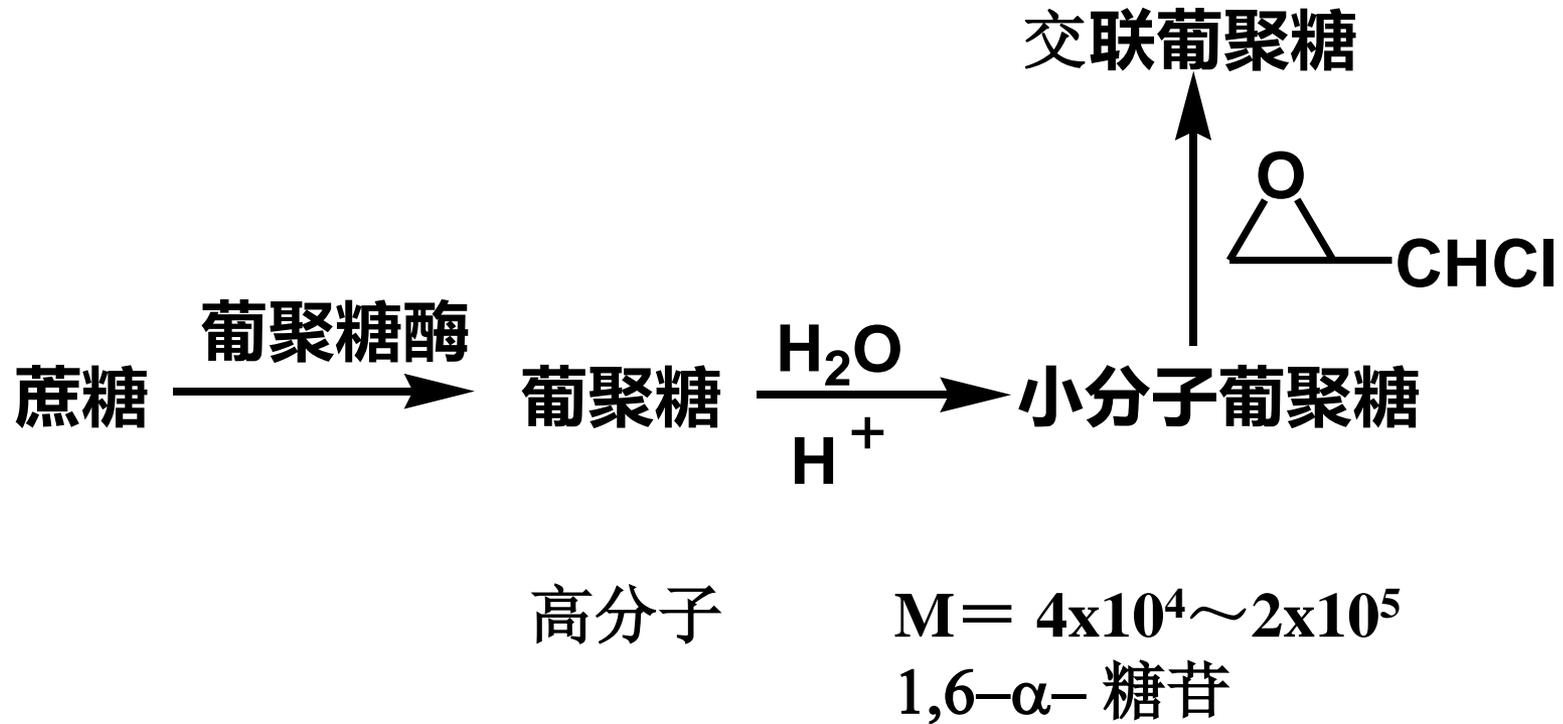
形成**主客体包合物**，使环糊精具有一定的选择识别能力；

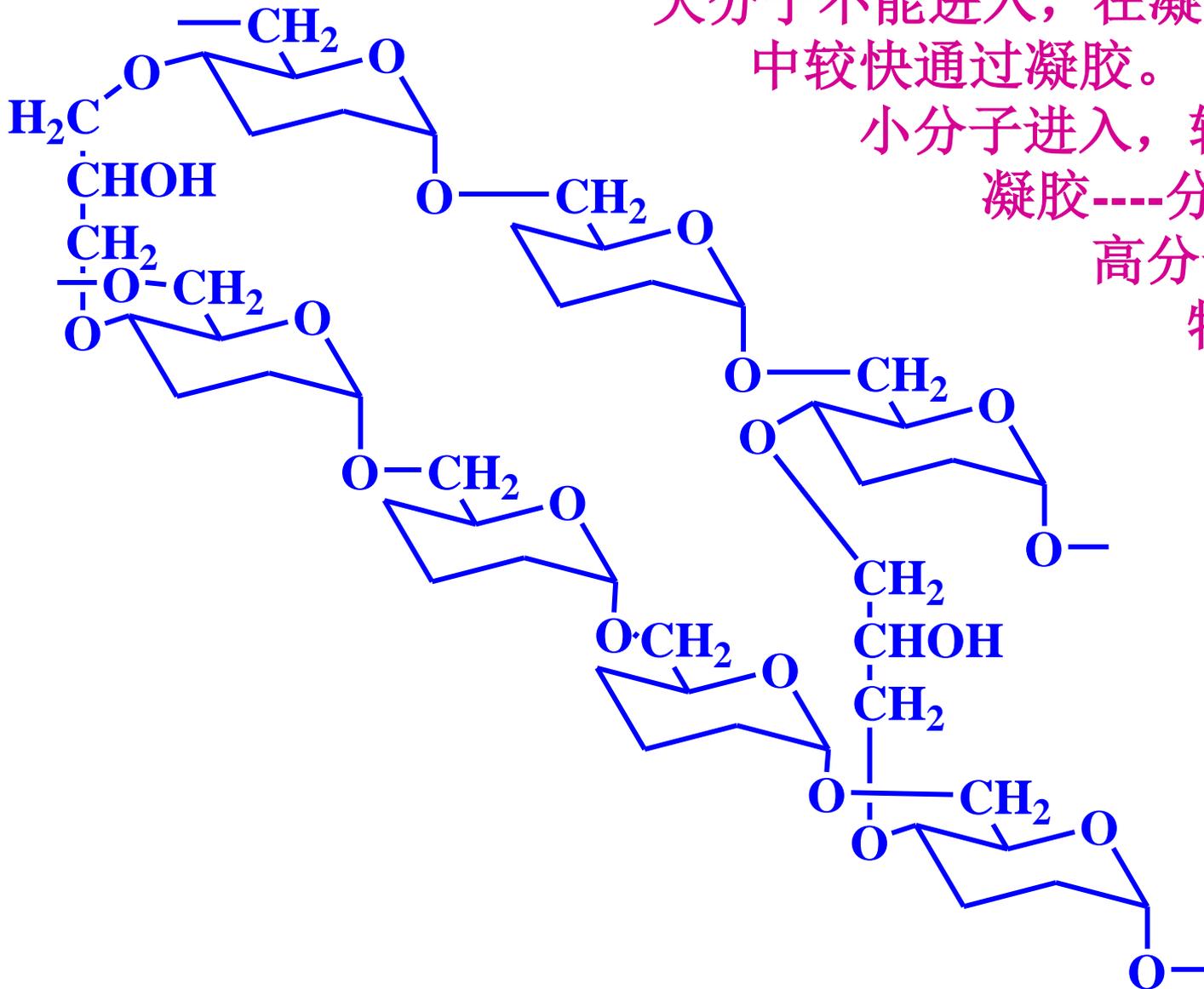
用作**相转移催化剂**；**分离旋光异构体**；

增加反应的立体选择性与区域选择性被用于有机合成；

酶模型、食品添加剂、分析增效剂、电化学分析传感器、色谱固定相、提高药物生物利用度、环境中有机污染物的富集和去除、乳化剂、抗氧化剂等等。

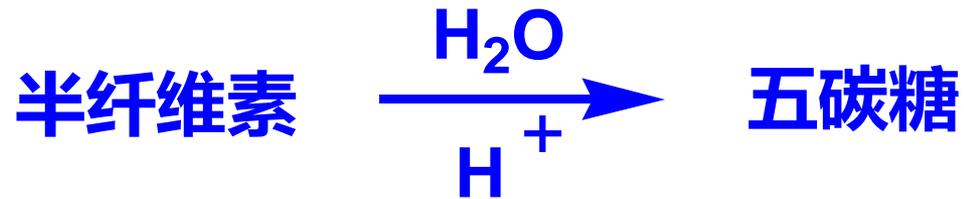
### 三、葡聚糖和半纤维素



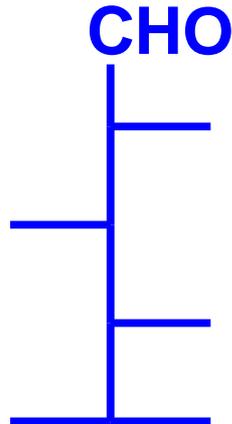


大分子不能进入，在凝胶水相  
中较快通过凝胶。

小分子进入，较慢通过  
凝胶----分离水溶性  
高分子化合物，  
特别是蛋白质



例:



木糖 Xylose

由稻草、麦秸、  
玉米芯和花生壳制备  
可用于生产糠醛

# 其他五碳糖:

