

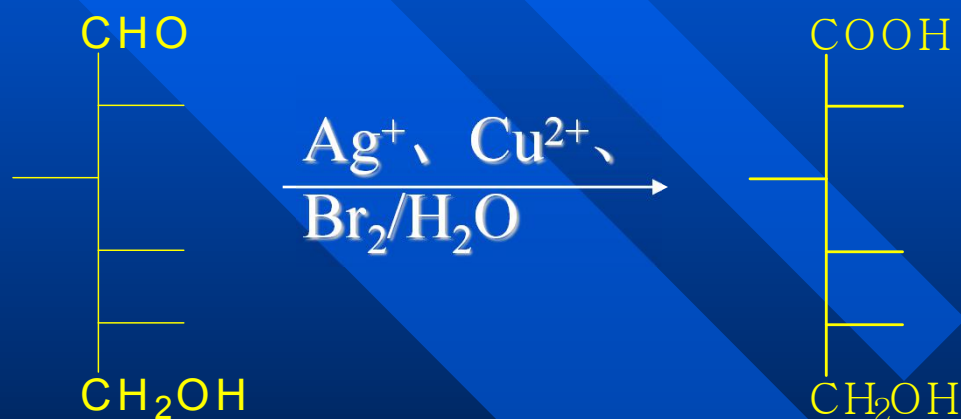
第三节 糖的化学性质

一、氧化反应

单糖分子中有醛（酮）基、伯醇基、仲醇基和邻二醇基结构，其易氧化程度为

醛（酮）基 > 伯醇基 > 仲醇基

■ Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 可将醛基氧化成羧基



■ 硝基可使醛糖氧化成糖二酸



■ 过碘酸氧化反应：

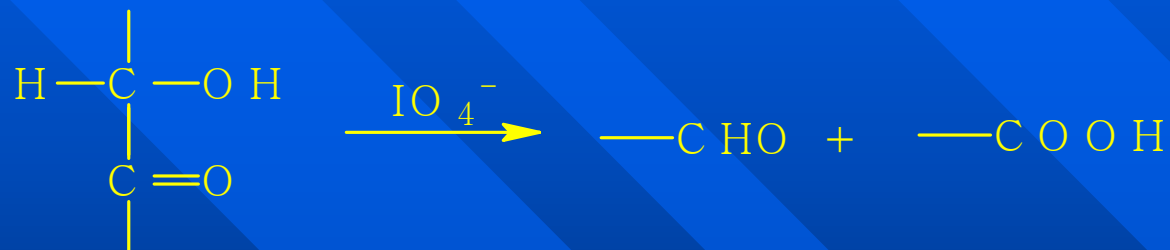
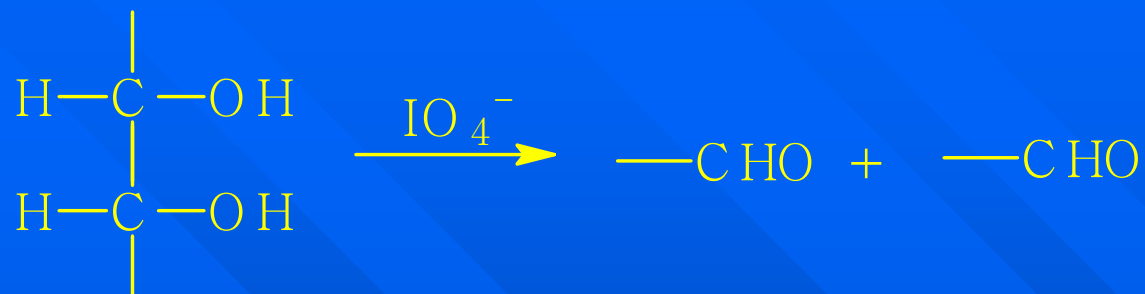
反应特点：

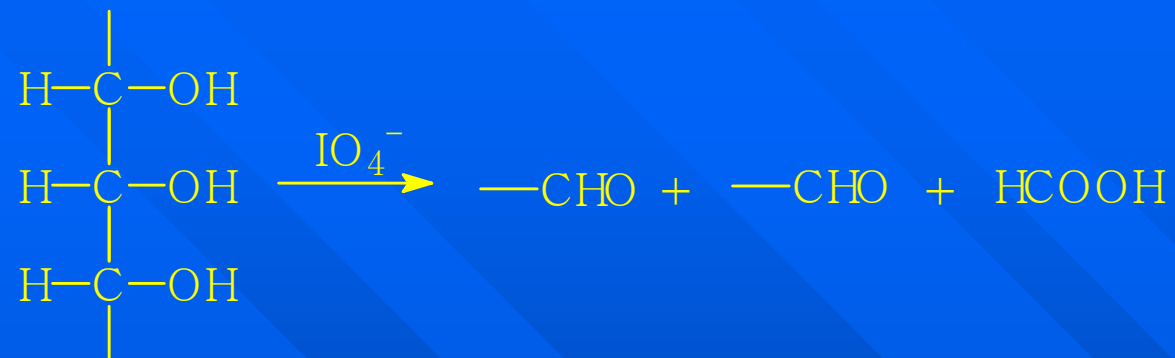
1. 主要作用于邻二醇羟基、 α -氨基醇、 α -羟基醛（酮）、 α -羟基酸、邻二酮和某些活性次甲基结构。
2. 反应速度：顺式邻二醇羟基 > 反式（中性或弱酸性）；顺式 $\approx$ 反式（弱碱性）。

- 3.对固定在环的异边并无扭曲余地的邻二醇羟基不反应。
- 4.反应定量进行。
- 5.反应在水溶液或含水溶剂中进行。

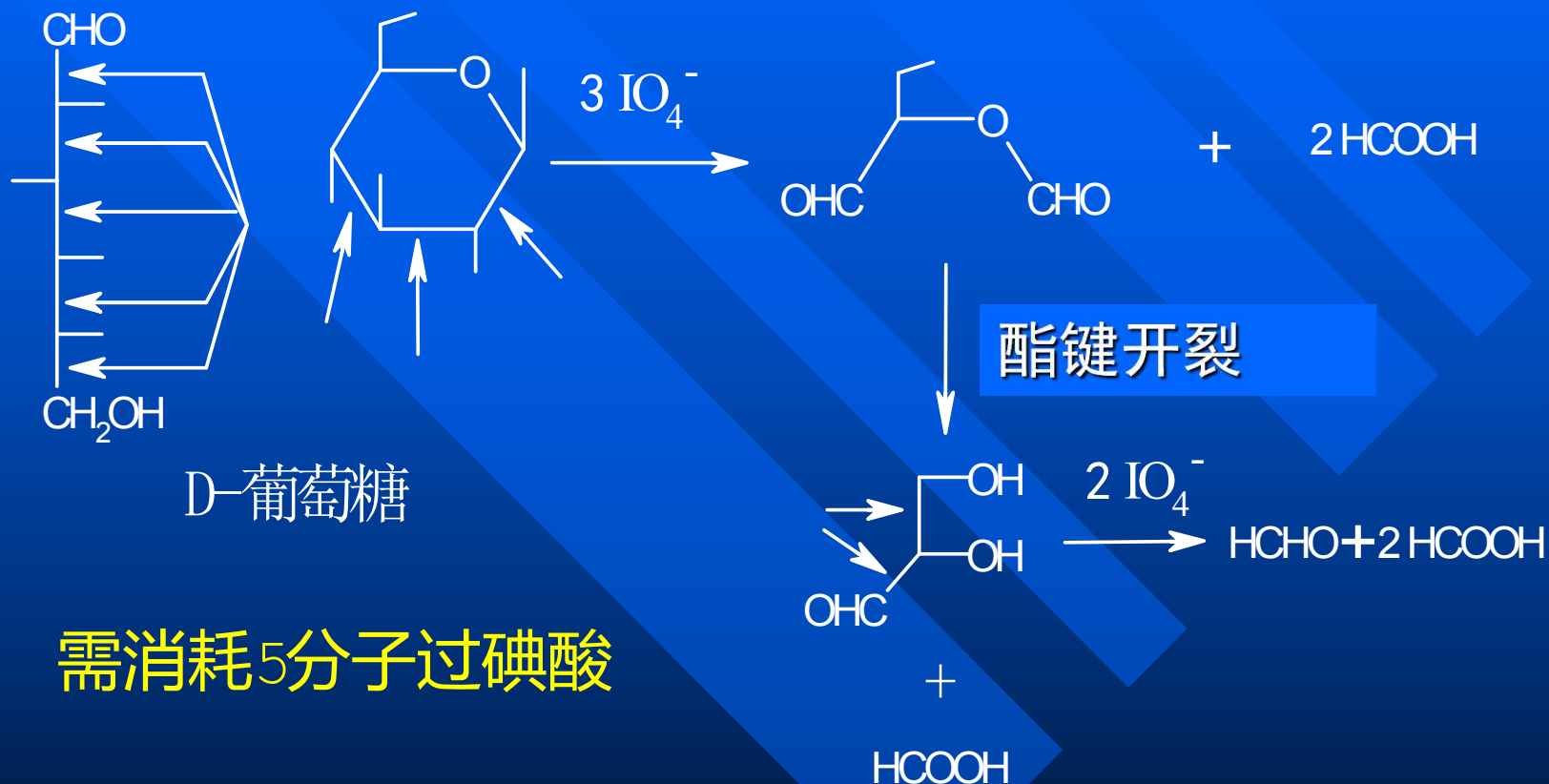
应用：

该反应可用来推测糖的种类、糖的氧环的大小、糖与糖的连接位置、分子中邻二醇羟基的数目以及碳的构型等。

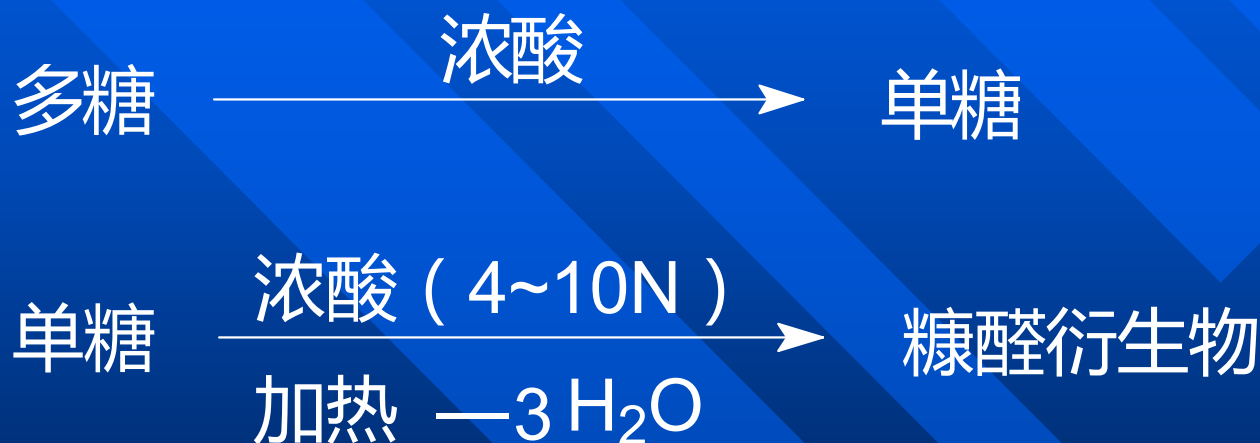


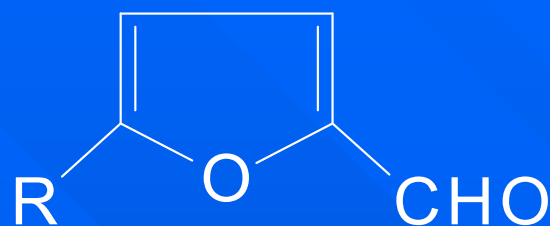


过碘酸氧化反应：



二、糠醛形成反应





五碳糖	R=H	糠醛
甲基五碳糖	R=CH ₃	5-甲基糠醛
六碳糖	R=CH ₂ OH	5-羟甲基糠醛
六碳糖醛酸	R=COOH	5-羧基糠醛



Molish 反应

样品 + 浓硫酸 + α -萘酚 $\longrightarrow$ 紫色环

↑
(多糖、低聚糖、单糖、苷)



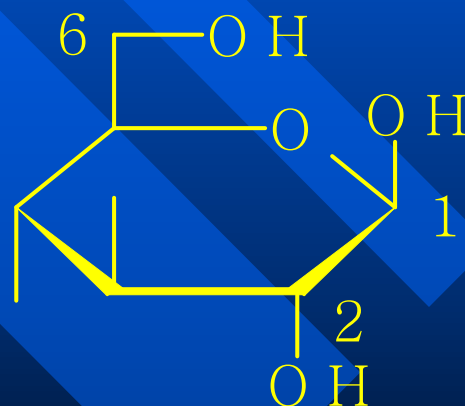
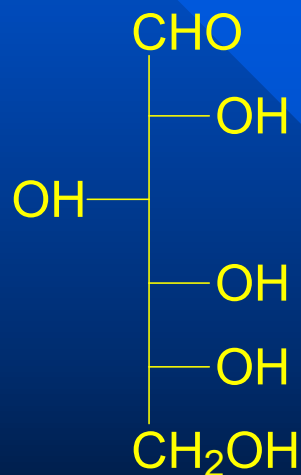
糠醛及衍生物与 α -萘酚缩合物

- 碳苷和糖醛酸与Molish试剂反应往往成阴性。

三、羟基反应

羟基反应活泼性：

半缩醛羟基 > 伯醇羟基 > C₂羟基



（一）醚化反应（甲醚化反应）

1.Haworth法

样品+ Me_2SO_4 +浓 NaOH →醇羟基甲基化

缺点：欲获得全甲基化产物需反复多次进行。

试剂与反应物摩尔比为1:1时可获得糖的甲苷。

2. Purdie法

样品 + MeI + Ag₂O → 全甲基化（醇-OH）

由于Ag⁺的存在，该方法不能用于还原糖的甲醚化。

3. 箱守法（Hakomori）

样品 + DMSO + NaH + MeI → 全甲基化

该方法是最常用的甲醚化方法。

（二）酰化反应

糖及苷 + 醋酐 + 吡啶（氯化锌或醋酸钠） $\rightarrow$ 全乙酰化物

室温下放置即可获得全乙酰化产物

通常C₃羟基最难酰化

该反应主要用于糖和苷的分离、鉴定与合成。

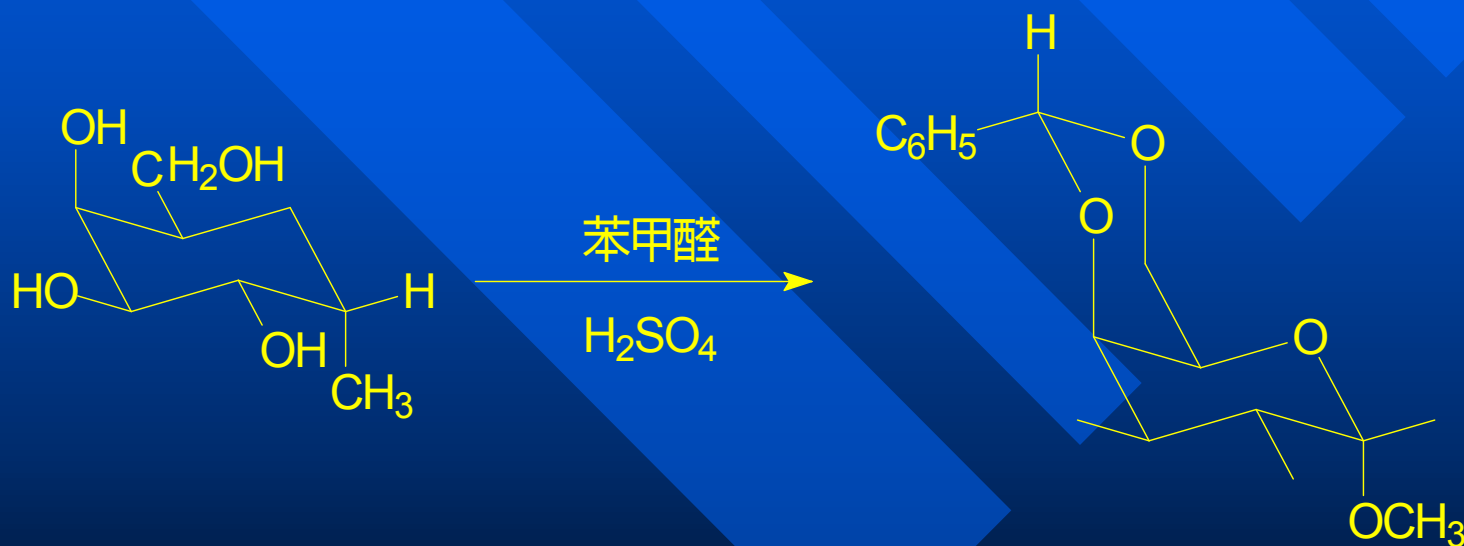
(三) 缩醛和缩酮化反应

- 醛或酮在矿酸、无水氯化锌、无水硫酸铜等脱水剂的作用下易与1,3-二醇羟基或邻二醇羟基生成环状的缩醛或缩酮。
- 醛易与1,3-二醇羟基生成六元环状物，酮易与顺邻二醇羟基生成五元环状物。

■ 丙酮与邻二醇羟基生成的五元环状缩酮称为**异丙叉**衍生物。



■ 苯甲醛与糖生成的六元环状缩醛称为**苯甲叉衍生物**。



（四）硼酸的络合反应

- 糖及其它许多具有邻二羟基的化合物可与硼酸（钼酸、铜氨、碱土金属等）生成络合物，可用于糖、苷等化合物的分离、鉴定以及构型的确定。

■ 应用：

- 络合产物具有酸性，可采用**中和滴定**的方法进行含量测定。
- 络合产物可用**离子交换法**进行分离。
- 络合产物可用**电泳**进行分离和鉴定。
- 可用掺有硼砂的**硅胶**进行层析。