

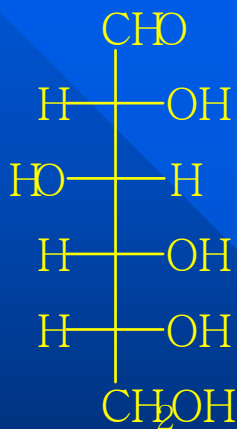
第二章 糖和苷

(Saccharide & Glycosides)

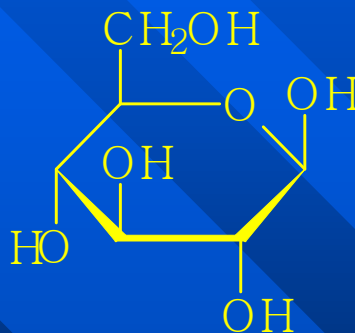
- **糖**是多羟基醛、酮化合物及其聚合物。**苷**是由糖及其衍生物的半缩醛或半缩酮羟基与非糖物质（**苷元**）脱水形成的一类化合物。天然产物中几乎所有类型的化合物都可以与糖形成苷。

第一节 单糖的立体化学

一、单糖结构式的表示方法



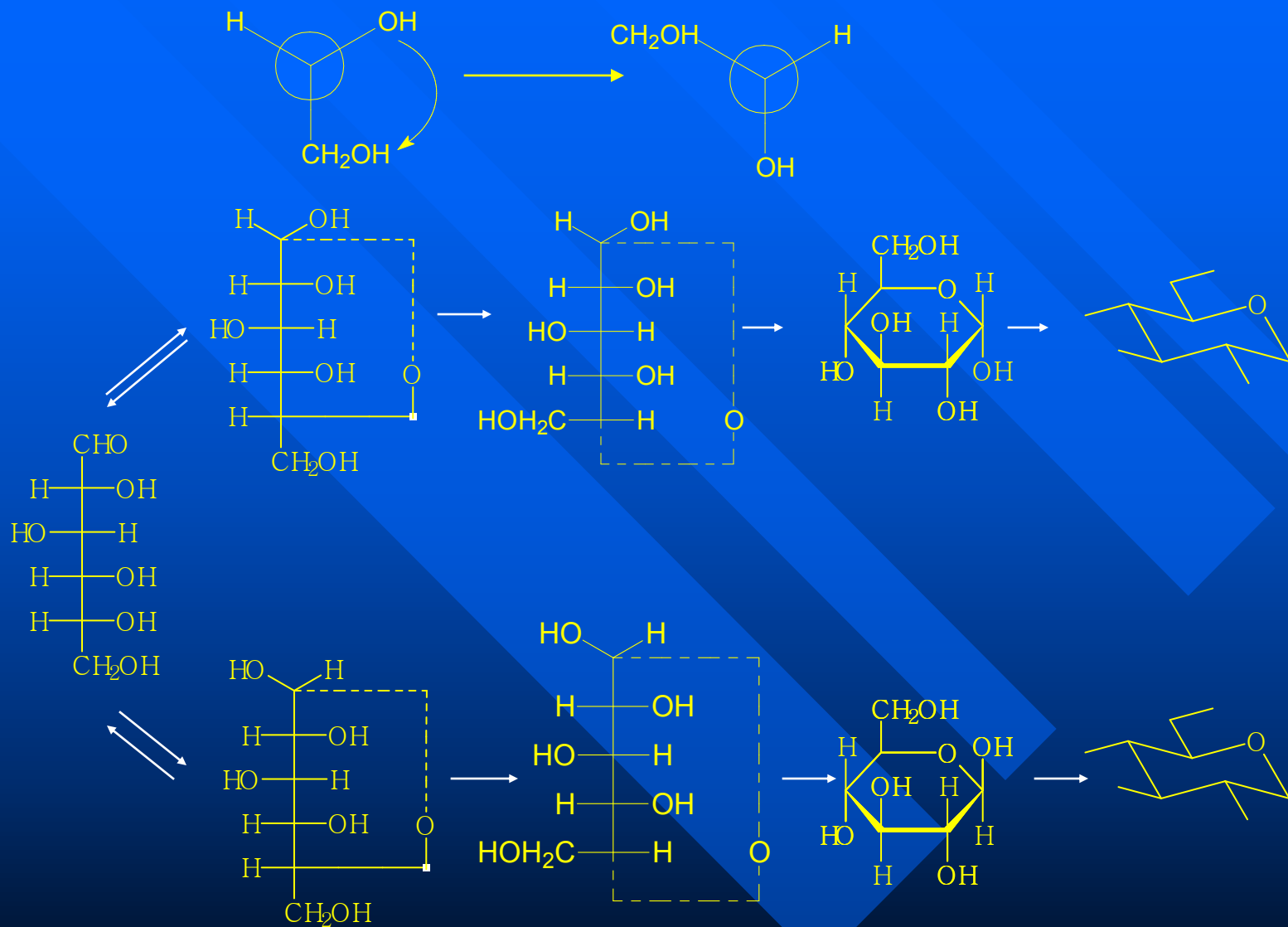
Fischer



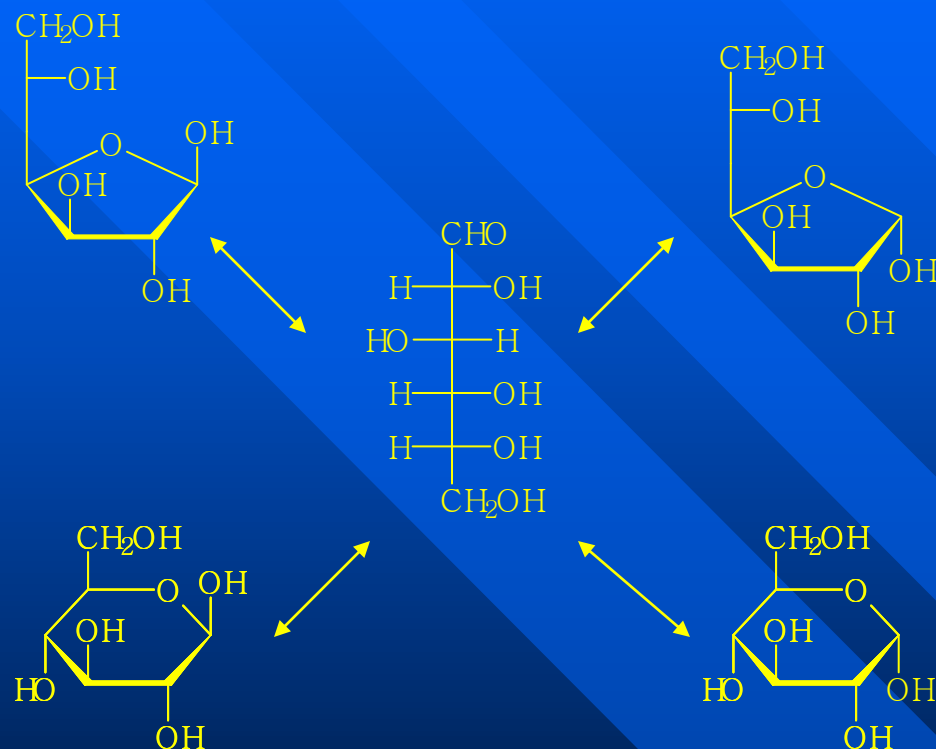
Haworth



优势构象式



二、糖的氧环

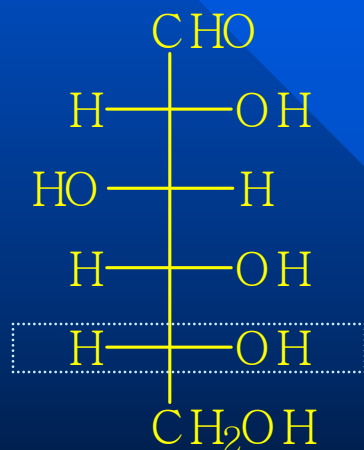


五元氧环糖称为呋喃型糖
(furanose)

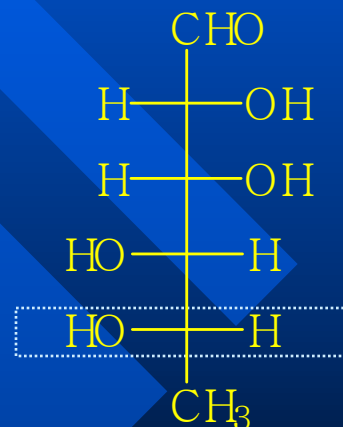
六元氧环糖称为吡喃型糖
(pyranose)

三、糖的绝对构型

Fischer投影式距离羰基最远的手性碳原子上的羟基在右侧的称为D型糖，在左侧的称为L型糖。



D-葡萄糖



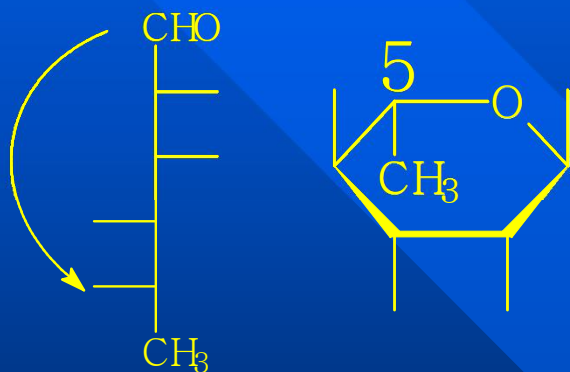
L-鼠李糖

- Haworth投影式
- 五碳吡喃型糖：C₄-OH在面下为 D型糖，在面上为L-型糖。



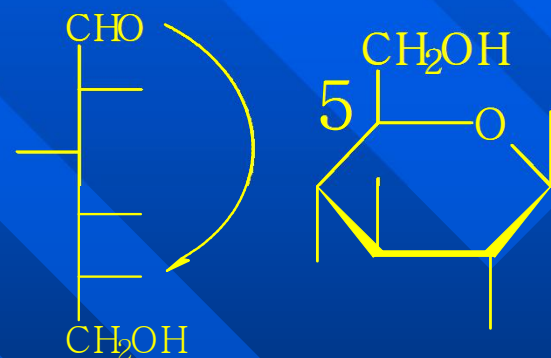
D-木糖 (D-xylose, Xyl)

- 甲基五碳、六碳吡喃型糖：C5-R在面下时为L-型糖，在面上为D型糖。



L-鼠李糖

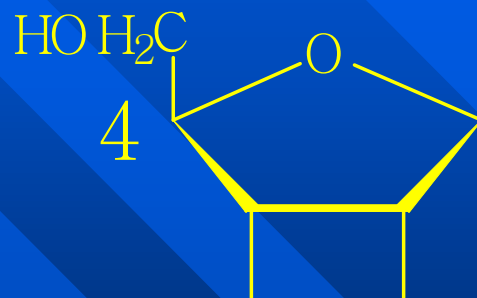
(L-rhamnose, Rha)



D-葡萄糖

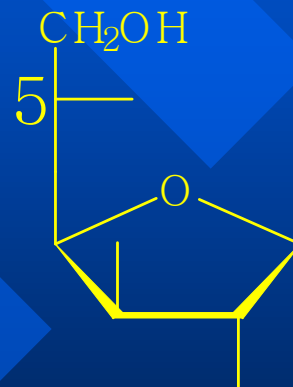
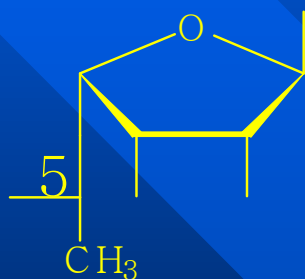
(D-glucose, Glc)

- 五碳呋喃型糖：C₄-R在面下时为L型糖，在面上时为D-型糖。



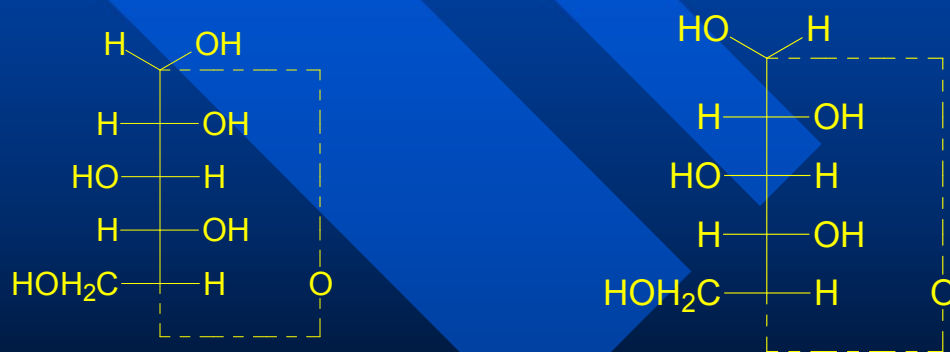
D-核糖 (D-ribose, Rib)

■ 甲基五碳呋喃型糖和六碳呋喃型糖：
C₅-OH的写法无约定俗成的规定，无法判断绝对构型。

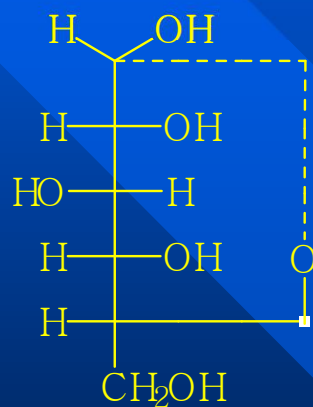


四、糖的端基差向异构

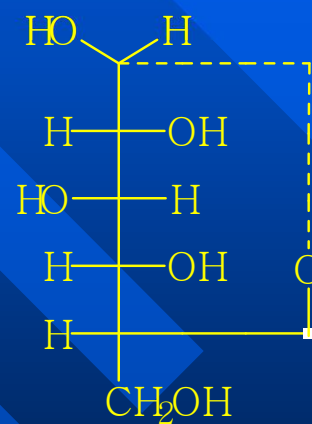
单糖成环后形成了一个新的手性碳原子，该碳原子为端基碳（anomeric carbon），形成一对异构体为端基差向异构体（anomer），有 α 、 β 两种构型。



- Fischer投影式：新形成的羟基与距离羰基最远的手性碳原子上的羟基在同侧时为 α 构型，在异侧时为 β 构型。



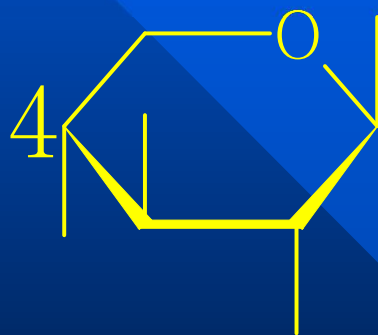
α -构型



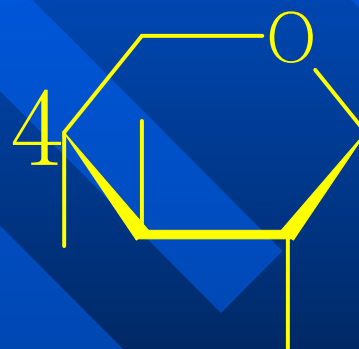
β -构型

■ Haworth投影式

- 五碳吡喃型糖：C₄-OH与端基碳上的羟基在同侧的为 α 型，在异侧为 β 型。

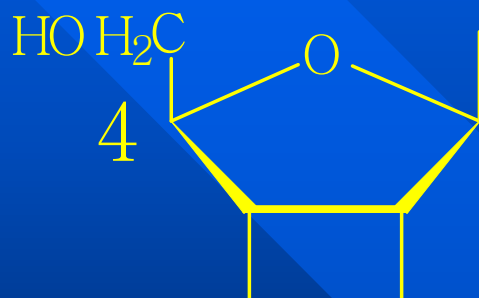


β -D-木糖

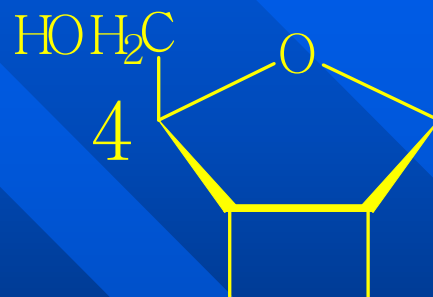


α -D-木糖

■ 五碳呋喃型糖：C₄-R与端基羟基在同侧为β型，异侧为α型。



β-D-核糖

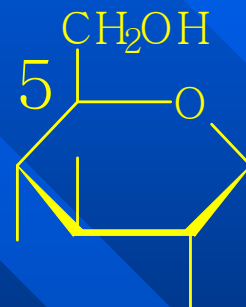


α-D-核糖

- 甲基五碳、六碳吡喃型糖：C5-R与端基羟基在同侧为 β 构型，异侧为 α 构型。



α -D-葡萄糖

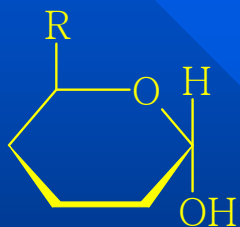


β -D-葡萄糖

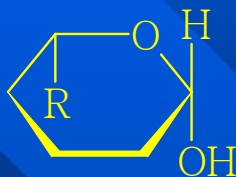
- 甲基五碳呋喃型糖和六碳呋喃型糖：
C5-OH的写法无约定俗成的规定，无法判断绝对构型。



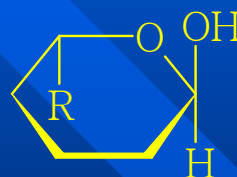
- α 、 β 仅表示端基碳的相对构型。从糖的端基碳绝对构型来看， β -D和 α -L、 α -D和 β -L构型是一样的。



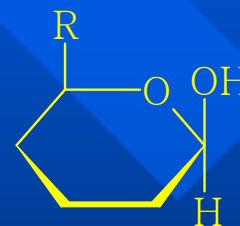
α -D-糖



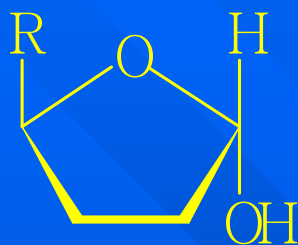
β -L-糖



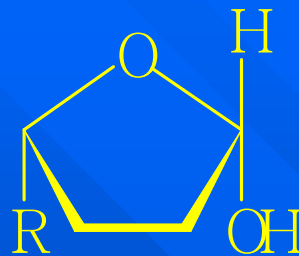
α -L-糖



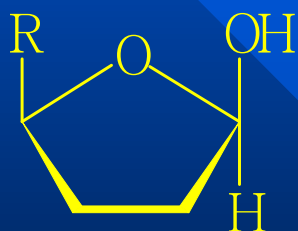
β -D-糖



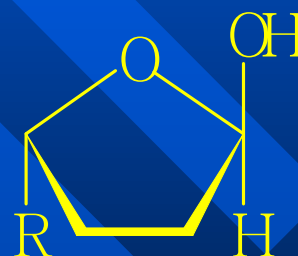
α -D-糖



β -L-糖



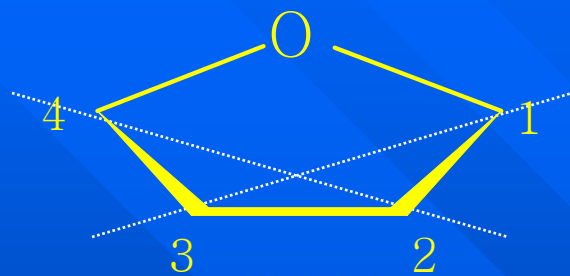
β -D-糖



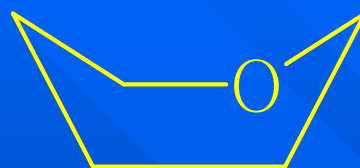
α -L-糖

五、糖的构象

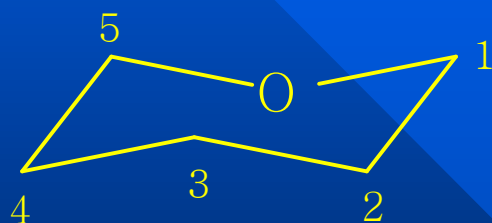
呋喃糖的五元氧环基本为一平面。
吡喃糖有船式和椅式两种构象，以椅式为主。根据C₁的存在形式又可分为C₁式和1C式



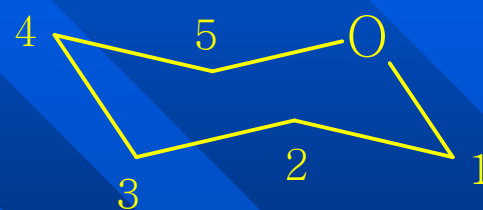
信封式



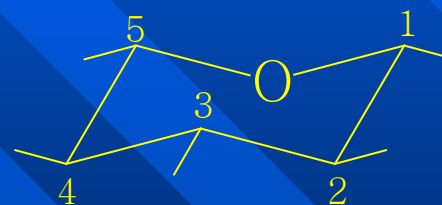
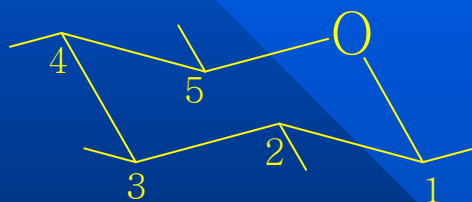
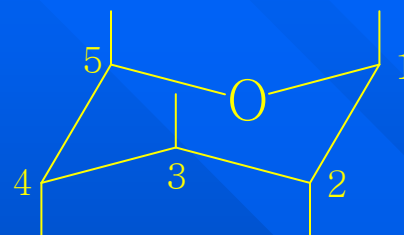
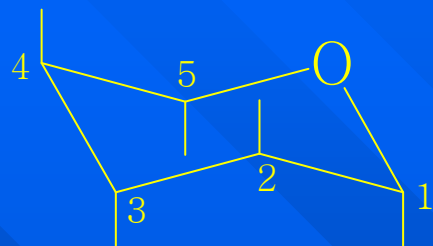
船式



椅式 1C_4 (1C,A)



椅式 4C_1 (C1,N)



■ α -L、 β -D，C1式，C₁-OH在e键
（平伏键）， α -D、 β -L，C1，C₁-
OH在a键（直立键）

