

第二章

糖和苷 carbohydrates

第二章 糖和苷



一、概述

二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解

六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

一、概述

糖又称作**碳水化合物** (carbohydrates)，是自然界存在的一类重要的天然产物，是生命活动所必需的一类物质，和核酸、蛋白质、脂质一起称为生命活动所必需的四大类化合物。按照其聚合程度可分为单糖、低聚糖（寡糖）和多糖等。

苷类又称**配糖体** (glycoside)，是由糖或糖的衍生物等与另一非糖物质通过其端基碳原子联接而成的化合物。

一、概述

糖和苷类的生理活性是多种多样的，糖是植物光合作用的初生产物，通过它进而合成了植物中的绝大部分成分。所以糖类除了作为植物的贮藏养料和骨架之外，还是其它有机物质的前体。一些具有营养、强壮作用的药物，如山药、何首乌、大枣等均含有大量糖类。苷类种类繁多，结构不一，其生理活性也多种多样，在心血管系统、呼吸系统、消化系统、神经系统以及抗菌消炎，增强机体免疫功能、抗肿瘤等方面都具有不同的活性，苷类已成为当今研究天然药物中不可忽视的一类成分。许多常见的中药例如人参、甘草、柴胡、黄芪、黄芩、桔梗、芍药等都含有苷类。

第二章 糖和苷

一、概述



二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解

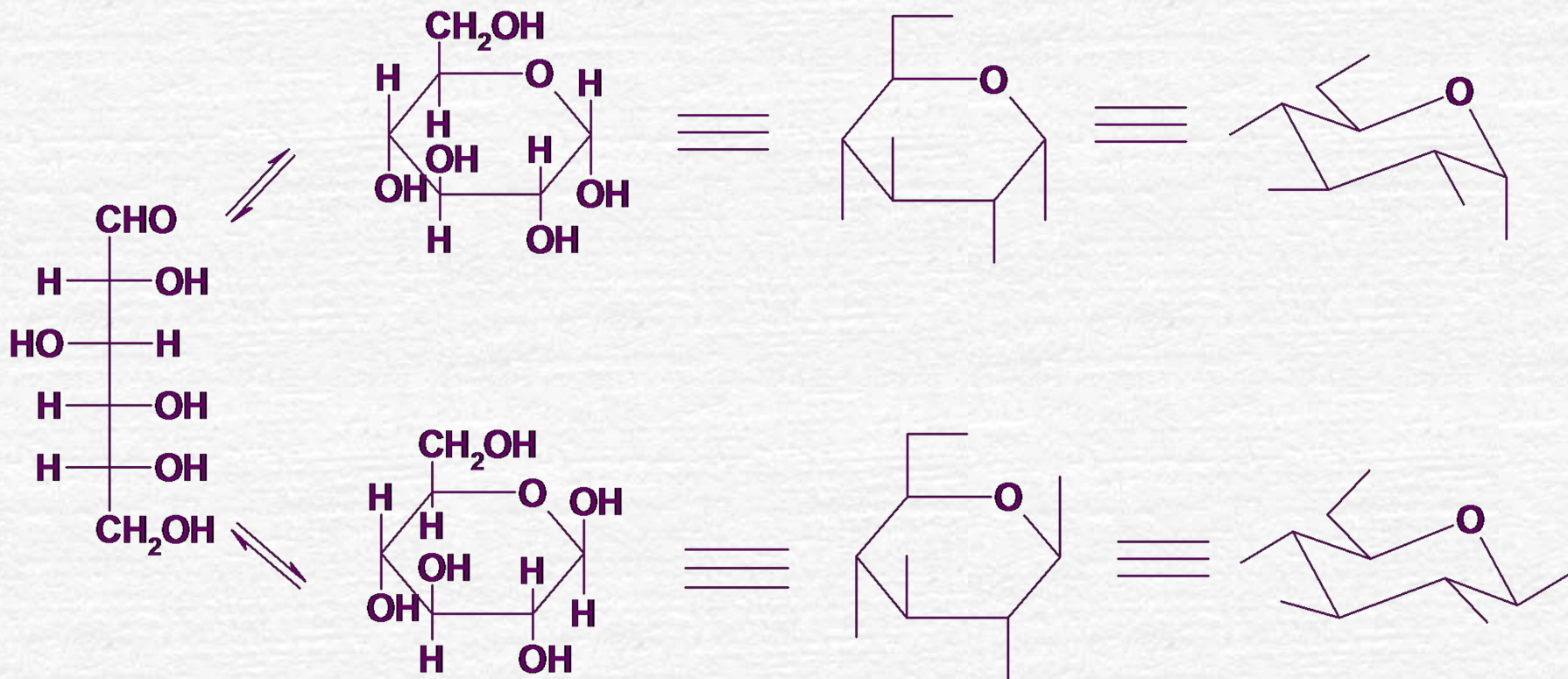
六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

二、单糖的立体化学

单糖结构的表示方法:



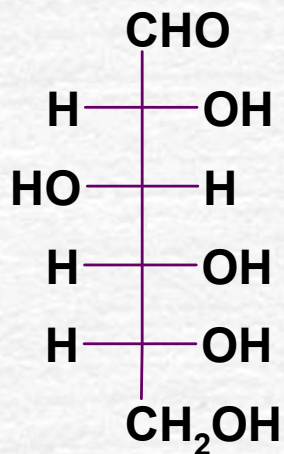
Fisher式 **Haworth式**

成环状结构后，多了一个手性碳-----端基碳

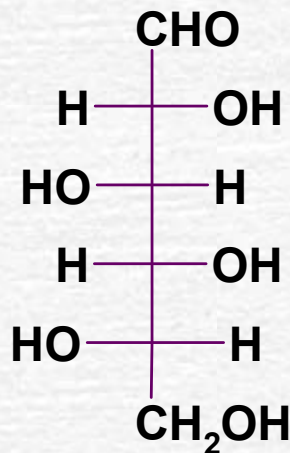
二、单糖的立体化学

绝对构型： 离端基碳最远的碳原子的构型

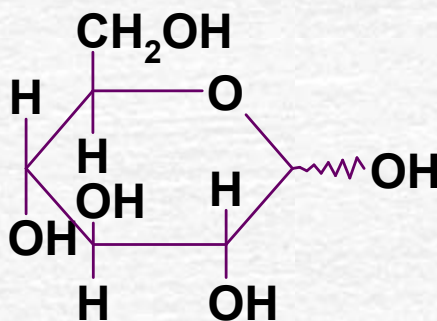
D型 / L型 (Haworth式限于羰基碳与该原子成环的)



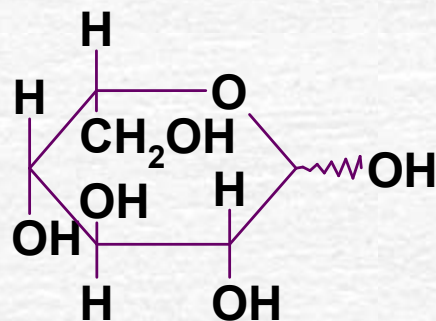
D型



L型



D型

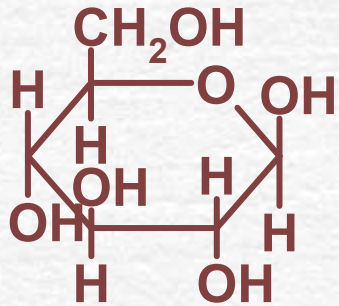


L型

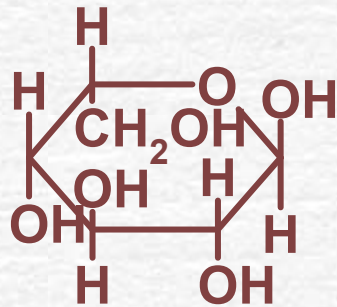
二、单糖的立体化学

差向异构体:

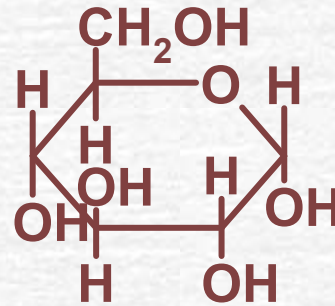
端基碳(anomeric carbon)的相对构型
 α 型 / β 型(Haworth式限于羰基碳与
该原子成环的)



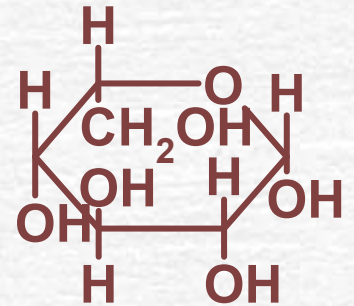
β -D-



α -L-



α -D-



β -L-

是C1相对于C5的构型，因此 β -D-糖和 α -L-糖的端基碳原子的构型是一样的。

第二章 糖和苷

一、概述

二、单糖的立体化学



三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解

六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

三、糖和苷的分类

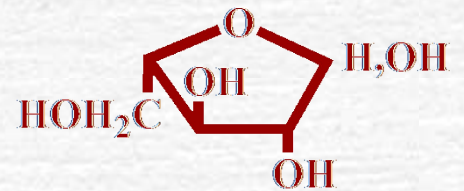
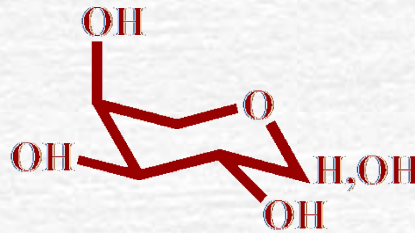
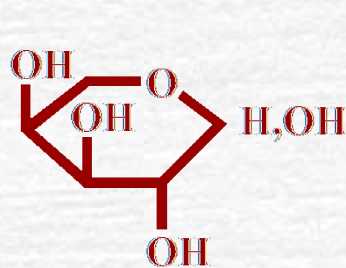
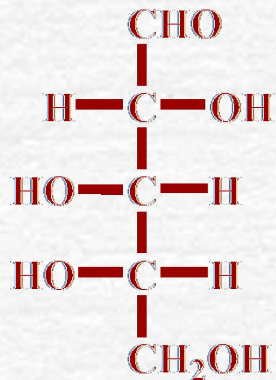
一、单糖:

已发现200多种, 3C~8C, 多以结合态存在。
可分为以下几类:

1、五碳醛糖(aldopentoses)

有L-阿拉伯糖(L-arabinose), D-木糖(D-xylose), D-来苏糖(D-lyxose), D-核糖(D-ribose)等。

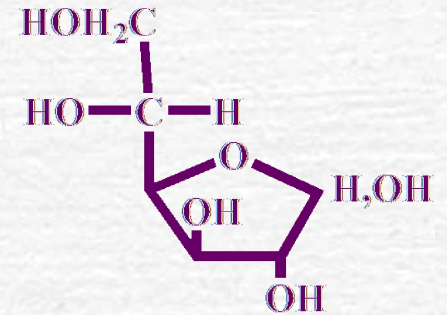
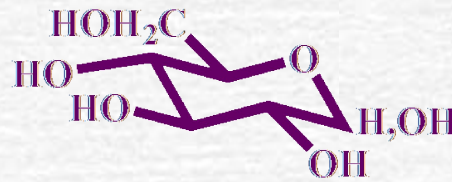
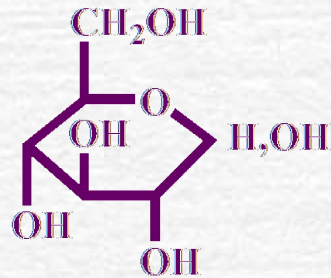
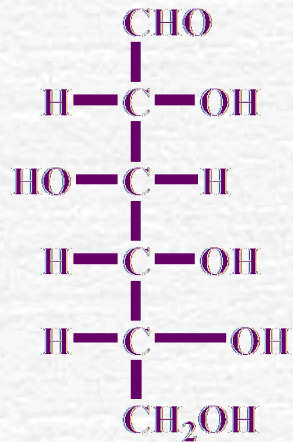
L-阿拉伯糖的结构如下:



三、糖和苷的分类

2、六碳醛糖(aldohexose)

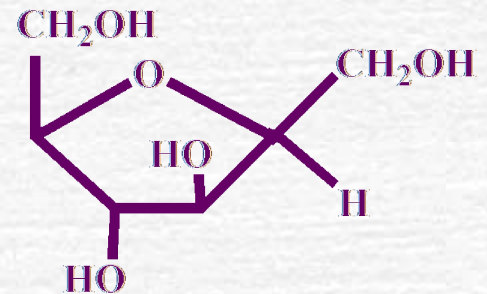
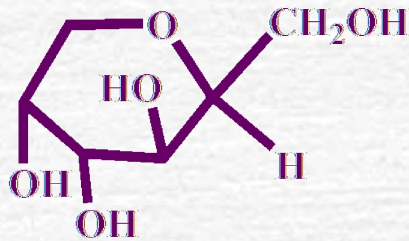
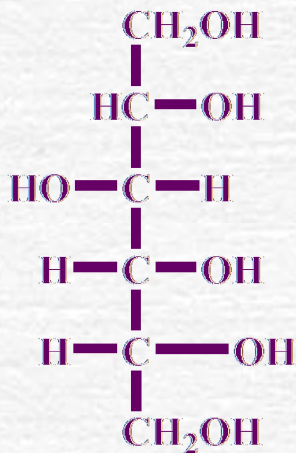
常见的有D-葡萄糖(D-glucose), D-甘露糖(D-mannose), D-阿洛糖(D-allose), D-半乳糖(D-galactose)等。其中以D-葡萄糖最为常见。



三、糖和苷的分类

3、六碳酮糖(ketohexose, hexulose)

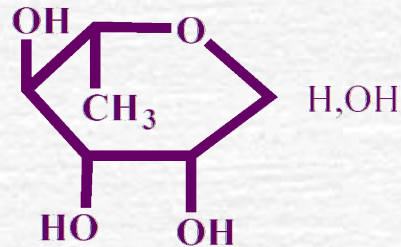
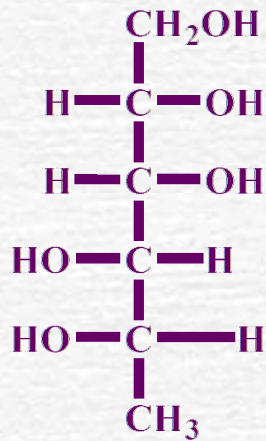
如D-果糖(D-fructose), L-山梨糖(L-sorbose)等。下图为 α -D-果糖的结构:



4、甲基五碳糖

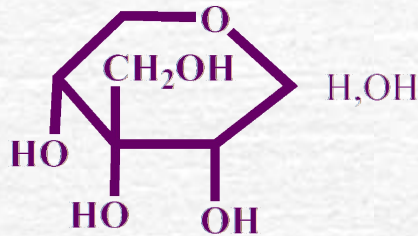
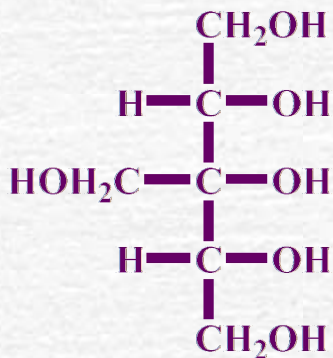
常见的有L-鼠李糖(L-rhamnose), L-夫糖(L-fucose)和D-鸡纳糖(D-quinovose)。如L-鼠李糖的结构。

三、糖和苷的分类



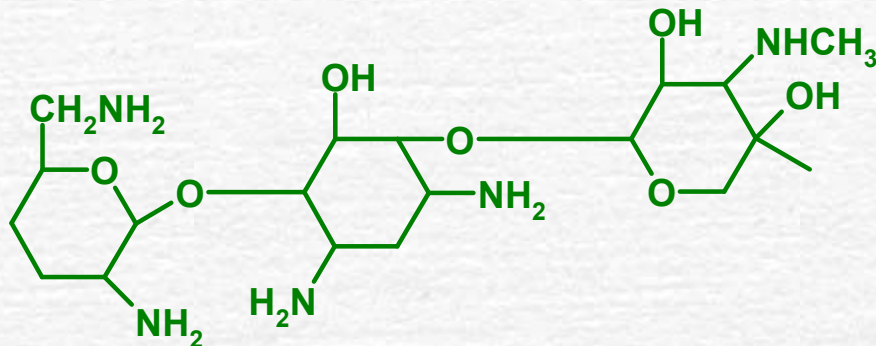
5、支碳链糖

糖链中含有支链，如D-芹糖(D-apiose)和D-金缕梅糖(D-hamamelose, 结构如下)



三、糖和苷的分类

6、氨基糖(amino sugar) 单糖的一个或几个醇羟基置换成氨基。如庆大霉素的结构：



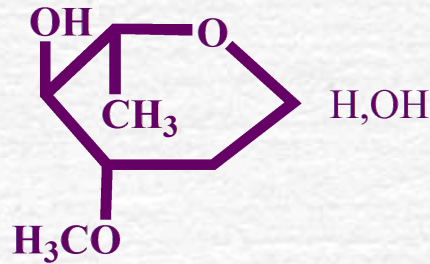
绛红糖胺

2-脱氧链酶胺

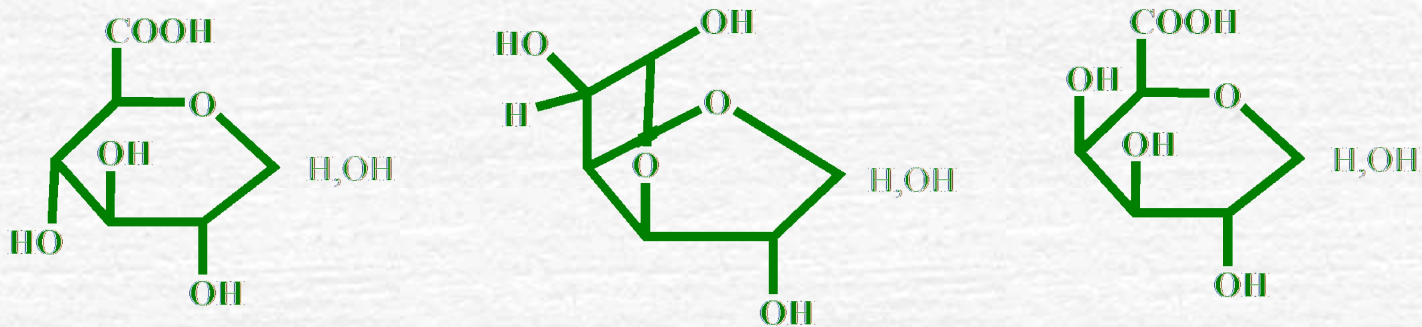
加洛糖胺

7、去氧糖(deoxysugars) 单糖分子的一个或二个羟基被氢原子取代的糖，常见的有6-去氧糖、甲基五碳糖、2,6-二去氧糖及其3-O-甲醚等。该类糖在强心苷和微生物代谢产物中多见，并有一些特殊的性质。如L-黄花夹竹桃糖(L-thevetose)是2,6-二去氧糖的3-O-甲醚。

三、糖和苷的分类

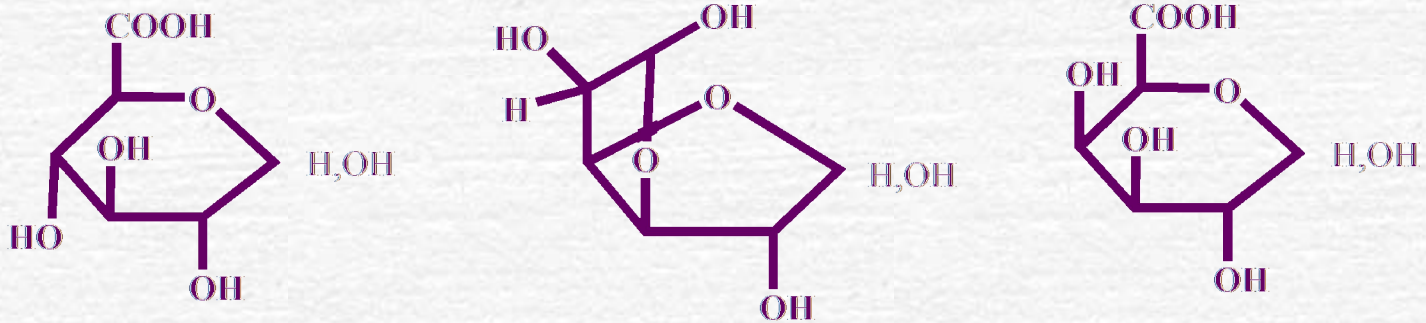


8、糖醛酸 (uronic acid) 单糖分子中的伯醇基氧化成羧基，常结合成苷类或多糖存在，常见的如葡萄糖醛酸(glucuronic acid)和半乳糖醛酸(galactocuronic acid)。



三、糖和苷的分类

糖醛酸易环合成内酯，在水溶液中呈平衡状态。



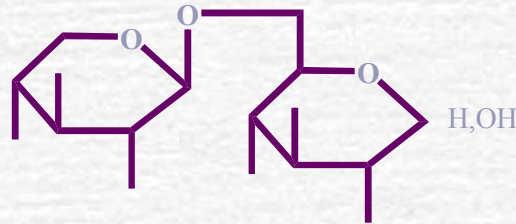
二、低聚糖(oligosaccharides, 寡糖): 由2~9个单糖通过苷键键合而成的直链或支链的聚糖称低聚糖。

分类: 按单糖个数分为 **单糖、二糖、三糖**等;

按有无游离的醛基或酮基分为**还原糖**和**非还原糖**，若两个糖均以端基脱水缩合形成的聚糖就没有还原性。

三、糖和苷的分类

化学命名：把除末端糖之外的叫糖基，并标明连接位置和苷键构型。

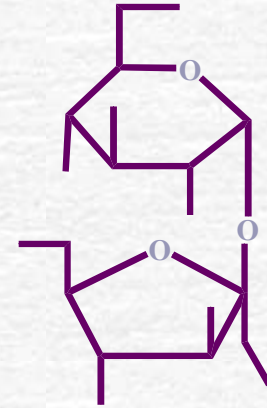


樱草糖(primverose, 还原糖)

6-O- β -D-xylopyranosyl-

D-glucopyranose

也可命名 D-木糖 1 β →6-D-
葡萄糖 2 β -D-果糖



蔗糖(sucrose, 非还原糖)

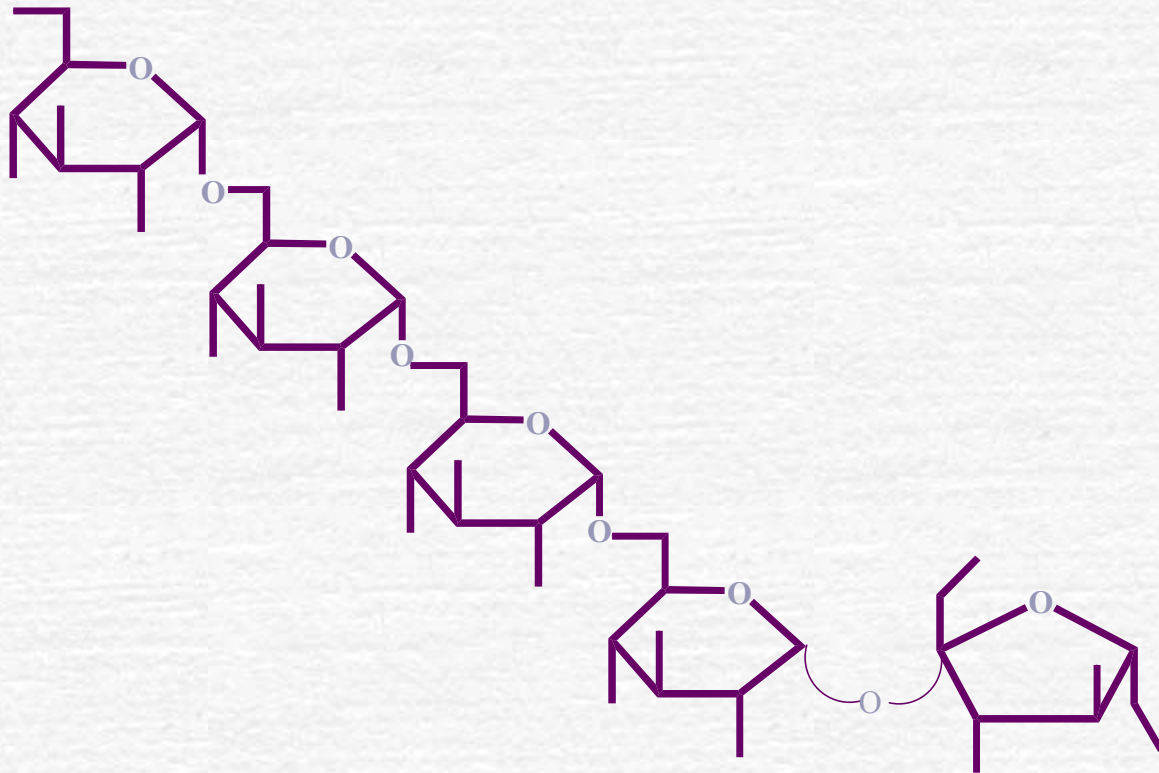
2-O- β -D-glucopyranosyl

D-fructofuranose

D-葡萄糖 1 α →2 β -D-果糖

三、糖和苷的分类

植物中的三糖大多是以蔗糖为基本结构再接上其它单糖而成的非还原性糖，四糖和五糖是三糖结构再延长，也是非还原性糖。



三、糖和苷的分类

三、多聚糖(polysaccharides, 多糖)

是由**10**个以上的单糖基通过苷键连接而成。

聚合度：100以上至几千

性质：与单糖和寡糖不同，无甜味，非还原性

分类：

1. 按**功能**分

水不溶的，直糖链型，主要形成动植物的支持组织。

ex. 纤维素，甲壳素

溶于热水形成胶体溶液，多支链型，动植物的贮存养料。

ex. 淀粉，肝糖元

三、糖和苷的分类

2. 按组成成分

由一种单糖组成——均多糖(homosaccharide)

由二种以上单糖组成——杂多糖

(heterosaccharide)

系统命名:

均多糖: 在糖名后加字尾**-an**, 如葡聚糖为**glucan**。

杂多糖: 几种糖名按字母顺序排列后, 再加字尾**-an**,
如葡萄糖甘露聚糖为**glucomannan**。

三、糖和苷的分类

四、苷类 (glycoside) (又称配糖体)

➤ 苷类化合物的组成:

苷元(配基): 非糖的物质, 常见的有黄酮, 蒽醌, 三萜等。

苷类 { 苷键: 将二者连接起来的化学键, 可通过 **O,N,S**等原子或直接通过**N-N**键相连。

糖(或其衍生物, 如氨基糖, 糖醛酸等)

➤ 苷类化合物的命名: 以 **-in** 或 **-oside** 作后缀。

三、糖和苷的分类

➤ 苷类化合物的分类:

根据生物体内的存在形式：分为原生苷、次级苷。

根据连接单糖基的个数：单糖苷、二糖苷、三糖苷……。

根据苷元连接糖基的位置数：单糖链苷、二糖链苷……。

根据苷键原子的不同：氧苷、硫苷、氮苷、碳苷。

三、糖和苷的分类

一 氧苷:

苷元与糖基通过氧原子相连，根据苷元与糖缩合的基团的性质不同，分为以下几类：

(1) **醇苷**：是通过醇羟基与糖端基脱水而成的苷。

比较常见，如本书所讲皂苷，强心苷均属此类。

(2) **酚苷**：苷元的酚羟基与糖端基脱水而成的苷。

较常见，如黄酮苷、蒽醌苷多属此类。

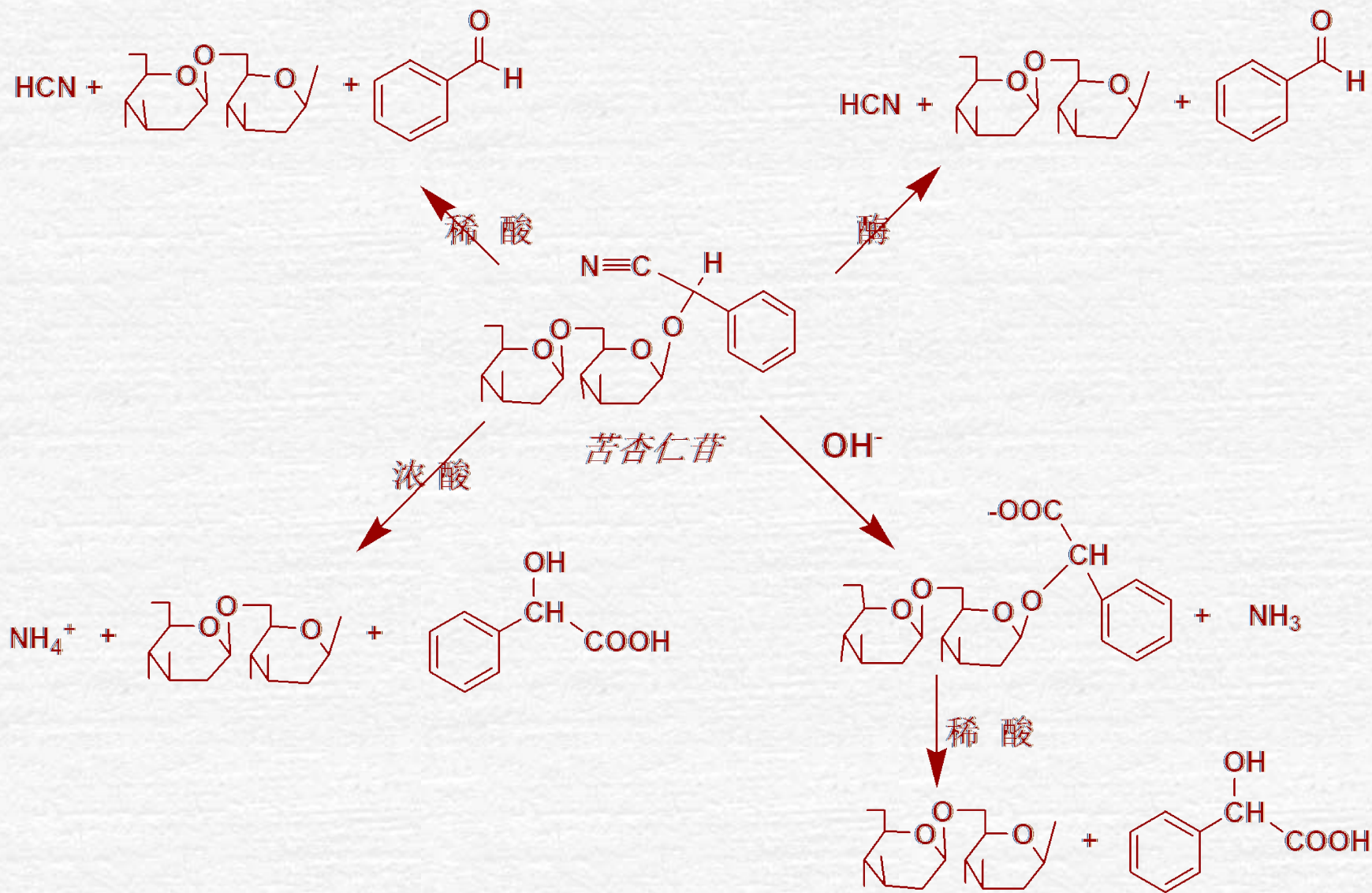
三、糖和苷的分类

(3) **氰苷**：主要是指 α -羟基腈的苷。

该类化合物多为水溶性，不易结晶，在酸和酶催化时易于水解。生成的苷元 α -羟基腈很不稳定，立即分解为醛(酮)和氢氰酸。而在碱性条件下苷元易发生异构化。

该类化合物中的芳香族氰苷，分解后生成苯甲醛（有典型的苦杏仁味）和氢氰酸，因而可以用于镇咳。如苦杏仁可用于镇咳，正是由于其中的苦杏仁苷(**amygdalin**)分解后可释放少量HCN的结果。

三、糖和苷的分类

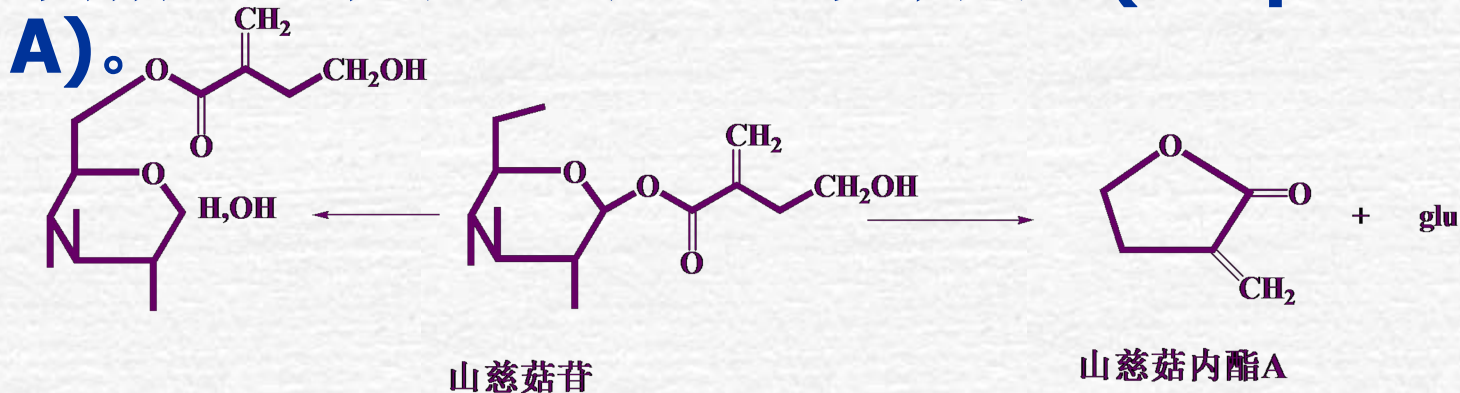


三、糖和苷的分类

(4) 酯苷：苷元的羟基与糖端基脱水而成的苷。

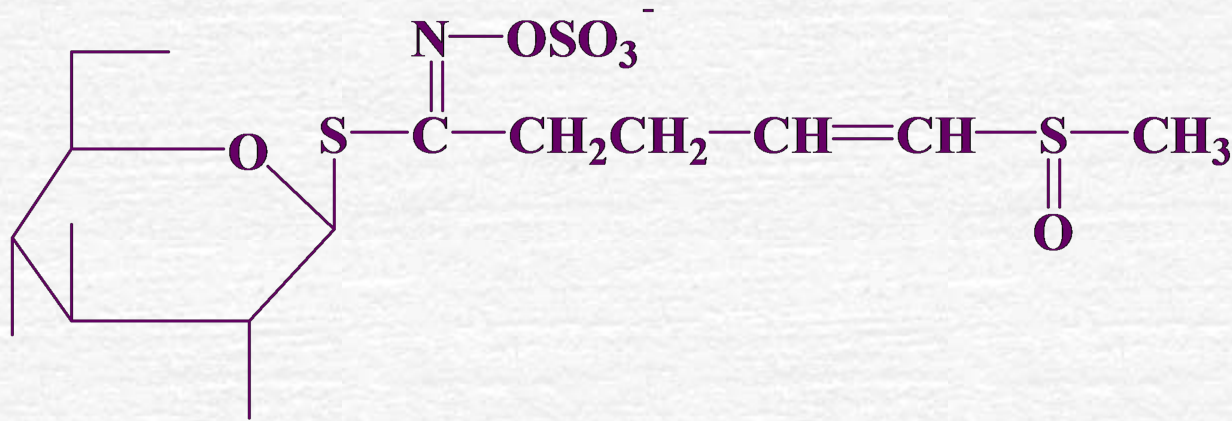
酯苷的特点：苷键既有缩醛的性质，又有酯的性质，易为稀酸和稀碱水解。

例如，存在于所有百合科植物，特别是郁金香属植物如杂种郁金香(*Tulipa hybrida*)中的化合物山慈菇苷A(tuliposide A)，有抗真菌活性。但该化合物不稳定，放置日久易起酰基酰基重排反应，苷元由C₁-OH转至C₆-OH上，同时失去抗真菌活性。山慈菇苷水解后立即环合生成山慈菇内酯A(tulipalin A)。



三、糖和苷的分类

某些二萜和三萜醇苷常有双糖链，其中一个糖链有接在羧基上成酯苷结构，尤其在三萜皂苷中多见。如中药地榆的根和根茎能凉血止血，除了含有鞣质外，还含有乌苏酸的苷，如地榆皂苷E是一个双糖链的苷，其中一个为酯苷。



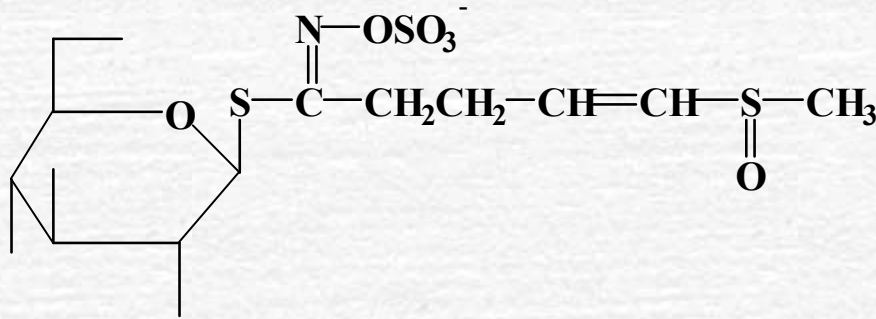
三、糖和苷的分类

(5) 吲哚苷:

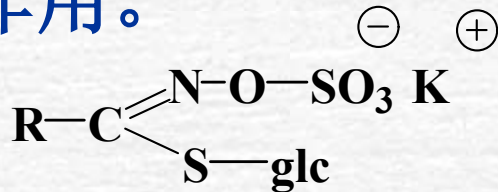
指吲哚醇和糖形成的苷，在豆科和蓼科中有分布，苷元无色，但易氧化是暗蓝色的靛蓝，具有反式结构，中药青黛就是粗制靛蓝，民间用以外涂治疗腮腺炎，有抗病毒作用。(p69结构)

三、糖和苷的分类

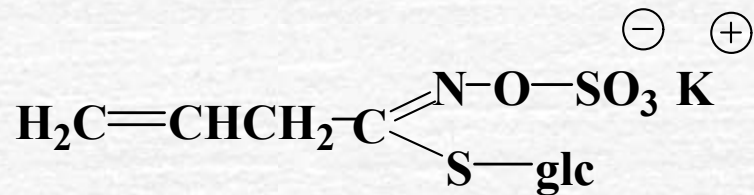
二 硫苷： 是糖的端基**OH**与苷元上**巯基**缩合而成的苷。 如萝卜中的萝卜苷。



芥子苷是存在于十字花科植物中的一类硫苷，其通式如下，几乎都是以钾盐的形式存在。经其伴存的芥子酶水解，生成的芥子油含有异硫氰酸酯类、葡萄糖和硫酸盐，具有止痛和消炎作用。



芥子苷通式



黑芥子苷

三、糖和苷的分类

三 氮苷：

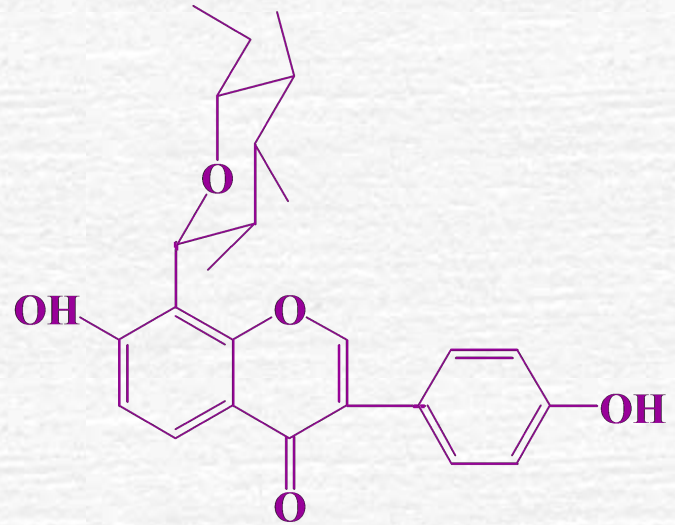
糖的端基碳与苷元上氮原子相连的苷称氮苷，是生物化学领域中的重要物质。如核苷类化合物。

四 碳苷：

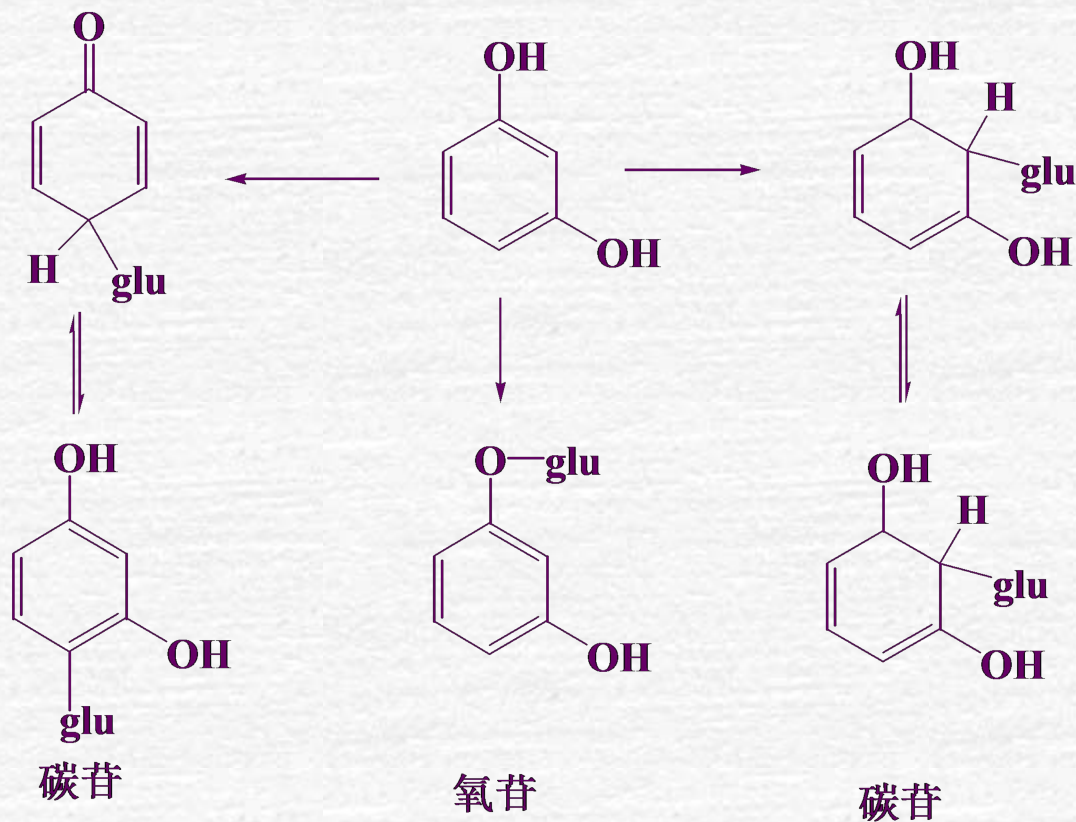
是一类糖基和苷元直接相连的苷。组成碳苷的苷元多为酚性化合物，如黄酮、查耳酮、色酮、蒽醌和没食子酸等。尤其以黄酮碳苷最为常见。碳苷常与氧苷共存，它的形成是由苷元酚羟基所活化的邻对位的氢与糖的端基羟基脱水缩合而成。因此，在碳苷分子中，糖总是连在有间二酚或间苯三酚结构的环上。黄酮碳苷的糖基均在A环的6位或8位。碳苷类化合物具有溶解度小、难以水解的特点。

三、糖和苷的分类

如豆科植物葛和野葛的根中含有的葛根素(**puerarin**)对心血管系统有较强的活性,有明显的扩张冠状动脉,增加冠脉流量,降低血压的作用。该化合物即为异黄酮的碳苷, **8**位直接与葡萄糖相结合。



三、糖和苷的分类



第二章 糖和苷

一、概述

二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类



四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解

六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

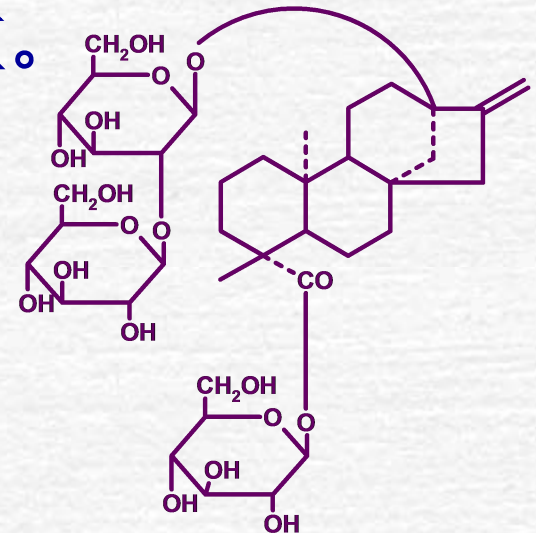
四、糖和苷的理化性质 (一) 物理性质

一 性状:

形: 苷类化合物多数是固体，其中糖基少的可以成结晶，糖基多的如皂苷，则多呈具有吸湿性的无定无形粉末。

味: 苷类一般是无味的，但也有很苦的和有甜味的，如甜菊苷(**stevioside**)，是从甜叶菊的叶子中提取得到的，属于贝壳杉烷型四环二萜的多糖苷，比蔗糖甜**300**倍，临床上用于糖尿病患者作甜味剂用，无不良反应。

色: 苷类化合物的颜色是由苷元的性质决定的。糖部分没有颜色。



四、糖和苷的理化性质 (一) 物理性质

二 溶解性:

化合物糖苷化以后，由于糖的引入，结构中增加了亲水性的羟基，因而亲水性增强。

苷类的亲水性与糖基的数目有密切的关系，往往随着糖基的增多而增大，大分子苷元的苷元（如甾醇等）的单糖苷常可溶解于低极性的有机溶剂，如果糖基增多，则苷元占的比例相应变小，亲水性增加，在水中的溶解度也就增加。

因此，用不同极性的溶剂顺次提取药材时，在各提取部分都有发现苷类化合物的可能。

碳苷与氧苷不同，无论在水中还是在其他溶剂中溶解度一般都较小。

四、糖和苷的理化性质 (一) 物理性质

三 旋光性:

多数苷类化合物呈左旋，但水解后，由于生成的糖常是右旋的，因而使混合物呈右旋。因此，比较水解前后旋光性的变化，也可以用以检识苷类化合物的存在。但必须注意，有些低聚糖或多糖的分子也都有类似的性质，因此一定要在水解产物中肯定苷元的有无，才能判断苷类的存在。

四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质

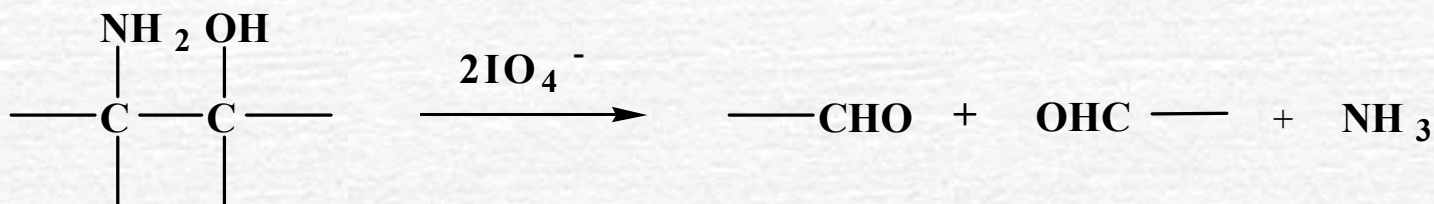
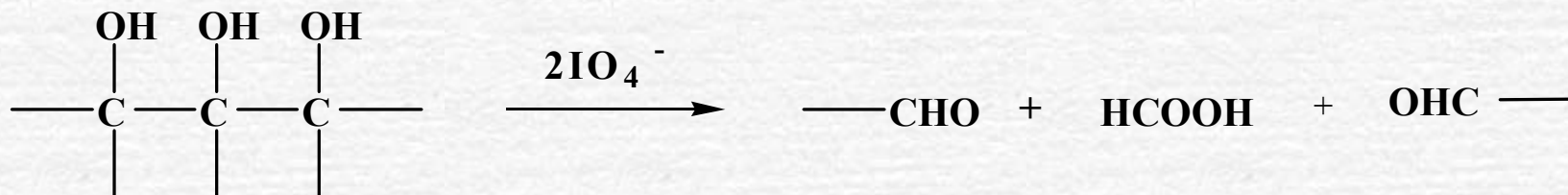
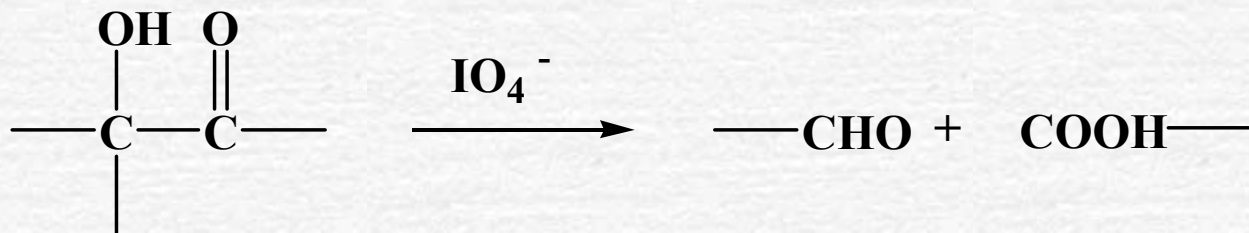
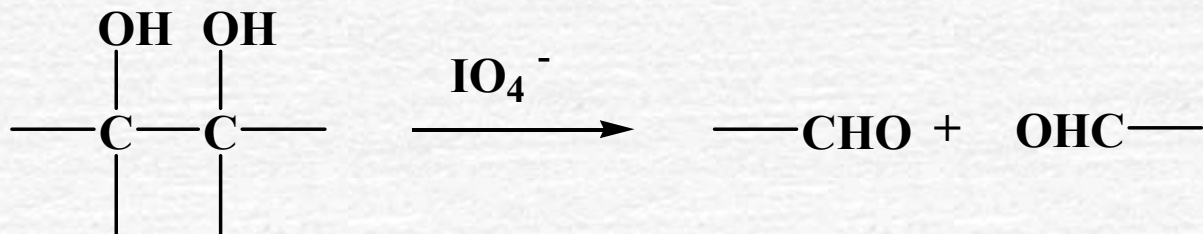
一、氧化反应:

单糖分子中有醛(酮)、醇羟基和邻二醇等结构,均可以与一定的氧化剂发生氧化反应,一般都无选择性。但过碘酸和四醋酸铅的选择性较高,一般只作用于邻二羟基上。以过碘酸氧化反应为例:

(1) 过碘酸反应的基本方式:

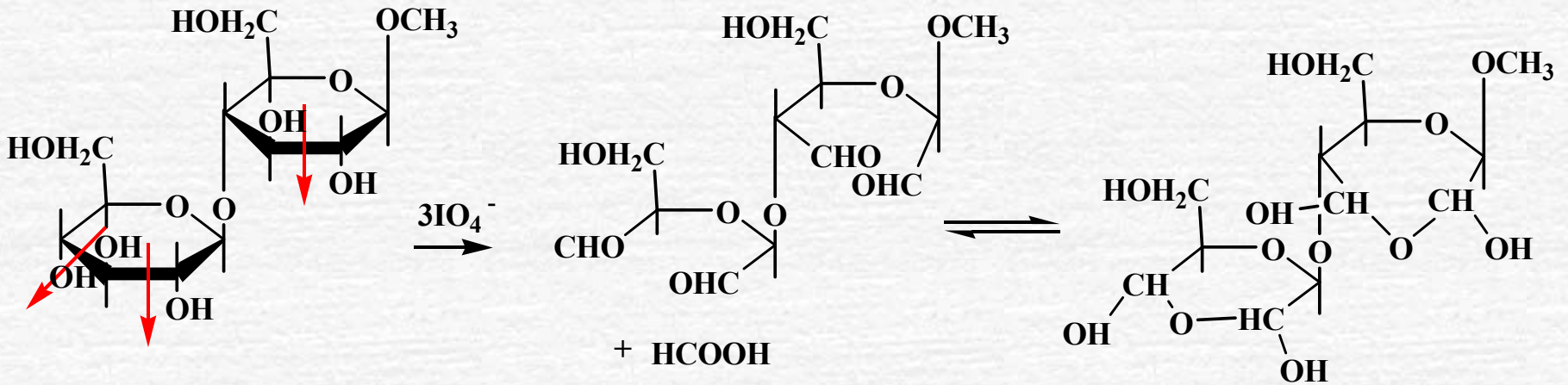
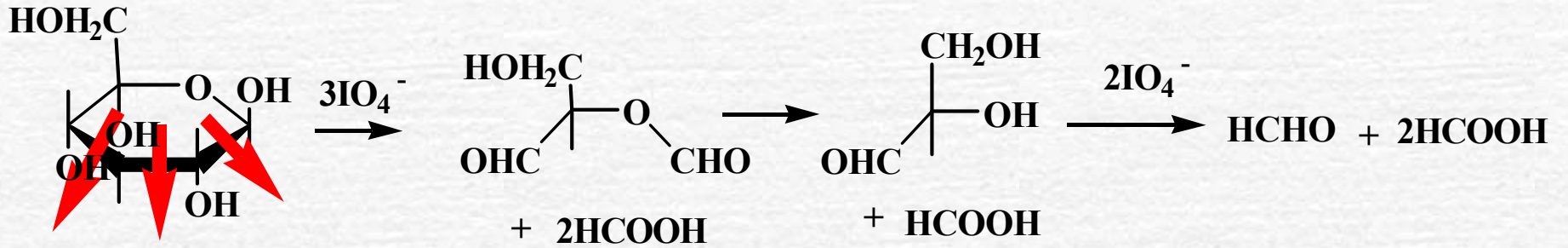
作用缓和,选择性高,限于同邻二醇、 α -氨基醇、 α -羟基醛(酮)、邻二酮和某些活性次甲基上,基本反应如下:

四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质



四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质

(2) 糖的裂解



四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质

(3) 作用机理：先生成**五元环状酯的中间体**。在酸性或碱性介质中，过碘酸以一价的 H_2IO_5^- （水合离子）作用。结构式见书**P73**。

上述机理可以解释在弱酸或中性介质中，顺式**1,2-二元醇**比反式的反应快得多，因为顺式结构有利于五元环中间体的形成。

在连续有三个邻羟基的化合物中，如有一对顺式的邻羟基的，就比三上互为反式的容易氧化得多，故对同样的六碳吡喃糖苷，半乳糖和甘露糖苷的氧化速率比葡萄糖苷高。如书中**P73** 结构**A,B,C**所示。

四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质

另外，有些结构刚性较强，使得反式邻二醇固定在环的两侧而无扭转的可能，此时虽有邻二醇也不能发生过碘酸反应。因此，对阴性结果的判断应慎重。

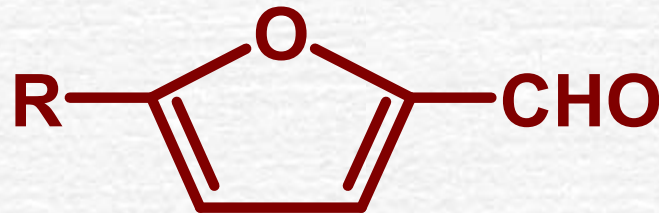
(4) 应用：

对糖的结构推测，如糖和苷中氧环的形式，碳原子的构型，多糖中糖的连接位置，和聚合度的决定，都有很大的用处。

四、糖和苷的理化性质 (二) 化学性质

二、糠醛形成反应:

单糖的浓酸(**4~10N**)作用下, 失三分子水, 生成具有呋喃环结构的糠醛类化合物。多糖则在矿酸存在下先水解成单糖, 再脱水生成同样的产物。由五碳糖生成的是糠醛 (**R=H**), 甲基五碳糖生成的是**5-甲糠醛 (R=Me)**, 六碳糖生成的是**5-羟甲糠醛 (R=CH₂OH)**。



糠醛衍生物和许多芳胺、酚类可缩合成有色物质, 可用于糖的显色和检出。如**Molish**试剂是浓硫酸和 α -萘酚。

第二章 糖和苷

一、概述

二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质



五、苷键的裂解

六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

五、苷键的裂解

苷键的裂解反应是一类研究多糖和苷类化合物的重要反应。通过该反应，可以使苷键切断，从而更方便地了解苷元的结构、所连糖的种类和组成、苷元与糖的连接方式、糖与糖的连接方式。

常用的方法有酸水解、碱水解、酶水解、氧化开裂等。

一、酸催化水解：

苷键属于缩醛结构，易为稀酸催化水解。

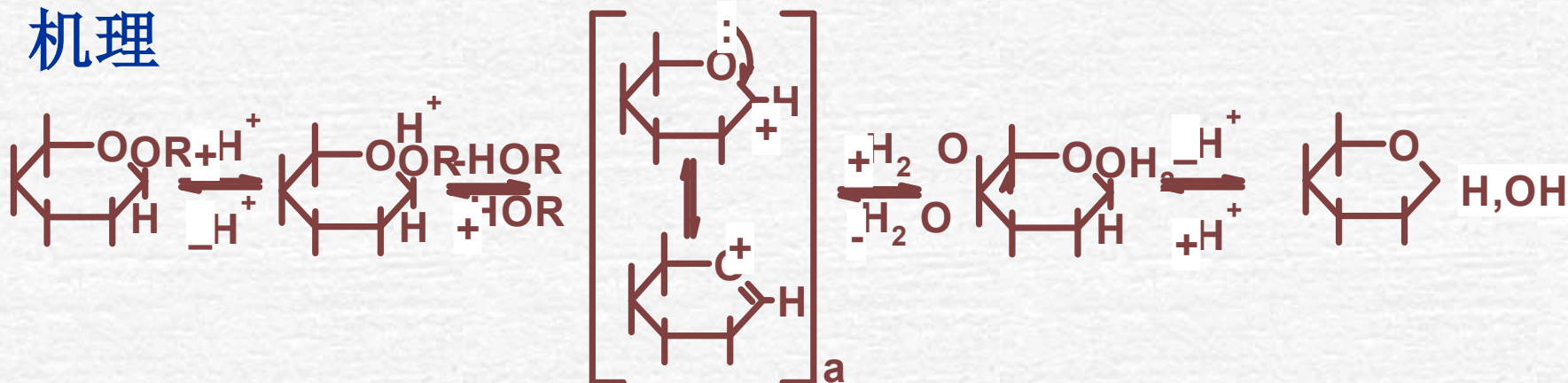
反应一般在水或稀醇溶液中进行。

常用的酸有HCl, H₂SO₄, 乙酸和甲酸等。

反应的机理是：苷原子先质子化，然后断裂生成苷元和阳碳离子或半椅式的中间体，在水中溶剂化而成糖。以氧苷为例，其机理为：

五、苷键的裂解

机理



质子化

脱苷元

互变

溶剂化

脱质子

由上述机理可以看出，影响水解难易程度的关键因素在于苷键原子的质子化是否容易进行，有利于苷原子质子化的因素，就可使水解容易进行。主要包括两个方面的因素：

- (1) 苷原子上的电子云密度
- (2) 苷原子的空间环境

五、苷键的裂解

具体到化合物的结构，则有以下规律：

(1) 按苷键原子的不同，酸水解难易程度为：**N-苷**
>O-苷>S-苷>C-苷

原因：**N**最易接受质子，而**C**上无未共享电子对，不能质子化。

(2) 呋喃糖苷较吡喃糖苷易水解，水解速率大**50~100**倍。

原因：呋喃环平面性，各键重叠，张力大。 [图](#)

(3) 酮糖较醛糖易水解。

原因：酮糖多呋喃环结构，且端基上接大基团-**CH₂OH**。[图](#)

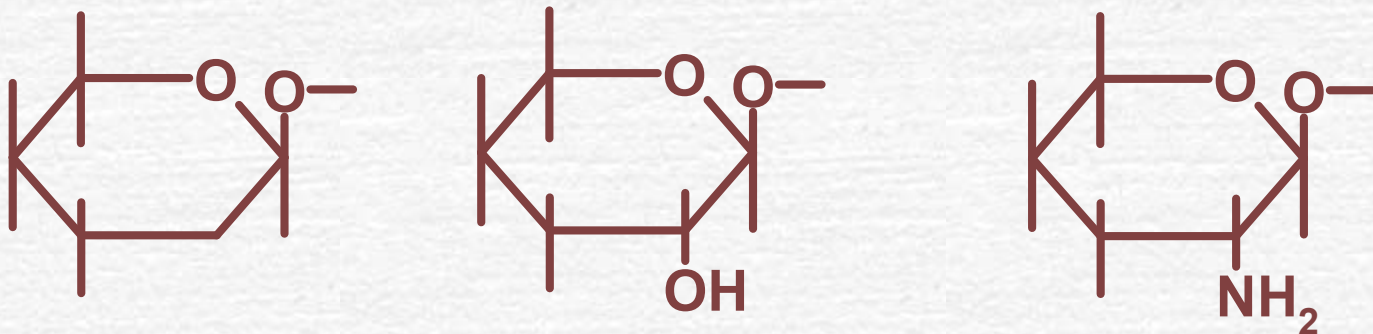
五、苷键的裂解

(4) 吡喃糖苷中，吡喃环C₅上的取代基越大越难水解，故有：五碳糖 > 甲基五碳糖 > 六碳糖 > 七碳糖 > 5位接-COOH的糖

原因：吡喃环C₅上的取代基对质子进攻有立体阻碍。图

(5) 2-去氧糖 > 2-羟基糖 > 2-氨基糖

原因：2位羟基对苷原子的吸电子效应及2位氨基对质子的竞争性吸引



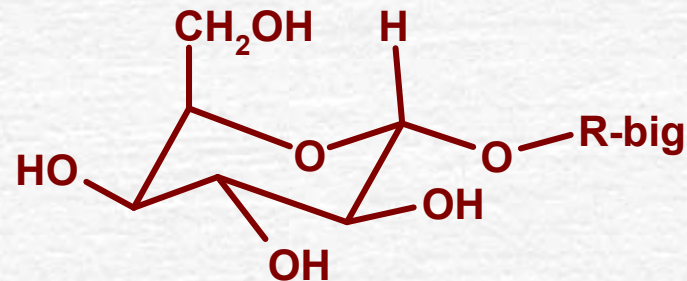
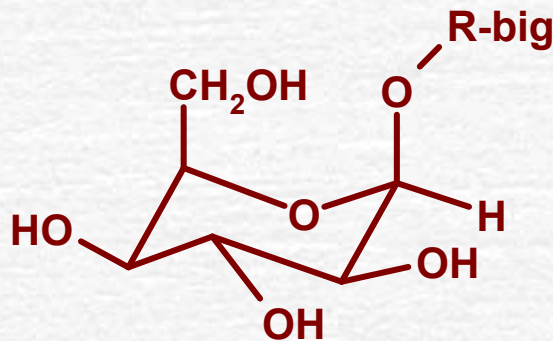
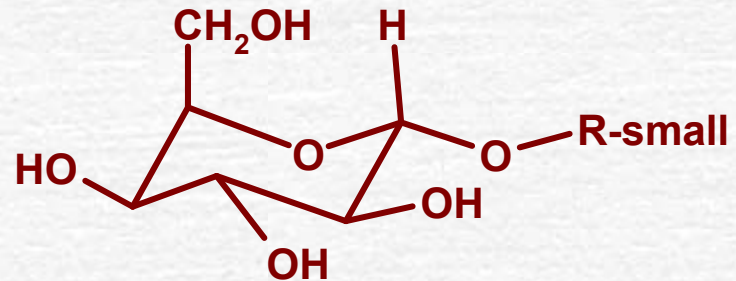
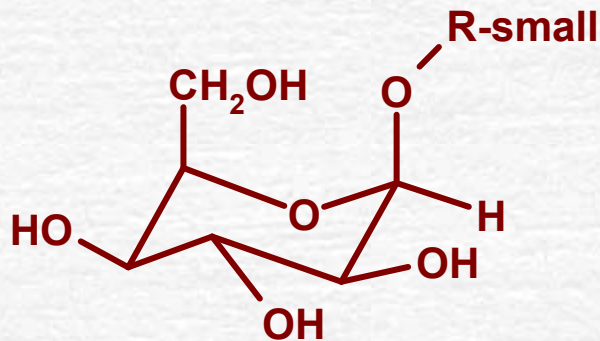
五、苷键的裂解

(6) 芳香属苷（如酚苷）因苷元部分有供电子结构，水解比脂肪属苷（如萜苷、甾苷等）容易得多。某些酚苷，如葱醌苷、香豆素苷不用酸，只加热也可能水解。即芳香苷 > 脂肪苷

原因：苷元的供电子效应使苷原子的电子云密度增大。

五、苷键的裂解

- (7) 苷元为小基团者，苷键**横键**的比苷键**竖键**的易于水解，因为横键上原子易于质子化；苷元为大基团者，苷键**竖键**的比苷键**横键**的易于水解，这是由于苷的不稳定性促使水解。
原因：小苷元在竖键时，环对质子进攻有**立体阻碍**。



五、苷键的裂解

(8) **N-苷**易接受质子，但当**N**处于**酰胺或嘧啶**位置时，**N-苷**也**难于用矿酸**水解。

原因：吸电子共轭效应，减小了**N**上的电子云密度。

例：**P79** 朱砂莲苷 酰胺

注意：对酸不稳定的苷元，为了防止水解引起皂元结构的改变，可用两相水解反应。（例 仙客来皂苷的水解 **P80**）

五、苷键的裂解

二、乙酰解反应

在多糖苷的结构研究中，为了确定糖与糖之间的连接位置。常应用乙酰解开裂一部分苷键，保留另一部分苷键，然后用薄层或气相色谱鉴定在水解产物中得到的乙酰化单糖和乙酰化低聚糖。

反应用的试剂为乙酸酐与不同酸的混合液，常用的酸有硫酸、高氯酸或Lewis酸(如氯化锌、三氟化硼等)。

乙酰解的反应机理与酸催化水解相似，它是以 CH_3CO^+ 为进攻基团。

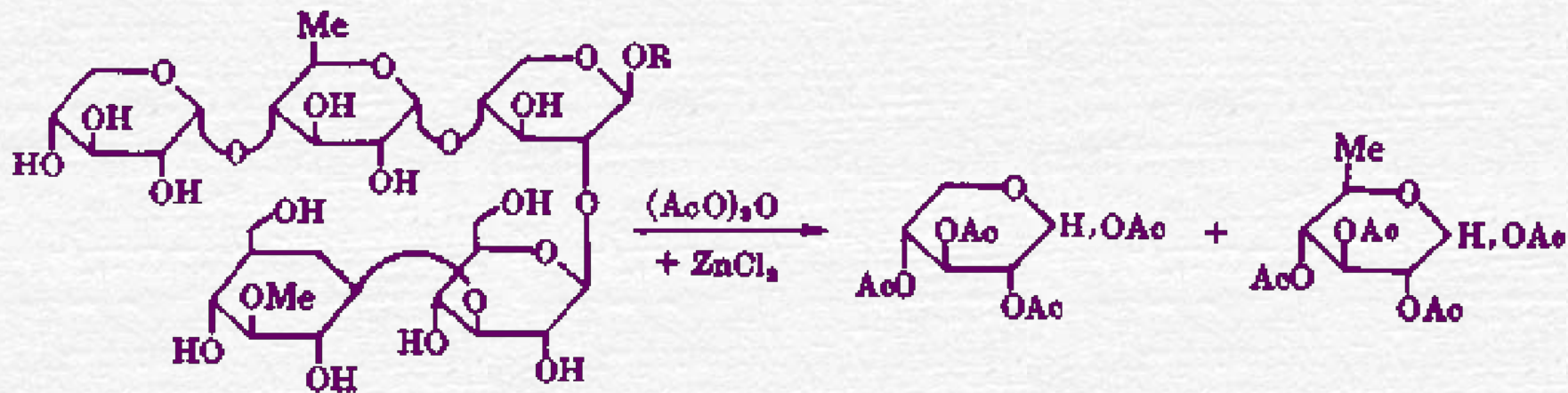
五、苷键的裂解

苷发生乙酰解的速度与糖苷键的位置有关。如果在苷键的邻位有可乙酰化的羟基，则由于电负性，可使乙酰解的速度减慢。

从二糖的乙酰解速率可以看出，苷键的乙酰解一般以**1--6**苷键最易断裂，其次为**1--4**苷键和**1--3**苷键，而以**1--2**苷键最难开裂。

下列为一种五糖苷的乙酰解过程，其分子组成中含有**D-木糖**、**D-葡萄糖**、**D-鸡纳糖**和**D-葡萄糖-3-甲醚**。当用醋酐-**ZnCl₂**乙酰解后，**TLC**检出了单糖、四糖和三糖的乙酰化物，并与标准品对照进行鉴定，由此可推出苷分子中糖的连接方式。

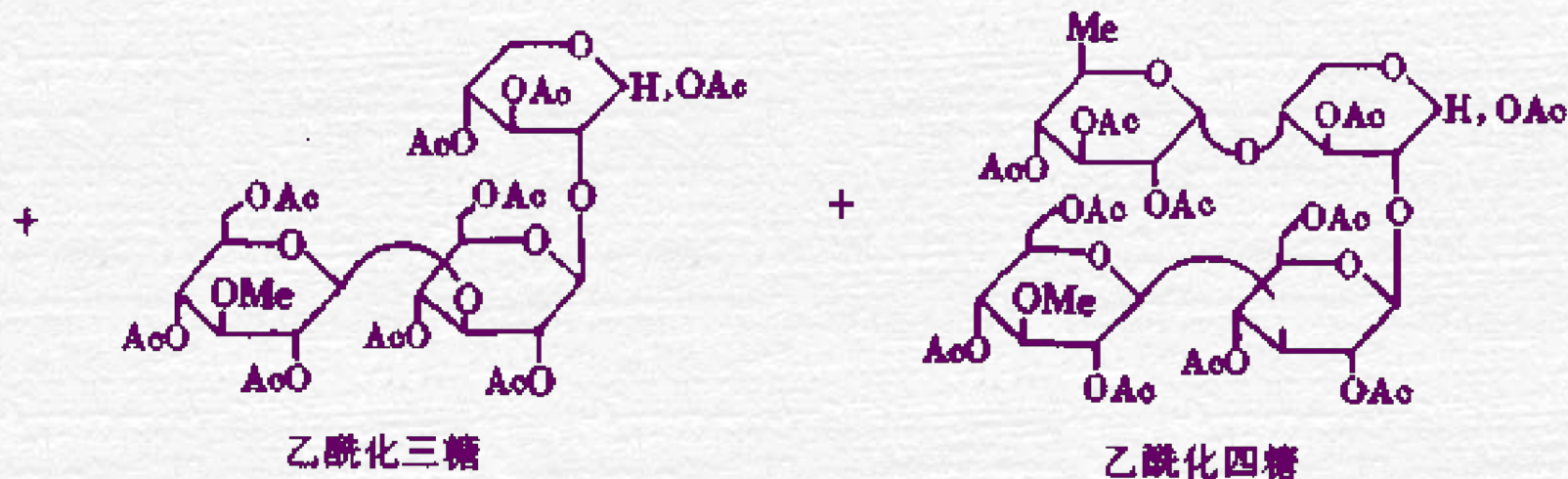
五、苷键的裂解



五糖甙 (R = 甙元基)

四乙酰木糖

四乙酰鸡纳糖



乙酰化三糖

乙酰化四糖

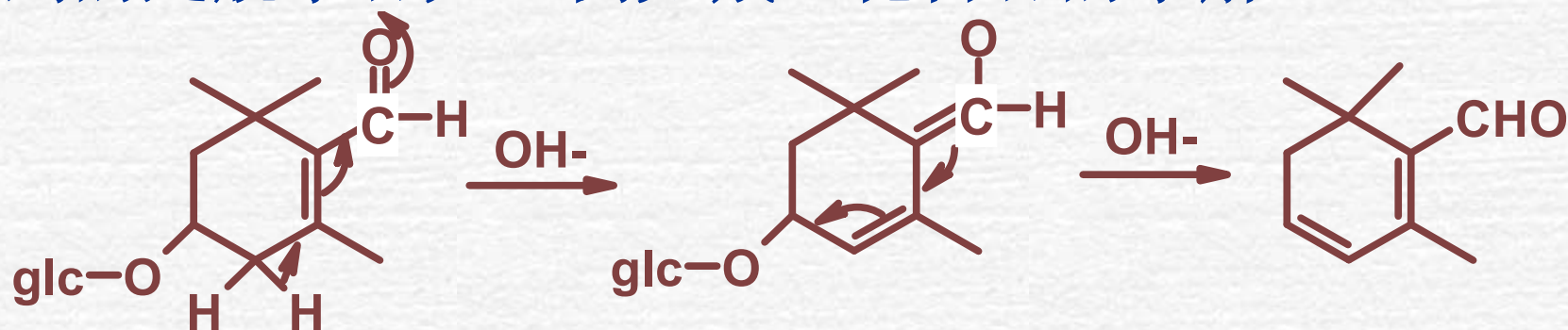
五、苷键的裂解

乙酰化反应的操作较为简单，条件较温和。一般可将苷类溶于醋酐或醋酐与冰醋酸的混合液中，加入**3%—5%**量的浓硫酸，在室温下放置**1—10**天，将反应液倒入冰水中。并以碳酸氢钠中和至**pH3—4**，再用氯仿萃取其中的乙酰化糖，然后通过柱色谱分离，就可获得单一的成分，这些单一成分再用**TLC**或**GC**进行鉴定。

五、苷键的裂解

三、碱催化水解：

一般的苷对碱是稳定的，不易被碱催化水解，故多数苷是采用稀酸水解。但是，酯苷、酚苷、氰苷、烯醇苷和 β -吸电子基取代的苷易为碱所水解，如藏红花苦苷、靛苷、蜀黍苷都可为碱所水解。但有时得到的是脱水苷元。例如藏红花苦苷的水解：



原因：其中藏红花苦苷苷键的邻位碳原子上有受吸电子基团活化的氢原子，当用碱水解时引起消除反应而生成双烯结构。

五、苷键的裂解

四、酶催化水解

酶水解的优点: 专属性高, 条件温和. (P83). 用酶水解苷键可以获知苷键的构型, 可以保持苷元的结构不变, 还可以保留部分苷键得到次级苷或低聚糖, 以便获知苷元和糖、糖和糖之间的连接方式。

酶降解反应的效果取决于酶的纯度以及对酶的专一性的认识. 例 **P83**

转化糖酶-----水解 β -果糖苷键

麦芽糖酶-----水解 α -葡萄糖苷键

杏仁苷酶-----水解 β -葡萄糖苷键, 专属性较低

纤维素酶-----水解 β -葡萄糖苷键

目前使用的多为未提纯的混合酶。

五、苷键的裂解

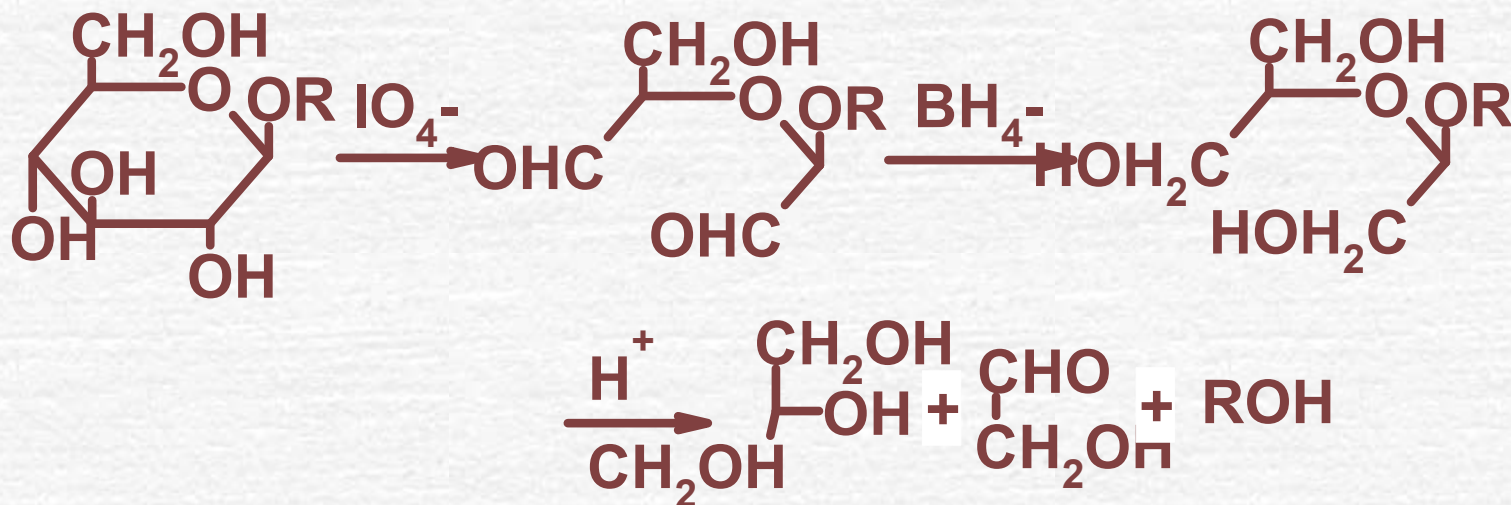
五、过碘酸裂解反应

用过碘酸氧化**1,2**-二元醇的反应可以用于苷键的水解,称为**Smith裂解**,是一种温和的水解方法。

适用的情况:苷元结构不稳定, **C-苷**

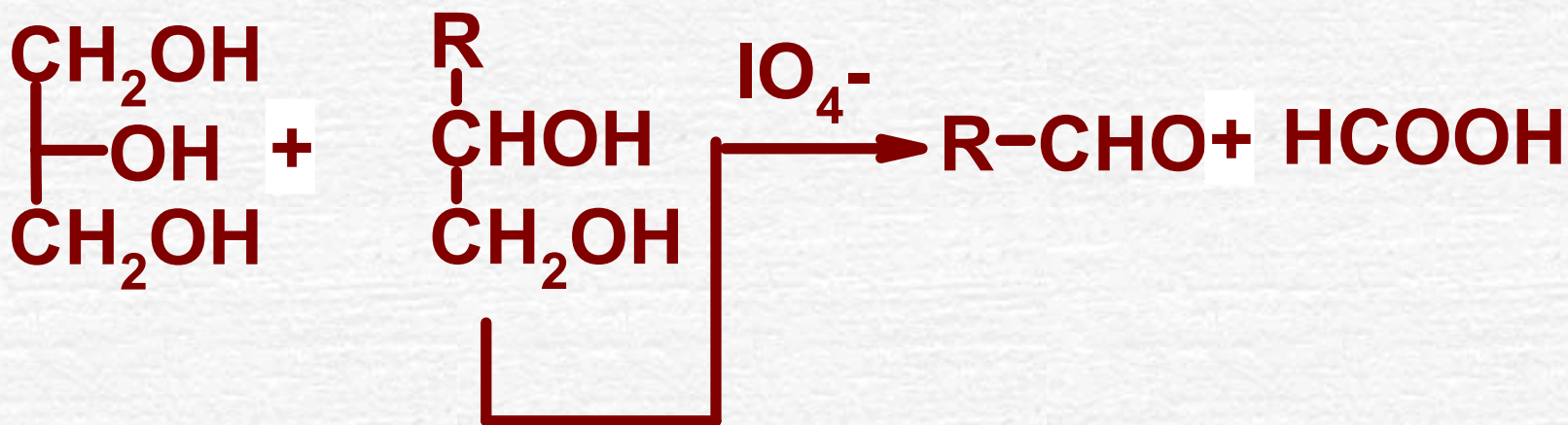
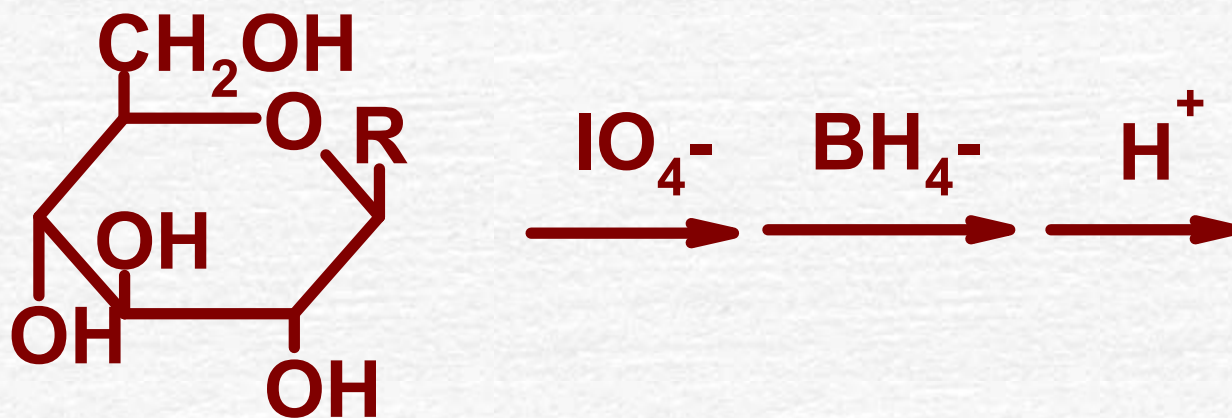
不适用的情况:苷元上也有**1,2**-二元醇

反应的基本方法:



五、苷键的裂解

应用于**碳苷**的情况:

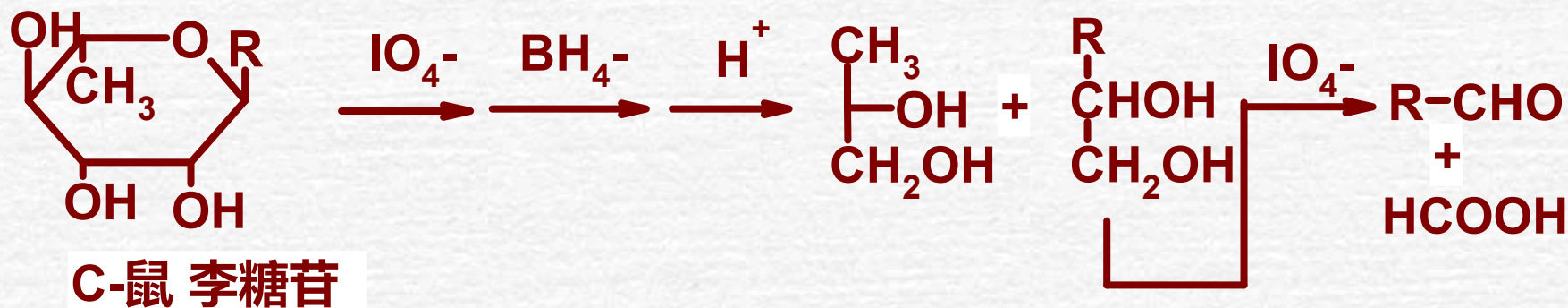
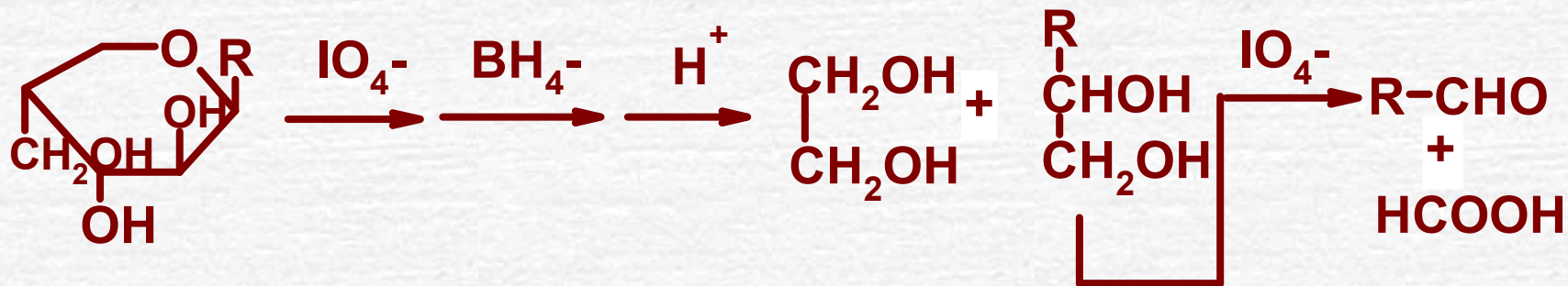


五、苷键的裂解

该反应的应用:

苷元不稳定的苷,以及碳苷用此法进行水解,可得到完整的苷元,这对苷元的研究具有重要的意义.此外,从降解得到的多元醇,还可确定苷中糖的类型.如联有葡萄糖,甘露糖,半乳糖或果糖的C-苷经过降解后,其降解产物中有丙三醇;联有阿拉伯糖,木糖的C-苷经过降解后,其降解产物中有乙二醇;而联有鼠李糖,夫糖或鸡纳糖的C-苷经过降解后,其降解产物中应有丙二醇.

五、苷键的裂解



第二章 糖和苷

一、概述

二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解



六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

六、糖的NMR特征

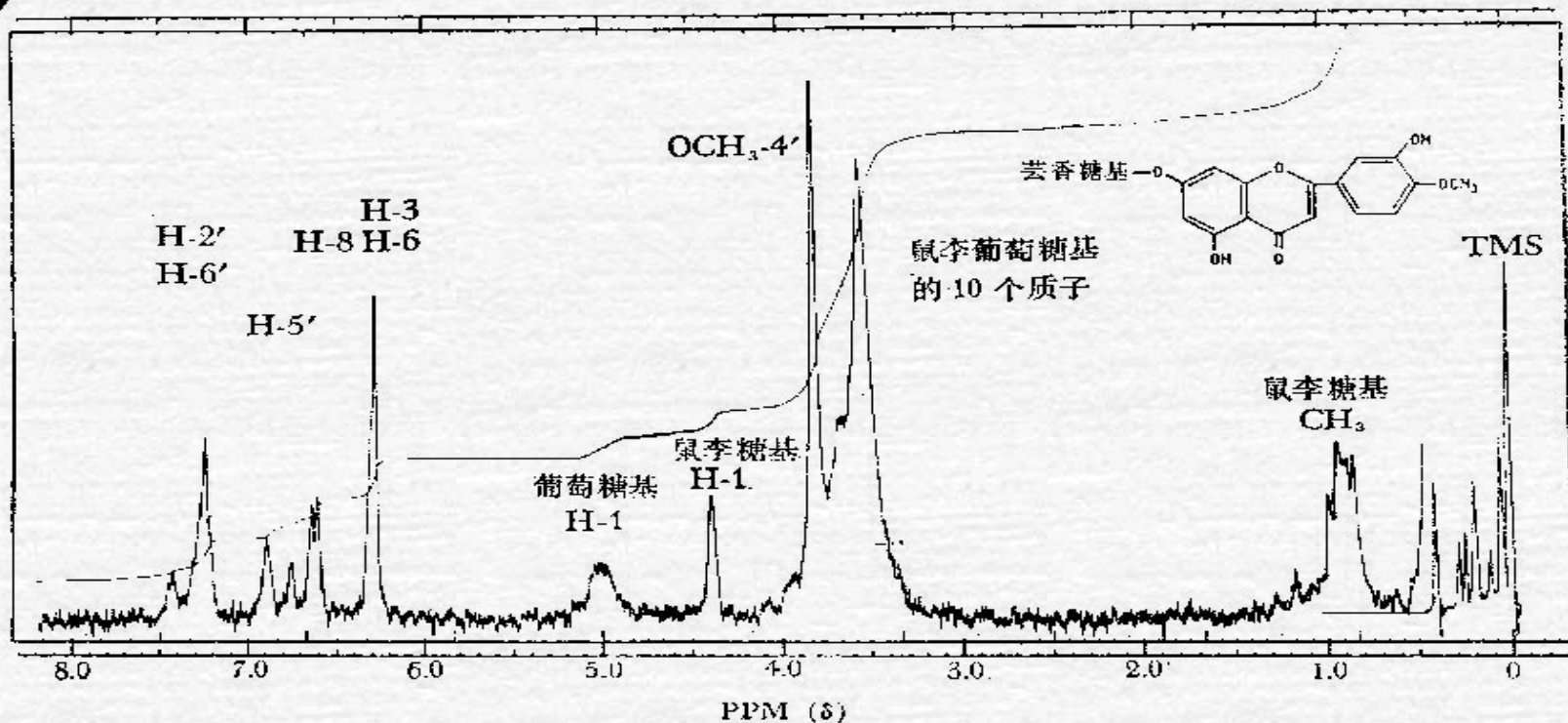
NMR技术的发展，使得苷类化合物的结构鉴定比较容易进行。

糖和苷类化合物NMR谱解析的难点：

- 1 信号分布范围窄；
- 2 偶合关系复杂。

香叶木素-7-芸香糖苷的三甲硅醚在四氯化碳中的核磁共振谱

17



六、糖的NMR特征

一、糖的 ^1H NMR特征

化学位移规律：

端基质子：**4.3~6.0ppm**

特点：比较容易辨认

用途：**1** 确定糖基的个数

2 确定糖基的种类

3 **2D-NMR**谱上糖信号的归属

4 糖的位置的判断

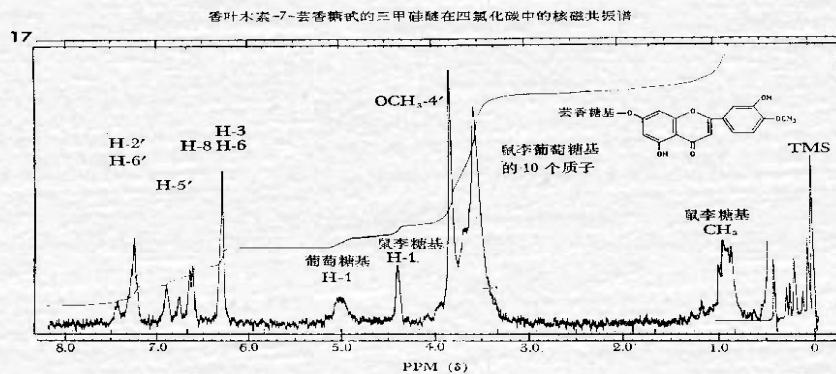
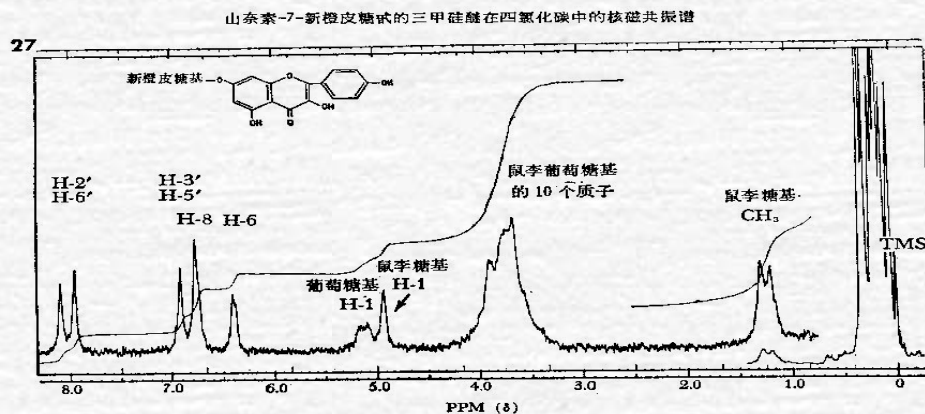
六、糖的NMR特征

甲基质子: $\sim 1.0\text{ppm}$

特点: 比较容易辨认

用途:

- 1 确定甲基五碳糖的个数
 - 2 确定甲基五碳糖的种类
 - 3 确定甲基五碳糖的位置
 - 4 2D-NMR谱上甲基五碳糖信号的归属
- 信号的归属



六、糖的NMR特征

其余质子信号：**3.2~4.2ppm**

特点：信号集中,难以解析

归属：往往需借助**2D-NMR**技术.

六、糖的NMR特征

偶合常数：与两面角有关

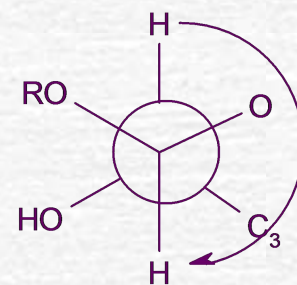
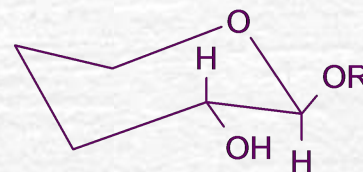
两面角**90度** $J=0\text{Hz}$ ；两面角**0或180度** $J\sim 8\text{Hz}$ ；两面角**60度** $J\sim 4\text{Hz}$

对于糖质子

当**2-H**为直立键时，**1**位苷键的取向不同，**1-H**与**2-H**的两面角不同，偶合常数亦不同：

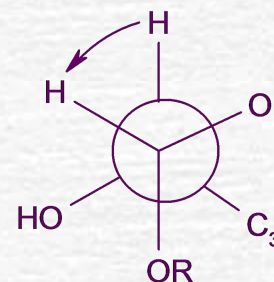
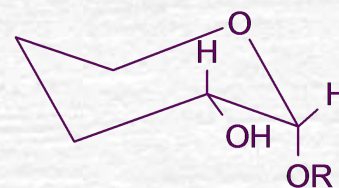
β -**D**-和 α -**L**-型糖的**1-H**和**2-H**键

为双直立键， $\phi = 180$ ， $J = 6\sim 8\text{Hz}$



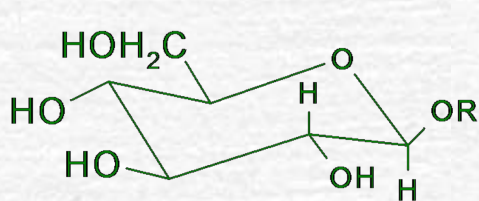
α -**D**-和-**L**-型糖的**1-H**为平伏键，

2-H双直立键， $\phi = 60$ ， $J = 2\sim 4\text{Hz}$

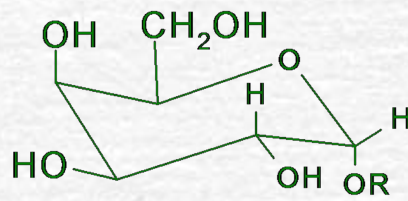


六、糖的NMR特征

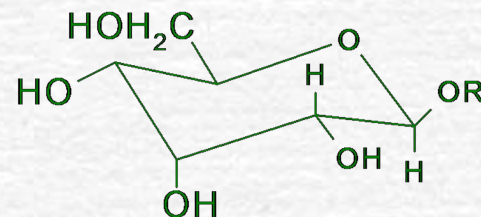
因此，六碳醛糖的优势构象为**C1**型，其中**C2**构型与**D-葡萄糖**相同的**D-半乳糖**、**D-阿洛糖**的优势构象中**2-H**均为直立键，其成 α 苷键时，端基质子与**2-H**的偶合常数均为**4Hz**左右；而当其成 β 苷键时，端基质子与**2-H**的偶合常数均为**8Hz**左右。



β - **D**-葡萄糖苷



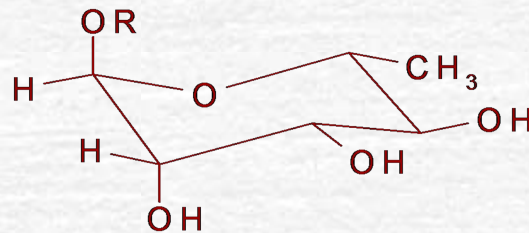
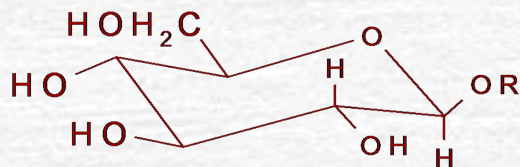
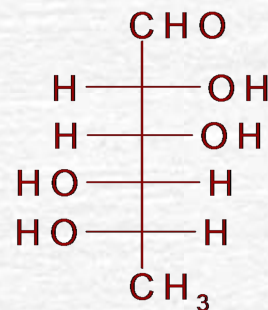
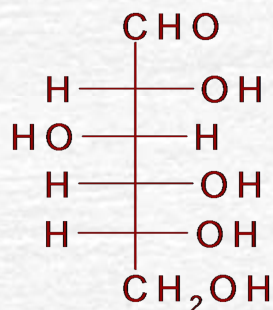
α -**D**-半乳糖苷



β -**D**-阿洛糖苷

六、糖的NMR特征

同样，甲基五碳糖中的**L-鼠李糖**的**C2**构型虽与**D-葡萄糖**相同，但其优势构象为**1C**式，**2-H**为平伏键，其苷键的构型亦不能用该方法判断。



六、糖的NMR特征

对于这类糖的苷，可以利用糖苷的**1-H**的化学位移不同来区别。另外，用门控偶技术可以得到端基质子和端基碳的偶合常数，即 **$1J_{C1-H1}$** 来区别。如吡喃糖苷的**1-H**是横键质子(α -苷键)时，该**J**值为**170Hz**，而**1-H**是竖键质子(β -苷键)时，该**J**值为**160Hz**。
(见教材**P89**)

六、糖的NMR特征

二、糖的 ^{13}C NMR特征

糖上碳信号可分为几类，大致范围为：

- 1. CH_3 ~18ppm** 甲基五碳糖的C6，一般有几个信号(扣除苷元中的甲基)可表示有几个甲基五碳糖存在。
- 2. CH_2OH ~62ppm C5或C6**
- 3. CHOH 70~85ppm 糖氧环上的C2~C4**
- 4. $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ 98~100ppm 端基C1或C2,**
在此范围内有几个信号可视为有几种糖存在于糖链的重复单位中。

六、糖的NMR特征

糖(式)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
β -D-葡萄糖	96.8	75.2	76.7	70.7	76.7	61.8
α -D-葡萄糖	93.0	72.4	73.7	70.7	72.3	61.8
β -D-半乳糖	97.4	72.9	73.8	69.7	75.9	61.8
α -D-半乳糖	93.2	69.3	70.1	70.3	71.3	62.0

一般来说，碳原子上有 α -OH 的较带 β -OH 的，信号较在高场处。如具有 **C1** 构象的 **D-葡萄糖** 糖苷的端基碳信号， α -型的为 **97~101**，而 β -型的为 **103~106ppm**，便此可区别 α -和 β -异构体。

六、糖的NMR特征

三、苷化位移

概念：(见教材)

1. 苷化位移值和苷元的结构有关，与糖的种类无关。

例如：	C1	位移	C2	位移
β - D-葡萄糖	96.7		75.1	
甲基- β - D-葡萄糖苷	104.0	+8.3	74.1	-1.0
β - D-半乳糖	97.3		72.9	
甲基- β - D-半乳糖	104.5	+8.3	71.7	-0.8
α -L-鼠李吡喃糖	95.1		71.9	
甲基- α -L-鼠李糖苷	102.6	+7.5	72.1	-0.2

六、糖的NMR特征

2. 苷元若为链状结构，端基碳的苷化位移随着苷元为伯、仲、叔基而递减，但对苷元的 α 碳和 β 碳的苷化位移影响不大，例如：同为葡萄糖的苷，苷元不同，其苷化位移范围(ppm)为

苷元	端基碳	苷元 α 碳	苷元 β 碳
$-\text{CH}_3$	+5.0~+7.5	+6.0~+7.5	
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$	+5.0~+6.5	+5.0~+6.5	-3.5~-5.0
$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})_2$	+3.4~+4.5	+5.0~+8.0	-3.0~-3.5
$-\text{C}(\text{CH}_2\text{R})_3$	-0.5~+0.5	+6.5~+7.5	-2.5~-3.0

第二章 糖和苷

- 一、概述
- 二、单糖的立体化学
- 三、糖和苷的分类
- 四、苷类化合物的理化性质
- 五、苷键的裂解
- 六、糖的核磁共振性质
- 七、糖和苷的提取分离

第二章 糖和苷

一、概述

二、单糖的立体化学

三、糖和苷的分类

四、苷类化合物的理化性质

五、苷键的裂解

六、糖的核磁共振性质

七、糖链的结构测定

八、糖和苷的提取分离

八、糖及苷类的提取和分离

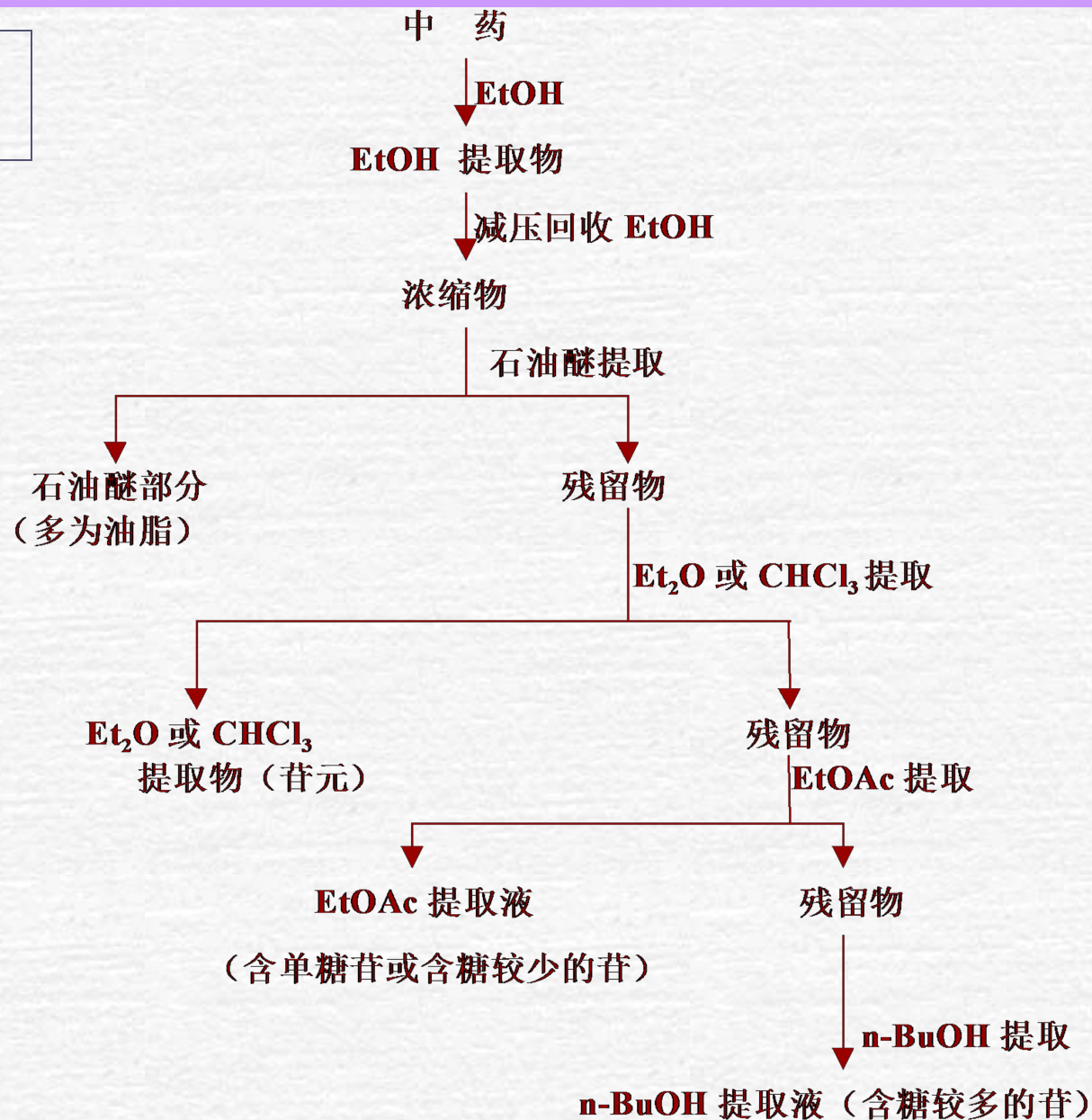
一、提取

植物体内，苷类常与水解苷类的酶共存，因此在提取时，必须抑制酶的活性，常用的方法是在中药中加入**CaCO₃**，或用甲醇、乙醇或沸水提取，同时提取过程中要尽量勿与酸或碱接触，以免苷类水解，如不加注意，则往往提到的就不是原生苷。在提取时还必明确提取的目的即要求提取的是原生苷、次生苷，还是苷元，然后根据要求进行提取，因为其提取方法是有差别的。

各种苷类，由于苷元的结构不同，所联接的糖也不一样，很难有统一的提取方法，如用极性不同的溶剂循极性从小到大次序提取，则在每一提取部分，都可能有苷的存在。以下是最常用的提取方法。

八、糖及苷类的提取和分离

流程图



八、糖及苷类的提取和分离

二、分离方法

1 溶剂处理法

2 铅盐沉淀法

3 大孔树脂处理法

4 柱色谱分离法