

四、糖类的研究

糖类又称碳水化合物，其中含糖、淀粉、糊精、纤维素等。在生理上，其中尤其在营养生理上和科学技术上是极其重要的物质。在自然界再也没有其它有机物的量能比得上纤维素那么多了。碳水化合物也是其它种种天然产物的重要成分。在这些产物中，碳水化合物与各种醇、酚、酸等化合生成糖苷和丹宁的形式存在，因此，化学家当然应该尽力把碳水化合物的结构研究清楚。

在 19 世纪，E·费歇尔已经在碳水化合物的组成和结构方面做了开创性的工作，此处无庸赘述。虽然 E·费歇尔的直链结构式可以大体上表示出这些碳水化合物的性质，但是却无法解释为什么碳水化合物在溶解后有阻碍分子重排的现象。显然，碳水化合物的分子除 E·费歇尔结构式所表示的形式以外，可以采取其他形式。后来，科学家们逐渐知道了糖分子的骨架结构不是 E·费歇尔所想象的那种链式结构，而是环状结构。

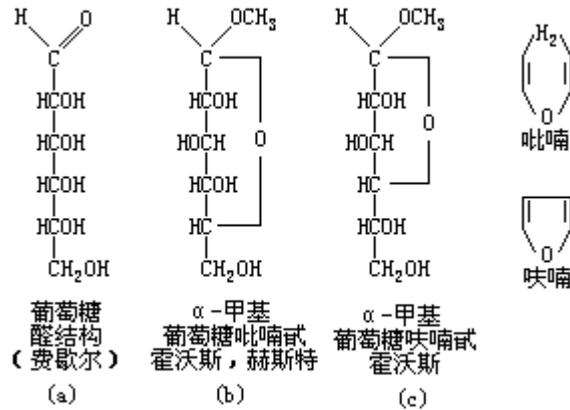
尽管 E·费歇尔为两个甲基葡萄糖式指定了环结构，从而正确地解释了这两个化合物的存在；但他却未把这种环结构扩大到葡萄糖本身，因为他感到这种扩大是不适宜的。他并没有认识到这个问题与 1846 年迪布伦弗特 (A.P.Dubrunfaut) 发现的变旋现象有关，迪布伦弗特发现新制葡萄糖溶液旋光不稳定，逐渐减小到比旋光达到 $+52.5^\circ$ 为止。1895 年 C·坦莱特 (Charles Tanret) 报导了两个葡萄糖异构体的制备，一个比旋光为 $+113^\circ$ ，另一个比旋光为 $+19^\circ$ 。将这两个异构体溶于水后，它们的比旋光改变到 $+52.5^\circ$ 。

1903 年，爱德华·F·阿姆斯特朗 (1878—1945) 证实 α -葡萄糖式用苦杏仁酶水解得高旋光构型的葡萄糖 ()，而用麦芽酶来乳化 β -葡萄糖式得到低旋光构型的葡萄糖 ()，这样就揭示了 E·费歇尔的甲基葡萄糖式存在两种构型的葡萄糖。在以后的 30 年里，由于对含氧环性质的特别注意，人们进行了有关糖分子结构的研究。

今天，我们知道的碳水化合物分子的环状结构，就是根据 W·霍沃思 (Haworth, Sir Walter Norman, 1883—1950) 的研究结果而来的。

霍沃思为英国生物化学家，1920 年到达勒姆大学任有机化学教授，几年以后任化学系主任。1925 年被伯明翰大学化学系聘为教授和系主任。1937 年，因“在碳水化合物和维生素方面的研究成果”和瑞士 P·卡勒 (P.Karrer, 1899—1971) 共享诺贝尔化学奖。

他的这项研究工作开始于苏格兰的圣·安德鲁斯大学。这个大学的化学教授 T·珀迪 (T.Purdie) 和他的接班人 J·欧文 (J.Irvine) 发现了一个很好的研究碳水化合物的方法，他们制备了糖的甲基醚，并对碳水化合物的化学作出了重要贡献。这时，珀迪是霍沃斯的老师，霍沃斯把这个方法大大加以改进，将这些醚非常有效地用于测定环发生闭合的位置。1926 年左右，霍沃斯和赫斯特 (Hirst) 显然了解到甲基葡萄糖式普遍以吡喃环的构型存在。后来霍沃思提出呋喃环结构也是可能的，尽管葡萄糖的平衡主要在吡喃一边。



霍沃斯的成果成了所谓碳水化合物化学上的文艺复兴或第二个黄金时代。到了1928年，他们提出了麦芽糖、纤维二糖、乳糖、蜜二糖、棉籽糖的化学组成和结构，还对淀粉、纤维素、木聚糖、菊糖等多糖的基本化学结构，以及糖的内酯及其旋光性进行了研究，为糖类化学的基础研究做出了重要贡献。

糖类是靠植物从水及大气中的二氧化碳合成的。因为合成反应是由具有光能的量子所激发，故此过程称为光合作用。这是一个吸收能量的过程，因此糖类是高能化合物。这些化合物是植物和动物的新陈代谢过程的重要能量来源。葡萄糖和其他某种单糖是细胞的快速能量来源。多糖（例如淀粉）中贮存了大量的能量。仅有多糖分解为单糖以后，其中贮存的能量才能被活细胞所利用。

某些复杂的糖类也被细胞用于结构之目的。例如木材的结构性质即部分来自纤维素。

已知单糖大约70种，其中20种是天然存在的。由于这些单糖具有许多能与水形成氢键的羟基，所以和很多有机化合物不同，它们极易溶于水。

最普通的单糖是D-葡萄糖，它存在于水果、血液和活细胞中。D-葡萄糖溶液是含有处于互相转化的动态平衡的(a)、(b)、(c)三种结构形式的混合物。以两种环状形式为主，只存在非常有限的直链式分子。

最重要寡糖是二糖：蔗糖、麦芽糖（来自淀粉）、乳糖（来自乳汁）。二糖是重要的食物。蔗糖以很高的纯度大规模生产。蔗糖最初产于印度、波斯。世界上蔗糖的生产约40%来自甜菜，60%来自甘蔗。蔗糖能提供很高的热值（1794卡/磅）。

多糖的分子量已知可以超过1,000,000。淀粉是多糖的一种。淀粉分子包含有许多连在一起葡萄糖单位。淀粉以覆盖有蛋白质的颗粒形式存在于植物中。这些颗粒受热时被破坏，其中所含的部分淀粉可溶于热水，可溶的是直链淀粉，剩余的是支链淀粉。

在结构上，直链淀粉是由-D-葡萄糖单位组成的直链聚合物。对于直链淀粉分子量的研究表明，一个链平均含有大约200个葡萄糖单位。支链淀粉是由-D-葡萄糖单位的分支链构成的。它的分子量通常大约相当于1000个葡萄糖单位。支链淀粉部分水解产生称为糊精的混合物。当然，完全水解产生葡萄糖。像淀粉在植物中一样，糖原是动物的能量贮存库。糖原与支链淀粉有基本相同的结构（葡萄糖单位的分支链），但糖原的分支更多。

纤维素是自然界中最丰富的多糖。与直链淀粉一样，它由D-葡萄糖单位组成。纤维素结构与直链淀粉结构间的差别在于D-葡萄糖单位之间连接方式

不同。在纤维素中，所有的葡萄糖单位都是 环形式的，与此相反，在直链淀粉中为 环。大约 2800 个 β -D-葡萄糖单位通过 键合连接在一起，形成一纤维素分子。棉花（约 98% 是纤维素）的性质可以通过它的亚微观结构来解释。一小组纤维素分子（每个分子有 2000 至 9000 个 D-葡萄糖单位）由氢键几乎平行地联系在一起时，就形成了微纤维。微纤维是能看到的最小微观单位。宏观的纤维就是许多微观纤维的集合。棉花的吸水性质很容易用小的水分子由氢键固定在纤维束间的毛细管中来解释。淀粉与纤维素的不同结构是它们的可消化性有差别的原因。人及食肉动物不像许多微生物那样具有分解纤维素结构所必需的酶。