

天然产物化学

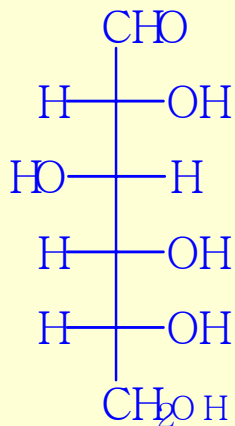
第3章 糖和苷

(Saccharide & Glycosides)

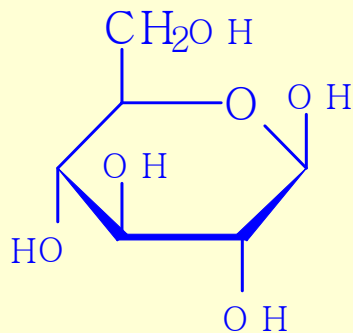
- **糖**是多羟基醛、酮化合物及其聚合物。**苷**是由糖及其衍生物的半缩醛或半缩酮羟基与非糖物质（**苷元**）脱水形成的一类化合物。天然产物中几乎所有类型的化合物都可以与糖形成苷。

第一节 单糖的立体化学

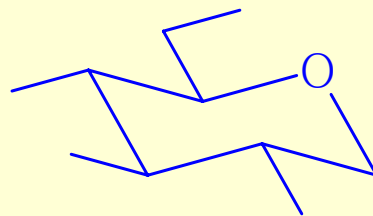
一、单糖结构式的表示方法



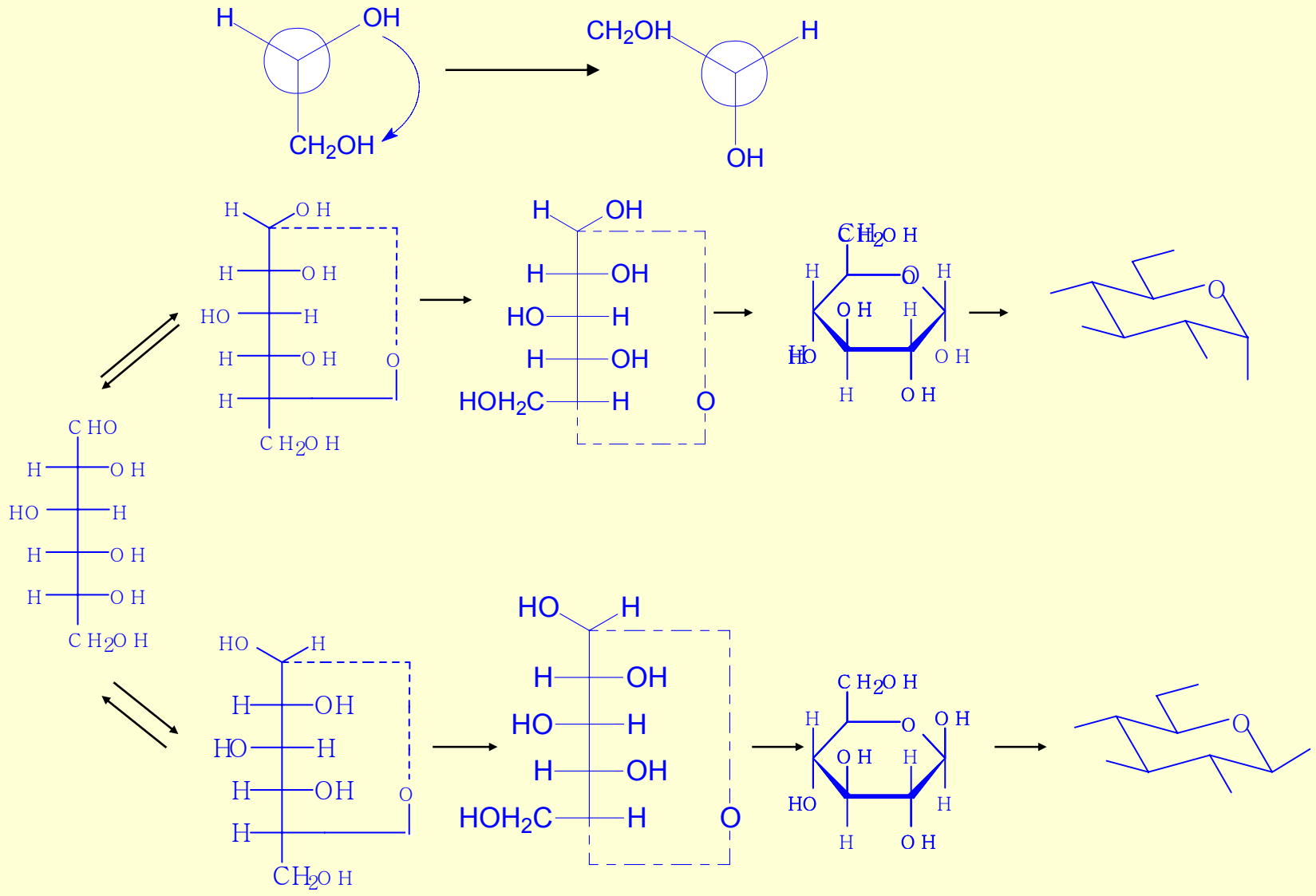
Fischer



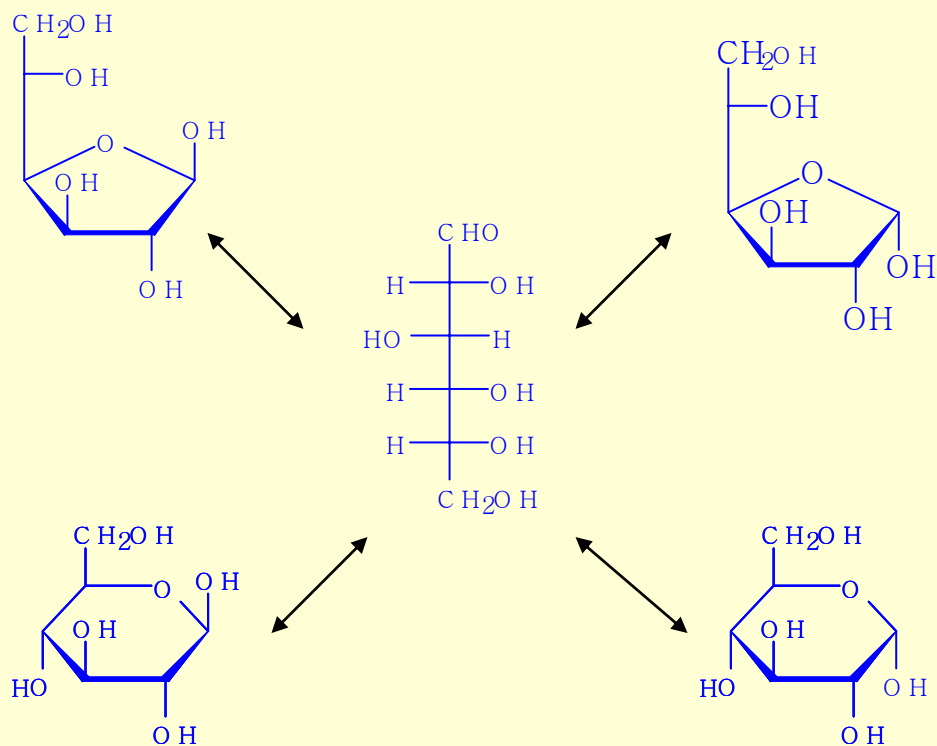
Haworth



优势构象式



二、糖的氧环

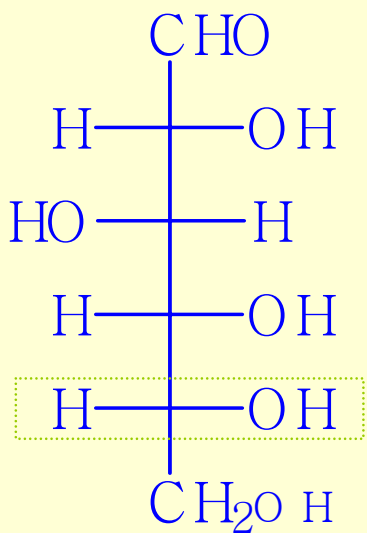


五元氧环糖称为呋喃型糖
(furanose)

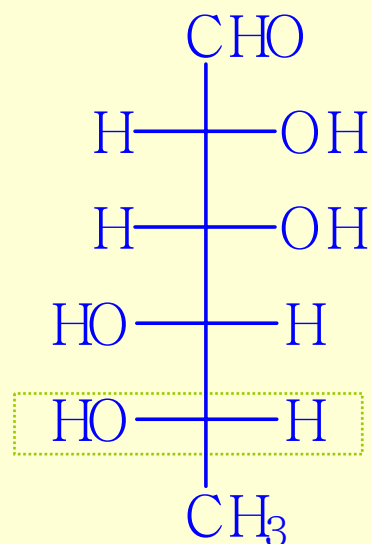
六元氧环糖称为吡喃型糖
(pyranose)

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。

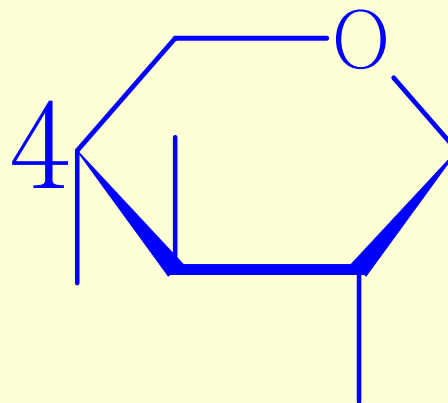
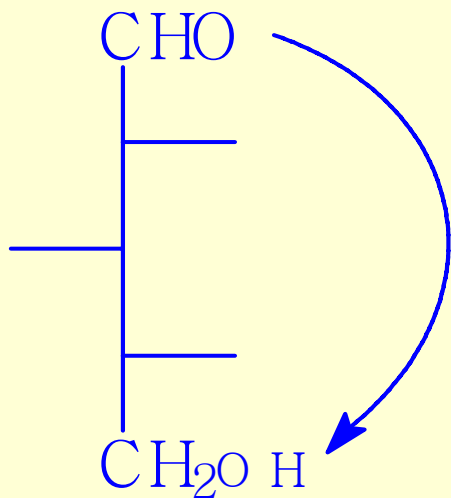


D-葡萄糖



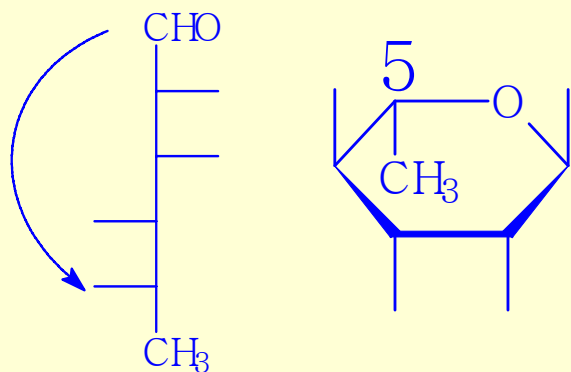
L-鼠李糖

- 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。



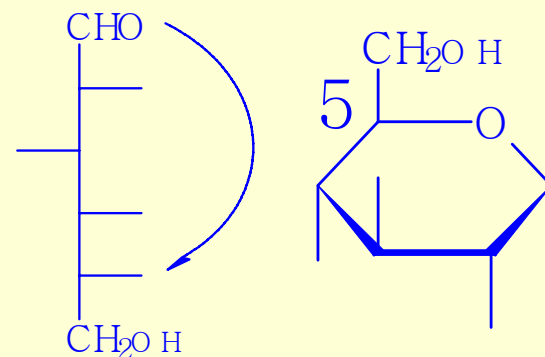
D-木糖 (D-xylose, Xyl)

- 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

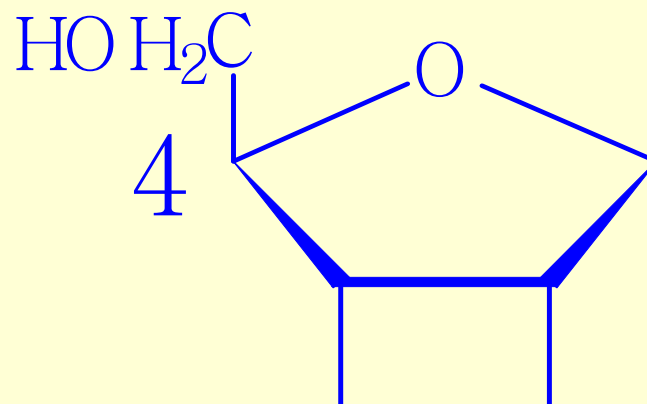
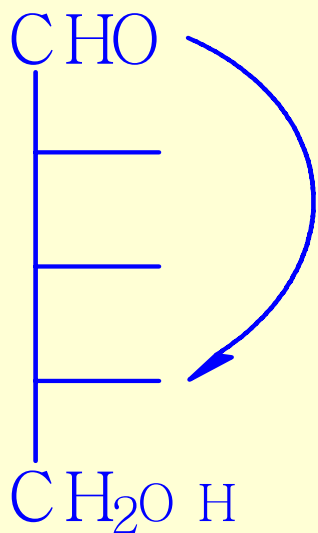
(L-rhamnose, Rha)



D-葡萄糖

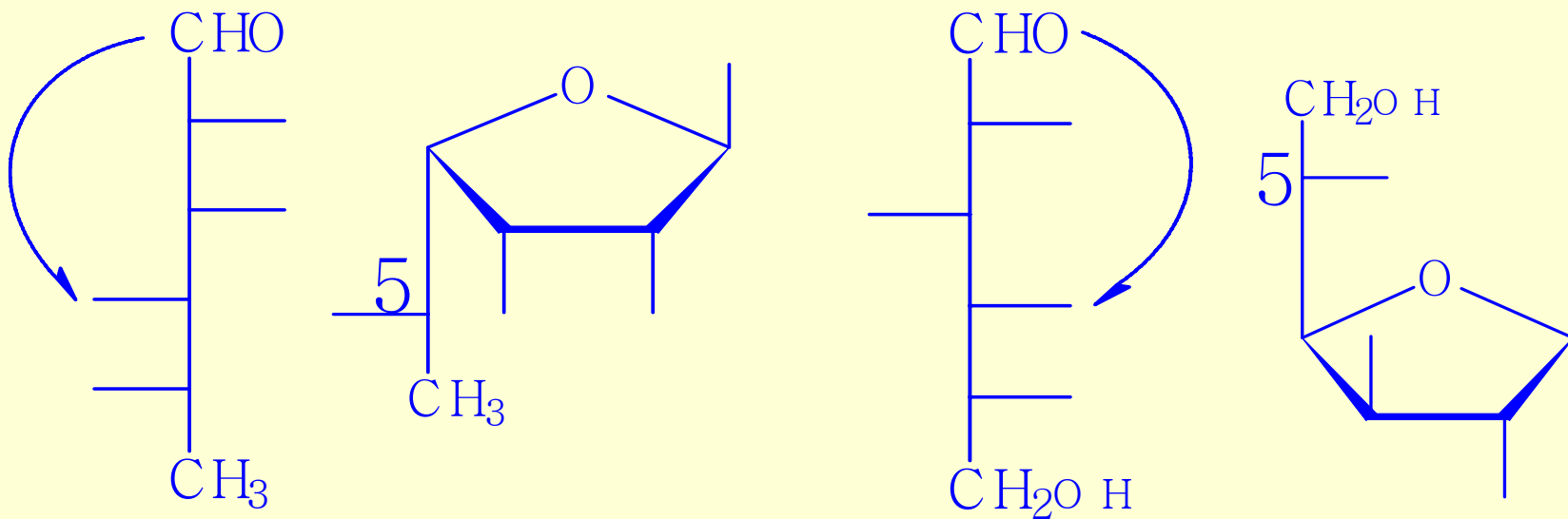
(D-glucose, Glc)

- 五碳呋喃型糖： C4-R在面下时为L型糖， 在面上时为D-型糖。



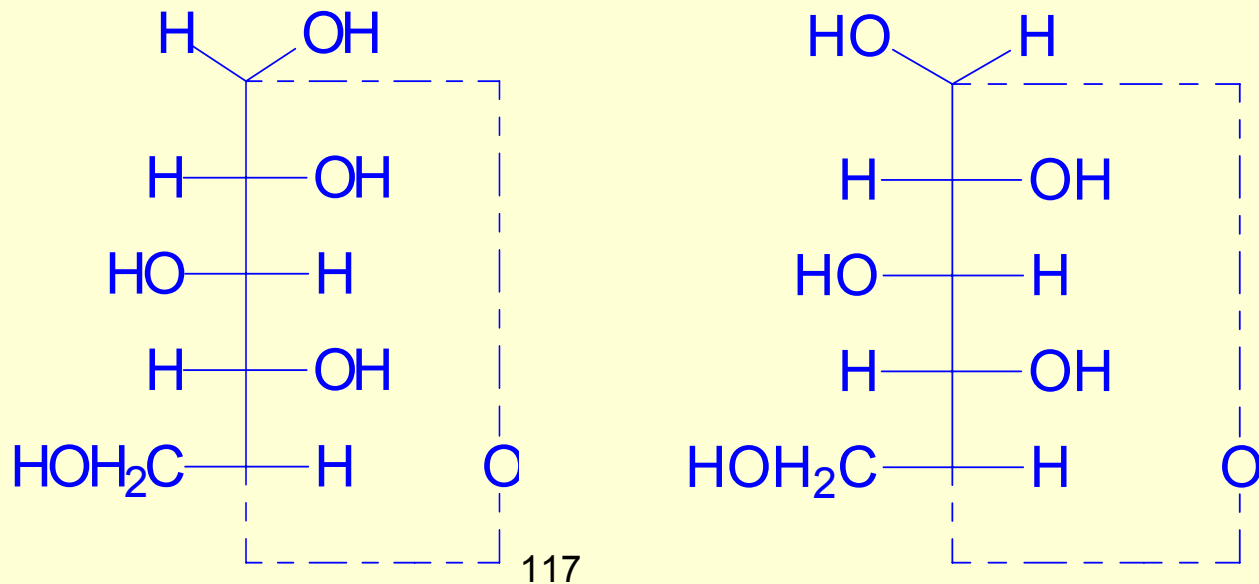
D-核糖 (D-ribose, Rib)

- 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。

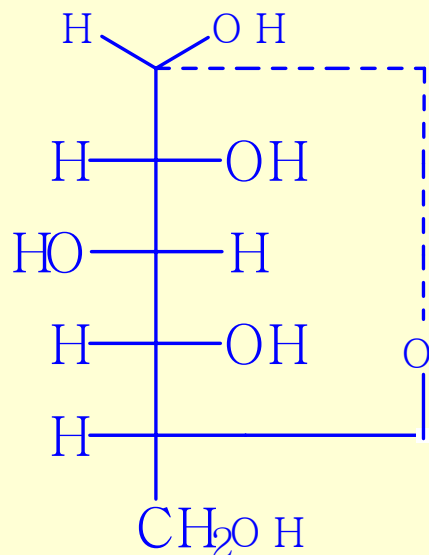


四、糖的端基差向异构

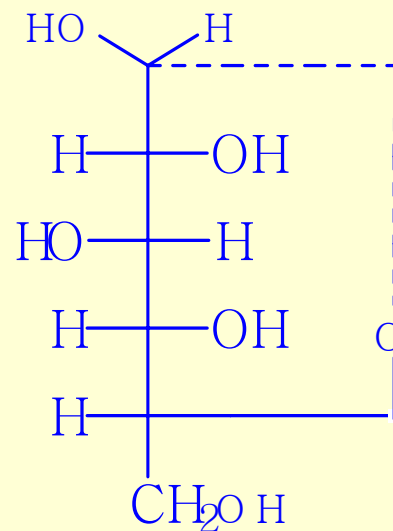
单糖成环后形成了一个新的手性碳原子，该碳原子为端基碳（anomeric carbon），形成一对异构体为端基差向异构体（anomer），有 α 、 β 两种构型。



- 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。

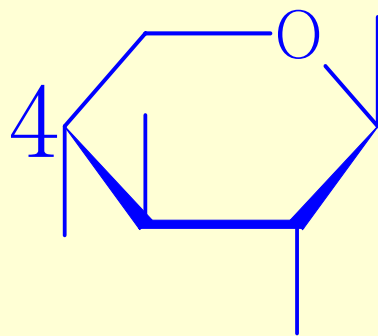


α -构型

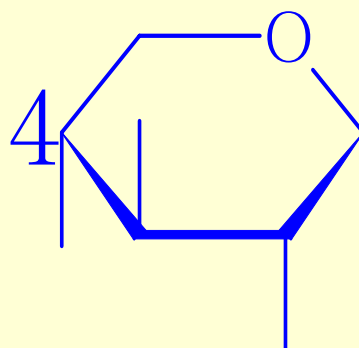


β -构型

- 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。

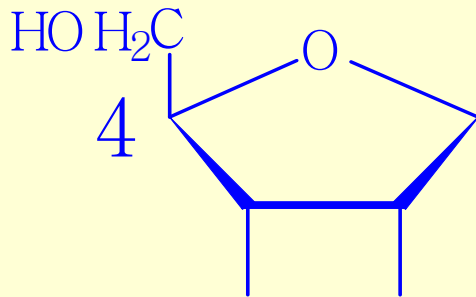


β -D-木糖

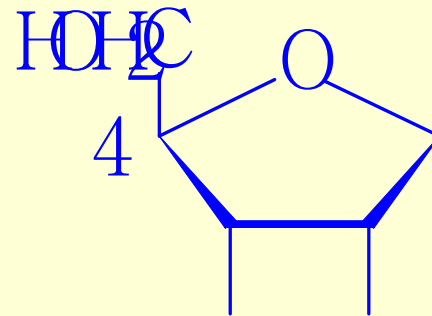


α -D-木糖

- 五碳呋喃型糖：C4-R与端基羟基在同侧为 β 型，异侧为 α 型。

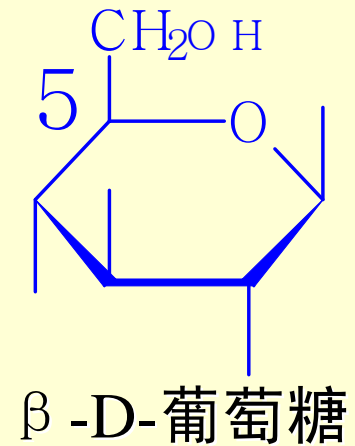
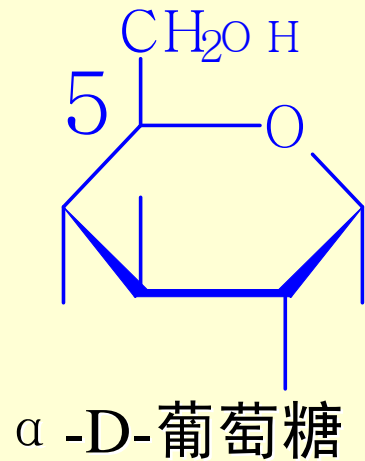


β -D-核糖

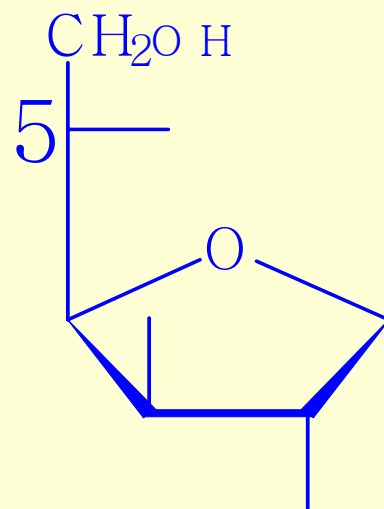
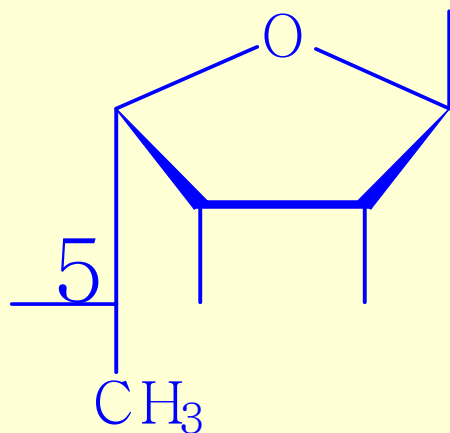


α -D-核糖

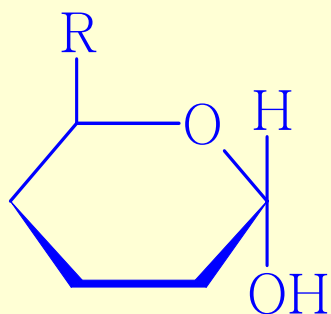
- 甲基五碳、六碳吡喃型糖： C5-R与端基羟基在同侧为 β 构型，异侧为 α 构型。



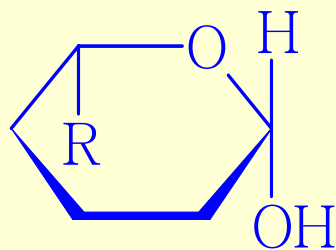
- 甲基五碳呋喃型糖和六碳呋喃型糖： C5-OH的写法无约定俗成的规定，无法判断绝对构型。



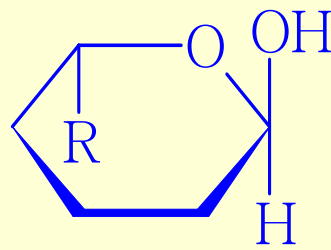
- α 、 β 仅表示端基碳的相对构型。从糖的端基碳绝对构型来看， α -D和 β -L、 α -L和 β -D 构型是一样的。



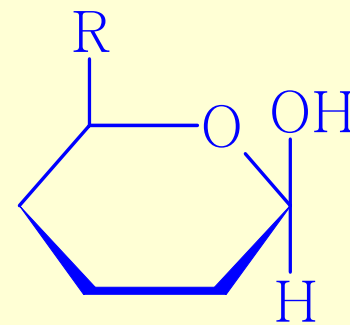
α -D-糖



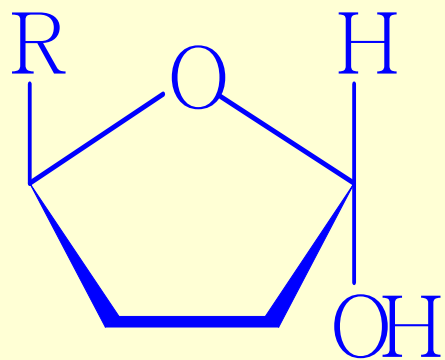
β -L-糖



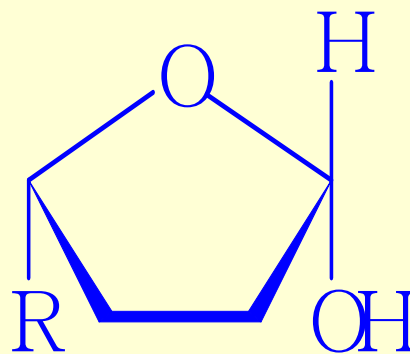
α -L-糖



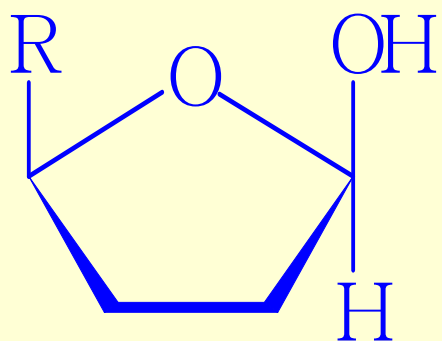
β -D-糖



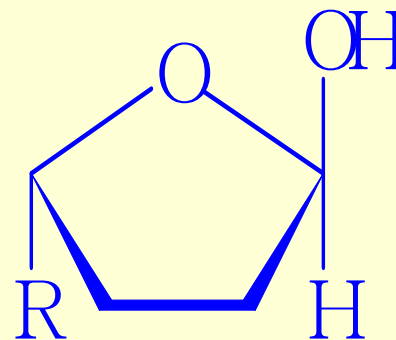
α -D-糖



β -L-糖



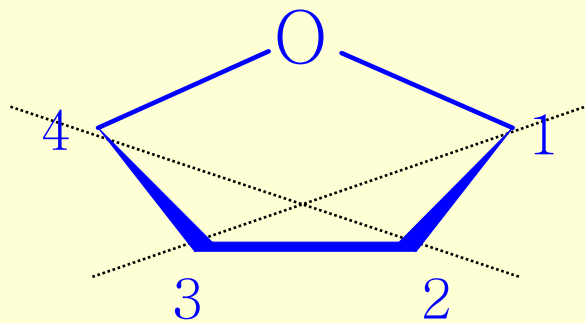
β -D- 糖



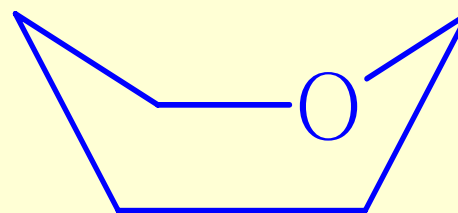
α -L-糖

五、糖的构象

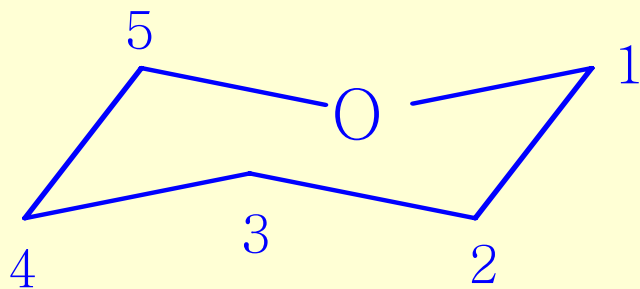
呋喃糖的五元氧环基本为一平面。吡喃糖有船式和椅式两种构象，以椅式为主。根据 C_1 的存在形式又可分为C1式和1C式



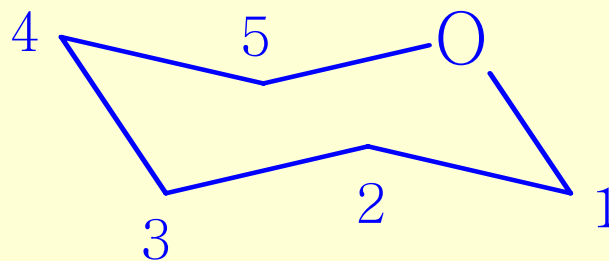
信封式



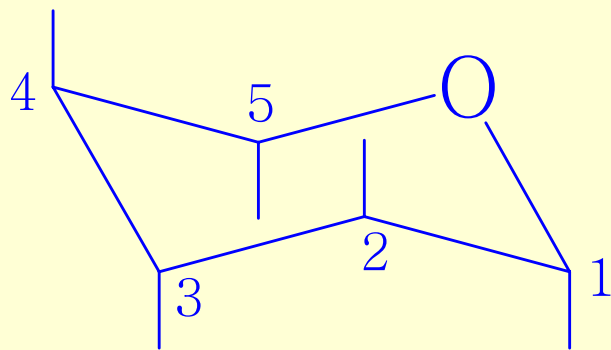
船式



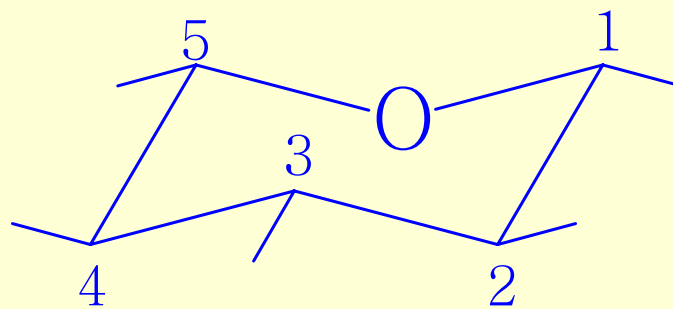
椅式 1C_4 ($1C, A$)



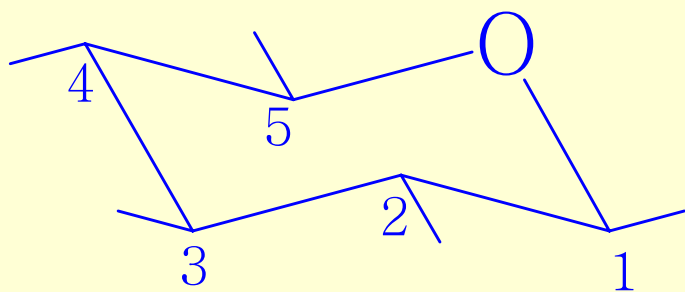
椅式 4C_1 ($C1, N$)



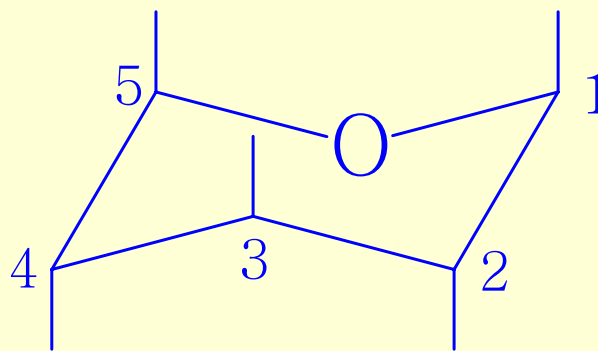
C1 (L)



1C (L)

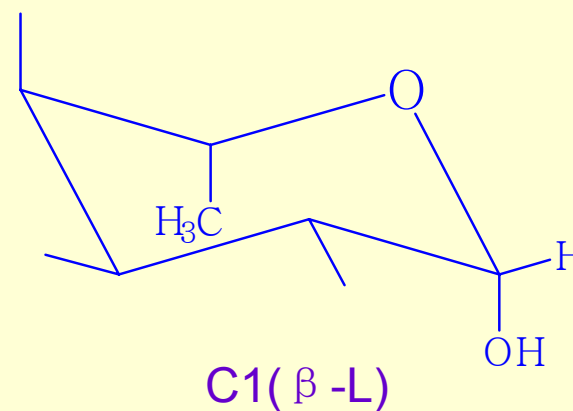
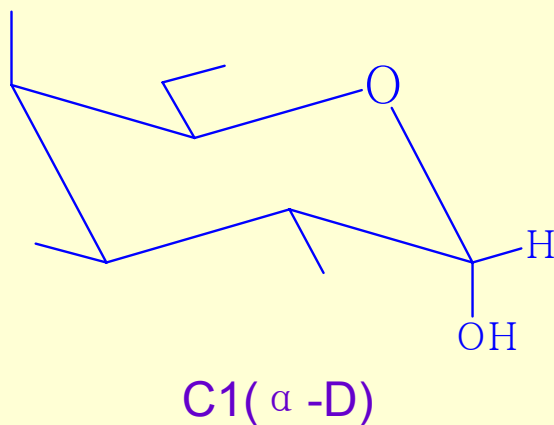
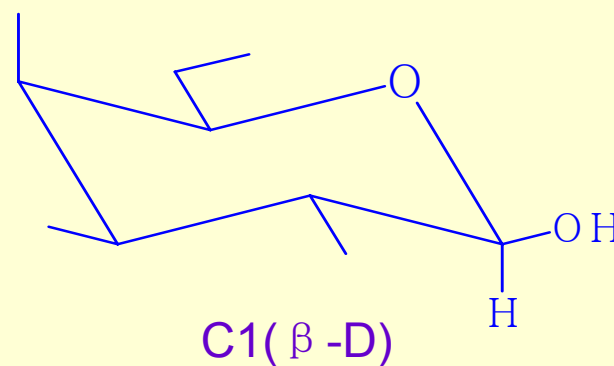
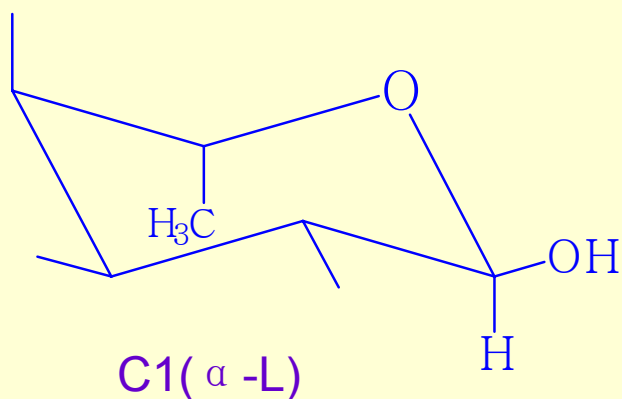


C1(D)



1C (D)

- α -L、 β -D，C1式， C_1 -OH在e键（平伏键），
 α -D、 β -L，C1式， C_1 -OH在a键（直立键）



第二节 糖和苷的分类

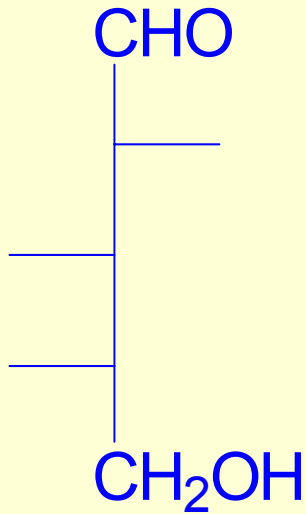
糖类物质根据其能否水解和分子量的大小分为

单糖、低聚糖和多糖

一、单糖类（monosaccharide）

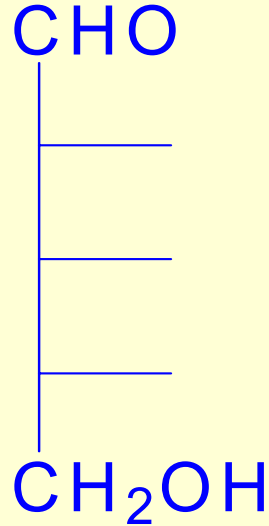
天然单糖以五碳糖六碳糖最多，多数在生物体内呈结合状态，只有葡萄糖、果糖等少数单糖游离存在。

(一) 五碳醛糖 (aldopentose)



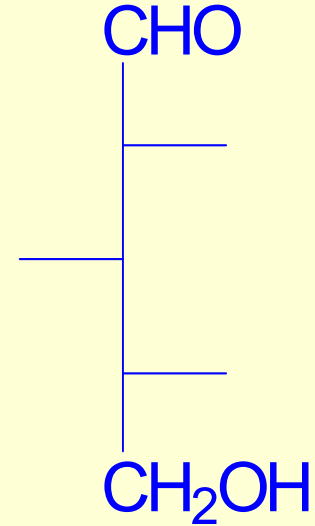
L-阿拉伯糖

(L-arabinose, Ara)



D-核糖

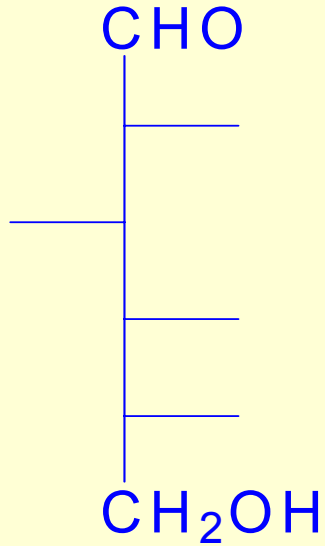
(D-ribose, Rib)



D-木糖

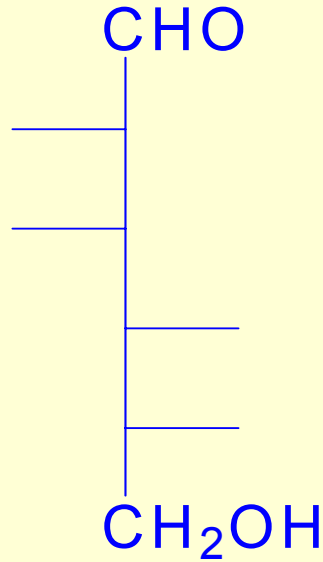
(D-xylose, Xyl)

(二) 六碳醛糖 (aldohexoses)



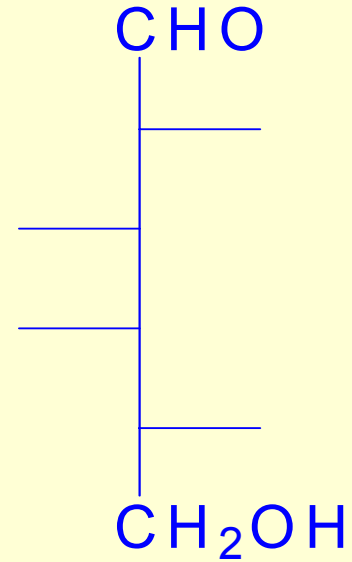
D-葡萄糖

(D-glucose, Glc)



D-甘露糖

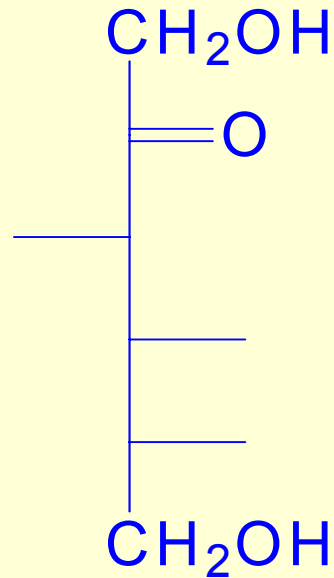
(D-mannose, Man)



D-半乳糖

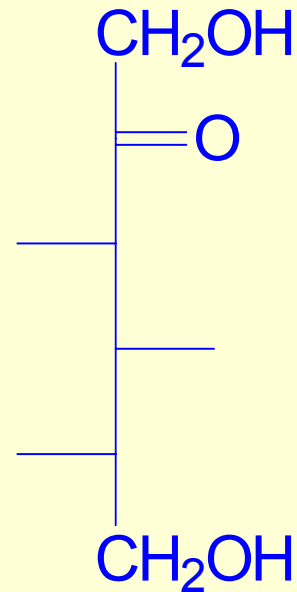
(D-allose, All)

(三) 六碳酮糖 (ketohehexose, hexulose)



D-果糖

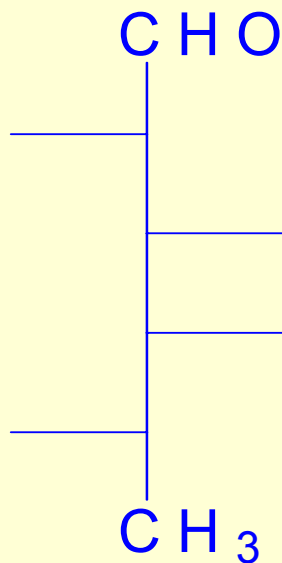
(D-fructose, Fru)



L-山梨糖

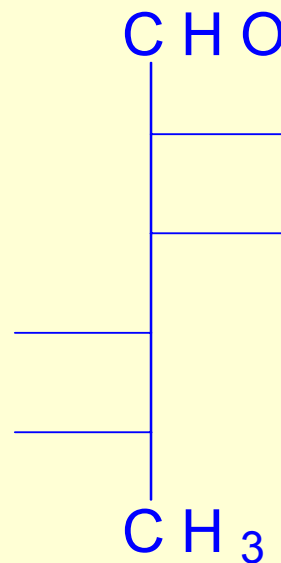
(L-sorbose)

(四) 甲基五碳醛糖



L-夫糖

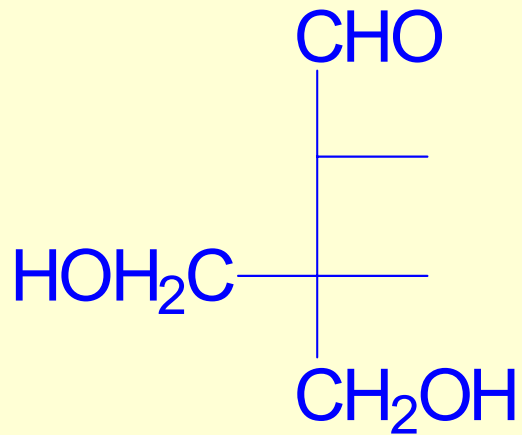
(L-fucose)



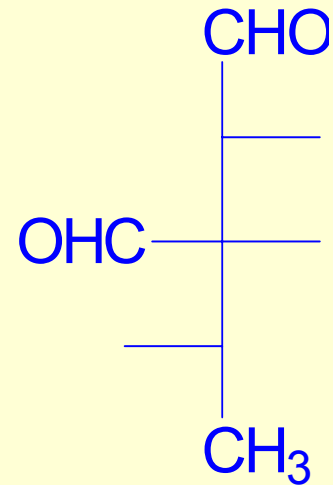
L-鼠李糖

(L-rhamnose, Rha)

(五) 支碳链糖

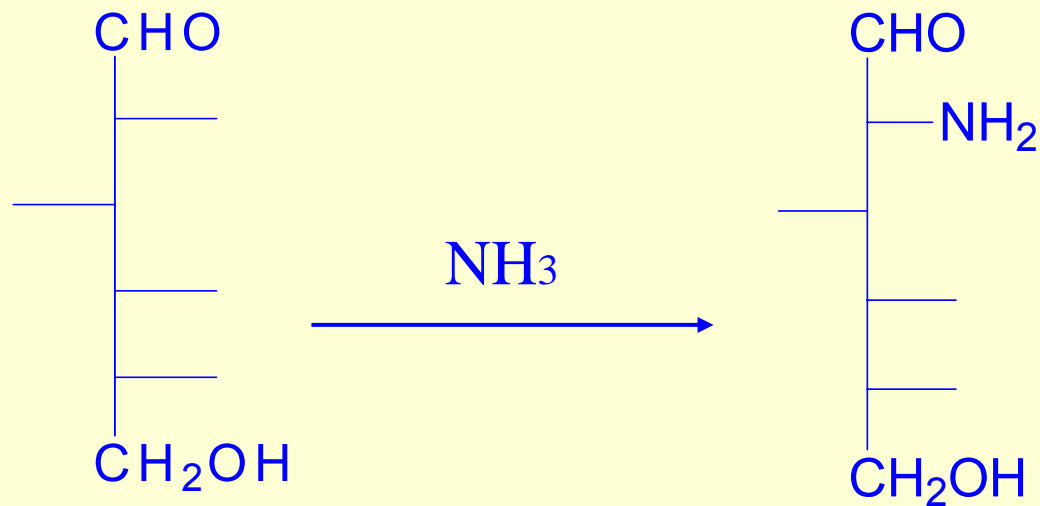


D-芹糖
(D-apiose)



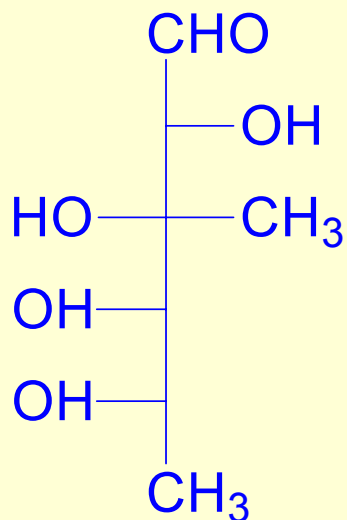
L-链酶糖
(L-rhamaose, Rha)

(六) 氨基糖 (amino sugar)



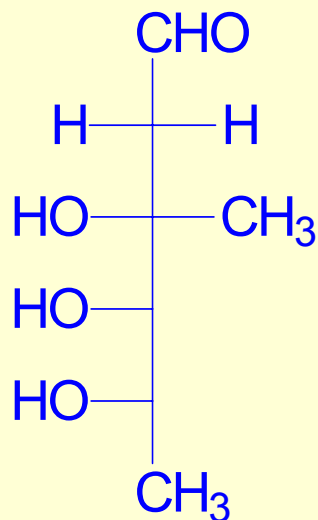
2-氨基-2-去氧-D-葡萄糖
(D-glucosaming)

(七) 去氧糖 (deoxysugars)



红霉糖

(L-cadinose)

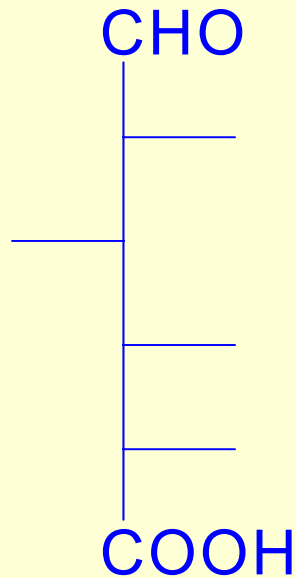


碳霉糖

(L-mycarose)

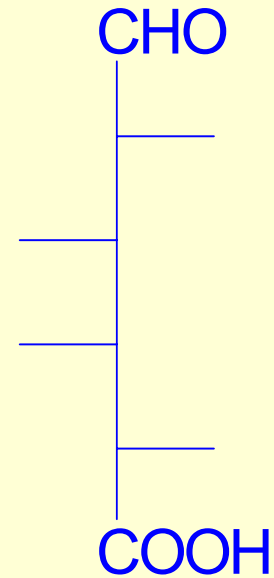
(八) 糖醛酸 (uronic acid)

单糖中的伯醇基被氧化成羧基的化合物。



D-葡萄糖醛酸

(D-glucuronic acid)

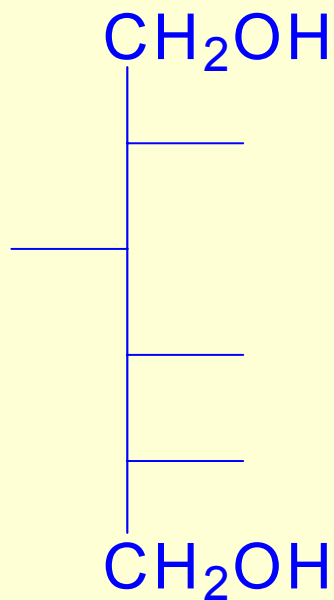


D-半乳糖醛酸

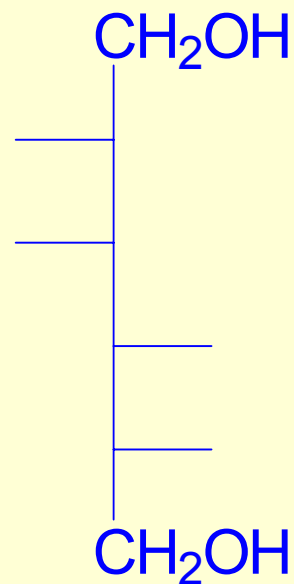
(D- galactocuronic)

(九) 糖醇

单糖中的羰基被还原成羟基的化合物。



D-山梨醇
(D-mannitol)



D-甘露醇
(D-mannitol)

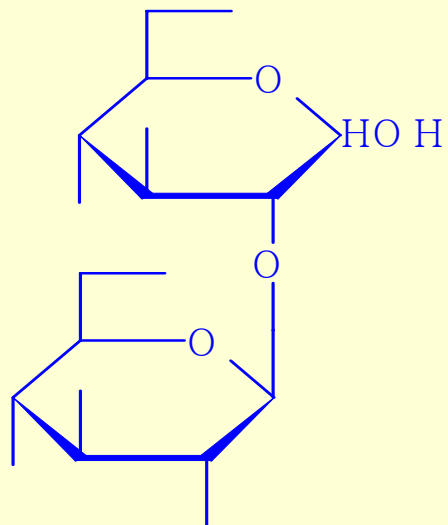
二、低聚糖（oligosaccharides）

由2~9个单糖通过苷键结合而成的直链或支链聚糖。

按含有单糖的个数分为二糖、三糖、四糖等。

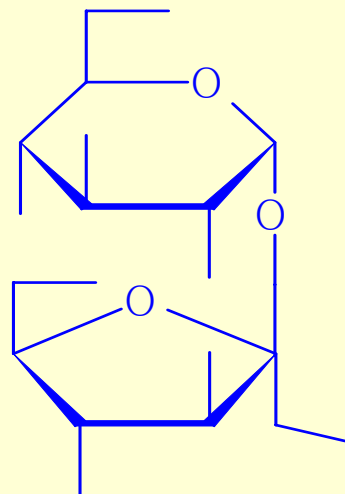
- 按是否含有游离的醛基和酮基分为**还原糖**和**非还原糖**。
- 具有游离醛基或酮基的糖为**还原糖**。

由半缩醛或半缩酮上的羟基通过脱水缩合而成的聚糖没有还原性，为**非还原糖**。



槐糖

β -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)-D-glcp



蔗糖

α -D-Fruf-(1 \rightarrow 1)- α -D-Glcp

■由淀粉水解成的一种由6~8个葡萄糖以-1, 4-环状结合的结晶性低聚糖, 称为(α , β , γ)环糊精。

三、多聚糖类（polysaccharides）

由十个以上单糖通过苷键连接而成的糖称为多聚糖。

- 不溶于水的作为动植物的支持组织的多糖；溶于水的作为动植物的贮存养料的多糖。
- 均多糖和杂多糖
- 植物多糖；动物多糖

(一) 植物多糖

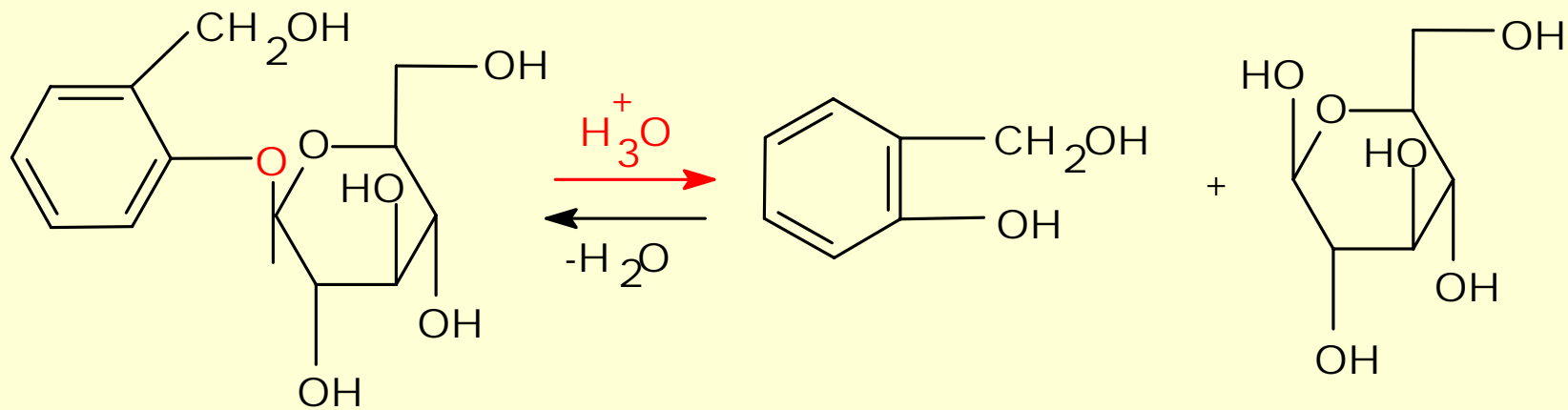
1. 淀粉 (starch)
2. 纤维素 (cellulose)
3. 果聚糖 (fructans)
4. 半纤维素 (hemicellulose)
5. 树胶 (gum)
6. 粘液质 (mucilage)

（二）动物多糖

- 1.糖原（glycogan）
- 2.甲壳素（chitin）
- 3.肝素（heparin）
- 4.硫酸软骨素（chonodrotin sulfata）
- 5.透明质酸（hyaluronic acid）

四、苷类

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。新生成的化学键即为苷键。



核苷

核苷元

糖

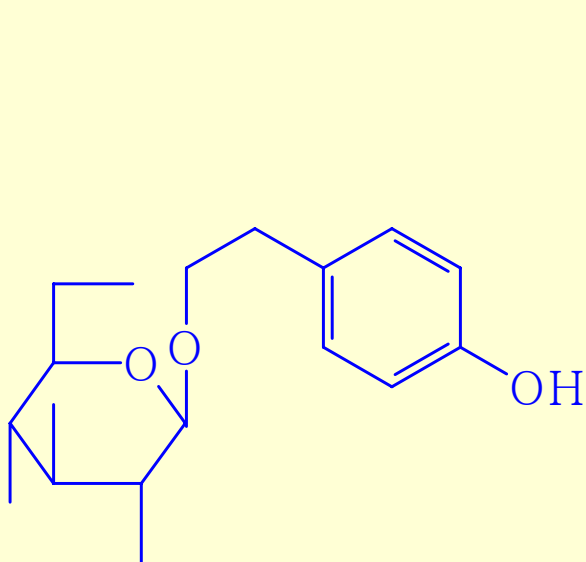
- 根据苷元的化学结构类型可将苷分为黄酮苷、蒽醌苷、苯丙素苷等。
- 根据苷的某些特殊性质或生理活性可分为皂苷、强心苷等。
- 根据在生物体内是原生还是次生，可分为原生苷和次生苷（次生苷就是从原生苷中脱掉一个以上单糖的苷）。
- 根据苷键原子的不同又可将苷分为氧苷、氮苷、硫苷、碳苷等。

(一) 氧苷

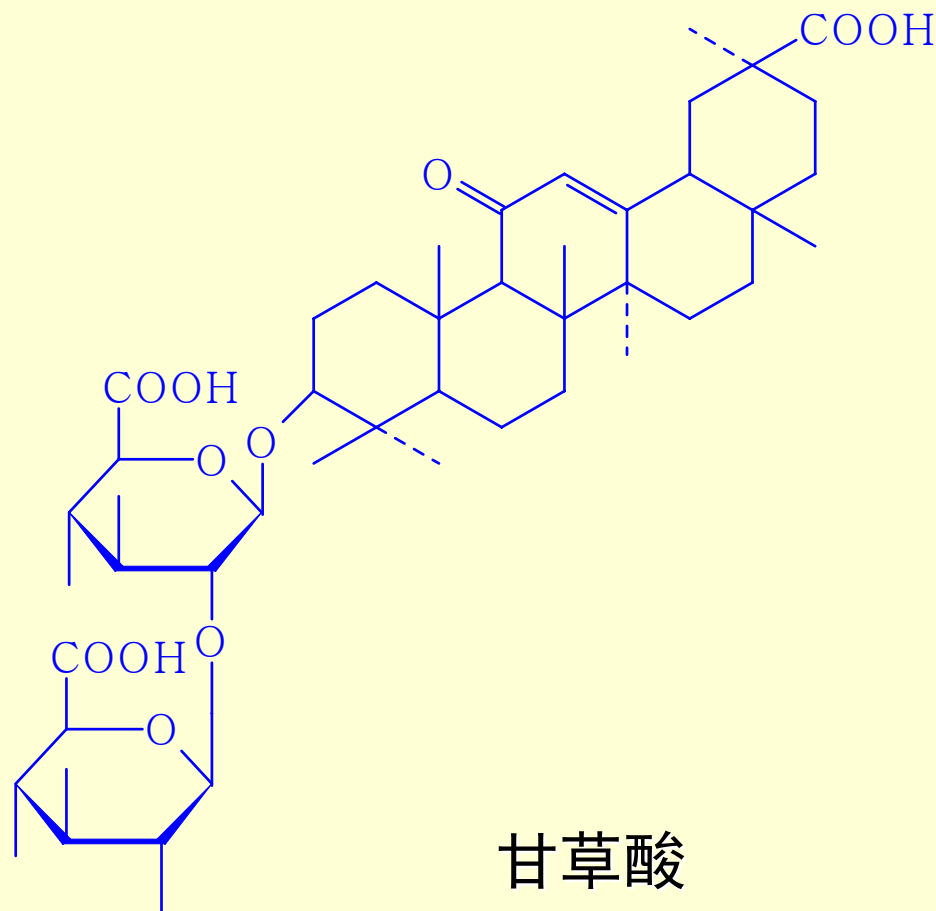
根据苷元成苷官能团的不同将氧苷 分为以下
几类：

醇苷、酚苷、氰苷、酯苷、吲哚苷。

1.醇苷：苷元上的醇羟基与糖或糖的衍生物的半缩醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。



红景天苷



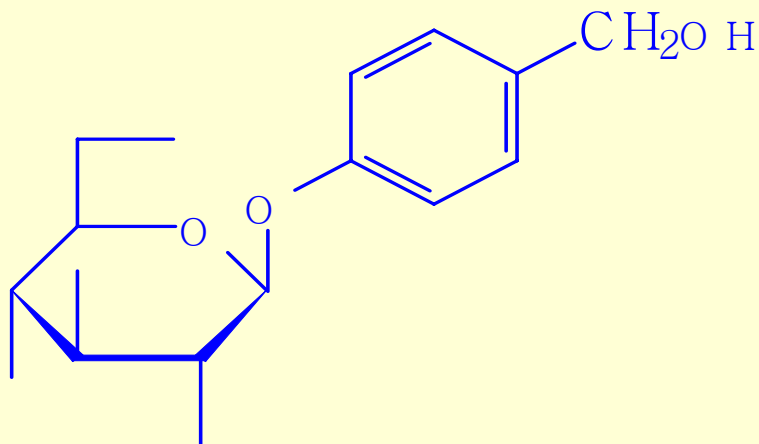
甘草酸

2. 酚苷：苷元上的酚羟基与糖或糖的衍生物的半缩

醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。

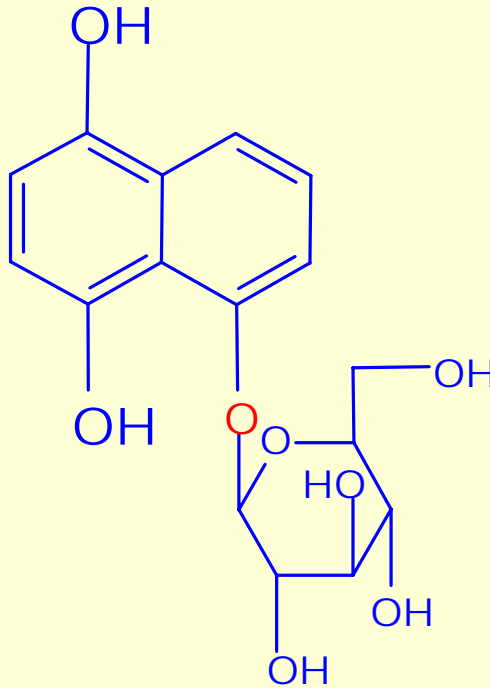
天然药物中为数很多，根据苷元不同又分为：

➤ 苯酚苷



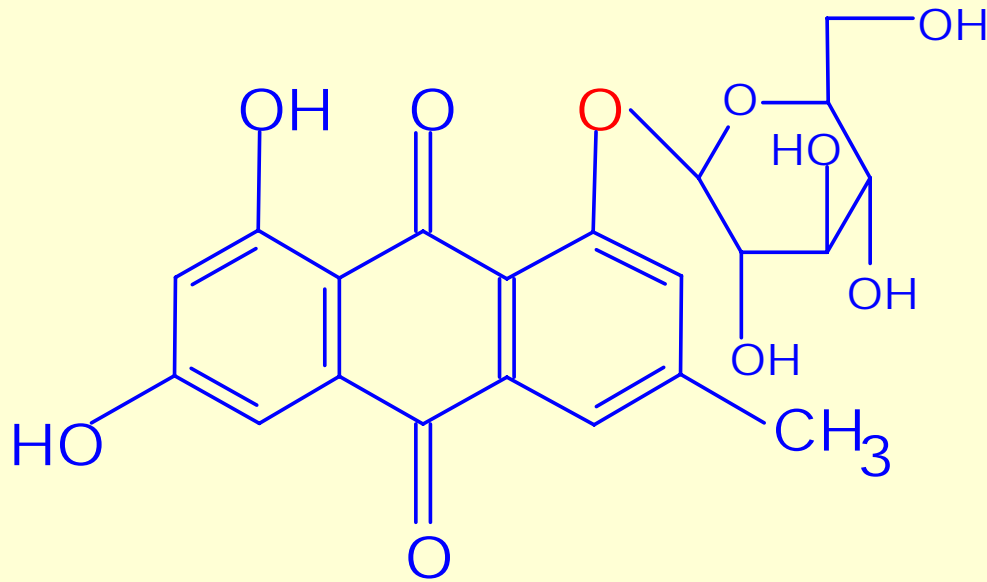
天麻苷

➤ 萘酚苷



氢化胡桃叶醌苷
(Hydrojuglone)

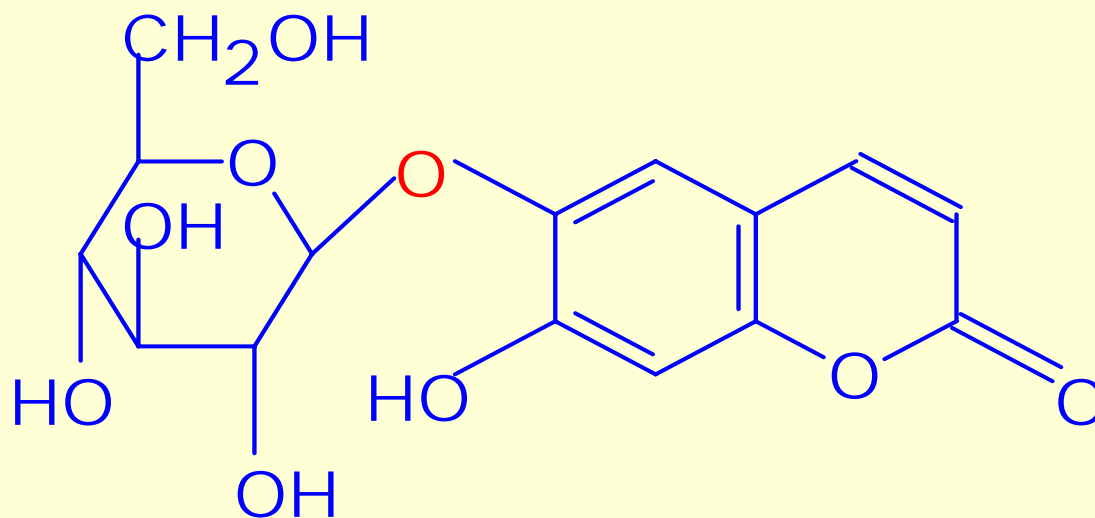
➤ 蒽醌苷



大黄酚苷

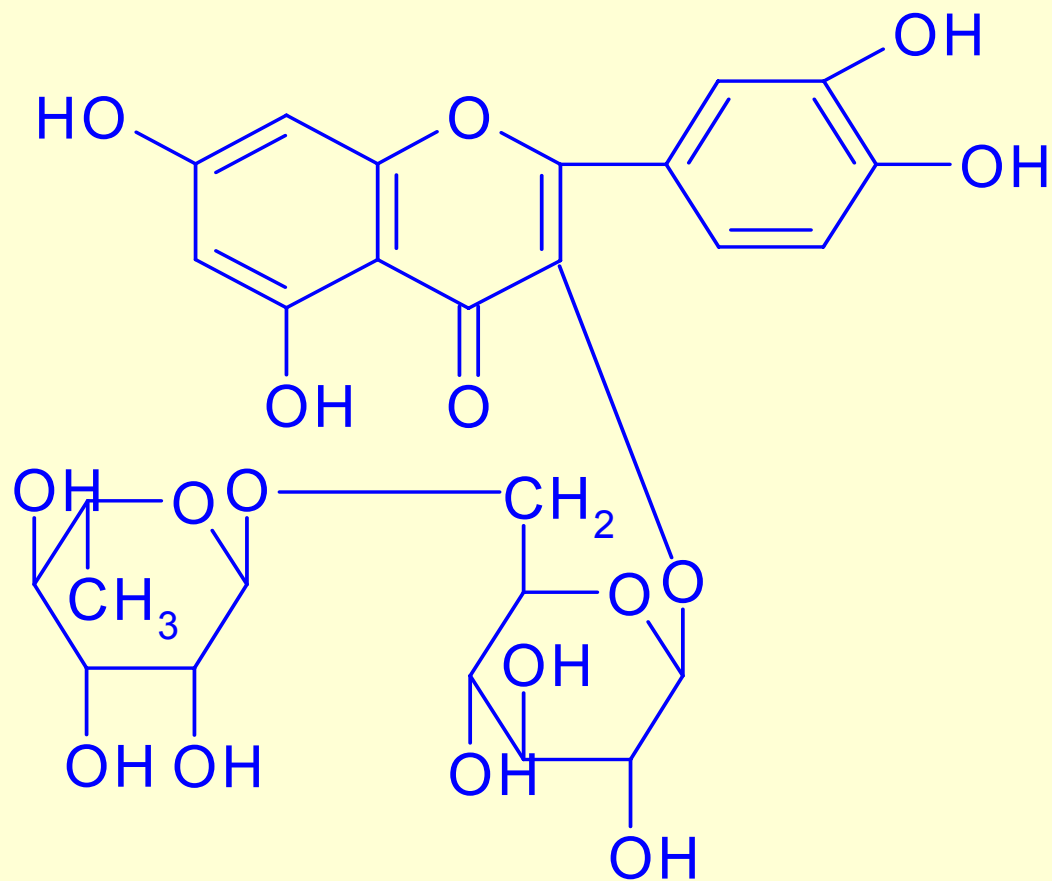
(Chrysophanol monoglycoside)

➤ 香豆素苷，如：



七叶苷 (Esculin)

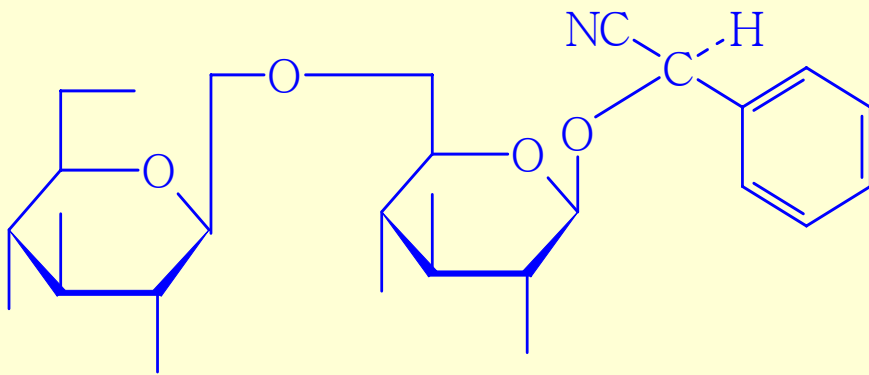
➤ 黄酮苷，如：



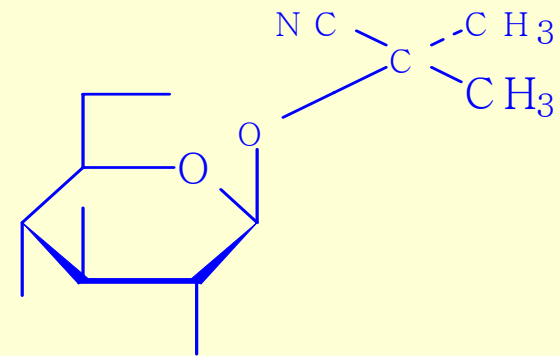
芦丁

3. 氰苷：是一类羟基腈与糖分子的端基羟基间缩合的衍生物，根据羟基与腈基的位置不同有：

➤ 主要有 α -羟腈的苷

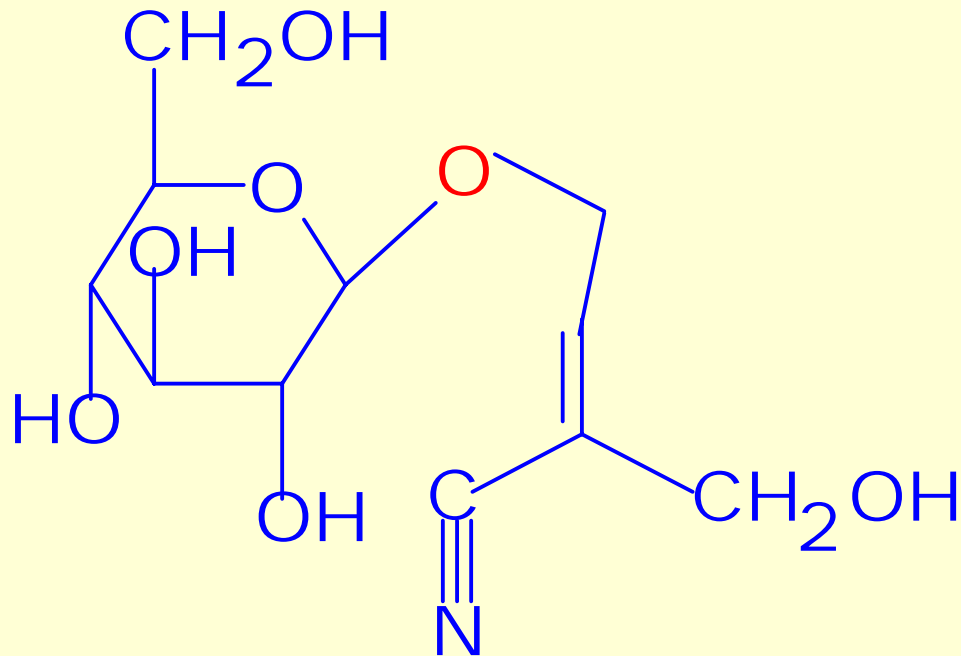


苦杏仁苷



亚麻氰苷

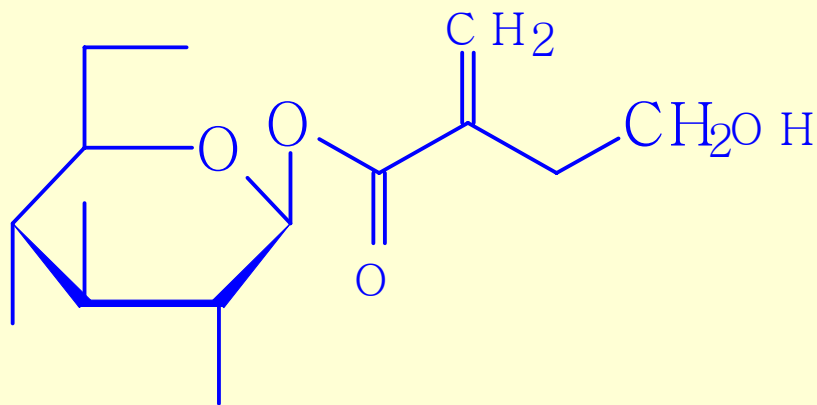
➤ γ -羟基腈苷，如：



垂盆草苷 (Sarmenosin)

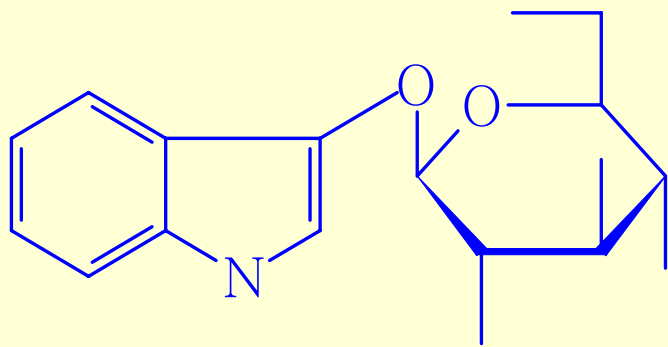
- α -羟基腈很不稳定易在酸和酶的催化作用下水解得到 α -羟腈苷元，它的性质不稳定很快就分解为醛或酮和氢氰酸，氢氰酸是止咳的有效成分，也容易引起人和动物中毒。

4.酯苷（酰苷）：苷元上的羧基与糖或糖的衍生物的半缩醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。

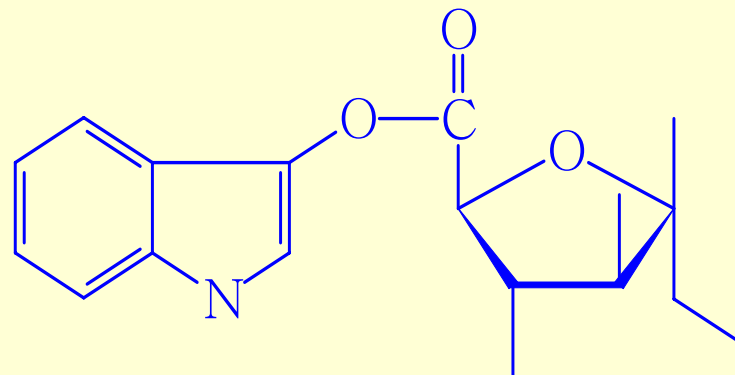


山慈菇苷A

5.吲哚苷：是吲哚醇羟基与糖脱水生成的苷。



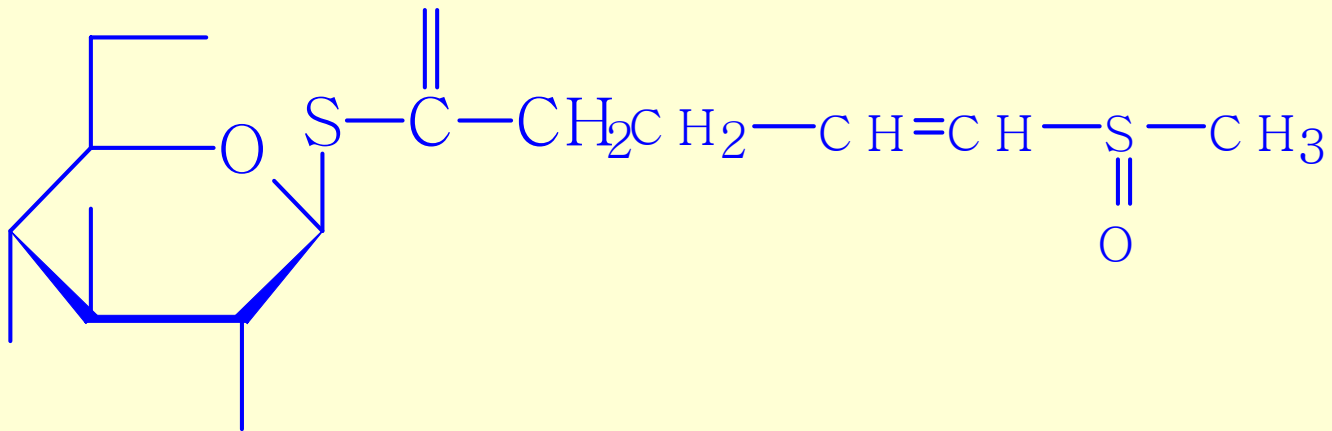
靛苷



靛蓝苷

(二) 硫苷

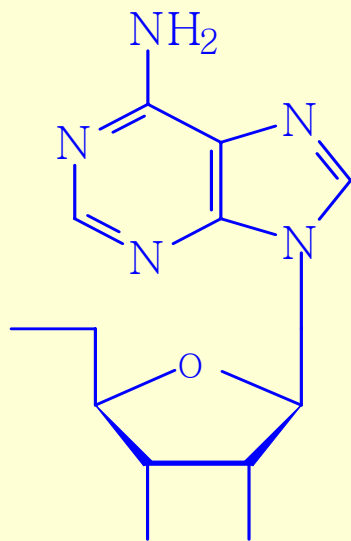
苷元上的巯基与糖或糖的衍生物的半缩醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。



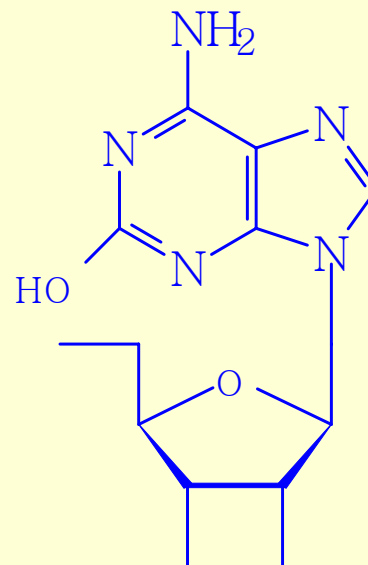
萝卜苷

(三) 氮苷

苷元上的氨基与糖或糖的衍生物的半缩醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。



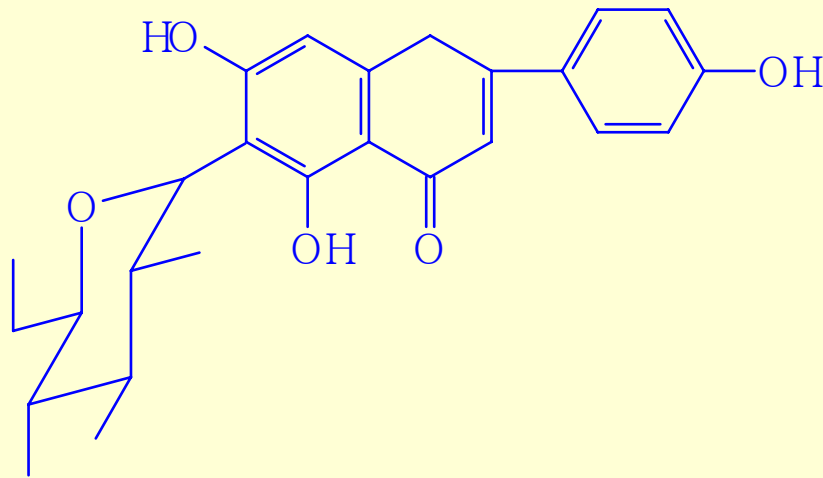
腺苷



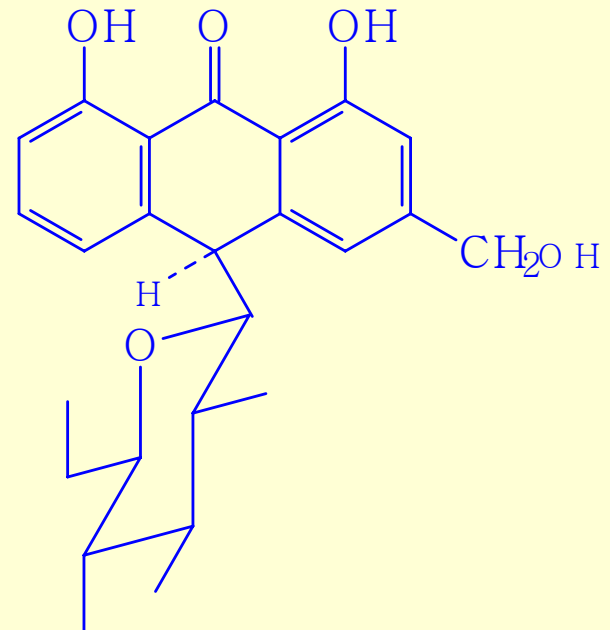
巴豆苷

(四) 碳苷

苷元碳上的氢与糖或糖的衍生物的半缩醛或半缩酮羟基脱一分子水缩合而成的化合物。



异牡荆素



芦荟苷

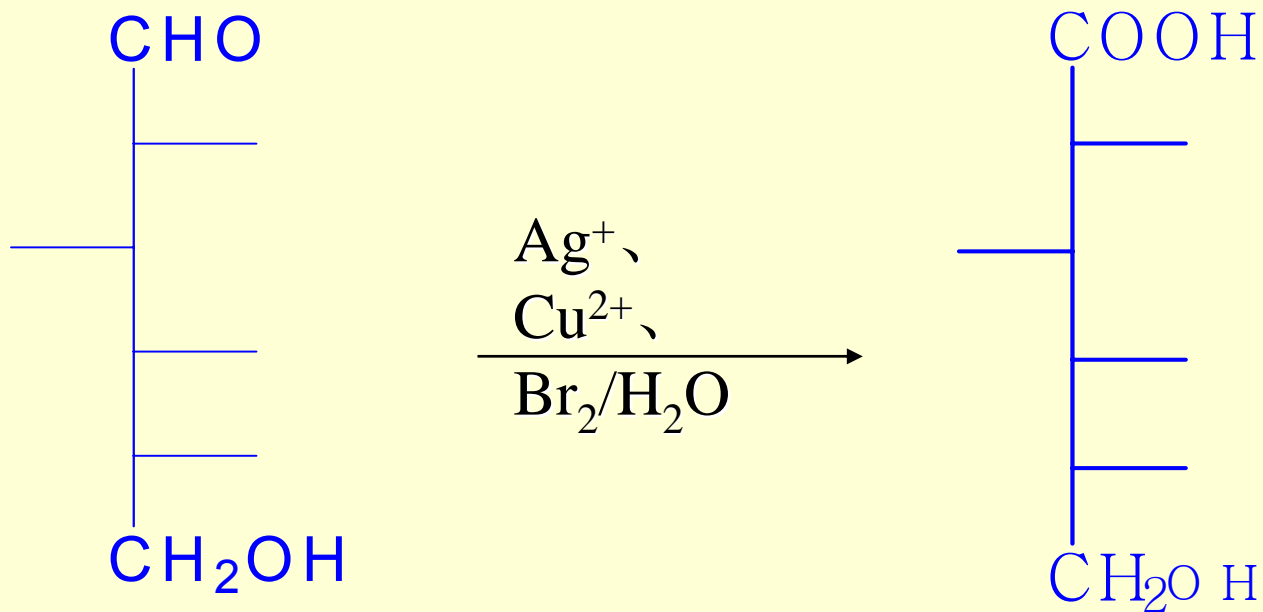
第三节 糖的化学性质

一、氧化反应

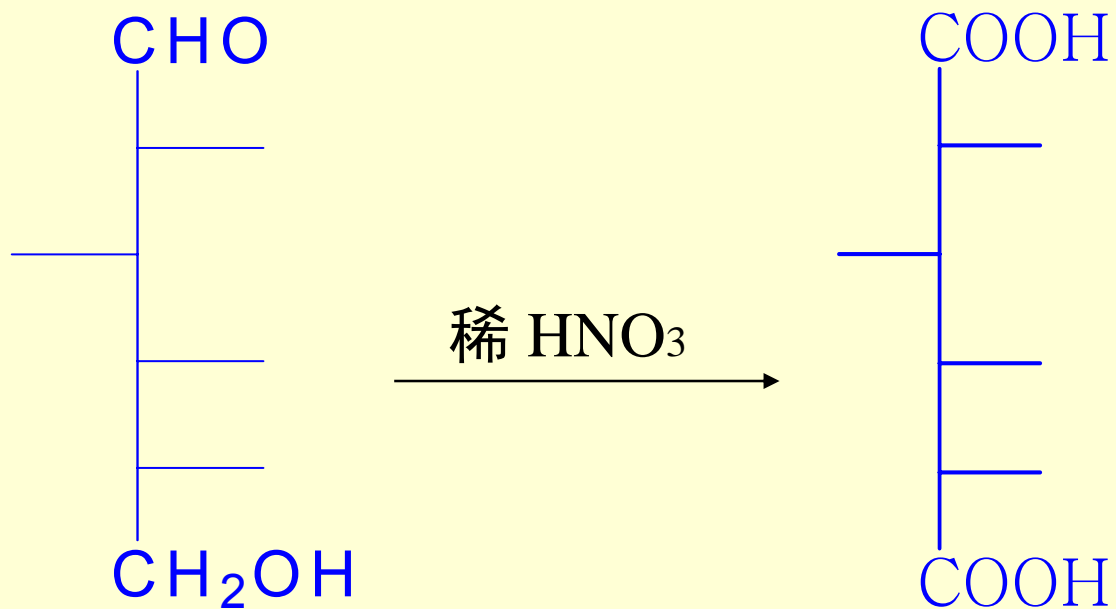
单糖分子中有醛（酮）基、伯醇基、仲醇基和邻二醇基结构，其易氧化程度为

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 \cong 反式（弱碱性）。

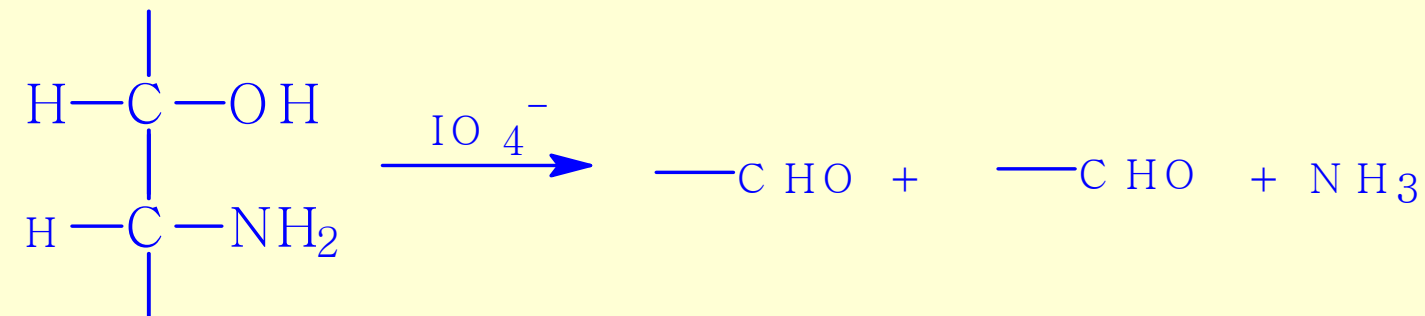
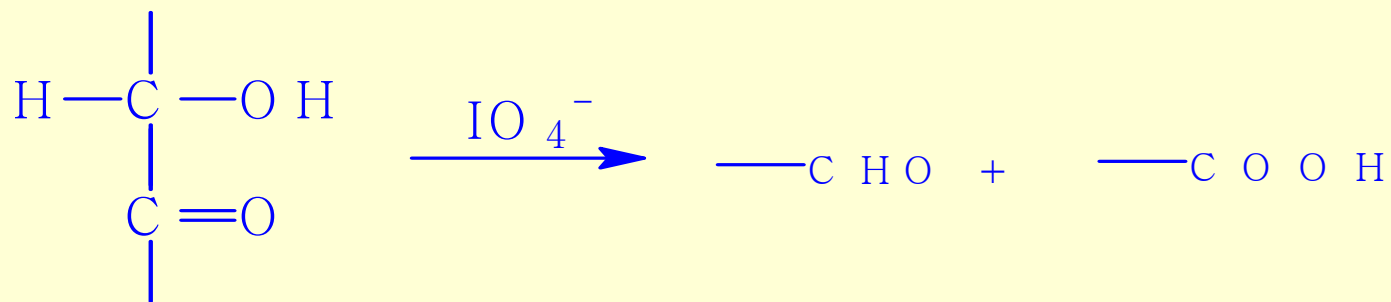
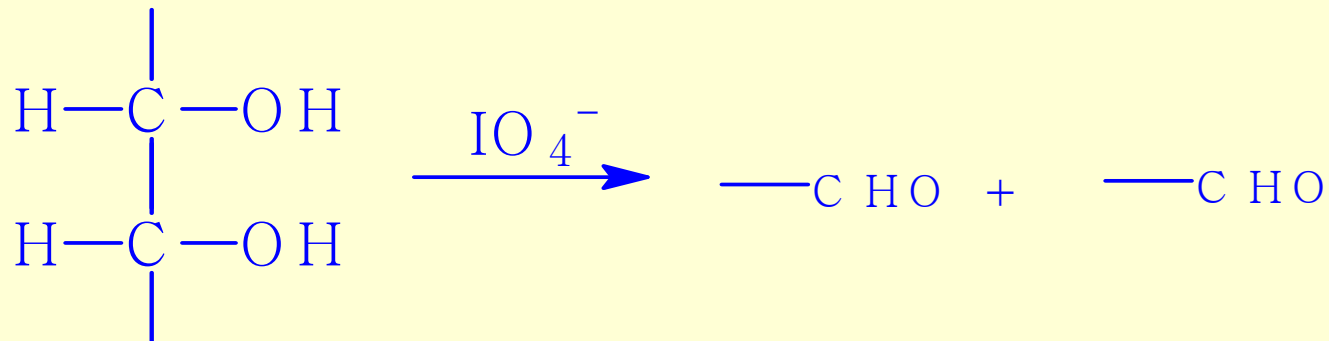
3.对固定在环的异边并无扭曲余地的邻二醇羟基不反应。

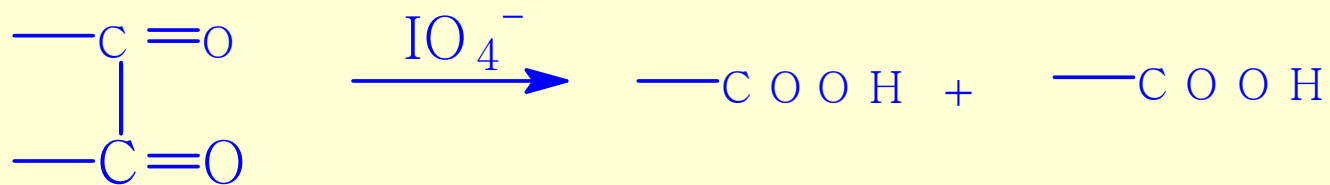
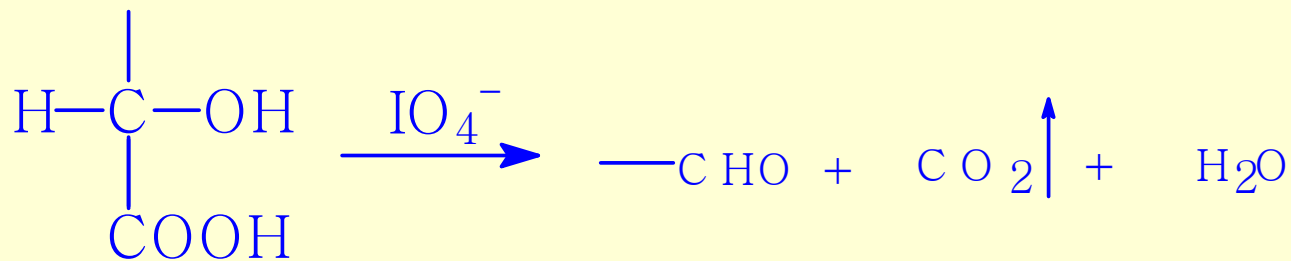
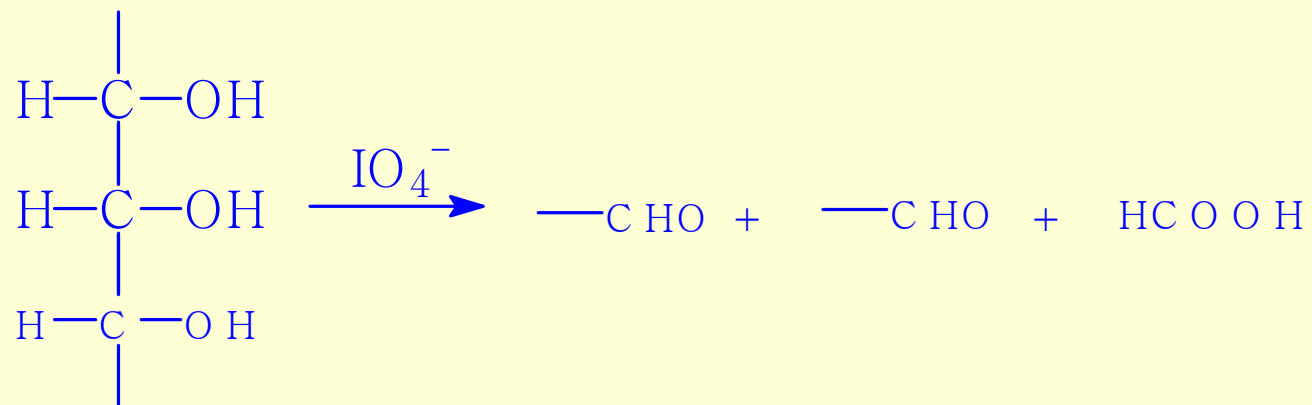
4.反应定量进行。

5.反应在水溶液或含水溶剂中进行。

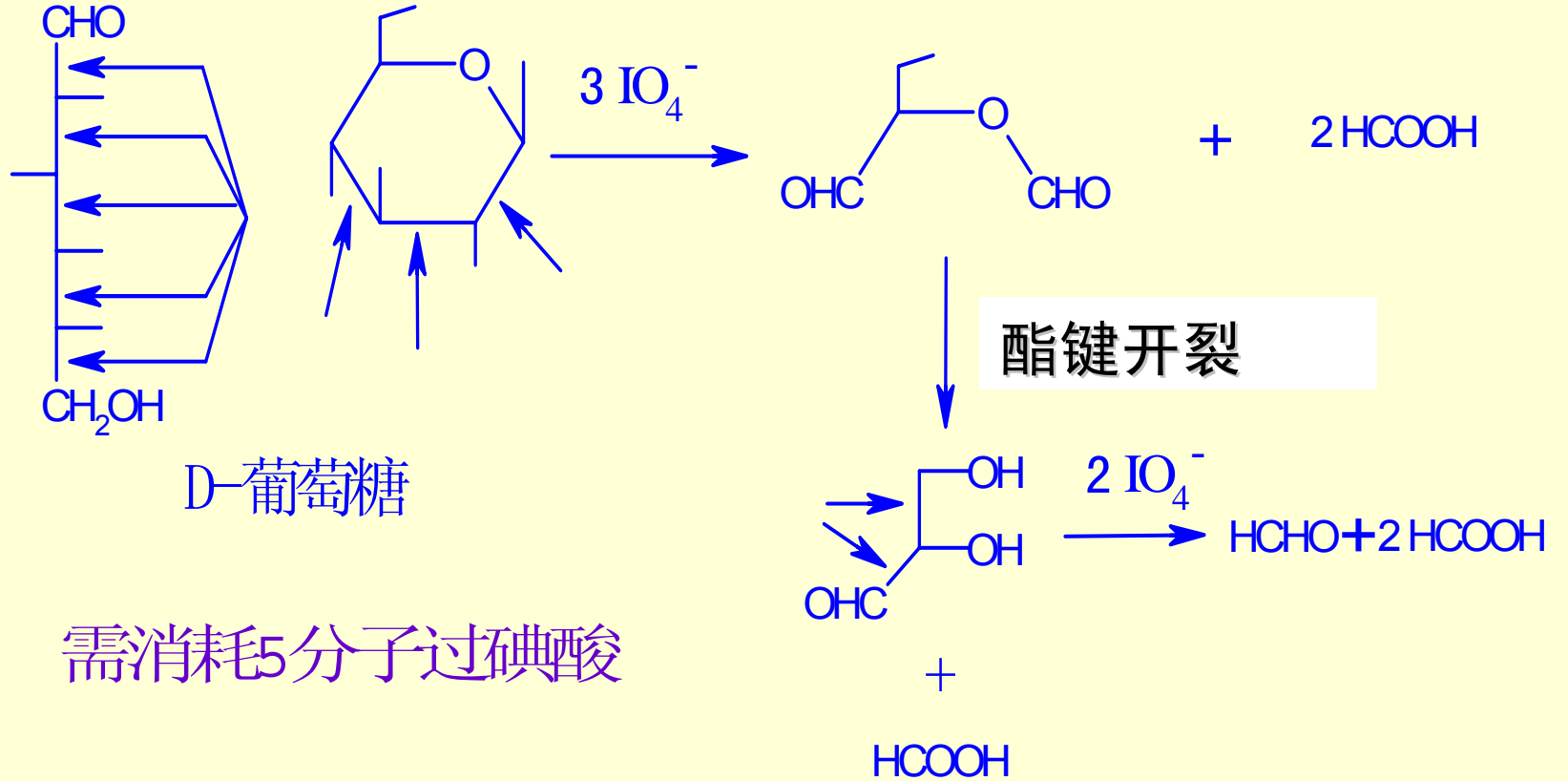
应用：

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。

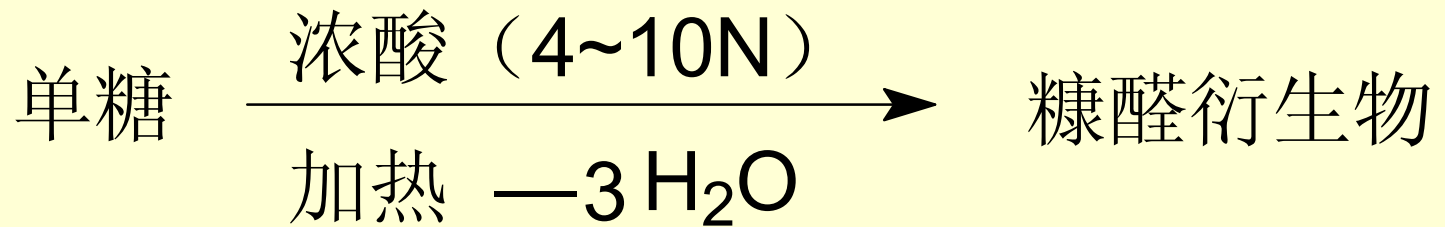
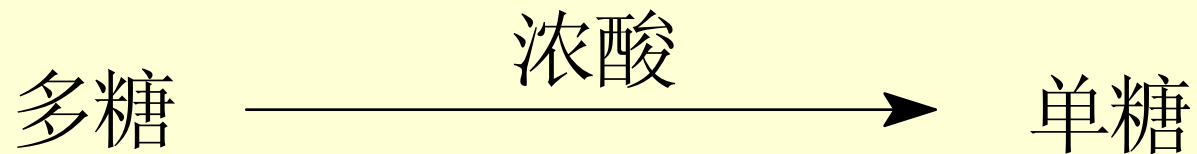


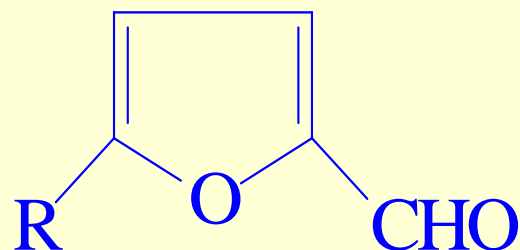


过碘酸氧化反应:



二、糠醛形成反应



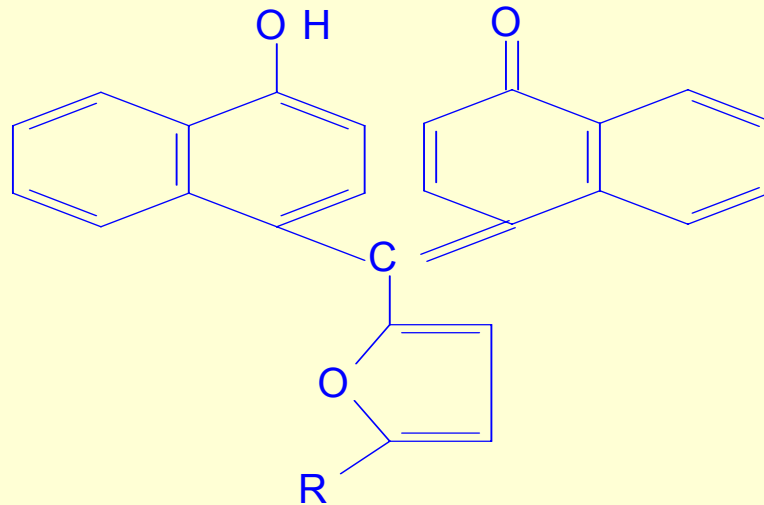
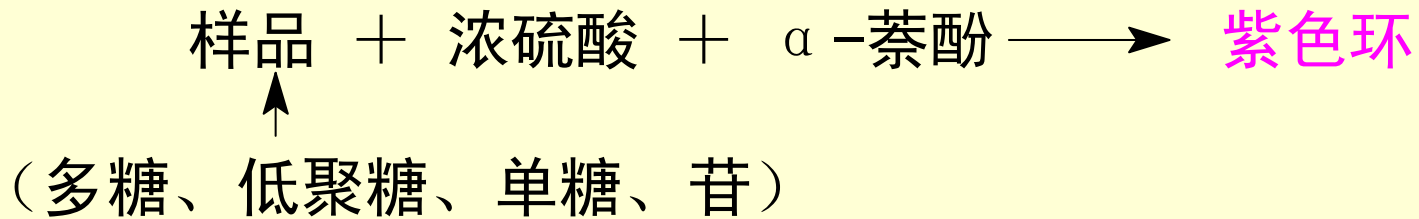


五碳糖	R=H	糠醛
甲基五碳糖	R=CH ₃	5-甲基糠醛
六碳糖	R=CH ₂ OH	5-羟甲基糠醛
六碳糖醛酸	R=COOH	5-羧基糠醛

糠醛衍生物 + 芳胺或酚类 $\xrightarrow{\text{缩合}}$ 显色

↓
(苯酚、萘酚、苯胺、葱酮等)

Molish 反应



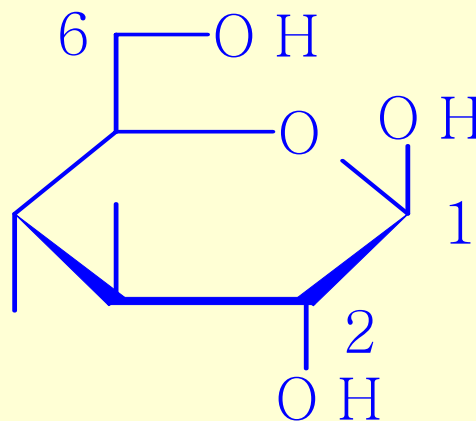
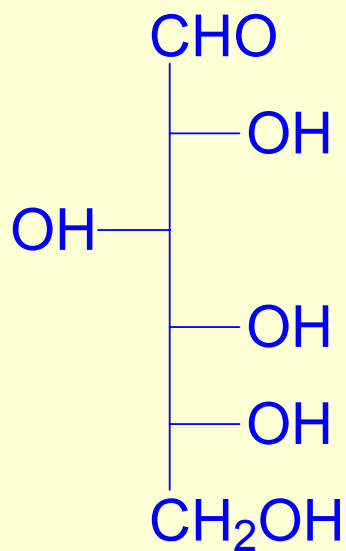
糠醛及衍生物与 α -萘酚缩合物

- 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) → 全乙酰化物

室温下放置即可获得全乙酰化产物

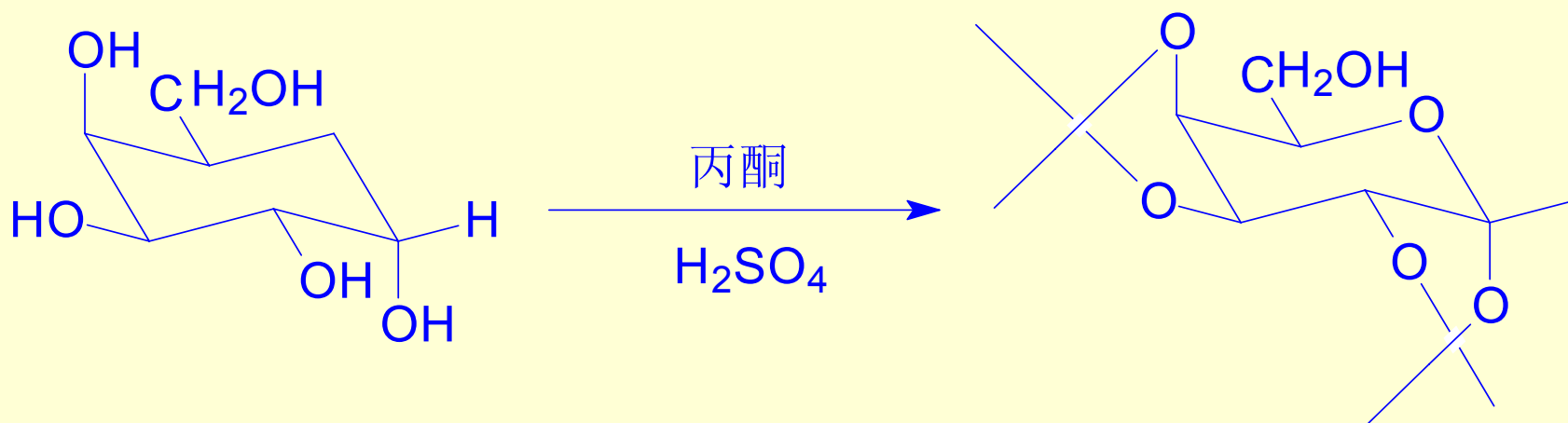
通常C3羟基最难酰化

该反应主要用于糖和苷的分离、鉴定与合成。

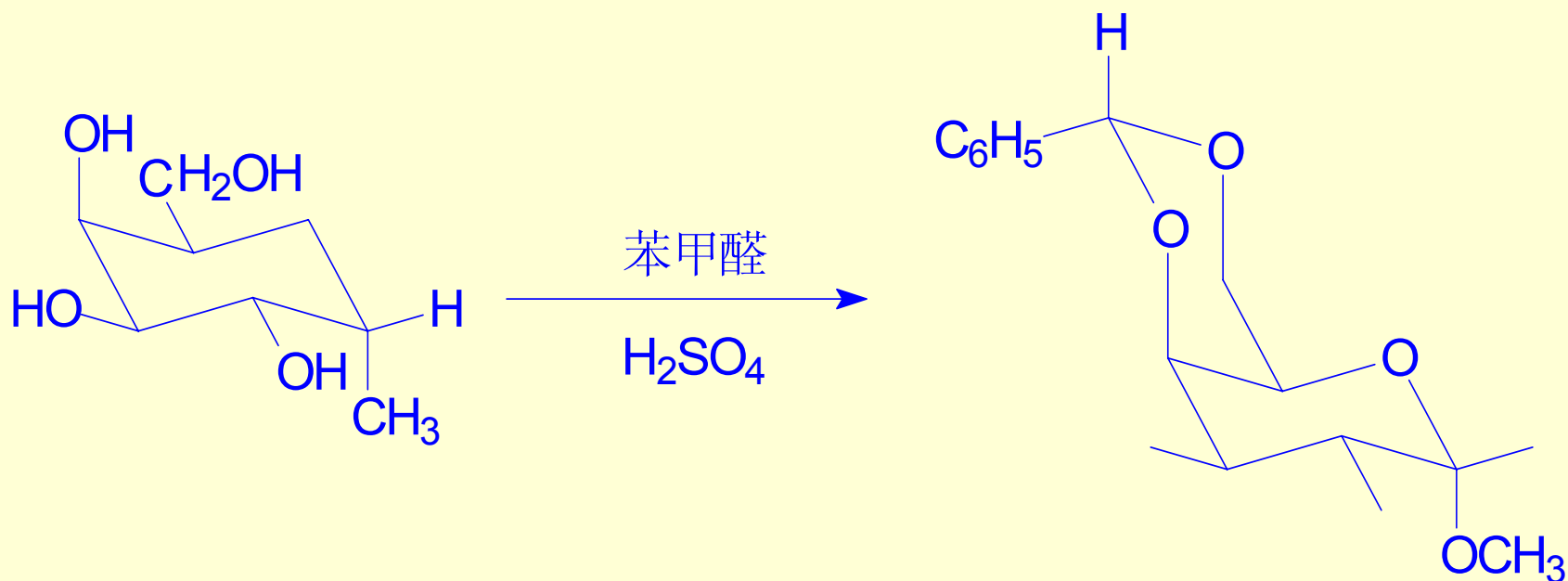
(三) 缩醛和缩酮化反应

- 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。

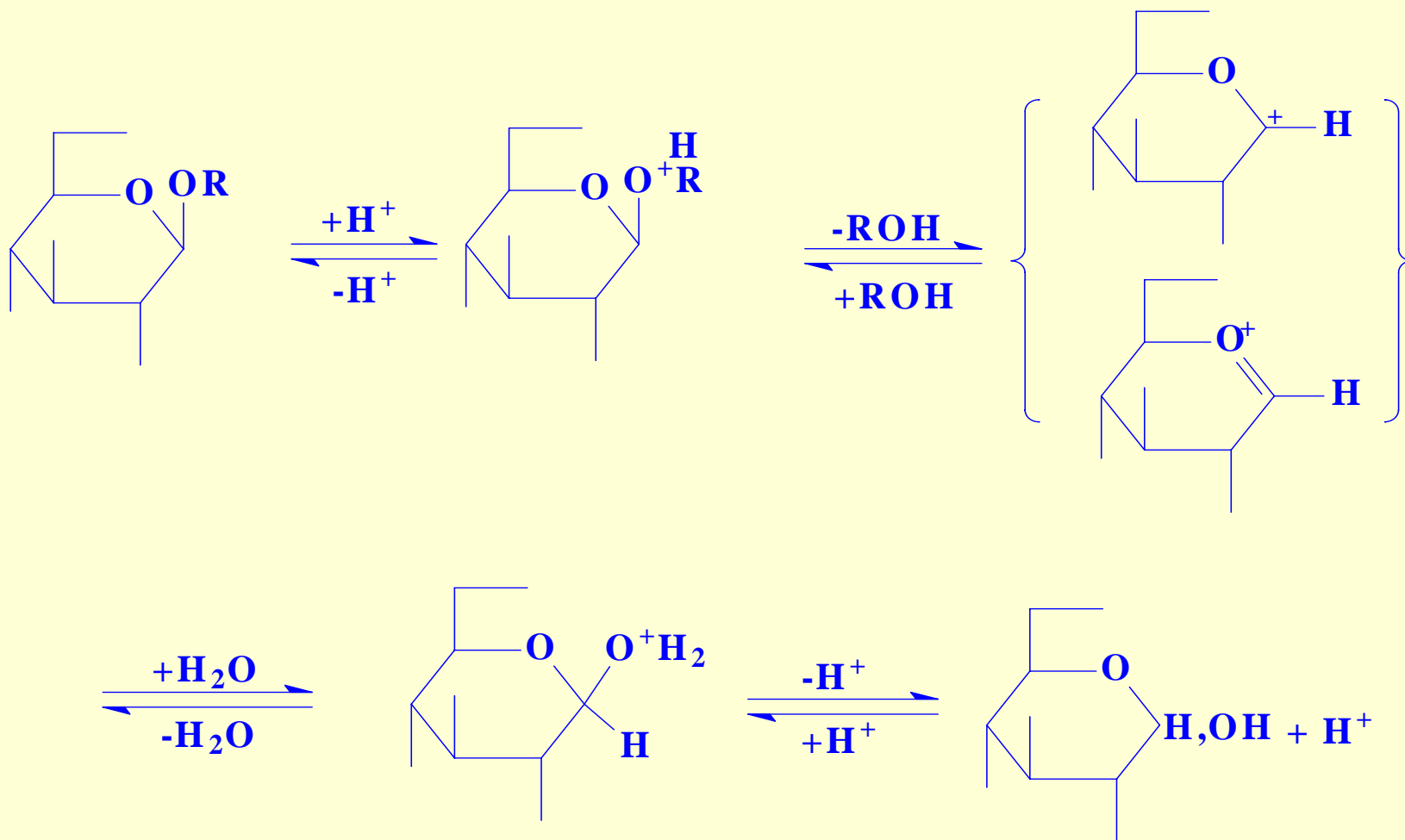
- 应用：

- 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。

第四节 苷键的裂解

苷键的裂解方法有以几种分类方法，按裂解的程度可分为：全裂解和部分裂解；按所用的方法可分为均相水解和双相水解；按照所用催化剂的不同可分为酸催化水解、乙酰解、酶解和过碘酸裂解等。

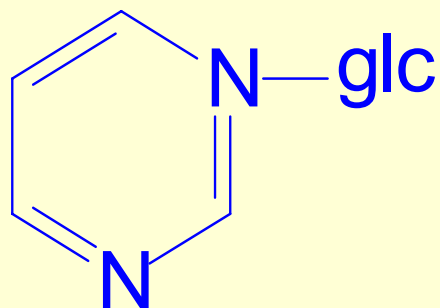
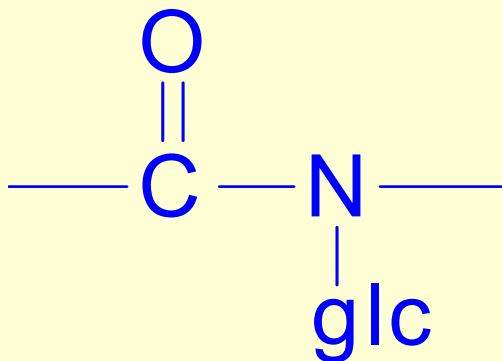
一、酸催化水解 反应原理：



酸水解难易程度规律：有利于苷键原子质子化和
中间体形成的因素均有利于水解。

1. N-苷 > O-苷 > S-苷 > C-苷

2. N-苷的N原子在酰氨及嘧啶环上时，很难水解。



3. 酚苷及烯醇苷比其它醇苷易水解。

4. 2,6-二去氧糖苷 > 2-去氧糖苷 > 6-去氧糖苷 > 羟基糖苷 > 2-氨基糖苷

5. 呋喃糖苷 > 吡喃糖苷

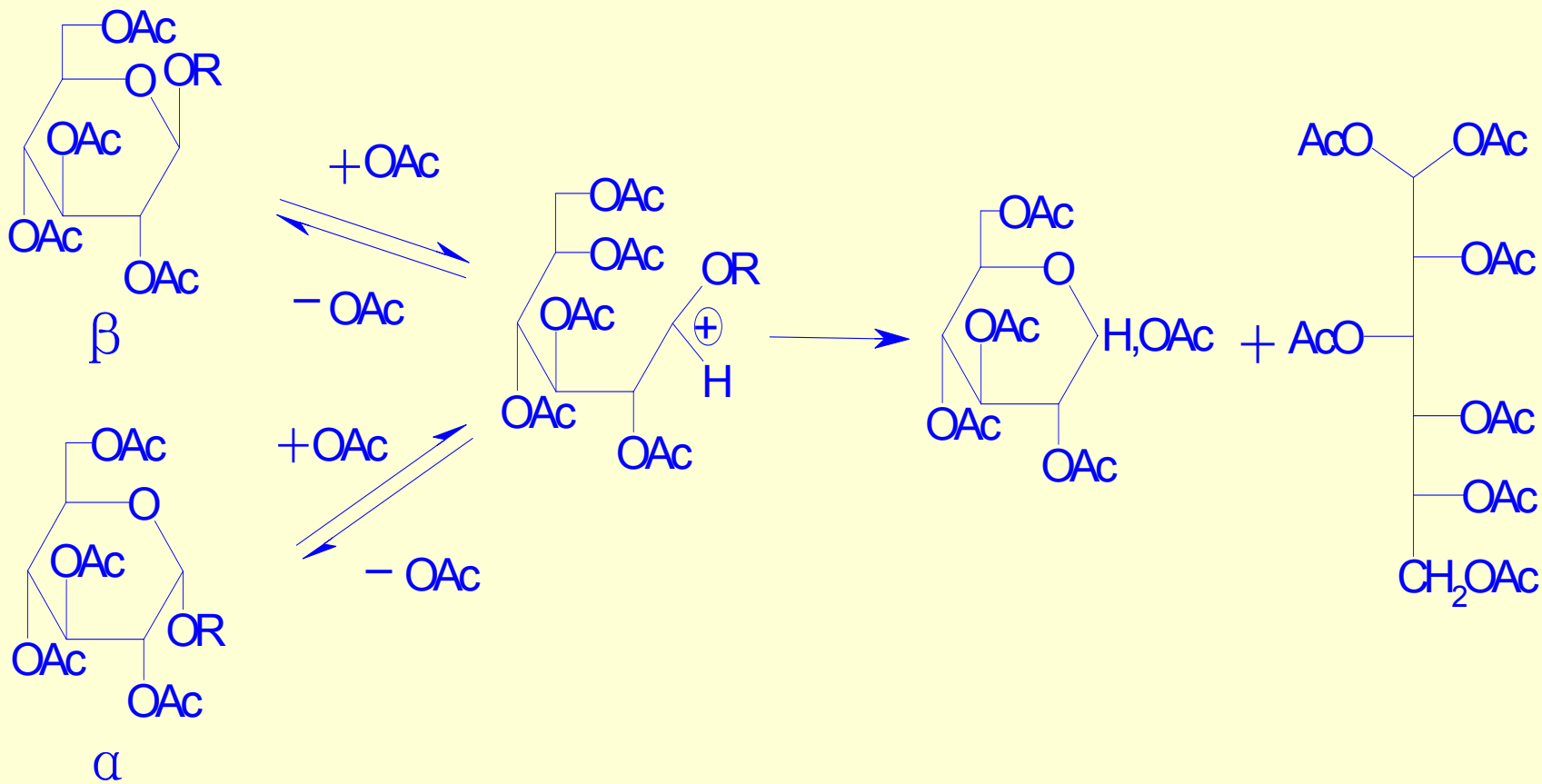
6. 酮糖苷 > 醛糖苷

7. 五碳糖苷 > 甲基五碳糖苷 > 六碳糖苷 > 七碳糖苷 > 糖醛酸苷

8.当苷元为小基团时,横键苷键易水解; 当苷元为大基团时,竖键苷键易水解。

二、乙酰解反应

- 乙酰解反应可开裂部分苷键，所得产物为单糖、低聚糖及苷元的酰化物，增加了产物的脂溶性，有利于提纯、精制和鉴定。
- 反应所用试剂为醋酐和酸（ H_2SO_4 、 HClO_4 、 CF_3COOH 、 ZnCl_2 、 BF_3 等）
- 反应原理：与酸催化水解相似，进攻基团为 CH_3CO^+ 。



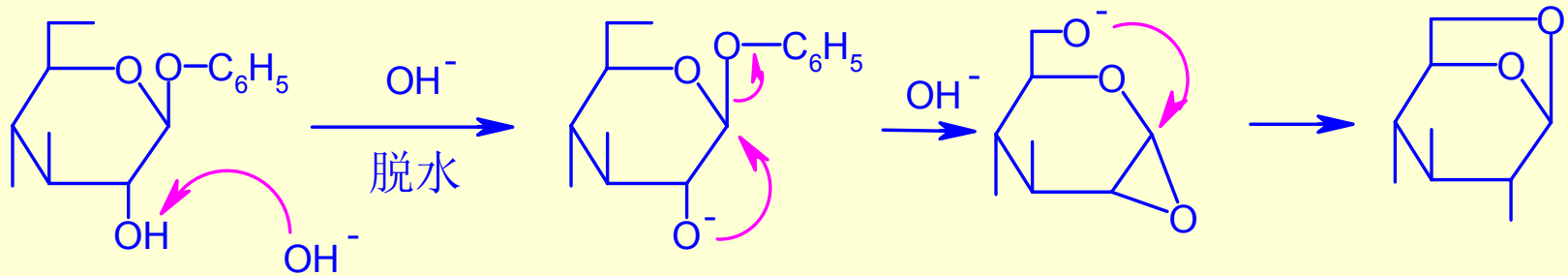
- 苷键邻位羟基乙酰化或苷键邻位有环氧基时，强的诱导效应使苷键裂解反应变慢。
- β -苷键双糖乙酰解的难易程度为：
 $(1 \rightarrow 6) > (1 \rightarrow 4) > (1 \rightarrow 3) > (1 \rightarrow 2)$
- 乙酰解反应易使糖端基发生异构化。

三、碱催化水解和 β -消除反应

- 通常苷键对碱稳定，不易被碱水解。而酰苷、酚苷、与羰基共轭的烯醇苷、苷键 β 位有吸电子基团的苷易被碱水解。

- 酚苷和酯苷:

C_2 -OH与苷键成反式易于碱水解, 得到1,6-糖苷; 成顺式则得到正常的糖。



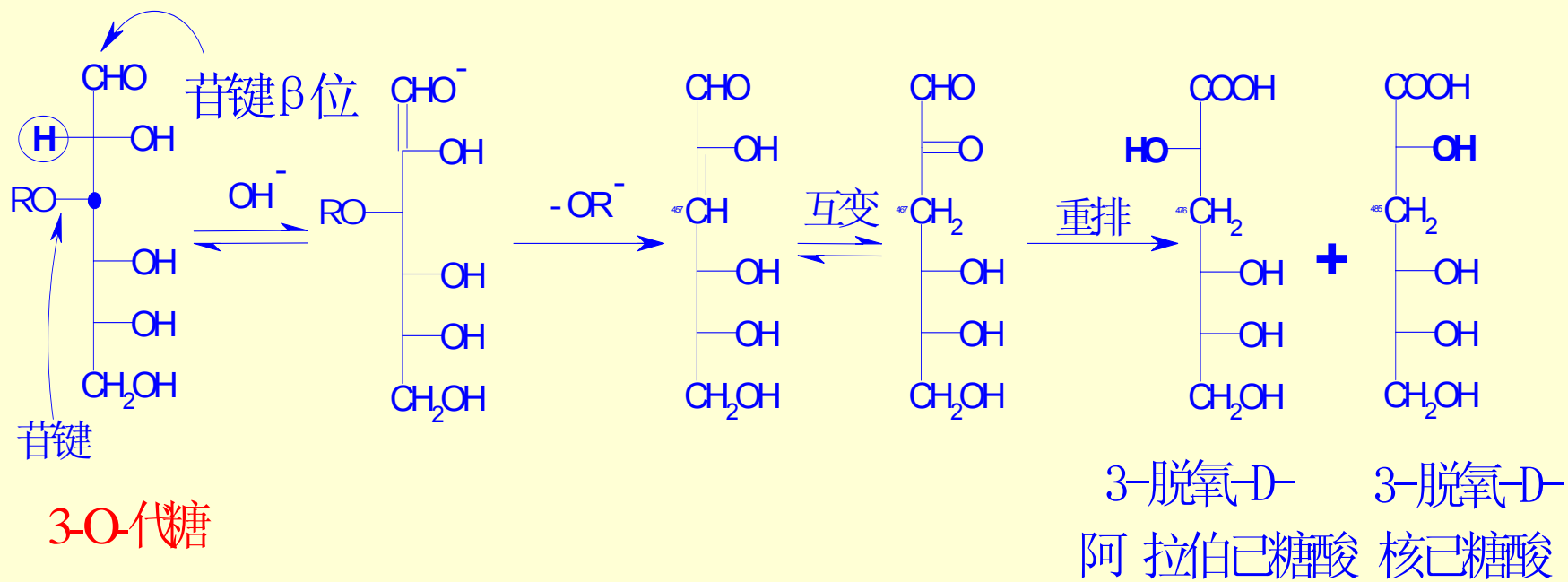
苯 酚 β -葡萄糖苷

1,6-葡萄糖酐

- β -消除反应:

苷键 β 位有吸电子基团可使 α 位氢活化, 有利于 OH^- 的进攻, 因此可与苷键发生消除反应而开裂苷键。

- 在 $1 \rightarrow 3$ 或 $1 \rightarrow 4$ 连接的聚糖中, 还原端的游离醛 (或酮) 能使邻位氢活化而与 3-O- 或 4-O- 苷键起消除反应。因此能够使聚糖还原端的单糖逐个剥落, 对非还原端则无影响。



- 1→3连接聚糖还原端剥落所形成的产物是3-脱氧糖酸，1→4连接聚糖的产物是3-脱氧-2-羟甲基糖酸。由此可推断还原糖的取代方式。

四、酶催化水解反应

- 特点：反应条件温和、专属性高、能够获得原苷元等。
- 常用的苷键水解酶

转化糖酶（水解 β -果糖苷键）

麦芽糖酶（水解 α -D-葡萄糖苷键）

纤维素酶（水解 β -D-葡萄糖苷键）

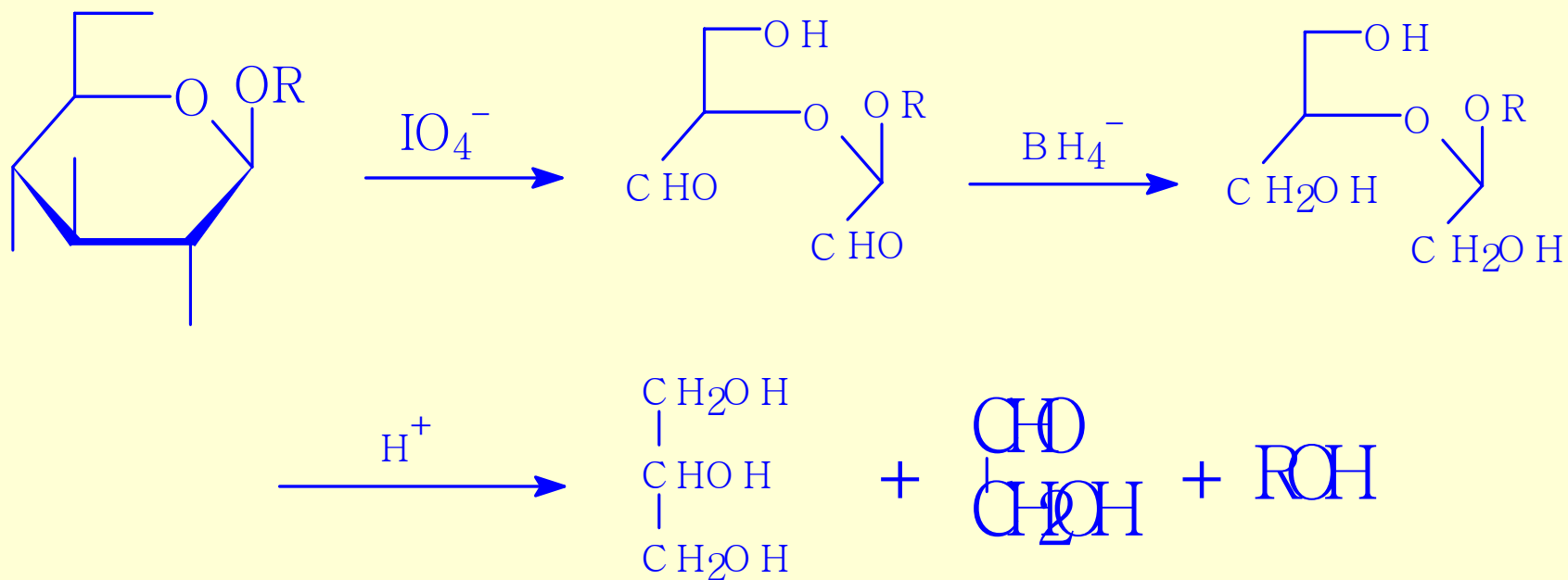
杏仁苷酶（水解 β -六碳醛糖苷键）

- 这种不论分子的大小、结构形状如何，只要存在某种苷键就可用某种酶酶解的酶称为基团特异性酶，也称同工酶。而有些少数酶只能水解某个化合物的某个苷键，专属性非常强。

五、过碘酸裂解反应（Smith降解法）

- 特点：反应条件温和、易得到原苷元；可通过产物推测糖的种类、糖与糖的连接方式以及氧环大小。
- 适用范围：苷元不稳定的苷和碳苷（得到连有一个醛基的苷元），不适合苷元上有邻二醇羟基或易被氧化的基团的苷。

- 所用试剂为：NaIO₄、NaBH₄



第五节 糖及苷的提取分离

一、提取

- 单糖、低聚糖及苷类化合物常用水或醇提取，然后用不同的有机溶剂萃取得到不同极性的化合物。
- 多糖常用热水、稀碱或稀酸溶液进行提取。
- 植物体内苷常与其对应的水解酶共存，所以要采用杀酶保苷的方法。

二、分离

1.季铵盐沉淀法

- 与酸性多糖形成不溶性沉淀，而使其分离。
- 常用季铵盐有十六烷基三甲胺溴化物及其氢氧化物和十六烷基吡啶。
- 提高溶液PH值或加入硼砂缓冲液，也可沉淀分离中性多糖。

2.分级沉淀或分级溶解法

- 按比例由小到大的顺序向多糖溶液中加入甲醇或乙醇或丙酮，收集不同浓度下析出的沉淀，反复溶解与沉淀。
- 该方法适合于分离溶解度相差较大的多糖。

3.离子交换色谱

- 常用交换剂为阳离子或阴离子交换纤维素。
- 阳离子交换纤维素适用于分离酸性、中性多糖和粘多糖。

4.凝胶柱色谱

- 反分子筛原理，按照分子的大小不同进行分离。
- 常用葡聚糖凝胶（sephadex G）

5.纤维素柱色谱

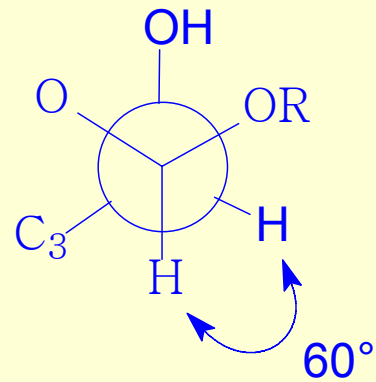
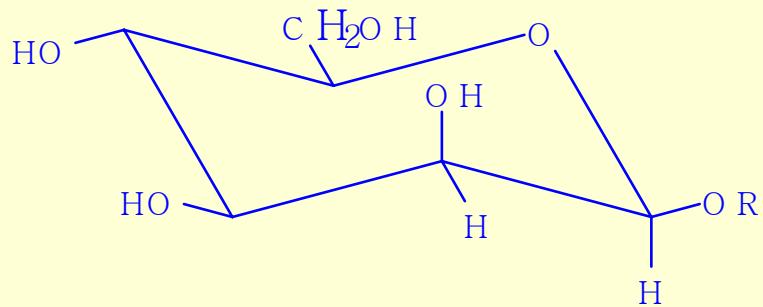
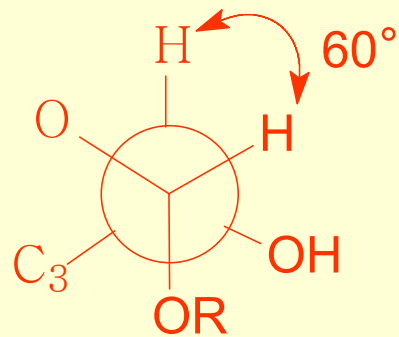
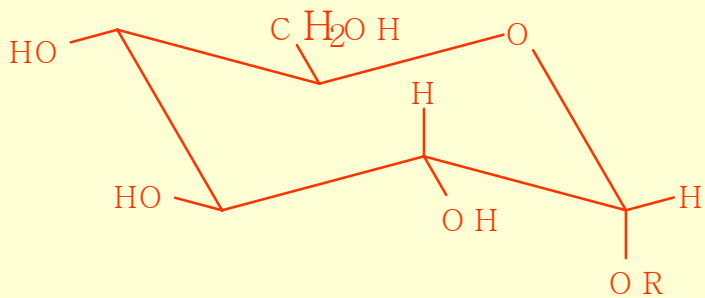
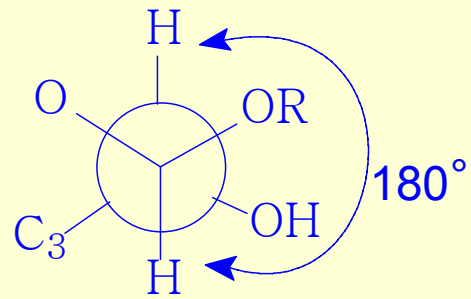
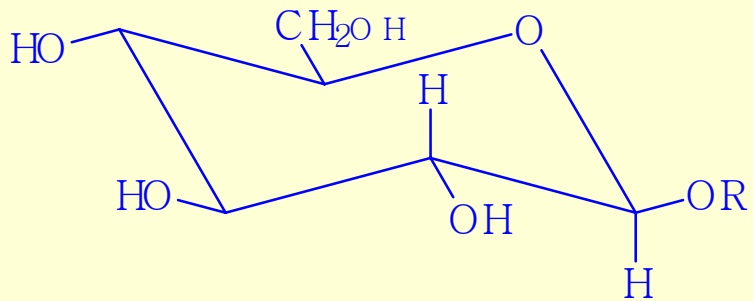
6.制备性区域电泳

第六节 糖的核磁共振性质

一、糖的 $^1\text{H-NMR}$ 性质

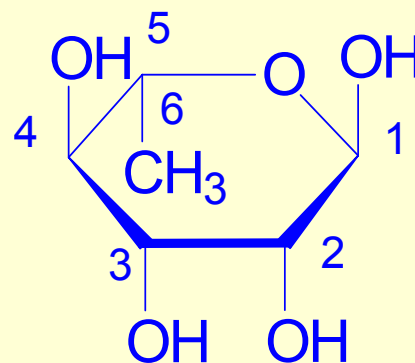
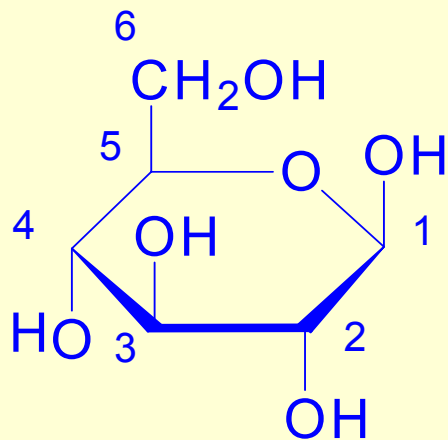
- 糖的端基质子信号在 δ 4.3~6.0，甲基五碳糖的甲基信号在 δ 1.0左右，其余质子信号在 δ 3.2~4.2之间。
- 根据糖的端基质子信号的个数和化学位移值可推测连有糖的个数、糖的种类及糖与糖、糖与苷元的连接位置。

- 根据甲基质子信号的个数和化学位移值可推测甲基五碳糖的个数、糖的种类及糖与糖、糖与苷元的连接位置。
- 根据端基质子的偶合常数确定苷键构型。当端基质子（C1位质子）与C2位质子均为竖键时，其两面角为 180° ，偶合常数为6~8Hz；当一个为竖键，一个为横键时，其两面角为 60° ，偶合常数为2~4Hz。据此可判断吡喃型、C1优势构象糖的苷键构型。



二、糖的 ^{13}C -NMR性质

(一) 化学位移及偶合常数



CH_2OH δ 62左右, CH_3 δ 18左右, 端基碳
 δ 95~105。

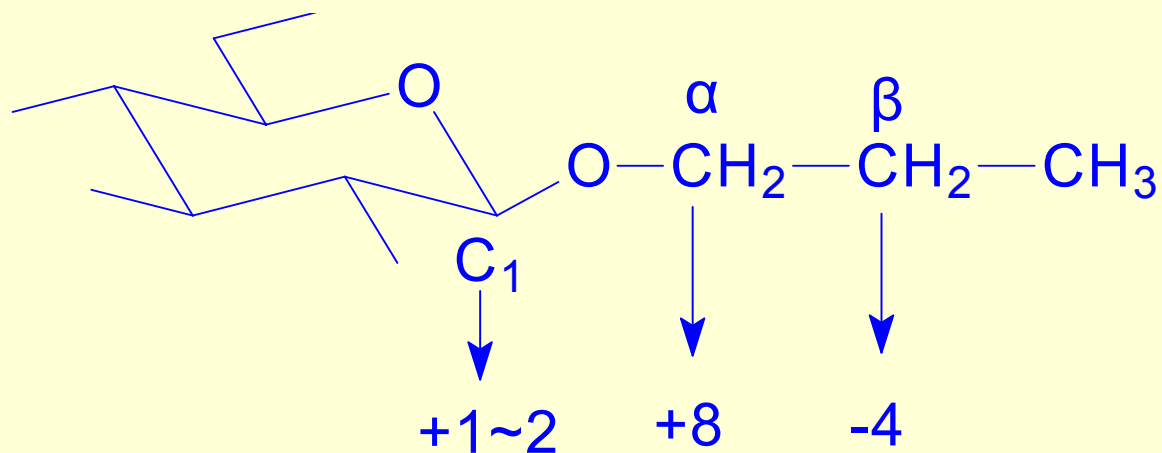
- β - D和 α -L型苷键端基碳化学位移大于100,
 β - L和 α -D型则小于100。
- 吡喃糖中端基质子处于横键时。其端基碳氢的
偶合常数为170~175Hz; 处于竖键时则为
160~165Hz 。

(二) 苷化位移

- 糖与苷元成苷后，苷元的 α -C、 β -C 和糖的端基的化学位移值均发生了改变，称为苷化位移。

1.伯醇苷

成苷后，苷元 α -C 向低场位移约8个化学位移单位， β -C 向高场位移约4个化学位移单位，糖的端基碳向高场位移1~2个化学位移单位（与甲苷比）。



2.环醇苷

a.两个 β -C均为仲碳的苷

前手性碳：对称碳原子增加一个取代基后，变为非对称碳，称之为~。

规定：

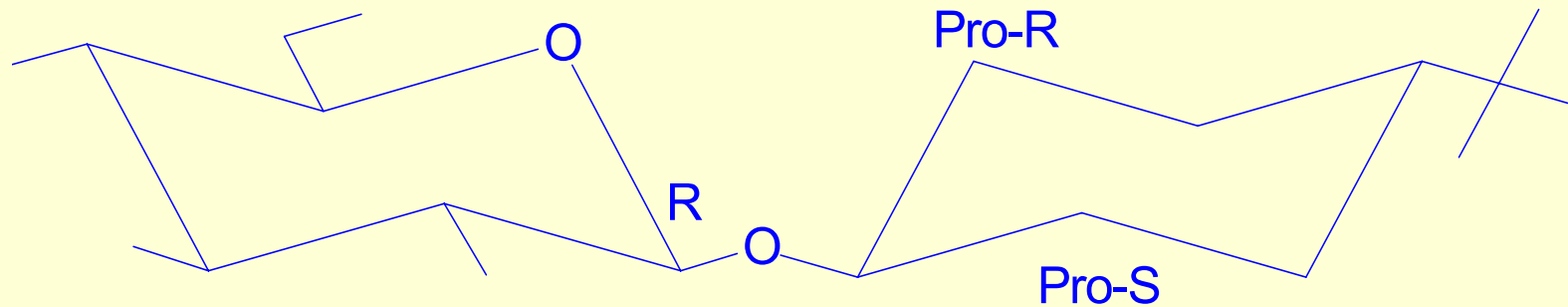
在环醇的仲碳的e键上增加一个基团，并将该基团的优先序列定为第三，按R,S规则命名，当为R构型时称该碳为pro-R碳，反之为pro-S碳。

- 成苷后 α -C 向低场位移7个单位，端基碳向高场位移约1~4个单位（与甲苷比）， β -C 的前手性构型与端基碳构型相同时，向高场位移约2个单位；不同时，向高场位移约4个单位。

b. 一个 β -C 为仲碳，另一个为叔碳或季碳的苷

α -C 与糖的端基碳构型相同时， α -C 向低场位移约 5 个单位；不同时 α -C 向低场位移约 10 个单位。

β -C 和端基碳的变化较复杂。



3.叔醇苷

成苷后 α -C向低场位移约7个单位； β -C向高场位移约5个单位；端基碳向高场位移约7个单位。

4.酯苷和酚苷

α -C向高场位移，区别于上述苷。

第六节 糖链的结构测定

一、纯度测定（多糖）

多糖纯品实质上是指一定分子量范围的均一分。

测定方法：

超离心法、高压电泳法、凝胶柱色谱法、旋光测定法、官能团摩尔比恒定法等。

二、分子量测定

- 单糖、低聚糖及其苷的分子量测定主要采用质谱法。其中电喷雾质谱（ESIMS）不仅能测定小分子化合物的分子量，而且也可测定多糖等高分子化合物的分子量。
- 多糖的分子量只是一种统计平均值。

应用甲基化法和过碘酸氧化法进行的末端分析法也常用来推算多糖的分子量。

三、单糖的鉴定

- 一般是将苷键全水解，用PC检出单糖的种类，经显色后用薄层扫描法求得各种糖的分子比。
- 也可用GLC或HPLC对单糖定性定量。

GLC常以甘露醇或肌醇为内标，用已知单糖作为对照品。

四、糖的连接位置的测定

1. 甲基化法：将被测物全甲基化，水解苷键，用GC定性定量分析。
2. $^1\text{H-NMR}$ 法：根据乙酰化后的质子化学位移判断糖的连接位点。
3. $^{13}\text{C-NMR}$ 法：通过苷化位移，推断糖的连接位点。

五、糖链连接顺序的确定

1.部分水解法：将糖链水解成较小片段（低聚糖）然后分析片段确定连接顺序。

2.质谱法

3.NMR和2D-NMR法。

六、苷键构型及氧环的确定

1. 苷键构型确定方法包括： $^1\text{H-NMR}$ 法、酶解法、分子旋光差法等。

2. 氧环测定包括： $^{13}\text{C-NMR}$ 法、红外法、甲醇解法、Smith降解法等。