

总 目 录

本目录只列入篇名和章名,使读者首先知道本书的总体结构。各章详细内容分别列于有关各章的目录之内。

绪 论	1
-----------	---

第 I 篇 生物分子

第一章 糖类化学	3
第二章 脂类化学	45
第三章 蛋白质化学	68
第四章 核酸化学	138
第五章 激素化学	179
第六章 维生素化学	211
第七章 酶化学	249

第 II 篇 细胞及其生物化学机构

第八章 生物膜与细胞器	291
-------------------	-----

第 III 篇 代谢与生物能

第九章 糖代谢	312
第十章 脂代谢	358
第十一章 蛋白质代谢	400
第十二章 核酸代谢	478
第十三章 生物氧化	512
第十四章 代谢调节综述	531

第 IV 篇 特殊生物化学

第十五章 人体及动植物的特殊生物化学	543
第十六章 现代生物化学的起源和发展概要	583
常用生物化学名词缩写	588
人名索引	597
生物化学名词英汉索引	599
生物化学名词中文索引	634

绪 论

内 容

1. 生物化学的涵义	1
2. 生物化学在生物科学中的地位及其在工农业生产中的作用	1
3. 生物化学的学习方法	2

1. 生物化学的涵义

生物化学^①是介于生物与化学之间的一门边缘科学。它是用化学的理论和方法作为主要手段来研究生命现象,从而揭示生命的奥秘。其任务主要有两个方面:一方面研究构成生物体的基本物质(糖类、脂类、蛋白质、核酸)及对体内的生物化学反应起催化和调节作用的酶、维生素和激素的结构、性质和功能,这部分内容通常称为静态生物化学。另一方面研究构成生物体的基本物质在生命活动过程中进行的化学变化,也就是新陈代谢及在代谢过程中能量的转换和调节规律,这部分内容通常称为动态生物化学。从研究对象分类,可分为动物生物化学及植物生物化学。前者以人体及动物为研究对象,后者以植物为研究对象。如果研究对象不局限于动物或植物,而是一般生物,则称普通生物化学。如果以生物(特别是动物)的不同进化阶段的化学特征(包括化学组成和代谢方式)为研究对象,则称进化生物化学或比较生物化学。以生理为研究对象者称生理化学。此外,根据不同的研究对象和目的,生物化学还可有许多分支。如微生物生化、医学生物化学、农业生化和工业生化等等。

2. 生物化学在生物科学中的地位及其在工农业生产中的作用

生物化学是各门生物科学(包括应用生物科学)的基础。借助它的理论和方法,有利于解决科学实验和生产实践中所遇到的许多问题。

近代生物化学主要是在分子水平上研究生物体的化学本质及其在生命活动过程中的化学变化规律,如欲深入了解各种生物的生长、生殖、生理、遗传、衰老、疾病、生命起源和演化等现象,都需要用生物化学的原理和方法进行探讨。因此,生物化学是各门生物科学的基础,特别是生理学、微生物学、遗传学、细胞学等各科的基础,在分子生物学中占有特别重要的位置。

生物化学又是医学、农学(包括农、林、牧、渔等)、某些轻工业(如制药、酿造、皮革、食品等)和营养卫生学等科目的基础,与人类健康,工、农业生产都有密切关系。如疾病的预防、治疗和诊断以及如何供给人体以适当的营养从而增进人体的健康等都离不开生物化学。某些轻工业如生物制药工业、抗菌素制造工业、酿造工业、皮革工业、食品工业和发酵工业等都要应用生物化学的理

^① biochemistry

论、技术和方法。还有许多植物新品种的培育、植物病虫害的防治、农药的设计和植物激素的应用等都要有坚实的生物化学和分子生物学的基础。为了便于今后的学习和工作,有必要学习一些最基本的生物化学知识和技术。

3. 生物化学的学习方法

生物化学虽然与化学,特别是有机化学密切相关,但性质毕竟有所不同,主要区别是生物化学反应是在生物体内进行的,反应的环境比体外复杂,一般有生物催化剂(酶)^①参加。有些在体外发生的反应,在体内就不一定照样进行,因此,不能简单地根据体外的化学反应去理解体内的反应。

学习生物化学时,应对教师指定的教材内容作全面了解,分析比较,明确概念;对糖类、脂类、蛋白质、核酸以及其他有关化学物质的学习,要从化学本质和结构特点出发,联系它的性质和功能;对每章的重点内容应深入钻研,弄懂,记熟,轮番复习、默念以加强记忆。

在学习过程中应与先修和并修课程(如有机化学)内容相联系,以促进理解,加强记忆。认真学习,重视实验工作,提高动手能力。

思考题

1. 什么叫生物化学? 其重要性及任务为何?
2. 应该如何学习生物化学?

^① 酶是生物催化剂的总称,将详见本书第七章。

第I篇 生物分子

第一章 糖类化学

内 容	
1.1 糖的概念	4
1.1.1 分布	4
1.1.2 糖的化学概念	4
1.1.3 糖的分类	4
1.2 单糖	5
1.2.1 单糖的结构	5
1.2.1.1 链状结构	5
1.2.1.2 环状结构	8
1.2.1.3 椅式和船式构象	13
1.2.2 单糖的性质	14
1.2.2.1 物理性质	14
1.2.2.2 化学性质	15
1.3 二糖	24
1.3.1 蔗糖	24
1.3.2 麦芽糖	25
1.3.3 乳糖	27
1.3.4 其他二糖	28
1.4 三糖	29
1.5 多糖	29
1.5.1 淀粉	30
1.5.2 糖原	32
1.5.3 纤维素	33
1.5.4 琼胶	33
1.5.5 果胶	34
1.5.6 壳多糖	34
1.5.7 糖胺聚糖	34
1.5.7.1 透明质酸	35
1.5.7.2 硫酸软骨素	35
1.5.7.3 硫酸皮肤素	36
1.5.7.4 硫酸角质素	36
1.5.7.5 肝素	36
1.5.8 细菌多糖	37
1.5.8.1 肽聚糖	37
1.5.8.2 磷壁酸	37
1.5.9 复合糖	40
1.5.9.1 脂多糖	40
1.5.9.2 糖蛋白及蛋白聚糖	42
1.5.10 多糖的提取、纯化和鉴定	43
1.6 糖类的重要性	43
总结性思考题	44

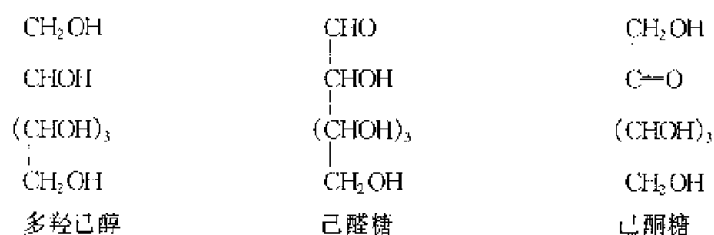
提要与学习指导 本章的主要内容是糖的概念、分类以及单糖、二糖和多糖的化学结构和性质。读者应首先重点掌握典型单糖(葡萄糖和果糖)的结构和性质,再从单糖的基础上去理解二糖和多糖的结构和性质。学会用比较、分析的方法去认识各种重要糖类的特征。在学习单糖的结构和性质时要联系有机化学醛、酮的化学结构和性质。

1.1 糖的概念

1.1.1 分布 糖类^①,旧称碳水化合物,广布于动植物体中,所有生物的细胞质和细胞核皆含核糖,动物血液含有葡萄糖,肝脏、肌肉中含有糖原,乳汁含有乳糖。植物体的组分约85%~90%为糖类。植物的细胞壁、木质部、棉花、竹木等除水分以外,几乎全是由纤维素所组成。粮食(谷类)含丰富的淀粉,甘蔗和甜菜含大量蔗糖,鲜果含果糖和果胶。所有这些核糖、葡萄糖、果糖、乳糖、蔗糖、糖原、果胶、纤维素、淀粉以及麦芽糖(俗称饴糖)等都属于糖类。

1.1.2 糖的化学概念 糖类是多羟醛或多羟酮及其缩聚物和某些衍生物的总称。

单糖是不能水解的最简单糖类,是多羟醇的醛或酮的衍生物,如葡萄糖、果糖等。下列的第一式为多羟醇,第二式为第一式的醛衍生物,称醛糖,第三式为第一式的酮衍生物,称酮糖。



二糖,亦称双糖,是由两个单糖分子通过糖苷键连接而成,如蔗糖、麦芽糖等。

多糖是由多个单糖分子或其衍生物所组成。如淀粉、糖原、糖胺聚糖等。

绝大多数糖类的实验分子式可用 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ 式子来表示,因而有旧称碳水化合物。但符合 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ 式的化合物不一定是糖,如乙酸即其一例;相反,有的糖的分子式并不符合 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ 式子,如鼠李糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$)^②、岩藻糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$)^③等。所以称碳水化合物并不恰当,但因沿用已久,至今人们还习惯用碳水化合物这个名称。

还有一些多糖是同非糖物质,如肽、脂质或硫酸相连接的;也有一些多糖的组成单位不是单纯的单糖,而是单糖的衍生物如乙酰糖胺、硫酸糖胺或糖醛酸。

1.1.3 糖的分类 糖类可分为单糖、寡糖和多糖三大类:

一、单糖 根据所含碳原子数目又分为丙糖、丁糖、戊糖和己糖。每种单糖都有醛糖(含醛基)和酮糖(含酮基)。

二、寡糖^④ 由2~10分子的单糖结合而成,水解后产生单糖。

二糖:由2分子单糖结合而成,如蔗糖、麦芽糖和乳糖等。

三糖:由3分子单糖所组成,如棉子糖。

三、多糖 由多分子单糖或其衍生物所组成,水解后产生原来的单糖或其衍生物。分同多糖和杂多糖。前者为相同单糖所组成,又分戊聚糖($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)_n,如阿拉伯胶,己聚糖($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n,淀粉、纤维素、糖原等;后者为一种以上的单糖或其衍生物所组成,如半纤维素、糖胺聚糖等。

① carbohydrate 或 saccharide

② rhamnose(6-脱氧甘露糖)

③ fucose(6-脱氧半乳糖)

④ oligosaccharide(寡糖),也称低聚糖

寡糖的通式,以六碳寡糖为例,可表示如下:

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - (n-1)\text{H}_2\text{O}, \quad n=2,3,4,\dots$$

多糖是单糖或其衍生物的高聚合体。严格地说,它的通式和寡糖的通式相同,但因多糖分子含单糖分子多,当 n 很大时,上面式子中的 $n-1$ 就可看作等于 n ,例如:

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - n\text{H}_2\text{O} = n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}) = n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$$

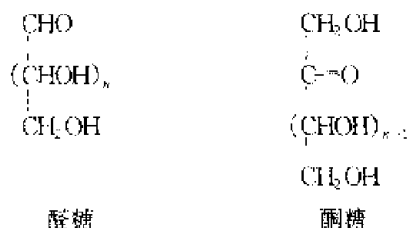
因此,已聚糖的分子式用 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 来表示,其他多糖类推。

糖类还可和非糖物质结合组成复合糖^①(结合糖),如糖脂和糖蛋白等。

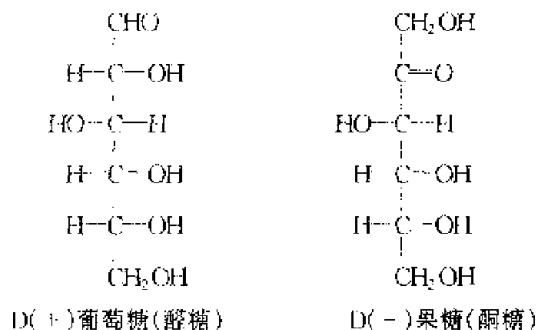
1.2 单 糖^②

1.2.1 单糖的结构

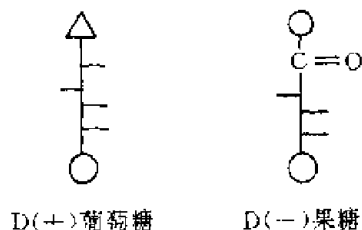
1.2.1.1 链状结构 单糖是多羟醛或多羟酮,又因葡萄糖被钠汞齐(钠和汞的合金)和 HI 还原后生成正己烷,被浓 HNO_3 氧化产生糖二酸(二羧酸),而多羟醛、多羟酮、正己烷和糖二酸等都是开链化合物,所以单糖的结构也必然是链状的,可用下列通式表示醛糖和酮糖:



以 D-葡萄糖^③和 D-果糖^④作代表,它们的结构可表示如下式:



上述结构式可分别简化为:



① compound saccharide 或 complex saccharide

② monosaccharide

③ glucose(简写 Glc)

④ fructose(简写 Fru)

其中“ $\downarrow$ ”表示碳链及不对称碳原子上羟基的位置;“ $\triangle$ ”表示醛基,即“ $-\text{CHO}$ ”;“ $-$ ”表示羟基,即“ $-\text{OH}$ ”;“ $\circ$ ”表示第一醇基,即“ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ”。

开链醛糖和开链酮糖皆含有羟基和不对称碳原子,所不同者是 D-果糖比 D-葡萄糖分子少一个不对称碳原子,D-果糖第 2 碳位为酮基(亦称羰基),而 D-葡萄糖分子的第 1 碳位为醛基。这些特殊功能基团是决定单糖特性的基础。

单糖的 D-及 L-型: 单糖有 D-及 L-两种异构体,判断其 D-型还是 L-型是将单糖分子中离羰基最远的不对称碳原子上 $-\text{OH}$ 的空间排布与甘油醛比较,若与 D-甘油醛相同,即 $-\text{OH}$ 在不对称碳原子右边的为 D-型,若与 L-甘油醛相同,即 $-\text{OH}$ 在不对称碳原子左边的为 L-型。凡在理论上可由 D-甘油醛(即 D-甘油醛糖)衍生出来的单糖皆为 D-型糖,由 L-型甘油醛衍生出来的单糖皆为 L-型糖,所以 D-及 L-符号仅表示各有关单糖在构型上与 D-甘油醛或 L-甘油醛的构型关系,与其旋光性无关。如果要表示旋光性,则在 D 后加 (+) 号,表示右旋,加 (-) 号表示左旋,例如 D(-)果糖即表示果糖的构型与 D-甘油醛相同,而旋光性是左旋。

甘油醛的 D-或 L-型最初是随意规定的。甘油醛与其他单糖一样,含有不对称碳原子。在一个不对称碳原子上的 H 和 OH 基有两种可能排列法,即 OH(或 H)可在不对称碳原子的左边,也可在不对称碳原子的右边,因而可形成两种对映体。OH 在甘油醛的不对称碳原子右边者[即在与 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基邻近的不对称碳原子(有 * 号的)的右边]曾主观地被称为 D-型,在左边者称 L-型,例如:



如将甘油醛分子做成立体模型,则 D-及 L-甘油醛两个对映体的结构可表示如图 1-1。

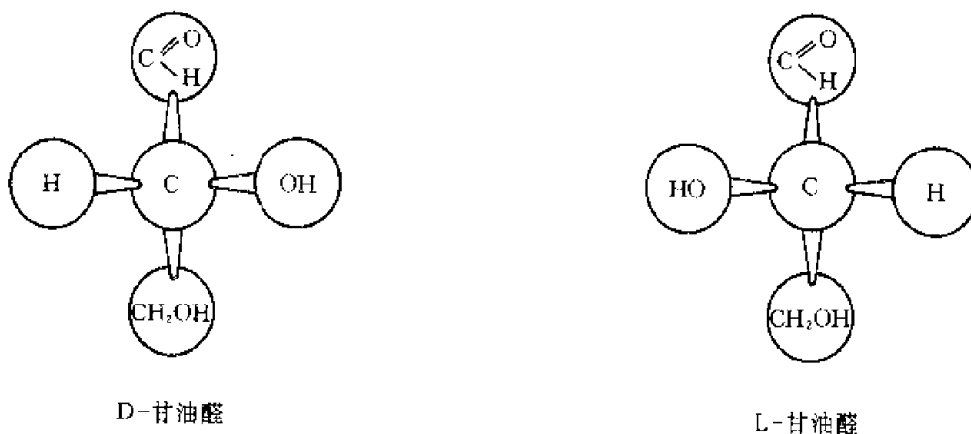


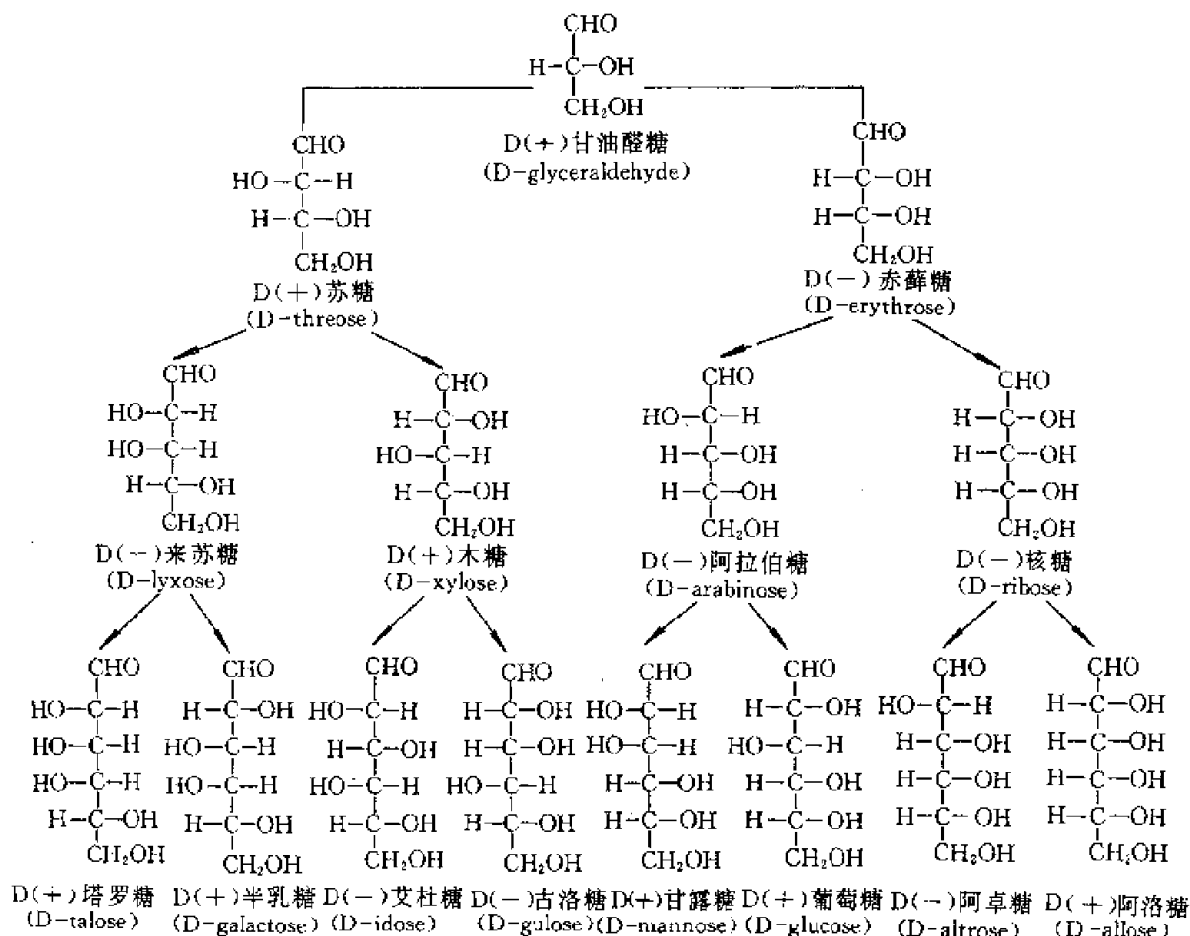
图 1-1 甘油醛的构型(对映体)

根据这种方法,从 D-甘油醛可能衍生出 2 个 D-丁糖,4 个 D-戊糖,8 个 D-己糖;从 L-甘油醛亦可能衍生出同样数目的 L-型单糖。D-与 L-型单糖互为对映体。

思考题

1. 什么叫不对称碳原子?
2. 糖的 D- 和 L- 型是如何决定的?
3. 怎样理解单糖的对映体? 你能否设计一个简单模型来说明单糖的对映体?

由 D-甘油醛衍生的 $C_4 \sim C_6$ 单糖可表示如下:



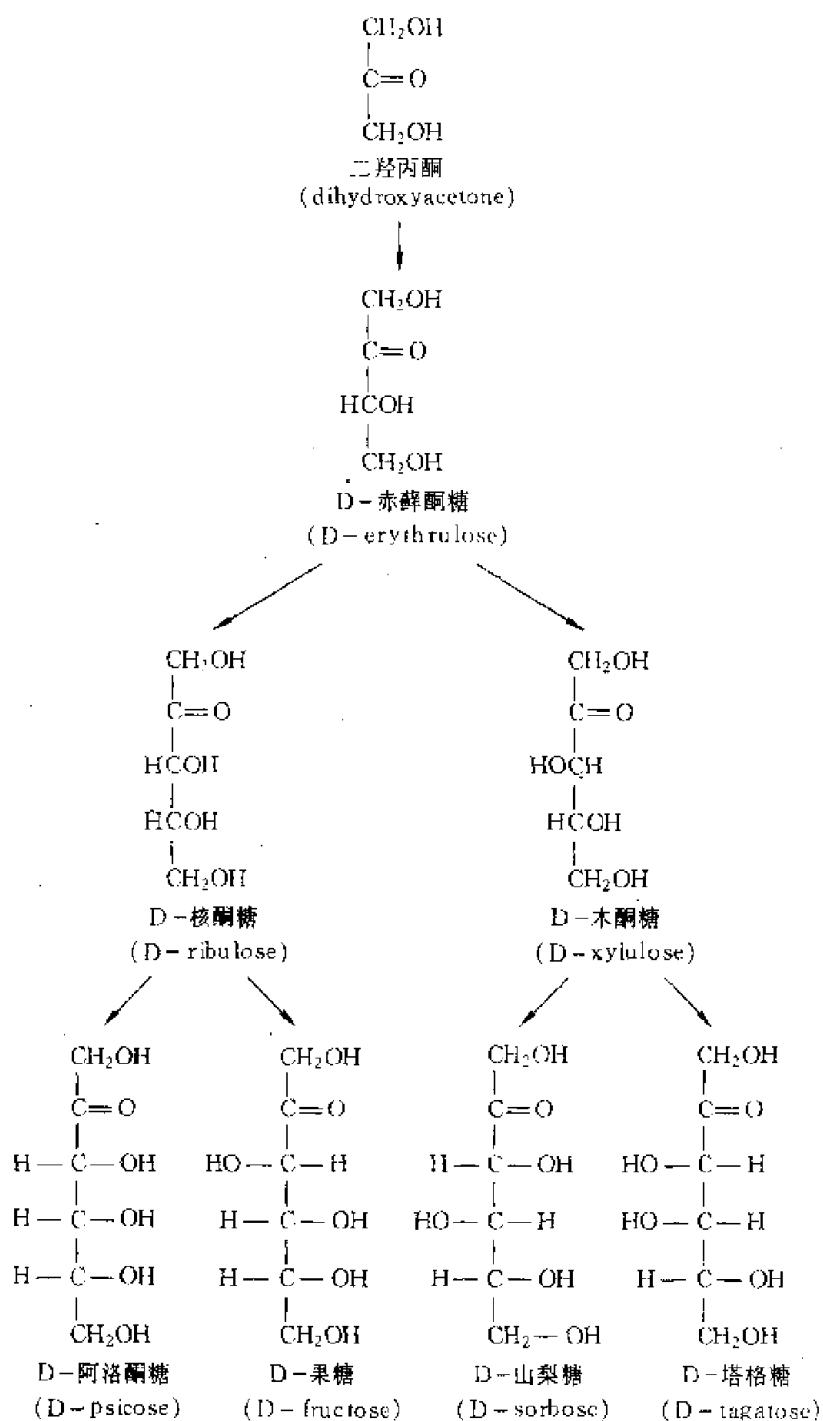
由 D-酮糖衍生的单糖如第 8 页所示。

同样, L-甘油醛糖和 L-甘油酮糖亦可衍生出相应的四碳、五碳和六碳单糖。

自然界中存在的醛糖有 D-甘油醛糖、L-阿拉伯糖、D-木糖、D-核糖、D-2-脱氧核糖、D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-及 L-半乳糖等几种。

酮糖只有甘油酮糖(即二羟丙酮 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$)、L-木酮糖、D-果糖、L-山梨糖和景天庚酮糖(sedoheptulose)存在于自然界。

D-葡萄糖、D-果糖与人类关系较密切。人体的血糖几乎全是 D-葡萄糖, 医疗上注射用的糖也是葡萄糖。D-果糖存在于水果中, 比葡萄糖甜。

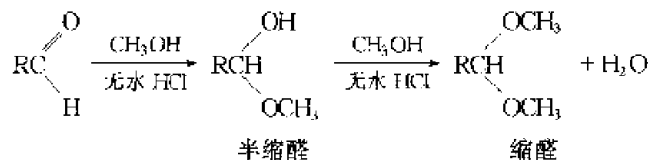


思考题 试写出 L-甘油醛糖和 L-甘油酮糖(二羟丙酮)可能衍生的单

1.2.1.2 环状结构 如果链状结构是单糖的唯一结构,则单糖中的醛糖本身就属醛类,它的性质应与一般醛类相同。但事实上,单糖的性质常与一般醛类有出入,不能用开链结构来解释单糖的这些性质。例如:

① 葡萄糖的醛基不如一般醛类的醛基活泼,也不如一般醛类能与 NaHSO_3 和 Schiff 试剂^① 起加合作用。

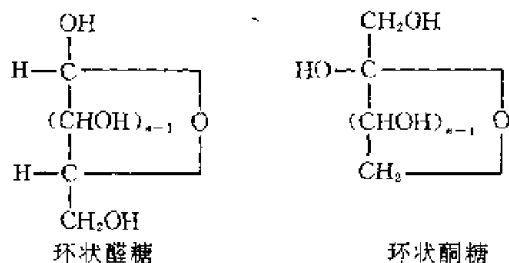
② 1 分子葡萄糖只能与 1 分子甲醇结合成甲基葡萄糖而不能如一般醛类分子能与 2 分子甲醇作用形成缩醛。



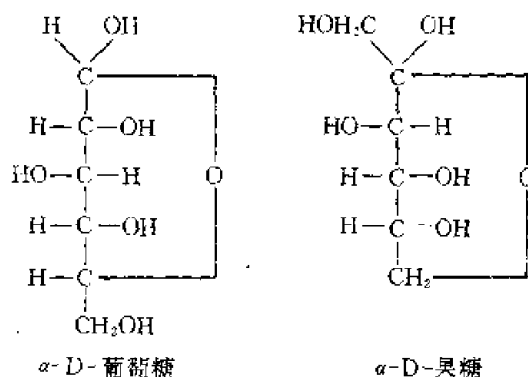
③ 一般醛类在水溶液中只有一个比旋光度,但新配制的葡萄糖水溶液的比旋光度随时间而改变。

这些性质都不是链状结构所能圆满解释的,但如葡萄糖有环状结构,即可迎刃而解。因为原来链状式中的醛基在环状式中变成了半缩醛基($\sim\text{CHOH}$),所以不如自由醛基活泼。此外,环状式中第一碳原子的 H 与 OH 原子基团可以左右调换位置,故有一个以上的比旋度。

根据这些论点,化学家(A. A. Ковин, B. Tollen, E. Fischer)先后认为单糖不仅有链状结构,同样还有环状结构。

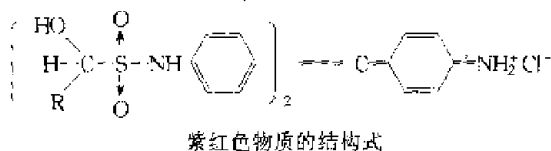


因此,D-葡萄糖和 D-果糖的结构式又可写如下式:



(E. Fischer 式)

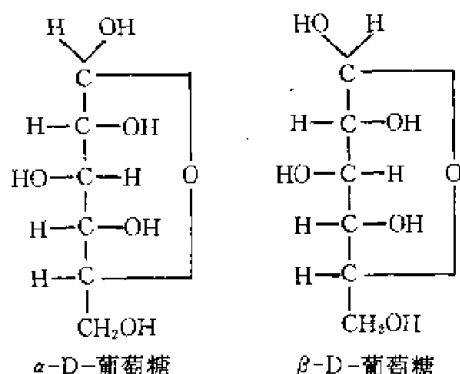
① Schiff 试剂是鉴定醛基的试剂。先加 H_2SO_3 于品红溶液使成为无色加合物,加入醛时,则 H_2SO_3 与醛的醛基结合,溶液呈紫红色。环状结构的糖分子因醛基性质不显著,故无此反应。



其他单糖同样可以用环状结构表示。

单糖的链状结构和环状结构,实际上是同分异构体。环状结构最重要,以葡萄糖为例,在晶体状态或在水溶液中,绝大部分是环状结构,在水溶液中链状结构和环状结构是可以互变的,糖的水溶液总含有少量的自由醛基(指链状糖),故呈醛的性质。

一、单糖的 α -和 β -型 由于环式第1碳原子是不对称碳,与其相连的H和OH基的位置有两种可能排列方式(OH可在碳原子的左边或右边),因而就有两种构型的可能。决定 α -、 β -型的依据和决定一个糖的D-、L-构型的依据相同,都是以分子末端—CH₂OH基邻近不对称碳原子的OH基的位置作依据。凡糖分子的半缩醛羟基(即C-1上的OH)和分子末端—CH₂OH基邻近不对称碳原子的一OH基在碳链同侧的称 α -型,在异侧的称 β -型。C-1称异头碳原子,所以 α -和 β -两种不同形式的异构体称异头物(anomer)。



环式酮糖亦有 α -和 β -两型。

在水溶液中,单糖的 α -和 β -型通过直链可互变而达到平衡。

α -和 β -型糖不是对映体。 α -D-葡萄糖的比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} + 112.2^\circ$; β -D-葡萄糖的比旋光度是 $[\alpha]_D^{20} + 18.7^\circ$ (α -D-葡萄糖的对映体是 α -L-葡萄糖,其比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} - 111.2^\circ$)。

上面的葡萄糖环状结构式为1-5氧桥型(氧桥是第1和第5碳原子连接),除1-5氧桥型外,葡萄糖的环状结构还可以有1-4氧桥型。1-4氧桥型葡萄糖极活泼,又称活性葡萄糖。1-5氧桥型的葡萄糖较稳定。在水溶液中葡萄糖大部分是1-5氧桥型。

1-5氧桥型葡萄糖的环状结构与吡喃的结构相似,而1-4氧桥型葡萄糖的环状结构与呋喃的结构相似,因此称1-5氧桥的环形糖为吡喃糖,1-4氧桥的环形糖为呋喃糖。

上面已介绍了单糖的链状和环状结构,但是必须指出,单糖的链状结构在空间不成一直线,环状结构的各原子不在同一平面上。

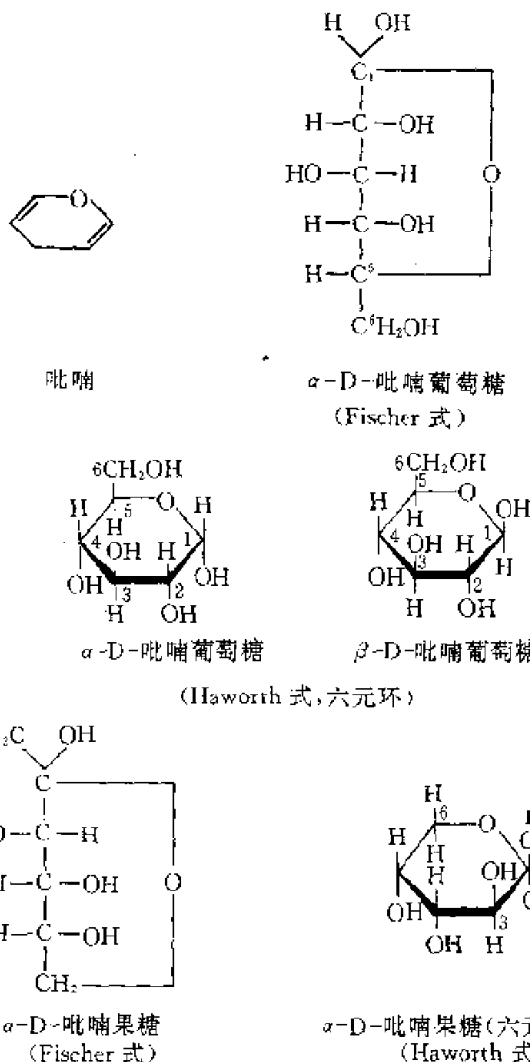
思考题

1. 单糖的链状和环状结构是根据什么事实提出的?
2. α -和 β -型是怎样决定的,与D-及L-型的决定有无异同之点?

二、单糖环状结构式的另一形式(Haworth式) Fischer氏的环式虽能表示各个不对称碳原子构型的差异和较圆满地解释单糖的性质,但不能很准确地反映糖分子的立体构型。例如Fischer式的 α -D-吡喃葡萄糖环式不能反映出第六碳所带基团与第1、第2和第4碳上的OH基

位置的相反关系,亦不能表示出第1和第5碳的邻近关系。因此,W. N. Haworth 提出书写糖类环状结构式的另一方法,即建议将吡喃糖式写成六元环,将呋喃糖式写成五元环,并规定:

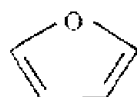
1. Fischer 式中环内碳链左边的各基团写在环的平面上,将右边的各基团写在环平面下。
2. 醛糖环外的链上如有1或1以上的碳原子(例如吡喃己糖的第6位碳),则将D-型糖环外的碳原子及其所带基团写在环平面上,L-型糖环外的碳原子及其所带基团写在环平面下。
3. α -酮糖的第1位碳及其基团写在环平面上, β -酮糖的第1位碳及其基团写在环平面下。除第1位碳外,酮糖环外的碳原子和它所带基团的位置,则照醛糖环外的碳原子办理,即D-型写在环平面上,L-型写在环平面下。



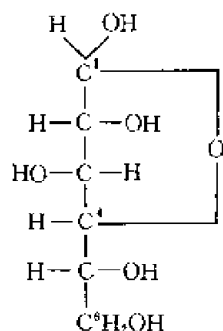
L-型与D-型糖各不对称碳原子两边的H和OH, α -及 β -型的第1碳原子两边的H和OH在环平面上或下的位置恰好相反。

上述D-吡喃葡萄糖式的C-5及D-呋喃葡萄糖的C-4左侧的H,照假定,似乎都应当写在Haworth式的平面上,但实际上是写在平面下,这是因为下述理由:

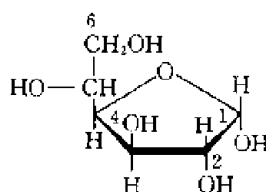
当链形葡萄糖的C-5上的羟基和C-1上的醛基连成1-5型氧桥时,碳原子C-4和C-5(1-4型五元环



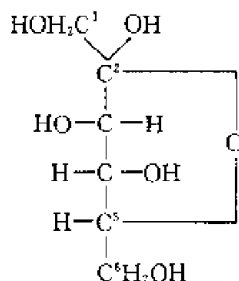
呋喃



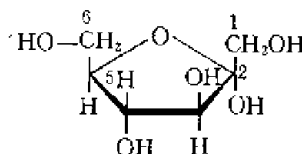
α -D-呋喃葡萄糖
(Fischer 式)



α -D-呋喃葡萄糖(五元环)
(Haworth 式)

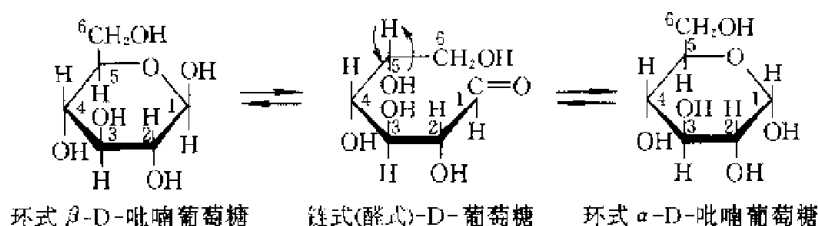


α -D-呋喃果糖
(Fischer 式)



α -D-呋喃果糖(五元环)
(Haworth 式)

结构为 C-3 和 C-4, 其他环状结构类推) 之间的键必须旋转一个角度(约 109°), 使 C-5 上的羟基达到一个合适位置(使羟基的 O 与 C-1 至 C-5 同在一平面上)而和 C-1 上的羰基(CO 基)成环。因此, 在 Haworth 建议的结构式中, 1-5 型 D-葡萄糖 C-5(在 1-4 型为 C-4)左边的 H 即移到平面的下面了。如下图所示:



环式 β -D-吡喃葡萄糖

链式(醛式)-D-葡萄糖

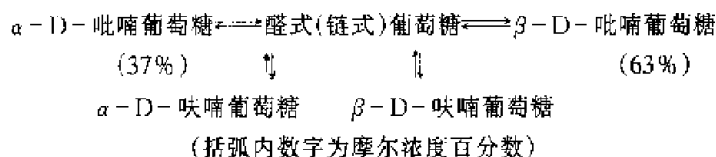
环式 α -D-吡喃葡萄糖

上面链式 D-葡萄糖式中的箭头符号表示 C-4 和 C-5 间键的旋转方向。

Haworth 式比 Fischer 式可以较好地表示与末端 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基相连的碳原子(在葡萄糖为 C-5)的空间构型关系, 例如在 α -D-吡喃葡萄糖式中即可表示末端 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基的 OH 基与式中 C-1、C-2、C-4 上的 OH 基位置相反。而且可以避免环状式中有直伸碳链(Fischer 式表示有直伸碳链)的不切实际的弊病。

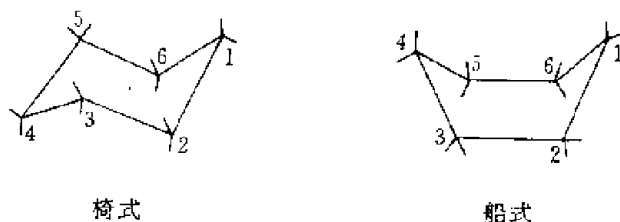
单糖的链状结构和环状结构以及吡喃式和呋喃式彼此并非孤立存在, 而是可以相互转变的。

在游离单糖(例如己糖)中性水溶液中,链式与环式,吡喃型和呋喃型同时存在,成一平衡,但以吡喃型为主。 α -与 β -型的互变是通过醛式或水化醛式来完成的。



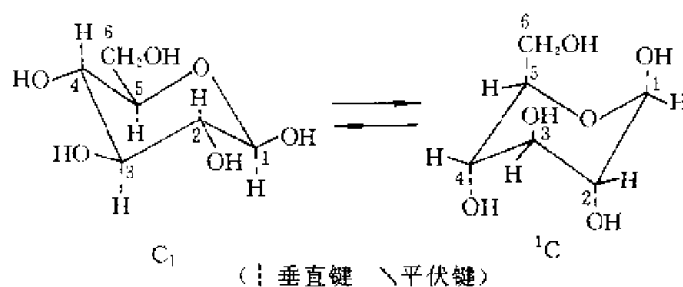
思考题 试想想晶体葡萄糖的分子是什么形状? 把它溶解在中性水溶液后又是些什么形状?

1.2.1.3 椅式和船式构象 构象(conformation)一词是用来表示一个有机化合物结构中一切原子沿共价键转动而产生的不同空间结构。由于糖分子中各碳原子之间都是以单键相连, C—C单键可以自由旋转,这就产生了构象问题。对直链的单糖分子来讲可有各种构象,但对环状单糖来讲,由于成环后单键的旋转受到一定的牵制,构象体就少一些。根据X射线衍射,旋光性和红外光谱等方法研究己糖及其衍生物的构象,己糖的C—C键都保持正常四面体价键的方向,不是在一个平面上,而是折叠成椅式和船式两种构象。



己糖及其衍生物主要以椅式存在,船式仅占极小比例。在水溶液中椅式、船式之间可以互变,在室温下船式结构很少,但随温度增高,船式比例相应升高,最终达到两种形式的平衡。

椅式构象又有 C_1 和 1C 之分,下图是 β -D-吡喃葡萄糖的两种椅式构象。



在 C_1 构象中所有体积大的取代基(—OH, —CH₂OH)都在平伏键(e键^①)的位置,而 1C 构象恰好相反,所有体积大的取代基(—OH, —CH₂OH)都在垂直键(a键^②)的位置。通常平伏键位置上的取代基处于低能状态,这是因为它们与其他取代基间发生空间障碍的可能性较少。因此 C_1 构象

① equatorial bond
② axial bond

是葡萄糖最稳定的构象,也是大多数单糖最稳定的构象。 β -D-吡喃葡萄糖椅式构象(体积大的取代基全部为平伏键)较 α -D-吡喃葡萄糖的椅式构象(半缩醛羟基为垂直键)更加稳定,故在溶液中 β -异构体占优势。

己糖的不同构象可影响其化学性质,例如稳定性、酯化速率和糖苷水解的速率等,这些都因构象不同而呈显著差异。

1.2.2 单糖的性质 单糖的性质是由它的化学本质决定的。从它的组分和结构就可知道它的性质。从前面所讲的,我们已知单糖分子具有下列几个特点:

1. 单糖的化学本质是由 C、H、O 元素组成的多羟醛或多羟酮,分子中所含的 H 与 O 的比例为 2:1。
2. 有不对称碳原子。
3. 有醇性羟基,环状结构尚有半缩醛羟基。
4. 链状结构有自由醛基或自由酮基。

1.2.2.1 物理性质 单糖的重要物理性质有旋光性、变旋性和甜度。

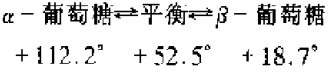
旋光性 一切单糖都含有不对称碳原子,所以都有旋光的能力,能使偏振光的平面向左或向右旋转。使偏振光平面向左转的称左旋糖,使偏振光平面向右转的称右旋糖。

糖的旋光性是用比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ (又称比旋度或旋光率)来表示的。比旋光度是一个物质的单位浓度(g/mL)在 1dm 长旋光管内,20℃、钠光下的旋光读数,是一种物质的物理常数,与糖的性质、实验温度、光源的波长和溶剂的性质都有关。故一种糖的比旋光度可按下式求得:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}$$

- 式中 α ——从旋光仪测得的读数。
 l ——所用旋光管的长度,以 dm 表示。
 c ——糖(光活性的)溶液的浓度(g/100mL),溶剂为水。
 20——表示 20℃,因为糖的比旋光度多数是在 20℃测定的。
 D——表示所用光源为钠光。

变旋性 一个旋光体溶液放置后,其比旋光度改变的现象称变旋(mutarotation)。变旋的原因是糖从一种结构 α -型变到另一种结构 β -型,或相反地从 β -型变为 α -型。变旋作用是可逆的。当 α -与 β -两型互变达到平衡时,比旋光度即不再改变。 α -及 β -D-葡萄糖平衡时其比旋光度为+52.5°。



加微量碱液可促进糖的变旋平衡。

表 1-1 单糖的比旋光度*

糖	α -型	平 衡	β -型
D(+)葡萄糖	+112.2°	+52.5°	+18.7°
D(+)半乳糖	+144°	+80.5°	+15.4°

续表

糖	α -型	平 衡	β -型
D(+)甘露糖	+ 34°	+ 14.6°	- 17°
D(-)果 糖	- 21°	- 92°	- 133.5°

* 关于 α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖的比旋光度数值各书略有出入,这是因为实验误差,或取近似值之故,例如 β -D-葡萄糖的比旋光度有的是 + 18.7°,但有的人就取整数 + 19°;D-葡萄糖溶液平衡时的比旋光度为 + 52.5°,也有人认为是 + 52.7°。

甜度 单糖有甜味,但甜度大小不同,如以蔗糖为标准定为 100 度,其他糖类的相对甜度如表 1-2。

表 1-2 糖 的 甜 度^①

糖	甜度	糖	甜度
果糖	173.3	鼠李糖	32.5
转化糖	130	麦芽糖	32.5
蔗糖	100	半乳糖	32.1
葡萄糖	74.3	棉子糖	22.6
木糖	40	乳糖	16.1

从表 1-2 可看出果糖最甜,乳糖最不甜,各糖的甜度大小次序如下:

果糖 > 转化糖 > 蔗糖 > 葡萄糖 > 木糖 > 鼠李糖 > 麦芽糖 > 半乳糖 > 棉子糖 > 乳糖
转化糖(水解后的蔗糖,含自由葡萄糖和果糖)及蜂蜜糖一般较甜,是因为含有一部分果糖的关系。蜂蜜含 83% 的转化糖。糖的甜度无疑是与其化学结构有关,必然由于糖分子中的某些原子基团对舌尖味觉神经所起的刺激而引起。多糖无甜味,是因其分子太大,不能透入舌尖的味觉乳头细胞。

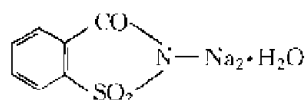
思考题 单糖为什么都有旋光性? 新配制葡萄糖液的比旋光度最初随时间而改变,随后即不再改变而达一恒定比旋光度,为什么?

1.2.2.2 化学性质 单糖的化学性质是与其分子中的功能基团醛基或酮基和醇基密切相关的。由于单糖为多羟醛或多羟酮,所以凡醛基、酮基和醇基所能产生的化学反应,醛糖或酮糖一般也能产生。本节只举数例加以说明。

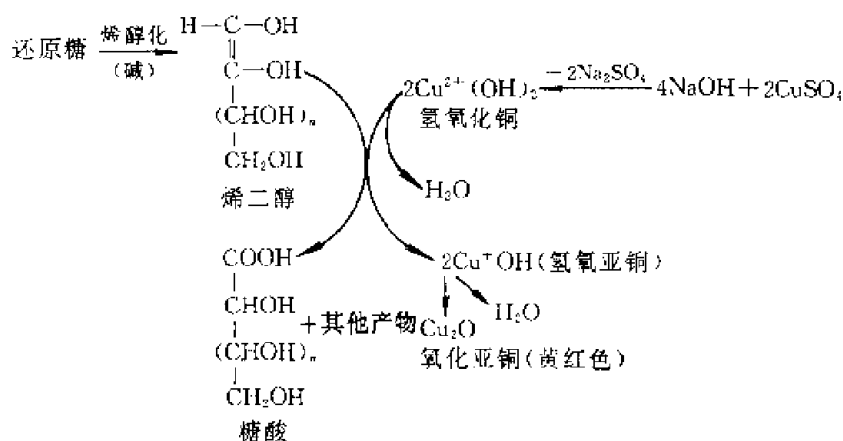
一、由醛、酮基产生的性质 单糖的醛基、酮基可被氧化、还原和起成脎作用。

(一) 单糖的氧化(即单糖的还原性) 单糖含有自由醛基或酮基,在碱性溶液中,醛基、酮基

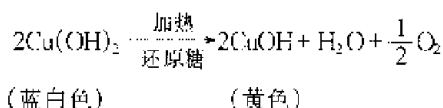
^① 糖精(saccharin)的甜度约为蔗糖的 700 倍,系碳氢化合物而非糖类。市售“糖精”实际上是糖精钠,其结构式如下:



即变成非常活泼的烯二醇,具还原性,能还原金属离子,如 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Bi^{3+} 等离子,同时糖本身被氧化成糖酸及其他产物,其反应可表示如下:



在此反应中 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 首先按下列反应释放出氧 $\frac{1}{2}\text{O}_2$

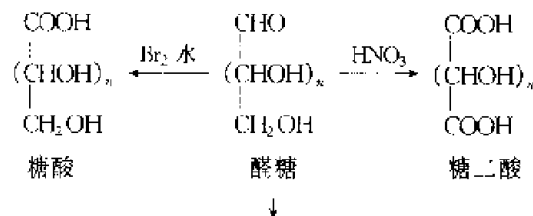


Cu^{2+} 被烯醇式糖还原成 Cu^+ ($2\text{Cu}^{2+} \longrightarrow 2\text{Cu}^+$), 同时烯醇式糖接受由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 释出的氧, 氧化成糖酸, Cu^+ 再与 OH^- 结合成黄色的 CuOH , 加热后, CuOH 即变成氧化亚铜(黄红色)。

糖类在碱性溶液中的还原作用常被利用来作为还原糖的定性及定量依据。常用的试剂为含 Cu^{2+} 的碱性溶液。硫酸铜溶液与 KOH (或 NaOH) 和酒石酸钾钠 (或柠檬酸钠) 配成的试剂称 Fehling^① 试剂。如用无水 Na_2CO_3 代替 KOH 或 NaOH 所成的试剂, 则称 Benedict^① 试剂。酒石酸钾钠或柠檬酸钠的作用是防止反应产生的氢氧化铜或碳酸铜沉淀, 使之变为可溶性的而又略能离解的复合物, 从而保证继续供给 Cu^{2+} 以氧化糖。碱的作用为使糖起烯醇化变为强还原剂, 同时使硫酸铜变为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

酮糖有还原性而普通酮类无还原性, 乃因酮糖在碱性溶液中经烯醇化作用可变成烯二醇的关系。

醛糖如果被氧化性无机酸或其他无机氧化剂氧化, 则不仅醛基被氧化, 其末端的一级醇基亦可被氧化。氧化程序和产物随不同氧化剂而异。如用溴水氧化醛糖, 则只有醛基被氧化成羧基而产生糖酸, 如果用强氧化性的浓硝酸, 则醛糖分子的醛基和末端的一级醇基同时被氧化而得糖二酸。在生物机体中还可能只氧化一级醇基而保留其醛基, 产生糖醛酸。现以醛糖为例表示如下:



① 都是人名