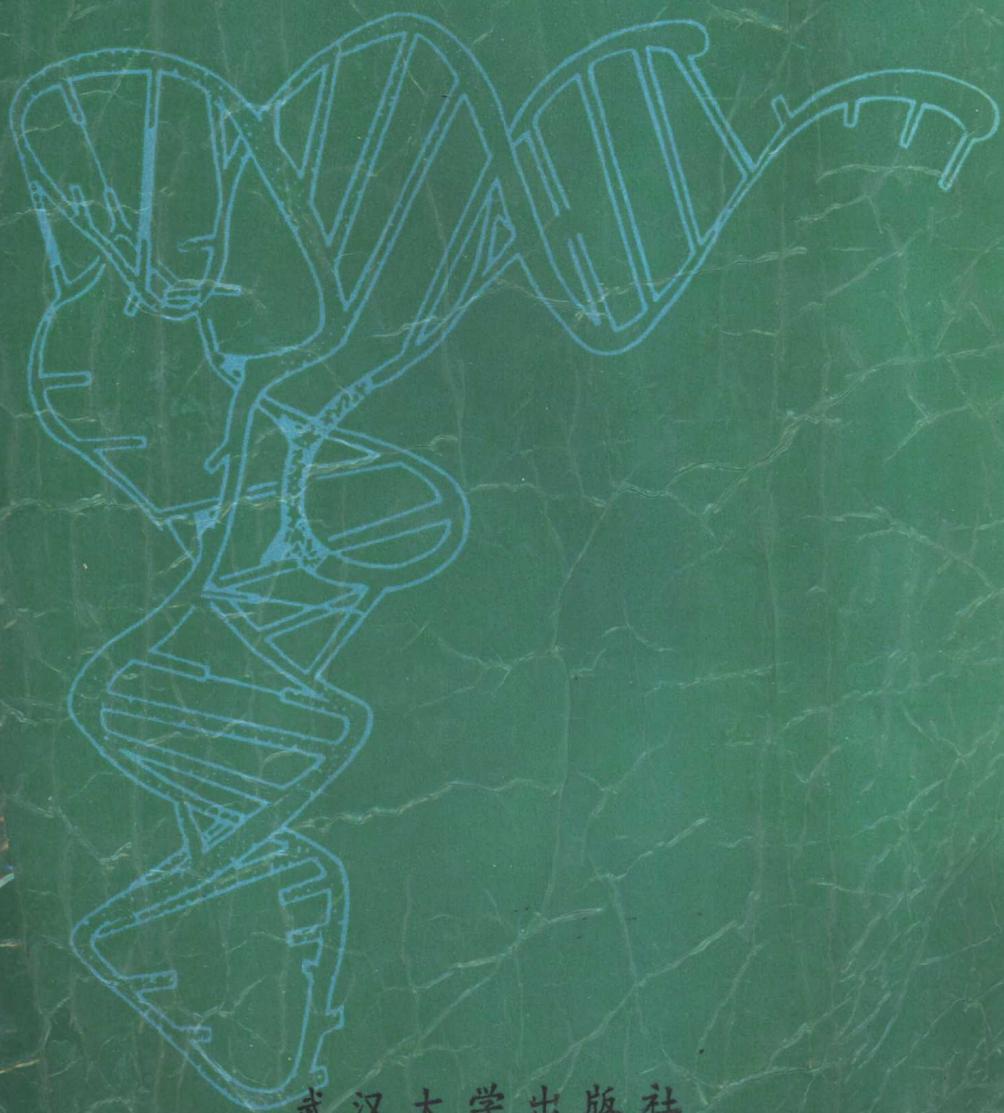


生物化学

朱汝璠 张楚富 主编



武汉大学出版社

生 物 化 学

朱汝璠 张楚富 主编

编写人员： 朱汝璠 张楚富
陈正望 高健婷

武汉大学出版社

生物化学

朱汝璠 张楚富 主编

*

武汉大学出版社出版

(武昌 洛珈山)

新华书店湖北省发行所发行 武汉大学印刷厂印刷

*

787×1092毫米 1/16 43,625印张 1046千字

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数：1—2000

ISBN 7-307-00618-9/Q·18

定价：7,50元

前　　言

编写《生物化学》前曾经有过犹豫，因为生物化学发展很快，担心难以达到新的高度。但是，在教学实践中，学生们迫切希望我们根据多年来的教学体会，并结合生物化学的新成果编写出一本新的生物化学教科书。在这种情况下，我们决定还是作一次尝试。

我们在编写过程中注意到了以下两点：一、在内容的安排上由浅入深，尽可能做到叙述深入、缜密，并联系学生的前行课程（如有机化学、生物学、物理化学等），侧重生物化学的基本原理和反应机制的介绍，便于学生阅读、理解和掌握。二、注意教材的系统性和前后章节之Ⅱ、代谢途径之间的联系。

本书可作为综合性大学、师范院校生物系各专业、化学系有关专业的生物化学教材；亦可供农、医药等院校本科生、研究生、教师以及有关科研人员参考。

本书的编写是在朱汝璠教授统一组织下进行的。参加本书初稿编写的有朱汝璠（第1、2、5、6、12、13、14、15章）、张楚富（第3、4、7、16章）、陈正望（第8、9章）、高健婷（第10、11章）。初稿的修改以及定稿工作是由朱汝璠和张楚富两同志完成的。

武汉大学生物系沈萍副教授审阅了“基因工程”一章，刘利东老师参加了有关章节的材料收集，陈宝联和熊定荣同志代绘了大部分插图。我们对上述同志的支持谨致谢意。

本书初稿完成后，承蒙北京师范大学吴国利教授审阅，并提出了许多宝贵意见。在此，我们表示衷心的感谢。

尽管我们作了很大的努力，但由于学识所限，必然会有难尽如意的地方，甚至还可能会有错误之处，恳请同行和读者批评指正。

编　　者
一九八七年六月

原
本
缺
頁

原

本

缺

貞

| | | | |
|----------------------------|-------|-------------------------|-------|
| 一、酶的分类原则 | (247) | 第一节 激素概述 | (305) |
| 二、酶的命名原则 | (247) | 一、激素的概念 | (305) |
| 三、各类酶催化的化学反应 | (248) | 二、激素的功能 | (305) |
| 第三节 酶的化学本质 | (251) | 三、激素的分类 | (305) |
| 一、酶是有催化活性的蛋白质 | (251) | 四、激素分泌的控制 | (306) |
| 二、一些辅酶或辅基的结构、性质、功能 | (251) | 五、激素的一般特征 | (307) |
| 第四节 酶催化的特点 | (255) | 第二节 激素作用的原理 | (308) |
| 一、酶是高效催化剂 | (255) | 一、蛋白质和肽激素以及肾上腺髓质激素的作用原理 | (308) |
| 二、酶催化作用具有高度专一性 | (257) | 二、甾醇类激素的作用原理 | (314) |
| 第五节 酶的活力测定 | (260) | 第三节 蛋白质和多肽激素 | (316) |
| 一、酶反应速度的测定 | (260) | 一、下丘脑激素 | (316) |
| 二、定量追踪酶反应的方法 | (261) | 二、垂体激素 | (317) |
| 三、酶活力的表示方法 | (262) | 三、胰脏细胞分泌的激素 | (323) |
| 第六节 酶促反应的动力学 | (263) | 四、调钙激素 | (325) |
| 一、底物浓度对酶促反应速度的影响 | (263) | 第四节 氨基酸衍生物激素 | (326) |
| 二、pH对酶促反应的影响 | (268) | 一、甲状腺激素 | (326) |
| 三、温度对酶促反应的影响 | (270) | 二、肾上腺髓质激素 | (327) |
| 四、抑制剂对酶的抑制作用和其动力学 | (271) | 第五节 甾醇类激素 | (330) |
| 第七节 酶活性部位的本性和酶的作用机制 | (277) | 一、肾上腺皮质激素 | (330) |
| 一、 α -胰凝乳蛋白酶 | (277) | 二、性腺激素 | (333) |
| 二、核糖核酸酶 | (281) | 第六节 前列腺素 | (335) |
| 三、溶菌酶 | (284) | 第七节 植物激素 | (336) |
| 四、羧肽酶A | (286) | 一、植物生长素 | (336) |
| 五、乳酸脱氢酶 | (288) | 二、细胞分裂素 | (337) |
| 第八节 具有起搏器和调节酶性质的酶系统 | (291) | 三、赤霉素 | (337) |
| 一、别构酶 | (292) | 四、脱落酸 | (337) |
| 二、级联系统共价修饰调节酶 | (297) | 五、乙烯 | (338) |
| 第九节 酶的提取和分离纯化 | (299) | 第八章 生物氧化和生物能量学 | (339) |
| 一、酶的提取 | (299) | 第一节 生物氧化的基本概况 | (339) |
| 二、粗提液中各种酶成分的分离 | (300) | 一、生物氧化的定义 | (339) |
| 三、酶的进一步纯化 | (301) | 二、生物氧化的特点 | (339) |
| 四、酶的结晶和浓缩 | (302) | 三、生物氧化的基本过程 | (340) |
| 五、酶的纯度鉴定及其指标 | (302) | 第二节 生物氧化中的能量问题 | (341) |
| 第十节 具有催化活性的多核苷酸 | (303) | 一、自由能的概念 | (341) |
| 第七章 激素 | (305) | 二、化学反应中自由能的变化 | (342) |
| | | 三、氧化还原电势与自由能变化的关系 | (347) |
| | | 第三节 ATP在能量转移中的作用 | |

| | | |
|-------------------------------|-------|-------|
| 用 | | (351) |
| 一、生物体内的高能磷酸化合物 | | (351) |
| 二、ATP的特殊作用 | | (352) |
| 第四节 电子传递与氧化磷酸化 | | |
| 一、线粒体内膜是发生氧化磷酸化的部位 | | (355) |
| 二、电子传递链的组成和顺序 | | (356) |
| 三、电子传递链的组织结构 | | (361) |
| 四、氧化磷酸化 | | (362) |
| 五、氧化磷酸化的偶联机制 | | (366) |
| 第九章 糖代谢 | | (370) |
| 第一节 糖酵解 | | (370) |
| 一、糖酵解是糖分解代谢的一条主要途径 | | (370) |
| 二、糖酵解的化学反应 | | (371) |
| 三、在无氧条件下丙酮酸的去向 | | (380) |
| 四、其他糖类的分解代谢 | | (382) |
| 五、2,3-二磷酸甘油酸代谢 | | (382) |
| 六、糖酵解的调节 | | (383) |
| 第二节 三羧酸循环 | | (386) |
| 一、丙酮酸氧化脱羧生成乙酰CoA | | (387) |
| 二、三羧酸循环 | | (390) |
| 三、三羧酸循环的控制 | | (397) |
| 四、三羧酸循环的生物学意义 | | (398) |
| 五、三羧酸循环中间物的回补 | | (402) |
| 第三节 磷酸己糖支路 | | (405) |
| 一、磷酸己糖支路的基本过程 | | (405) |
| 二、磷酸己糖支路运转程度及调节 | | (409) |
| 三、磷酸己糖支路的生物学意义 | | (409) |
| 第四节 糖异生作用和糖元合成 | | (410) |
| 一、葡萄糖的异生作用 | | (410) |
| 二、糖元合成 | | (415) |
| 第五节 光合作用 | | (417) |
| 一、引言 | | (417) |
| 二、光吸收色素 | | (419) |
| 三、光反应 | | (420) |
| 四、暗反应 | | (424) |
| 五、光呼吸 | | (429) |
| 第十章 脂类代谢 | | (431) |
| 第一节 脂类化合物的吸收和转运 | | (431) |
| 一、影响脂类吸收的因素 | | (431) |
| 二、血浆脂蛋白与脂的运输 | | (432) |
| 第二节 甘油三酯的分解代谢 | | (432) |
| 一、甘油的分解代谢 | | (432) |
| 二、脂肪酸的分解代谢 | | (432) |
| 第三节 甘油三酯的合成代谢 | | (444) |
| 一、脂肪酸的从头合成 | | (444) |
| 二、脂肪酸的碳链延伸 | | (451) |
| 三、不饱和脂肪酸的合成及脂肪酸间的互变 | | (452) |
| 四、甘油三酯的合成 | | (454) |
| 第四节 甘油磷脂的分解代谢 | | (458) |
| 第五节 甘油磷脂的合成 | | (459) |
| 一、磷脂酸的合成 | | (460) |
| 二、磷脂酰乙醇胺的合成 | | (460) |
| 三、磷脂酰胆碱的合成 | | (462) |
| 四、磷脂酰丝氨酸的合成 | | (463) |
| 五、磷脂酰肌醇和磷脂酰甘油的合成 | | (465) |
| 六、缩醛磷脂的合成 | | (467) |
| 第六节 鞘磷脂和其它鞘脂类的合成 | | (469) |
| 一、鞘磷脂的生物合成 | | (469) |
| 二、其它鞘脂类的合成 | | (471) |
| 第七节 固醇代谢 | | (472) |
| 一、胆固醇的生物合成 | | (472) |
| 二、胆固醇的分解代谢 | | (477) |
| 第八节 脂代谢失常引起的常见病 | | (480) |
| 一、脂肪肝 | | (486) |
| 二、高胆固醇血症 | | (480) |
| 三、其它类型的疾病 | | (480) |
| 第十一章 氨基酸代谢 | | (481) |
| 第一节 合成氨基酸的氮源 | | (481) |
| 一、生物固氮作用 | | (481) |
| 二、由硝酸盐、亚硝酸盐还原成NH ₃ | | |

| | |
|--------------------------------------|-------|
| | (483) |
| 三、由体内有机含氮化合物分解而得 | |
| NH ₃ | (484) |
| 第二节 氨基酸生物合成的碳源 | |
| | (484) |
| 一、糖酵解及三羧酸循环中所产生的各种酮羧 | (484) |
| 二、合成亮氨酸、缬氨酸、异亮氨酸的三种酮酸 | (484) |
| 三、合成丝氨酸的直接碳源 | (487) |
| 四、合成苯丙氨酸和酪氨酸的碳源 | |
| ——苯丙酮酸和对羟基苯丙酮酸的合成 | (487) |
| 第三节 氨基酸的生物合成方式和途径 | (491) |
| 一、酮酸的加氨作用 | (491) |
| 二、谷氨酸加 NH₃ 合成 谷氨酰胺 | |
| | (492) |
| 三、转氨作用合成氨基酸 | (493) |
| 第四节 氨基酸之间的转变 | (495) |
| 一、由门冬氨酸转变成其它氨基酸 | |
| | (495) |
| 二、由谷氨酸合成其它氨基酸 | (502) |
| 三、组氨酸的生物合成 | (506) |
| 四、色氨酸的生物合成 | (508) |
| 第五节 蛋白质的吸收和水解 | (510) |
| 第六节 氨基酸的脱氨反应 | (511) |
| 一、氨基酸的脱氨基作用 | (511) |
| 二、氨基酸的脱酰胺基作用 | (515) |
| 第七节 氨基酸脱氨产物的代谢去路 | (516) |
| 一、氮的去路 | (516) |
| 二、酮酸的代谢去路 | (521) |
| 第八节 氨基酸的脱羧反应及其产物的代谢去路 | (530) |
| 第十二章 核苷酸代谢 | (533) |
| 第一节 核苷酸的生物合成 | (533) |
| 一、嘌呤核苷酸的从头合成 | (533) |
| 二、嘌呤核苷酸的回收利用途径 | (539) |
| 三、嘌呤核苷酸合成的调节 | (541) |
| 四、嘧啶核苷酸的从头合成 | (541) |
| 五、嘧啶核苷酸的回收利用途径 | (545) |
| 六、嘧啶核苷酸合成的调节 | (546) |
| 七、脱氧核苷酸的生物合成 | (546) |
| 八、核苷酸辅酶的生物合成 | (548) |
| 第二节 核苷酸的分解代谢 | (551) |
| 一、嘌呤核苷酸的分解代谢 | (552) |
| 二、嘧啶核苷酸的分解代谢 | (555) |
| 第十三章 核酸的生物合成 | (558) |
| 第一节 DNA 的复制 | (558) |
| 一、半保留复制 | (558) |
| 二、DNA 的复制机制 | (560) |
| 三、与 DNA 合成有关的酶类 | (563) |
| 四、DNA 的复制过程 | (571) |
| 五、DNA 合成模式实例 | (576) |
| 第二节 DNA 的损伤和修复 | (581) |
| 一、引起 DNA 损伤的途径 | (581) |
| 二、DNA 损伤的修复 | (583) |
| 第三节 DNA 重组 | (585) |
| 一、一般重组 | (585) |
| 二、部分专一性重组 | (586) |
| 第四节 RNA 的生物合成 | (587) |
| 一、细菌 RNA 聚合酶作用模式和结构 | (587) |
| 二、依赖于 DNA 的真核 RNA 聚合酶 | (591) |
| 第五节 RNA 的转录及转录后加工 | |
| | (592) |
| 一、t RNA 的转录及其后加工 | (592) |
| 二、r RNA 的转录及其后加工 | (595) |
| 三、m RNA 的合成和后加工 | (598) |
| 第十四章 蛋白质的生物合成 | (605) |
| 第一节 引言 | (605) |
| 第二节 遗传密码 | (605) |
| 一、遗传密码及其确定 | (605) |
| 二、遗传密码的简并性 | (610) |
| 三、遗传密码的通用性及其变异 | (613) |
| 第三节 核糖体及其在蛋白质合成中的作用 | |
| | (613) |
| 一、r RNA 在蛋白质合成中的作用 | |

| | |
|---------------------------|-------|
| | (615) |
| 二、核糖体蛋白在蛋白质合成中的作用 | |
| 第四节 蛋白质生物合成的过程及机制 | (618) |
| 一、氨基酸的活化——氨酰-tRNA的合成 | (618) |
| 二、肽链的起始 | (622) |
| 三、肽链的延伸步骤及机制 | (626) |
| 四、肽链合成的终止及肽的释放 | (628) |
| 五、通过多核糖体形式加速m RNA的翻译 | (631) |
| 第五节 蛋白质生物合成的后加工 | (634) |
| 一、蛋白质的后加工方式 | (634) |
| 二、蛋白质翻译后的后加工实例 | (636) |
| 第十五章 核酸和蛋白质合成的调控 | |
| | (638) |
| 第一节 转录的调控 | (638) |
| 一、RNA链的起始及其调节 | (638) |
| 二、RNA链转录终止的调节 | (646) |
| 三、通过对RNA—聚合酶的修饰进行转录调节 | (647) |
| 四、多基因的转录调控 | (648) |
| 五、基因序列重排的调控 | (650) |
| 六、在真核细胞中的转录与后加工的调控 | (654) |
| 第二节 转录和翻译的协同调控 | (656) |
| 第三节 基因表达在翻译水平上的 | |
| | (657) |
| 一、在噬菌体中原核m RNA翻译的调控 | (657) |
| 二、翻译产物在细胞内定位的控制 | (658) |
| 三、m RNA寿命的调控 | (659) |
| 四、翻译的定量控制 | (660) |
| 五、翻译的定性调控 | (661) |
| 第十六章 基因工程——重组DNA技术 | |
| | (663) |
| 第一节 外源基因的分离 | (664) |
| 一、c DNA法 | (664) |
| 二、限制性内切酶法 | (665) |
| 三、基因的化学合成 | (665) |
| 第二节 载体 | (665) |
| 一、质粒 | (666) |
| 二、病毒DNA | (667) |
| 第三节 体外重组 | (670) |
| 一、粘性末端互补法 | (671) |
| 二、d A-d T法 | (671) |
| 三、平齐末端连接法 | (672) |
| 第四节 转化和筛选 | (672) |
| 一、受体细菌 | (673) |
| 二、转化 | (673) |
| 三、筛选 | (673) |
| 第五节 基因工程的应用 | (675) |
| 一、基因文库 | (675) |
| 二、基因工程的实际应用 | (676) |
| 附录 | (678) |

第一章 糖类化合物

第一节 糖的定义和分类

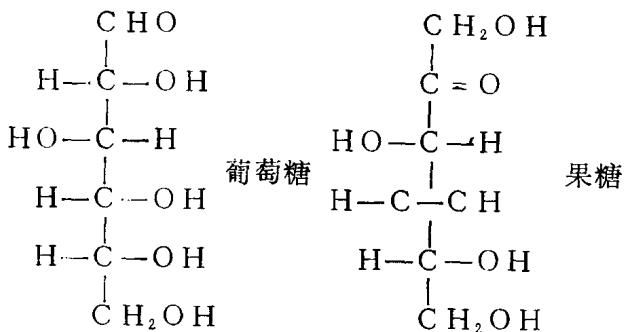
自然界到处都有糖，人类的衣食住行那一项也离不开糖，这并非言过其实。人们每天吃的饭和面制品里含有70—80%的淀粉；穿的棉麻衣衫由纤维素构成。淀粉、纤维素都是糖类化合物。总之，糖类化合物广布于植物界，种类繁多，禾谷类种子、薯类、含有丰富的淀粉；树木和作物秸秆含有大量纤维素；甘蔗、甜菜含有蔗糖；发芽种子中含有麦芽糖；水果中含有葡萄糖、果糖、果胶质等。动物中也含有一定量的糖，如血液中含有一定水平的葡萄糖，肝脏中含有肝糖元等作为贮藏多糖，乳汁中含有乳糖，此外昆虫血液中还含有海藻糖，每个生物细胞都含有核糖。

糖类主要由植物通过光合作用合成，它是人和动物生命活动所需能量的来源，植物所需能源也有赖于自己制造的糖来供给。

大部分糖类化合物是由碳、氢、氧三种元素构成的，最早人们发现糖中氢和氧之比为二比一，这和水分子的氢氧比相同，因此称糖类化合物为碳水化合物（Carbohydrate），以 $C_n(H_2O)_n$ 通式来表示。随着人们认识的不断加深，糖所包括的范围不断扩大，其成分也各不相同。如鼠李糖和各种脱氧糖的氢氧之比不是2:1；各种多糖、胞壁糖等除含碳、氢、氧外还有氮和硫等元素。因此把碳水化合物改称为糖。1952年我国根据许多糖都有甜味这一特性，把糖这个名称统一改为糖以代表这类化合物。凡是多羟醛、多羟酮，它们的环状半缩醛及其缩合物和某些衍生物统称糖类化合物（Saccharide）。按照这一定义，糖可分为下列各类。

一、单糖 (monosaccharide)

单糖大多是多羟醛和多羟酮类化合物。如下式是葡萄糖和果糖的结构式，从式中可以看出它们都是多元醇的衍生物，含醛基或酮基，分子中的某羟基可和其本身的醛基或酮基起亲



核加成反应而成为环状半缩醛结构。多羟醛、多羟酮及其环状半缩醛都是糖类化合物的最简单形式，它们不能进一步水解成更简单的化合物，统称为单糖。

二、低聚糖 (Oligo-saccharide)

2—10个环状半缩醛型单糖相互缩合而成的缩醛型化合物称为低聚糖。如蔗糖、麦芽糖、棉子糖等。

三、多糖 (Poly-saccharide)

由许多环状半缩醛型单糖缩合而形成的高分子缩醛化合物统称多糖或多聚糖(glycan)。如构成多糖分子的单糖完全相同，则称为同聚多糖(Homoglycan)；如多糖分子由不同单糖分子缩合而成，则称为杂聚多糖(Heteroglycan)。前者如淀粉、纤维素、几丁质等，后者如肝素、软骨素和一些抗原性杂多糖等。

第二节 单 糖

一、单糖的结构

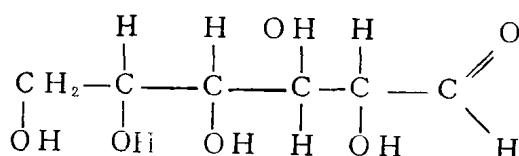
(一) 单糖的链状结构和构型 (Configuration)

以葡萄糖为例进行讨论。

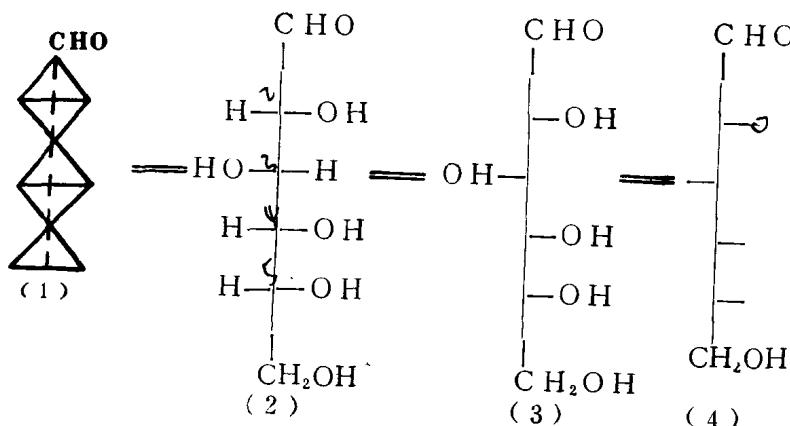
经元素分析知纯净葡萄糖的组成为 C:H:O = 1:2:1。经测定知其分子量为 180 dt，从而得出其分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。

葡萄糖具有下列性质：

- (1) 能与弱氧化剂—斐林氏试剂反应生成红色 Cu_2O 沉淀，说明其分子中有醛基。
- (2) 能与乙酸酐反应产生含五个乙酰基的衍生物，说明其分子中含有五个羟基。
- (3) 用 $Na-Hg$ 齐还原生成含六个醇羟基的直链六元醇——山梨醇，说明葡萄糖六个碳原子形成一条直链，从而得出其结构式为：



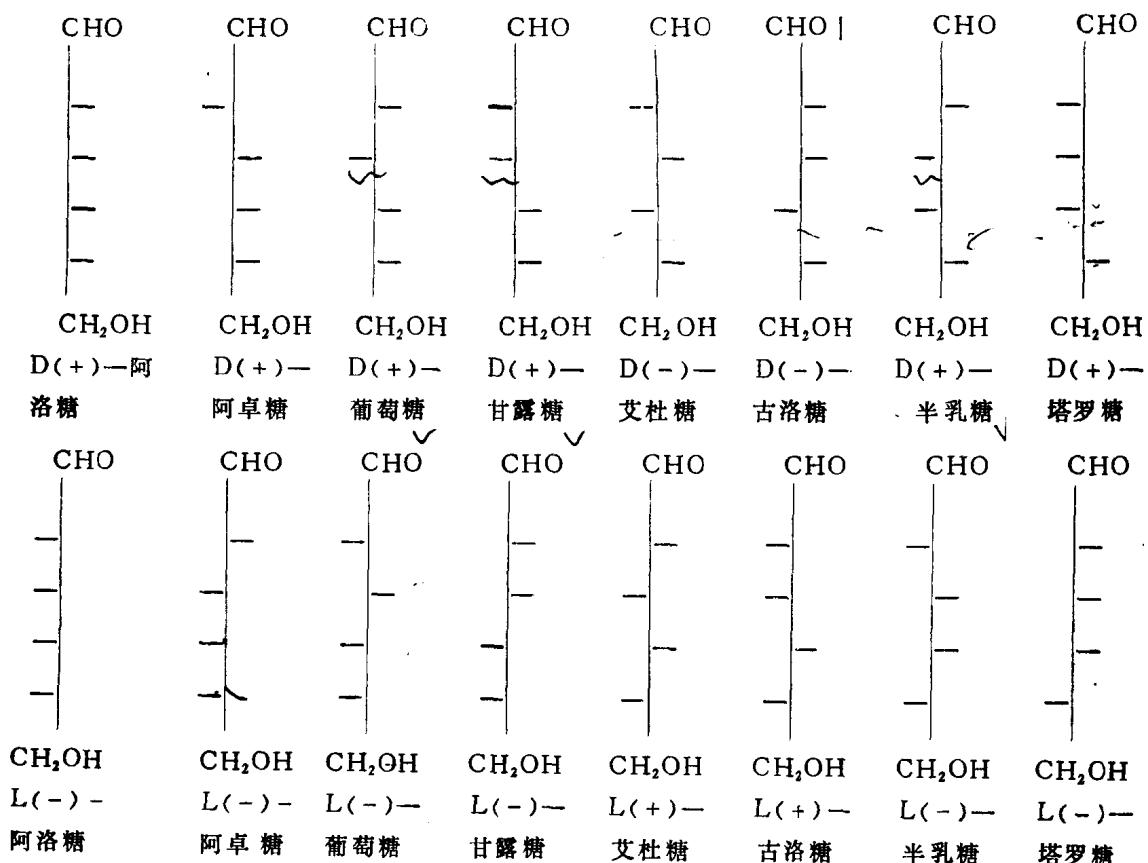
从所示结构式可以看出葡萄糖分子中的 2、3、4、5 碳原子为手性碳原子(不对称碳原子)。其立体构型可用以下几种方式表示。其中



都用横线和直线交点代表手性 碳原子，第(3)式省去 H— 原子，第 4 式用横线代表—OH 基。

由于葡萄糖有四个手性碳原子，所以应具有 $2^4 = 16$ 种旋光异体，如表1—1。从 表中可以

表1—1 己醛糖各异构体的构型式



看出：D(+)—葡萄糖是己醛糖十六种立体构型中的一种，这 就是动物血液、水 果中所含的葡萄糖。这16种异 构体中有八种称为 D—型糖，与伯醇基相邻的手性碳原子上的 —OH 基在右边。另八种则相反，—OH 基在左边，称为 L—型糖。所以 D 和 L 是指伯醇基相邻的碳原子上 —OH 的排布方向，—OH 基在右边的为 D—构 型，反之则为 L—构型。所有 醛糖如丙醛糖、丁醛糖、戊醛糖等都有 D—型和 L—型之分，它们都有 共同的结 构部分，如下式。

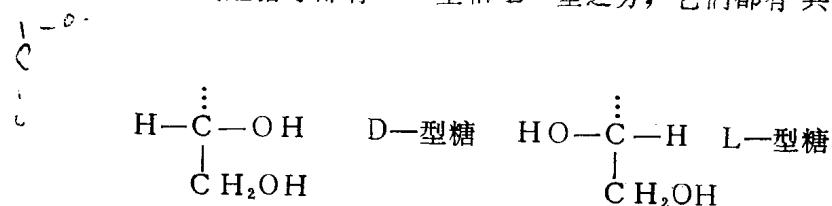
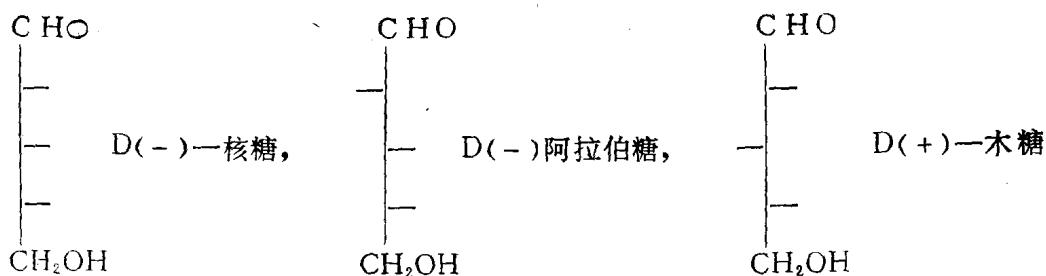
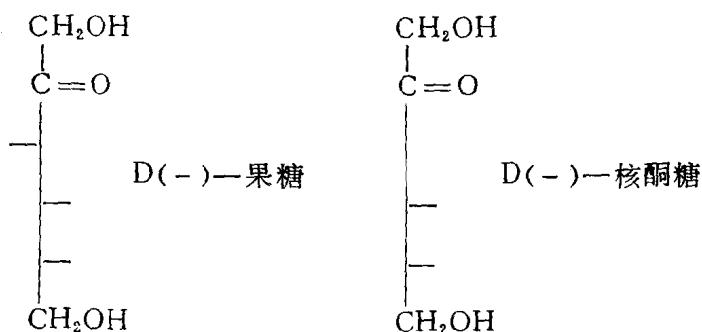


表1—1中八种 D—型糖和八种 L—型 糖互为对映体，如 D(+)—葡萄糖和 L(−)—葡 萄糖互为对映体，其它同此。表1—1中的(+)和(−)代表一种糖实际的比旋度是向右还是向 左，前者为(+)，后者为(−)。除了己醛糖外，自然界亦广泛存在许多戊醛糖如：



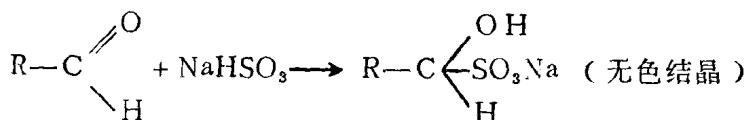
核糖是生物体核酸的主要成分，后二者存在于多糖——半纤维素中。此外还有丙醛糖、丁醛糖、庚醛糖等它们常以磷酸酯状态作为植物光合作用的中间产物或糖分解代谢的中间产物存在。自然界的糖大多为D型糖，L型糖较少。

自然界的酮糖，最重要的有D(-)-果糖和D(-)-核酮糖，前者是己酮糖八种异构体中的一种。

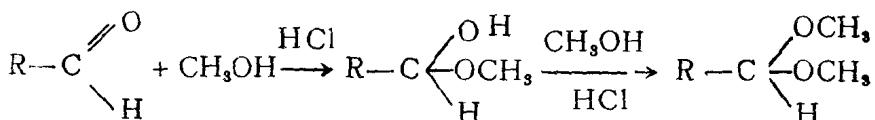


(二)单糖的环状结构

仍以D-葡萄糖为例进行讨论。该糖链状结构已如上述。如果链状结构是该糖的唯一正确结构，则该糖应具有醛和醇的一切性质，如能与Schiff's试剂反应呈红色；能与 NaHSO_3 反应；



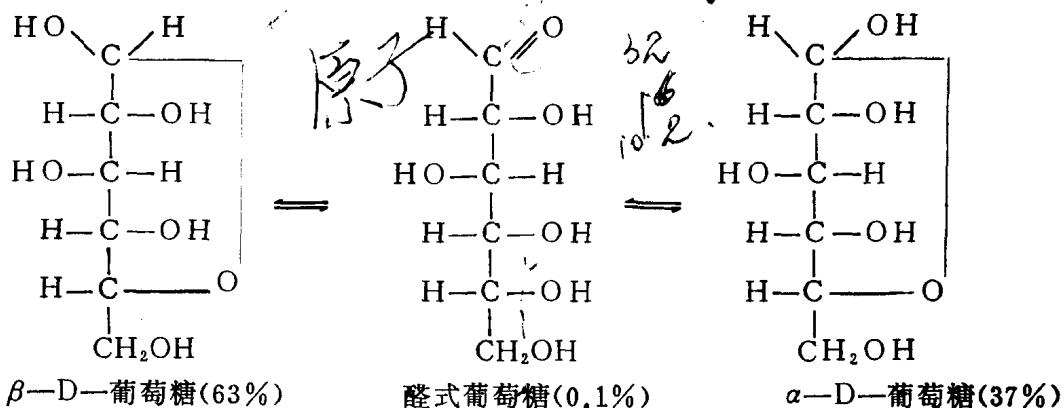
能与两分子甲醇反应。



但葡萄糖不能与 NaHSO_3 起加成反应，也不能与Schiff's试剂反应，在HCl催化下只能与一分子甲醇作用生成缩醛型甲基葡萄糖，且甲基葡萄糖有两种，其旋光性不同。因此仅以上述链状结构式来代表葡萄糖结构是与实验事实相矛盾的。

另外葡萄糖溶液有变旋现象，在不同条件下所得的葡萄糖结晶，在配制的葡萄糖溶液中其比旋度有些为 112° ，而有些则为 18.9° ，而且这些比旋度随配制时间延长， 112° 者逐渐下降。 18.9° 者逐渐上升，当二者达 52.7° 时即不再变化。D-葡萄糖的这种变旋现象也充分说明用上述一种链状结构式来代表葡萄糖是不妥当的。

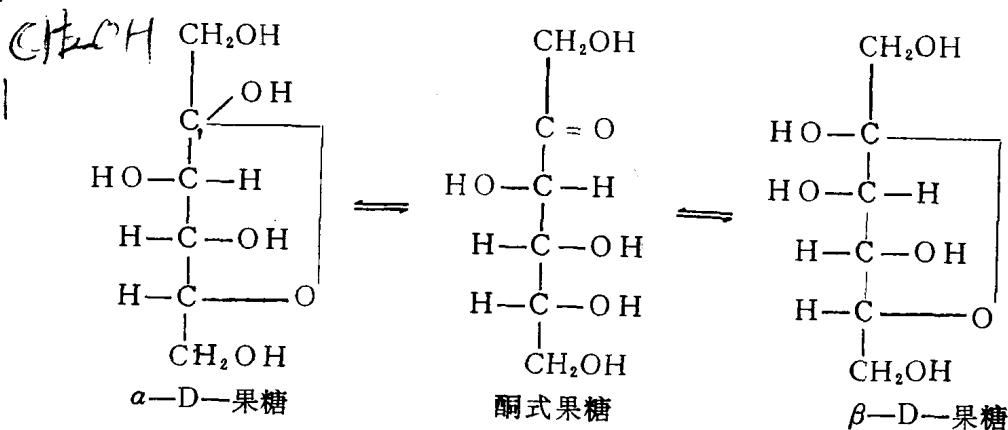
基于以上一些事实，人们推测 D-葡萄糖分子里的醛基可能与其本身的某醇羟基形成了环状半缩醛。醛基与第五个碳原子上的醇羟基作用，则可形成两种环状半缩醛。如下式：



从上式看出：醛基碳原子不是手性碳原子，而当 D-葡萄糖形成半缩醛后，该碳原子变成了手性碳原子，因而环状半缩醛式的葡萄糖应有两种，一种其半缩醛羟基与决定其 D-构型的羟基分布在同一边，称为 α -D-葡萄糖；另一种其半缩醛羟基与上面一种相反，称为 β -D-葡萄糖。 α -D-葡萄糖的比旋度为 112° ，而 β -D-葡萄糖的比旋度则为 18.9° ，这两种糖在水溶液中可通过醛式糖而互变，最后成为一平衡混合物，其比旋度为 52.7° 。达平衡后， β -型糖占 63% ， α -型糖占 37% ，而醛式则很少。葡萄糖的变旋现象从而得到圆满解释。由于平衡混合物中链式糖含量极少，故这完全可以解释为什么葡萄糖只具有醛的一些性质，而不具有醛类化合物的所有性质。

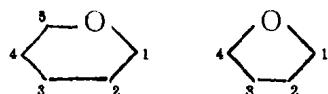
上述 α 和 β -D 葡萄糖是第五个碳原子上的醇羟基和醛基起加成反应而生成的六环半缩醛，常称为 α -D-吡喃葡萄糖 (α -D-glucopyranose) 和 β -D-吡喃葡萄糖。第四个碳原子上的羟基也可和醛基加成而生成五环葡萄糖 (Glucofuranose)。五环和六环都是无张力环，对葡萄糖来说六环比五环更稳定。

酮糖的羰基，由于受相邻两碳原子上醇羟基的影响变得更活泼，类似于醛基，亦可与分子内部的醇羟基起加成反应而形成类似环状半缩醛的结构。如果糖在水溶液中可用下式表示。

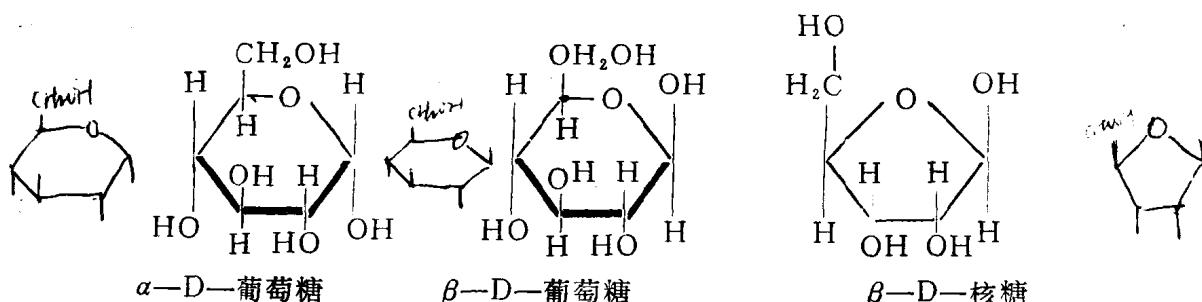


上述单糖的环状结构式由 Fischer 提出，称为 Fischer's 式，它能解释糖的一些性质，

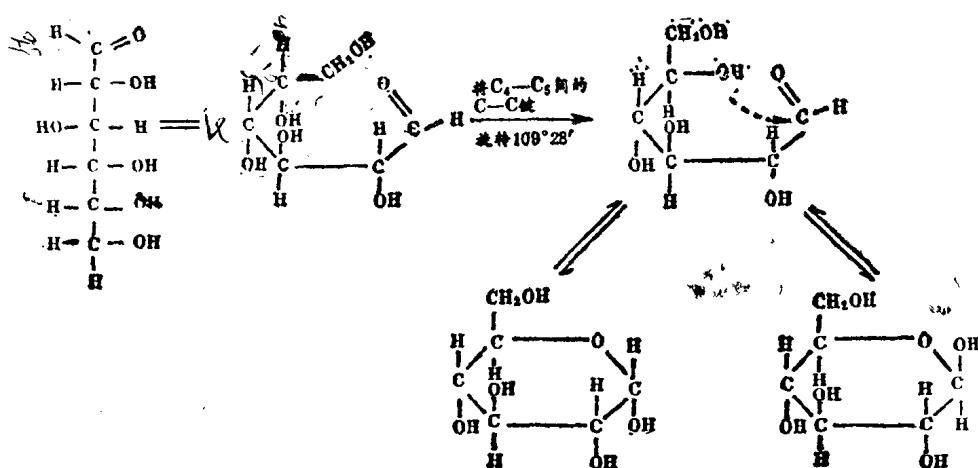
而且能表示出各手性碳原子上各基团的排布方向，但还不能准确地反映单糖分子的立体构型。Harworth 提出了透示式。式子的书写原则首先是画一个六边形或五边形，并将其一角写上氧以表示六环或五环糖，把环上一些线画粗一些，以显立体感。除氧以外其它角代表碳原子，从氧开始按顺时针方向将碳原子编号如下式：



环画好后，把 Fischer's 式左边的各基团按六环 1—4、五环 1—3 的号码写在平面上方，而右边各基团则写在平面下方，但六环第 5 位碳原子和五环第 4 位碳原子上基团的方向则正好以相反方向排布。



在写 Harworth 式时，环中最后一个碳原子上的基团方向之所以要反过来，是因为醇羟基与醛基反应成环时必须将羟基所连碳原子的键旋转 $109^{\circ}28'$ ，使羟基转到醛基近旁，便于羟基对羰基碳的亲核进攻反应。兹以葡萄糖为例示如下图 1-1。

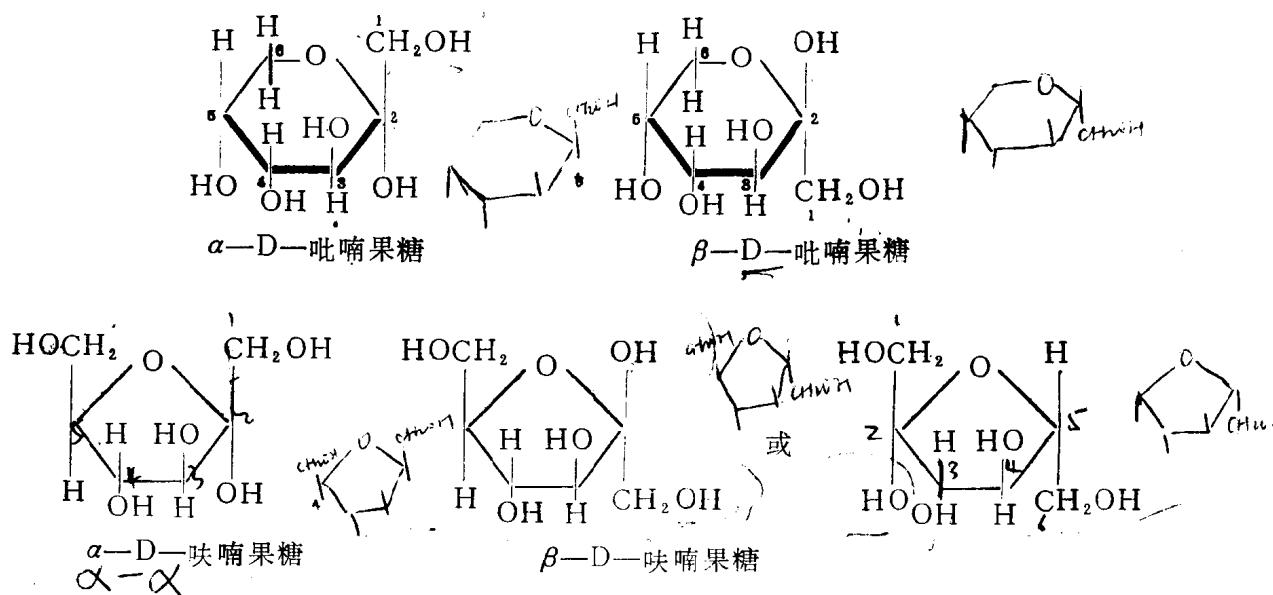


α -D-葡萄糖
图 1-1 D-葡萄糖的环化过程

β -D-葡萄糖

从图1-1可见，D-型糖成环后，环外含碳基团位于环平面上方，而L-型糖则相反位于环平面下方。

酮糖环状结构式写法与醛糖相似，只是从氧开始按顺时针方向将碳原子编号时，紧邻氧的碳原子不是编为1，如D-果糖即编为2，C-1则在环外。果糖的各 Harworth 式如下：



在书写 Harworth 式时，有时亦可从 氧开始按反时针方向将碳原子编号，这样，每个碳原子上基团的方向与顺时针编号时相反，如上式中的 β -D-呋喃果糖的两种写法就是一个例子。

(三) 单糖的构象

上面用 Harworth 式所表示的糖的结构式，糖环上所有原子都位于同一平面内。事实上糖环和环己烷等一样，环内各原子并不位于同一平面上，六环糖也有椅式和船式两种构象，但椅式更为稳定。这是由于在椅式构象中连结相邻碳原子间的扭角 ϕ 约为 60° ，而船式构象中其扭角 ϕ 实际上约等于零，因此在前者中各碳原子上取代基之间的斥力比后者小。

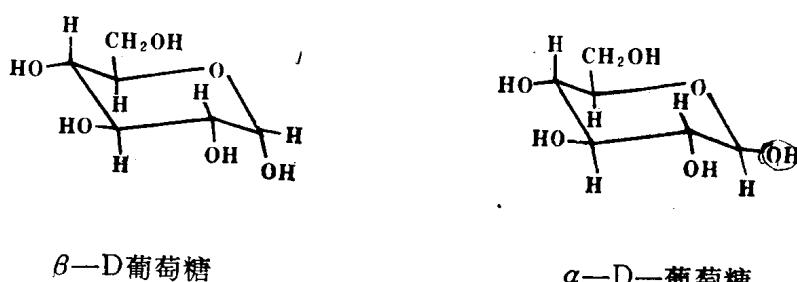


图1-2 D-葡萄糖的两种构象式