

农业科技人员进修班

# 生物化学讲义

(上册)

福建师大生物系  
生化教研组

张其昌编

福建省农业科学院农业科技干部培训班印

1980·1

# 目 录

|     |          |     |
|-----|----------|-----|
| 第一章 | 糖类化学     | 1-1 |
| 第二章 | 脂类化学     | 2-1 |
| 第三章 | 蛋白质化学    | 3-1 |
| 第四章 | 核酸化学     | 4-1 |
| 第五章 | 酶化学      | 5-1 |
| 第六章 | 细胞及其生理机构 | 6-1 |

# 第一章 糖类化学

## 一. 糖的概念

### (一) 分布及重要性:

糖类广布于动植物体中, 动物血液含有葡萄糖, 肝脏、肌肉中含有糖元, 乳汁含有乳糖, 细胞核含有核糖。植物的组分约 85~90% 为糖类, 植物细胞壁几乎由纤维素组成, 谷类含有淀粉, 甘蔗、甜菜含有蔗糖, 鲜果含有果糖和果胶等。核糖、葡萄糖、乳糖、糖元、淀粉、果胶、纤维素等都属糖类。糖类是地球上分布最广, 数量最多的有机化合物。糖类是绿色植物进行光合作用合成的。动物不能制造糖类, 需从植物摄取。

糖类在生物有机体中起着重要作用。

① 糖类是生物有机体重要供能物质; 人体及动物的四官和个体活动所需的能量主要依靠食物中的糖类, 特别是淀粉。植物种子萌发和生长所需的能量主要依靠自身制造的淀粉。食草动物和某些微生物能利用纤维素作能源。

② 一切生物的最重要的遗传物质核酸含有核糖。参与代谢调节作用的辅酶其中不少是糖的衍生物。

③ 生物有机体代谢中, 有部分糖能转化成脂肪、蛋白质。有实验证明人体及动物长期不供糖类食物会引起死亡, 而不供蛋白质和脂肪, 可由糖转化, 因而可维持生命。

④ 糖类对生物有机体起着支撑和保护作用, 植物体的纤维素、半纤维素、果胶对植物起着支撑作用, 昆虫

的几丁质，对昆虫起着保护作用。

(5) 糖类对有花植物延续后代起着重要作用，植物的蜜腺和具有香味的糖苷，能招引昆虫帮助受粉。

可见糖类是生命的基础物质，在生命活动中起着重要作用。不仅如此，糖类与人类生活有其密切相关，纺织、制纸、酿造、食品、医药、塑料、人纤、国防等不少是以糖类为原料。

## (二) 糖类的化学概念：

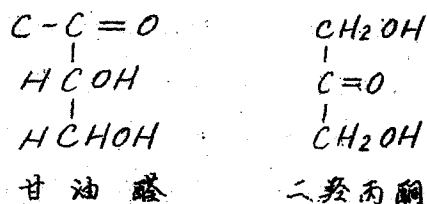
糖类是由碳、氢、氧三元素组成的多羟基醛类，或多羟基酮类及其衍生物。

组成糖的三元素，其中氢和氧的比例为 2:1，就象  $H_2O$  分子的比例一样，其通式为  $C_x(H_2O)_y$ ，所以最先称糖类为“碳水化合物”。但后来发现，有些化合物分子式不符合于  $C_x(H_2O)_y$  的通式，也属糖类，例鼠李糖，分子式为  $C_6H_{12}O_5$ ，另一些化合物符合通式  $C_x(H_2O)_y$ ，例如乳酸  $C_3(H_2O)_3$  但不属糖类，所以严格讲把糖类称“碳水化合物”是不正确的，但沿用已久，至今仍在使用。

## (三) 糖的分类：

糖可分单糖、低聚糖和多糖三大类。

1. 单糖，是指不能水解成更小分子的糖。例如，甘油醛和二羟丙酮，这是仅有的丙糖。



带有醛基称醛糖，带有酮基称酮糖，所以甘油醛称为醛糖，二羟丙酮称为酮糖。单糖按所含的碳原子数目分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖。每种单糖都有醛糖和酮糖。

2. 低聚糖，是指能水解成2-10个单糖分子的。

二糖是由二分子单糖组成，最重要的有蔗糖、麦芽糖、乳糖。

三糖是由三分子单糖所组成，如棉子糖。

3. 多糖，是指由多分子单糖或其衍生物所组成的大分子，水解后产生原有的单糖或其衍生物。

多糖分为戊糖胶、己糖胶、杂胶糖。

戊糖胶和己糖胶为相同单糖所组成，戊糖胶如阿拉伯胶 ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub>，己糖胶 ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>，如淀粉、纤维素、糖元等。杂胶糖，是由一种以上的单糖衍生物所组成，如粘多糖等。

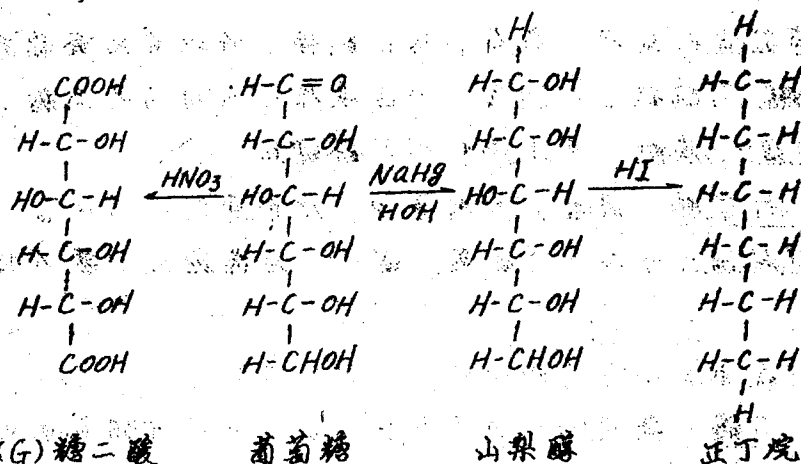
## 二 单 糖

### (一) 单糖的结构

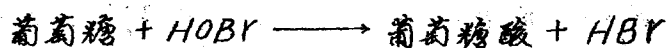
关于单糖的结构研究最深入的是己糖中的葡萄糖和果糖。

#### 1. 开链结构

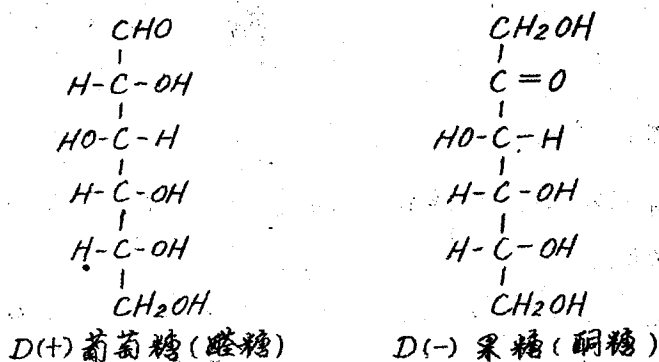
葡萄糖能被汞剂 and HI 还原生成正己烷，被  $HNO_3$  氧化成成糖二酸（二羧酸），糖二酸，正丁烷等都是开链化合物，因此推知葡萄糖的结构也必然是开链化合物。



葡萄糖被三臭水氧化后生成葡萄糖酸，含有自由醛基的化合物有这种反应，因而推想葡萄糖所含的羰基应该是醛基，果糖无此反应，推知所含的羰基应是酮基。



D 葡萄糖和 D 果糖的结构表示如下：



单糖的旋光性和 D、L 构型：

旋光性：除个别单糖外，所有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。

例如,甘油醛,分子中会有一个对称碳原子,其旋光性有两种,一种使偏振光偏振面向右转称右旋甘油醛,另一种使偏振光和的偏振面向左转称左旋甘油醛。那么为什么甘油醛具有两种旋光异构呢?如用分子模型(图1)来比较这两种甘油醛,就可以清楚地看出它们的空间排列方式是不相同的(图1)。

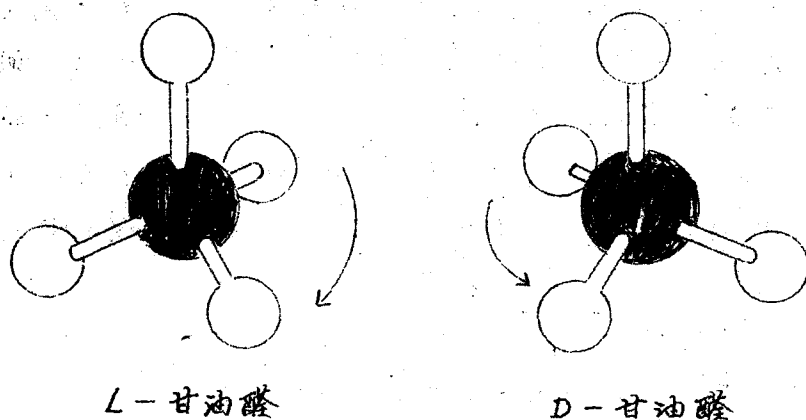
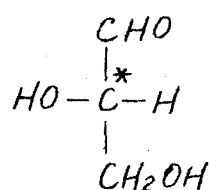
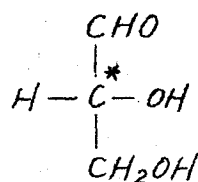


图1 甘油醛的分子模型



L-甘油醛



D-甘油醛

甘油醛平面影式

将甘油醛分子中的醛基放在顶端,其他三个原子团就有两种排布方式:一种甘油醛是从H经 $\text{H}_2\text{OH}$ 到OH的顺时针方向排布,另一种甘油醛是从H经 $\text{CH}_2\text{OH}$ 到OH的反时针方向排布。

布。不对称分子中原子或原子团不同的空间排布，对平面偏振光偏振面发生不同的影响，所引起的异构现象，称为旋光异构现象，所产生的异构体称旋光异构体。甘油醛的二个旋光异构体在结构上不是同一物质，而是实物与镜相的关系，它们互相对映但不能重合，这样异构体叫做对映异构体。

旋光性物质，使偏振光的偏振面旋转的角度称旋光度，以 $\alpha$ 表示。旋光度的大小，不但与物质本身有关，而与测定条件，如温度、浓度、液层厚度、光波波长等都有关，所以一般不用旋光度表示某物质的特性，而用比旋光度表示。所谓比旋光度就是把每100 ml含1克旋光物质溶液装在一厘米长为1分米旋光管中，用钠光作光源，温度20°C，在此条件下测定的旋光度。

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

式中： $\alpha$ —从旋光仪测得的读数。

$l$ —所用旋光管的长度以分米(dm)表示。

$c$ —糖(光活性的)溶液的浓度(克/100ml)溶剂为水。

20—表示摄氏20度，因为糖的比旋度多数在摄氏温度测定的。

$D$ —表示所用光源为钠光。

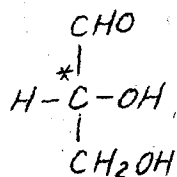
左旋和右旋甘油醛，比旋光度绝对值相同，旋光方向相反。如果有这两种旋光异构体等量混合，可得一个没有旋光性的物质称外消旋。左旋、右旋甘油醛，理化性质相同，但对生物体都有特殊作用。

### D及L型

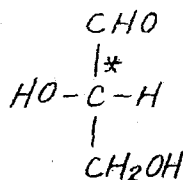
单糖有D及L两种构型。单糖分子中含有一个不对称碳原

子，有两种旋光异构体，含有两个不对称碳原子，就有 $2^2=4$ 种旋光异构体，葡萄糖分子中含有四个不对称碳原子就有 $2^4=16$ 种旋光异构体，其中8种D构型，8种L构型。葡萄糖的16种旋光异构体都已得到，其中三种天然存在，D(+)G，D(+)半乳糖，D(+)甘露糖；其余十三种是人工合成。物质的旋光性只说明偏振光偏振面旋转的角度，但还不能说明分子中、原子和原子团在空间的排布，要测定一个化合物中，各个原子或原子团在空间的排布位置是十分困难，目前用X光衍射技术只测定少数几个化合物的绝对构型，例如甘油醛，它的旋光方向和构型是一致，左旋甘油醛为L型，右旋甘油醛为D型。但绝大多数化合物绝对构型（分子中各基团在空间中的排布位置）现在是无法测定的，因此在化学中，规定以D(+)甘油醛或L(-)甘油醛作为标准，凡由D-甘油醛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。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D(-)果糖即表示果糖构型与D-甘油醛相同，而旋光性是左旋。

-OH在甘油醛不对称碳原子的右边者称为D型，在左边者称为L型，例如：



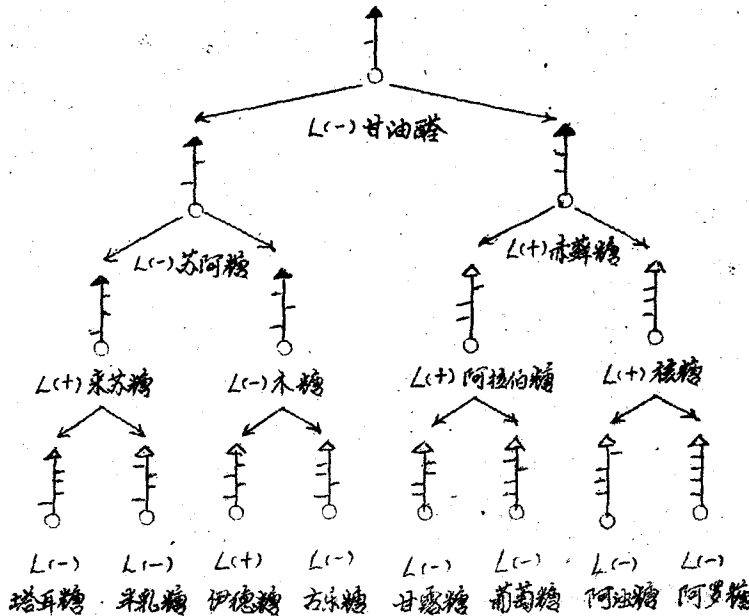
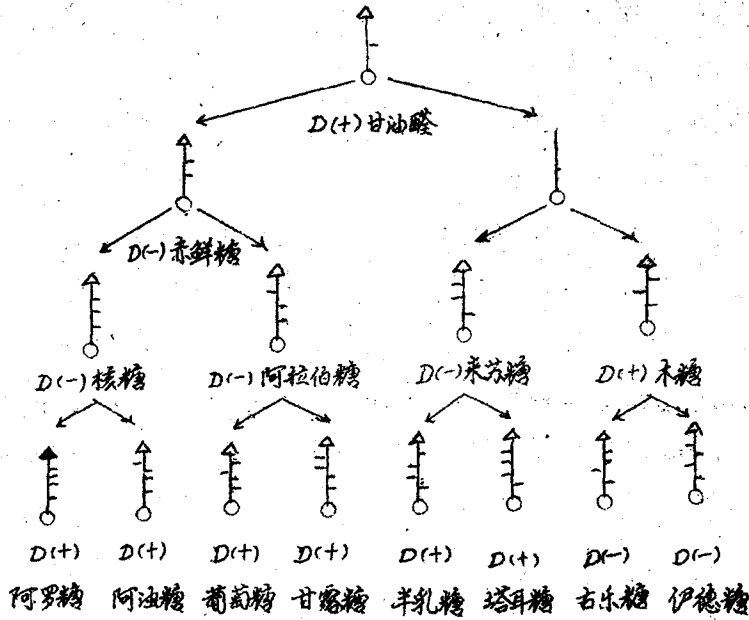
D-甘油醛



L-甘油醛

如以D-甘油醛或L-甘油醛为起始原料，进行复杂的有

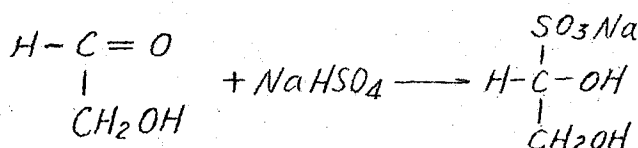
机会或，可从D-甘油醛衍生出2个D-丁糖，4个D-戊糖，8个D-己糖。从L-甘油醛亦可能衍生出同样数目的L型单糖；D与L型单糖互为对映体。



## 2. 环状结构 (费歇尔投影式):

如果链状结构是单糖唯一的结构, 则单糖中的醛糖本身应属醛类, 它的性质应与一般醛类相同, 但事实有差异, 例如:

(1) 葡萄糖的醛基不如一般醛类的醛基活泼。羟乙醛很容易与亚硫酸氢钠发生加成作用, 生成难溶于水的结晶状亚硫酸氢钠加成物。

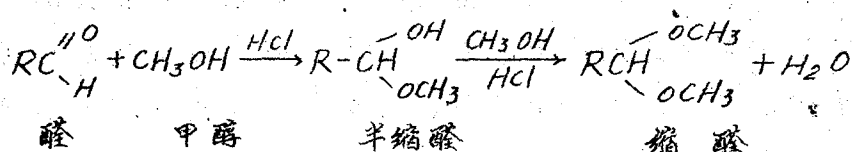


葡萄糖不能生成稳定加成物。

(2) 品红与亚硫酸作用变成无色加合物, 加入羟乙醛, 则  $\text{H}_2\text{SO}_3$  与醛的醛基结合放出品红, 溶液呈红色。葡萄糖无此作用。

(3) 一般醛类在水溶液中只有一个比旋度, 但新配的葡萄糖水溶液则有变旋现象。

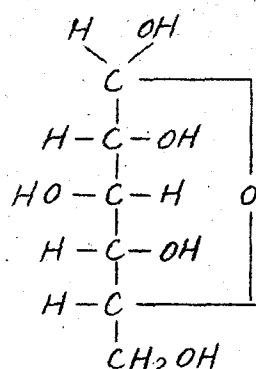
(4) 一般醛类溶于无水甲醇中, 通入干燥氯化氢, 加热反应得到半缩醛, 然后再变成醛, (消耗两克分子甲醇)



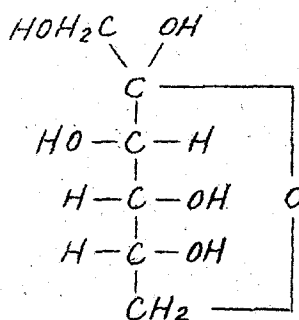
葡萄糖在同样条件下, 只消耗一克分子甲醇, 得到的产物为葡萄糖甲基苷。

以上这些性质用链状结构是难以解释, 假如葡萄糖有环状结构, 这些性质就迎刃而解。因为原来链状式中的醛基在环状式中变成了半缩醛 ( $-\text{CHOH}$ ) 基, 所以不如自由醛基活泼。此外, 环状式中第一碳原子的  $\text{H}$  与  $\text{OH}$  原子基团可以左右调换位

置，没有一个以上的比旋度。根据这些论点，后来化学家（A. A. Копп, 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，例如，D-葡萄糖和D-果糖的结构式又可写为如下式：



$\alpha$ -D-葡萄糖



$\alpha$ -D-果糖

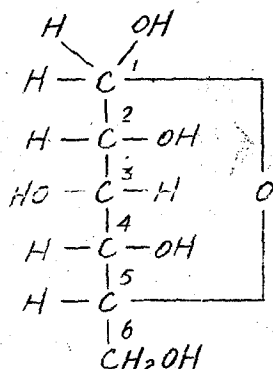
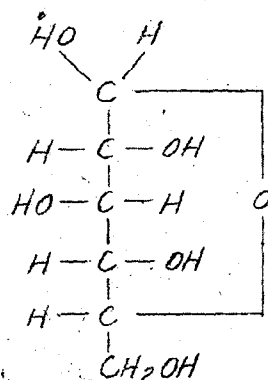
费歇尔投影式（E. Fischer式）

其它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，如葡萄糖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）。

单糖的 $\alpha$ 、 $\beta$ 型，由于链状结构第一碳原子变成不对称碳原子，与C1相联的-H和-OH基可以互调位置，-OH可在左边，所以就有 $\alpha$ 、 $\beta$ 型。

决定 $\alpha$ 、 $\beta$ 型和决定D型和L型的依据相同，都是以分子末端伯醇基相邻的碳原一个键连接的-OH位置为依据。凡是糖分子的半缩醛羟基和伯醇基相邻的碳原子的醇羟基在同一侧称 $\alpha$ 型，在异侧称为 $\beta$ 型，但应注意 $\alpha$ 和 $\beta$ 型糖不是对映体。 $\alpha$ -D-葡萄糖的对映体是 $\alpha$ -L-葡萄糖。

 $\alpha$ -D 葡萄糖 $\beta$ -D 葡萄糖

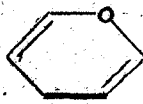
### 3. 单糖环状结构式的另一形式(哈武斯透视式):

费歇尔投影式,从环的稳定性来看,氧桥的键过长,明显不合理。哈武斯(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角平面形,将呋喃式写成五角平面形,并规定:

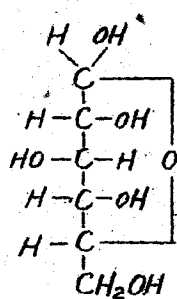
① Fischer 式中环内碳链左边的各基团写在环的平面上,将右边的各基团写在环平面下。

② 醛糖环外的链上如有 1 或 1 以上的碳原子(例如吡喃己糖的第六位碳),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。

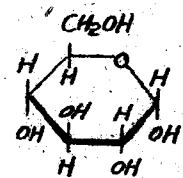
③  $\alpha$ -酮糖的第一位及其基团写在环平面上,  $\beta$ -酮糖的第一位碳及其基团写在环平面下。除第一位碳外,酮糖环外的碳原子和它所带基团的位置,则照醛糖环外的碳原子办理,即 D 型写在环平面上; L-型写在环平面下。



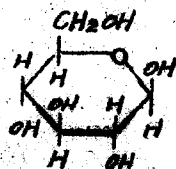
呋喃



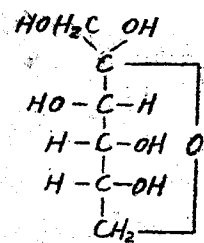
$\alpha$ -D-吡喃葡萄糖  
(Fischer式)



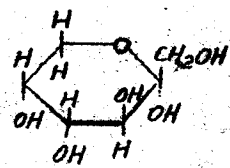
$\alpha$ -D-吡喃葡萄糖  
(Haworth式)



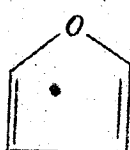
$\beta$ -D-吡喃葡萄糖



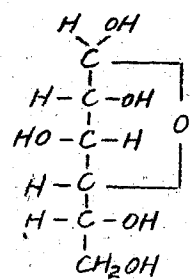
$\alpha$ -D-呋喃果糖  
(Fischer式)



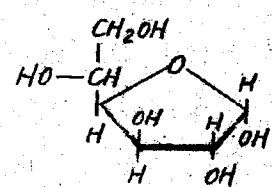
$\alpha$ -D-呋喃果糖  
(Haworth式)



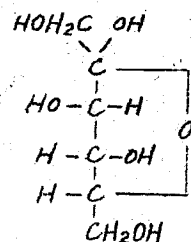
呋喃



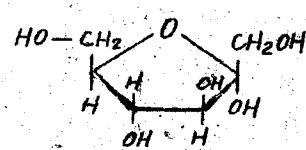
$\alpha$ -D-呋喃葡萄糖  
(Fischer式)



$\alpha$ -D-呋喃葡萄糖  
(Haworth式)



$\alpha$ -D-呋喃果糖  
(Fischer式)

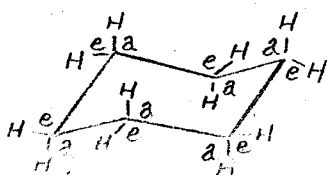


$\alpha$ -D-呋喃果糖  
(Haworth式)

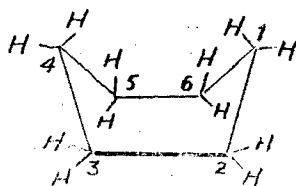
L型与D型糖各不对称碳原子两边的H和OH， $\alpha$ 及 $\beta$ 型的第1碳原子两边的H和OH在环平面上或下的位置恰好相反。

#### 4. 葡萄糖的优势构象

哈武斯透视式比费歇尔投影式更合理地表达葡萄糖的存在形式，但吡喃氧环式，简单地以一个平面表示还是不够的。根据原子模型研究，环己烷实际上不以平面六元环存在，而是有船式和椅式两种构象，从热力学考虑，其中椅式内能较低，比较稳定。环己烷的构象如下：



椅式



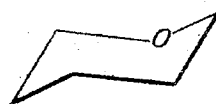
船式

葡萄糖与环己烷相似，其构象应该是类似，但有区别。(1) 氧原子代替了一个碳原子的位置，六元环不再是均匀的环，而且氧原子的电负性大，与环上取代基的作用比碳原子要强烈，对构象稳定性影响较大。

(2) 环己烷碳原子上连接的都是氢，而在糖分子中环上取代基各不相同，取代基互相之间空间效应和电性效应更加显著。由于这两点，糖和环己烷的构象有所不同，糖的船式构象极不稳定，不能存在，只有椅式构象能稳定存在。葡萄糖椅式构象可能有两种，即N式(Normal form)和A式(Alternative form)。

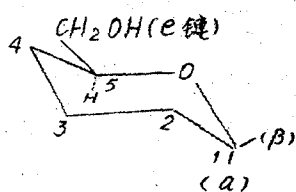


N-式

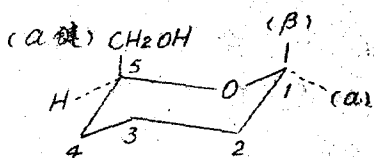


A式

对于D-系的糖来说，连在C<sub>5</sub>上的尾端羟甲基是最大的取代基，它如果处于 $\alpha$ 键与其它C<sub>1</sub>、C<sub>3</sub>位置的取代基相互排斥，很不稳定。相反此尾端羟甲基都应在 $\beta$ 键有利。

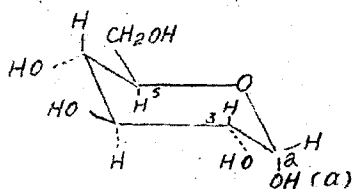


N式(优势构象)

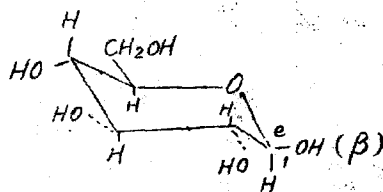


A-式

因此D-G应取N式构象而不取A-式构象。再进一步观察 $\alpha$ -和 $\beta$ 端基异构体的差别：



$\alpha$ -D-(+)-吡喃-葡萄糖  
(N-式)



$\beta$ -D-(+)吡喃-葡萄糖  
(N-式)

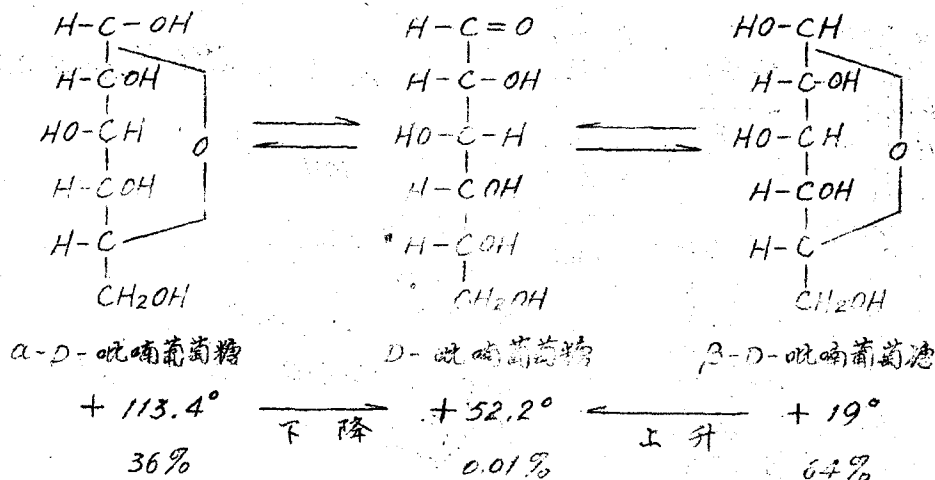
从两者的立体形象来看， $\alpha$ -体C<sub>1</sub>位上羟基取 $\alpha$ 键，和C<sub>3</sub> C<sub>5</sub>位上氢原子( $\alpha$ 键)有空间排斥效应(1:3作用)，而 $\beta$ -体的C<sub>1</sub>位上羟基取 $\beta$ 键，而且环上所有比较大的基团都在 $\beta$ 键，相互之间距离最远，没有空间排斥效应。因此 $\beta$ -体应当比 $\alpha$ -体更稳定，处于更有利情况。所以葡萄糖水溶液中达到平衡时， $\beta$ -体占64%，而 $\alpha$ -体占36%比例。

对糖及糖衍生物的构象分析不能仅限于上述最简单情况的考虑，事实上糖的衍生物不都是以 $\beta$ -体最稳定。矛盾是复杂的，要从多方面的因素去分析。

## (二) 单糖的性质:

物理性质, 单糖的重要物理性质有旋光性和变旋性。除二羟丙酮外, 一切单糖都具有不对称碳原子, 所以都有旋光性。

变旋, 把有旋光性的物质溶在溶液中, 放置若干时间后, 能使比旋光度改变的现象称为变旋。变旋的原因是糖从一种结构  $\alpha$ -型变到另一种结构  $\beta$ -型, 或相反, 变旋作用是可逆的, 当达到平衡时, 比旋光度不再改变, 例如, 在常温下结晶出来的葡萄糖新配的溶液, 其比旋光度  $[\alpha]_D^{20} = +113.4^\circ$ , 放置一定时间后下降为  $[\alpha]_D^{20} = +52.2^\circ$ , 平衡时, 比旋光度就不再改变。在高温下结晶出来的葡萄糖新配的溶液, 其比旋光度  $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ , 放置一定时间后, 旋光度上升为  $+52.2$ , 平衡时, 维持不变, 此过程表示如下:



在平衡体系中, 葡萄糖溶液存在三种同分异构体, 经测定  $\alpha$ -D-葡萄糖占 36% (克分子浓度的百分数),  $\beta$ -D-葡萄糖占 64%, D-葡萄糖浓度很低, 以上说明, 环状和链状、 $\alpha$ 型和  $\beta$ 型是可互变, 不是孤立,  $\alpha$ 体与  $\beta$ 能互变是通过醛式作为中间体来完成。