

生物学研究概说

3682

667680

/604

多糖形态

D.A.里斯 著

成都科学技术大学图书馆

基本藏书



科学出版社

· 生物学研究概说 ·

多 糖 形 态

D. A. 里斯 著

孙志伟 译

陈能乾 校

科 学 出 版 社

1 9 8 2

内 容 简 介

本书简要地概括了有关多糖形态的基本知识,并介绍了最近的成就。写法上从分子形态的基本概念入手,进一步阐述结构单元、键合、糖链及其复合物的三维形态的构型和构象,并与生理功能联系起来。内容丰富,材料新颖。可供有机化学、生物化学、植物化学和分子生物学工作者及有关大专院校师生和研究生参考。

D.A.Rees
Outline Studies in Biology
POLYSACCHARIDE SHAPES
Chapman and Hall 1977

• 生物学研究概说 •

多糖形态

D. A. 里斯 著

孙志伟 译

陈能乾 校

责任编辑 吴铁双

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1982年7月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1982年7月第一次印刷 印张:3 1/4

印数:0,001—4,900 字数:71,000

统一书号:13031·1942

本社书号:2639·13-10

定价: 0.54 元

目 录

第一章 分子形态的基本概念

- 1.1 生物大分子的形态 (1)
- 1.2 构象原理 (2)
- 1.3 平衡中的形态 (6)

第二章 结构单元

- 2.1 吡喃糖(六元环)类型 (10)
- 2.2 呋喃糖(五元环)类型 (13)
- 2.3 其他类型 (16)
- 2.4 构象与构型: 异构体和衍生物 (18)
- 2.5 糖链水解时的形态 (21)
- 2.6 形态的推断 (23)
 - 2.6.1 相互作用自由能的估计 (23)
 - 2.6.2 构象能的计算 (26)
- 2.7 天然的结构单元 (28)

第三章 键合

- 3.1 键合的结构与类型 (35)
- 3.2 键合的构象 (41)
- 3.3 链的构象: 有序与无序 (46)

第四章 简单的周期型糖链

- 4.1 构象族 (49)
- 4.2 螺旋族的来源、性质及其功能 (55)
 - 4.2.1 细胞外的糖类复合物 (55)
 - 4.2.2 植物细胞壁 (55)

4.2.3	植物细胞壁中的糖序列	(58)
4.2.4	其他细胞外结构中的螺旋序列	(64)
4.3	空心螺旋族的来源、性质及其功能	(67)
4.3.1	贮能多糖: 淀粉和糖原	(68)
4.3.2	空心螺旋参与脂肪酸的生物合成	(72)
4.3.3	具有结构功能的空心螺旋	(73)
4.4	松散结合的键合及链	(75)
第五章 更复杂的糖链		
5.1	具有混合键合的周期性链	(77)
5.2	链的插入序列	(81)
5.2.1	鹿角菜胶聚糖	(81)
5.2.2	凝胶化综合机制中的插入序列	(83)
5.2.3	植物细胞壁中的插入序列	(85)
5.2.4	结缔组织中糖链的插入序列	(86)
5.3	非周期序列	(87)
5.3.1	粘膜的分泌物	(88)
5.3.2	褶皱肽链上的糖链: 免疫球蛋白IgG	(89)
5.3.3	作为抗原的决定子和“识别分子”的糖蛋白	(91)
参考文献		(93)

第一章 分子形态的基本概念

1.1 生物大分子的形态

了解生物大分子性质的基础是它的称之为构象的三维形态。如后所述，生物大分子的构象可以是固定的和稳定的，也可以是不不断变化的——这取决于具体的聚合物和当时的环境条件。不论哪一种情况，分子的形态都决定了其结构中的原子和基团是如何与外界，也就是与其他分子、溶剂以及生物学的表面等发生关系。分子的形态也必然决定其本身的物理性质，如溶解度、结合行为，生物学作用，如酶催化、激素-受体反应和核酸复制。简而言之，分子形态犹如试金石，通过它我们希望最终能像目前我们了解钟表的工作过程那样，尽可能详细地了解活细胞、组织、甚至有机体的活动过程。

糖类分子出现在生命的每一种形式之中，不仅作为单糖及其衍生物参与基础能量代谢，和作为聚合物组成植物、动物和微生物的细胞外支持物，而且还作为我们认为是在生命活动中起中心作用的那些分子（诸如遗传物质、多种酶、抗体、激素、膜蛋白和脂类）的不可缺少的组成成分。所有这些结构中的糖链部分的意义还不十分清楚，但它显然涉及某些由它们的三维形态所决定的相互作用。本书论及某些藉以判断生物大分子中糖类部分的形态的原理，并介绍目前我们已经了解到的这些形态的重要意义。

在着手讨论糖类聚合物本身之前，需要概述一下有关分子形态的某些概念。我们用简单的非糖分子为例阐明这些概念，但侧重于讨论以后各章所提及的与糖类有密切关系的问题。

1.2 构象原理

共价键分子的某些部分的形态是由其中连接原子的键所固定的，尽管振动可以引起轻微伏动。例如，在氢分子中两个原子核之间有固定的距离，即键长。再例如，水分子包含三个原子，这些原子保持着一定的排列方式，因为键间夹角即所谓键角也和键长一样是固定的。在这些分子中分子形态不因原子绕键旋转而发生变化。

对于许多更大的分子如乙烷（图1.1a），其形态由于绕键旋转而发生变化。为了使其几何图形更易于观察，通常在图中省去碳原子的符号（b和c）。c是这些构象之一，在这个构象中单靠键的旋转就可使氢原子达到彼此尽可能地接近的位置——因而被称为重叠构象（eclipsed conformation）；基于类似的理由，另一种形态b则被称为交错构象（staggered conformation）。

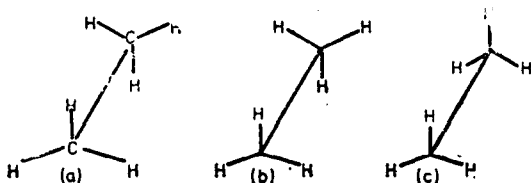


图1.1 乙烷的互变构象

在一个机械系统中，例如摆，其稳定平衡的条件是使其总能量最小。当分子中存在着绕键旋转时，同样的标准在原

则上也可以用来决定分子所处的最稳定的位置。乙烷中绕C—C键的旋转改变着氢原子之间的距离，这就必然改变了氢原子在分子内相互吸引和相互排斥的能量。精确地计算由于键的转动而引起的内能改变是十分困难的，因为正确地计算原子间的相互作用能需要利用量子力学的方法。这在数学上是非常复杂的。只是在最近几年由于用了大型计算机，乙烷的问题才得到了满意的解决^[1]。计算表明，正如我们在三十多年间通过实验所知道的那样，从能量上讲，b型实际上比c型稳定，约减少3千卡/克分子（12—13千焦耳/克分子）。或者说在理论与实验上均表明，在乙烷分子中C—H键尽可能地分开一些时，其能量达到最小。当各个键向一起移动，则能量增加，这可以看成是在分子中引入了某种形式的张力，这种力称为扭应力（torsion strain）或扭转能（torsion energy）。

在更复杂的分子里还有许多其他的分配总能量的方式，哪种构象最稳定是由它们之间的平衡来决定的。这种因素之一可用正丁烷分子中围绕中间的键的转动来说明，这种分子的C—C键可以有三种不同的交错情况（图1.2）。其中b型称为反构象（anti-conformation），a与c型可以看成是同一状态的镜像，并被称为非对称构象（gauche conformation）。使两个甲基（CH₃）接近的键转动实际上是迫使二个甲基达到比正常能够达到的最接近的距离还要近。原子和原子基团在无挤压的情况下，能够接近的程度可以从所研究的分子在晶体中的叠加方式来推断，我们发现一个原子或基团的“表观大小”从一种分子到另一种分子并未发生很大的变化。此处“大小”通常是以范德瓦耳斯半径（Van der Waals radius）来表示。在通常最接近的距离内，将正丁烷的CH₃基挤压在一起，由于范德瓦耳斯斥力的作

用,增加了对构象额外的不稳定性,在这种构象中甲基处于叠加状态,即构象提高了能量,其程度甚至超过我们根据扭应力所预期的。这种挤压作用在非对称型中更具有重要意义(图1.2a及c),所以非对称型比反型b不稳定,其能量增高0.9千卡/克分子(3.5千焦耳/克分子)。附带指出,乙烷各构象之间的能量差别不能用范德瓦耳斯排斥作用来解释,因为氢原子是如此之小以致它们在重叠构象中仅仅刚能接触。在正丁烷中两个甲基被看成是非极性的,因为正、负电荷中心(由形成各基团的诸质子和诸电子所产生)几乎重合。这种类型的各个基团距离远时相互吸引,其吸引力随距离的减少而增加直到“接触”为止。然而当距离更近时,就出现已提到过的排斥作用。

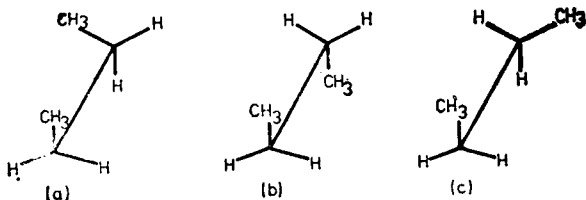


图1.2 正丁烷的互变构象

原子和基团大小的概念,自然只是一种描绘结构中原子的原子核和电子云之间相互作用结果的方法。对于极性基团,其正负电荷中心不重合,这种简单的描绘方法就需要加以精心处理。对于一个整体是电中性的分子,其正、负电荷中心的分离,就导致偶极矩的形成——本质上是两个电性相反、数量相等的电荷分别地存在于空间。我们特别关心糖类分子结构中跟氧原子有关的偶极矩。水以及其它许多分子里氧原子的非共有电子对,可以描绘为占有几乎像由四面体所支配的轨道(图1.3a),因此表示负电荷集中在氧原子的一

侧，这意味着存在着原子偶极矩。若有 C—O 键存在，就有一个键偶极矩，因为键的电子是趋向氧原子方向而极化。甲酸甲酯可以作为实例来说明对构象稳定性的影响，在这种分子中，原子偶极矩与键偶极矩之间的排斥作用，使得分子采取图1.3b所表示的构象，而不是构象c。

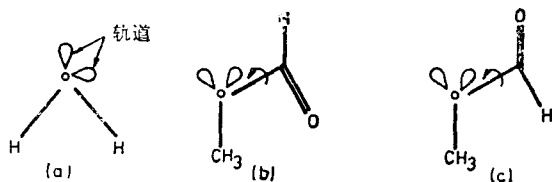


图1.3 原子偶极矩及键偶极矩以及它们对甲酸甲酯构象的影响

最后，在含有 O—H 键的分子中，原子偶极矩和键偶极矩之间所存在的相互吸引作用，形成了一种特别有利的缔合作用，称氢键：



例如，在冰中，每个氧原子由四个按四面体排列的氢原子环绕，这些氢原子两个以共价键结合，另外两个以氢键缔合。由于氢键比范德瓦耳斯吸引力要大，所以它在生物分子中是非常重要的。氮和氟也和氧一样，能参与强氢键的形成。用乙二醇可解释构象平衡效应（图1.4），假使它是构象a而不是构象b，则其氧原子接近到足以容许分子内形成氢键，确实存在着证据表明构象a借助于氢键的形成而获得了某种稳定性。

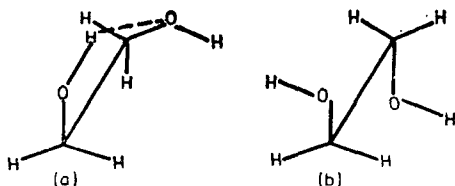


图1.4 乙二醇的构象

1.3 平衡中的形态

虽然我们已能指出哪些因素决定分子最稳定的具体构象，但这种论据并不能定量地推断分子的实际存在形式。为了能做到这一点，我们必须考虑到热碰撞易使构象状态混杂起来这一事实。例如，虽然我们可以断定正丁烷反式构象是最稳定的，但不是一瓶正丁烷气体的所有分子都以反式构象存在。这是因为在常温常压下一升正丁烷气体中约有 2.7×10^{22} 个气体分子以平均6000—7000千米/小时的速度与容器四壁碰撞和彼此碰撞。即使我们能使所有分子开始都处于同一构型，由于碰撞作用的结果它们也会很快以各种各样的构象、转动及振动的状态而存在。回复到起始状态的可能性显然极小。

考虑到正丁烷的反式和非对称式既是两种不同的型式，又是可以互相转换的两种实体。若仅从能量上考虑，我们可以预料到所有分子会以具有较低能量的反式构象形式存在。但另一方面，若忽略能量而只考虑碰撞易于使构象混杂，我们预期可得到一个统计分布。因为存在着两个相当的非对称式形式（见图1.2），因此分子有两倍的机会处于非对称形式，所以非对称式以2：1的比例占优势。实验表明（14℃）实际上的分布是反式以大约3：2的比例占优势。这显然是

上术两种可能性的折衷。尽管在恒定条件下各种构象分子的比例是恒定的，但单个分子的构象则不断变化。这就是说，处于平衡状态时，在一定的时间内由非对称式分子变为反式分子的数目和由反式分子回复到非对称式分子的数目是完全相等的。也就是说它们是处在动平衡状态。

分析或推测这种或那种动态平衡状态的方法之一是通过热力学来实现的。按照热力学的观点，对任何一个封闭体系——就我们现在的讨论而言相当于一瓶正丁烷气体，有一个称之为自由能的函数，这种自由能在化学平衡中起的作用和静态平衡中位能起的作用一样，即化学体系将处于最低自由能状态。在恒温恒压条件下（化学实验通常的条件），我们应用吉布斯自由能 G 来表示（有时，特别是在北美用 F 表示）。为了计算反式构象和非对称构象之间的平衡位置，我们需要的量是标准自由能差 ΔG° 。 ΔG° 是在保持所有外界条件不变的情况下，推想瓶中全部正丁烷分子由反式构象变为非对称构象时所增加的自由能的数量，公式如下：

$$\Delta G^\circ = RT \log_e K \quad (1.1)$$

这里 R 是其值已知的通用常数（气体常数）， T 是绝对温度， K 为平衡常数，即

$$K = \frac{\text{平衡时非对称构象的分子数}}{\text{平衡时反式构象的分子数}} \quad (1.2)$$

知道 ΔG° 的数值，就有可能判断构象混合物的组成。怎样求 ΔG° 的值呢？按照公式：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

函数项 ΔH° 和 ΔS° 分别为标准热焓差和标准熵差，它们是用与标准自由能差 ΔG° 相似方法来定义的。 ΔH° 表示

在指定的压力和温度条件下（假定办得到的话），促使瓶中全部分子由反式构象变为非对称构象所需的热能。这种热能以各分子内互斥作用的位能形式贮存起来——这种位能相当于促使全部分子变为反式构象的“能量倾向”。平衡常数不单单取决于 ΔH° 这个事实，符合早先我们关于构象并不是固定在最小位能位置上的结论。理论上的论据可证明公式中所涉及的标准熵差 ΔS° 与保持构象混杂的几率因素有关。因此，熵代表了趋向最大机率的趋势，它同样影响着平衡的位置。在理论上，可以通过测定一系列不同温度时纯化合物的热容量计算出熵来。

虽然采用这种方法来推导构象的平衡位置似乎是困难的和间接的，但是我们将指出这些基本概念能够提供一极其有用的设想，依据这些设想去建立另一些实际上是简单而又直接的方法。事实上，为了测定熵和热的改变，并不需要去分离出单一的构象。

第二章 结 构 单 元

糖类的结构单元通常具有环状构造，即组成它们的原子以形成一个封闭环的方式连接起来。环中的一个原子几乎总是氧，而其余的原子则是碳。为了了解天然聚合物中许多不同的结构单元的形态，把它们按环中所包含的原子数加以分类是有益的，环中的原子数可以是 7、6、5 或 0 (图2.1)。

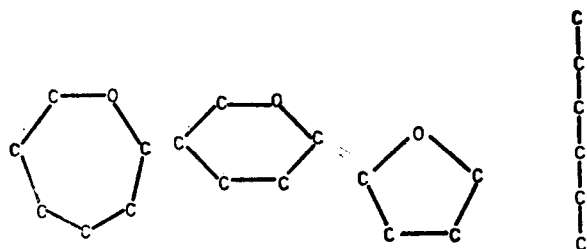


图2.1 糖结构单位的环状骨架

多糖、糖蛋白、糖脂的糖单元一般具有六元环结构，这些六元环结构以多种多样的方式存在于自然界中。在脱氧核糖核酸、核糖核酸以及少数植物和微生物的多糖中，糖单元以五元环形式存在。正如以后将见到的一样，这些形态具有极不相同的性质。在生物学中，开链的和七元环的形式不那么重要。本章将首先讨论各种类型环的特性，然后再讨论在不同形态间经常发生的互相转变时所遵循的原则。

2.1 吡喃糖（六元环）类型^{〔2〕}

吡喃糖的通称来自吡喃一类的化学物质。吡喃的六元环中有五个碳原子和一个氧原子。一个极普通的例子是以六元环形式存在的葡萄糖，称为 β -D-吡喃葡萄糖。它是构成天然碳水化合物聚合物的结构单元，分子中碳、氢、氧原子的结合方式参看图2.2a，更常见的表示方法见图2.2b，为简明起见并试图能表示出几何形态，图上略去了某些碳原子和氢原子符号，为了指出各个具体的原子，习惯上对碳原子加以编号，如c所示。

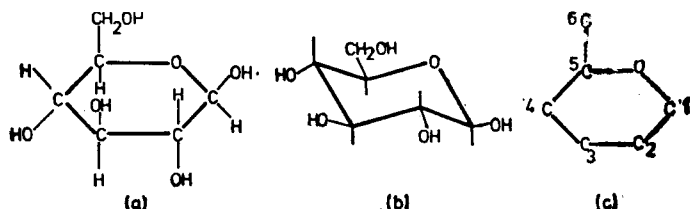


图2.2 β -D-吡喃葡萄糖的几种表示方法

β -D-吡喃葡萄糖能以交替变化的构型存在，它们通过闭环内部绕键旋转作用而实现彼此互变。从第一章论及的各项原理所得到的以下论据，我们可以推测具有最低内能的构象。根据碳和氧的基础化学知识，就可以知道结构中所有的键角是接近于四面体的，这些键角只有在消耗引入的角张力的条件下才发生改变。引入的键角张力增加了分子的能量，因此，所取构象是无键角张力的构象。在这些构象中，环不可能是平面的，而必定是褶皱成近似于椅子或船的形状。图2.2b是两种可能的椅式构象的一种。按老的命名法，它称

为 C_1 构象；按照较新的或更合理的然而还未得到普遍应用的命名法，它可定名为 1C_1 构象（字母 C 表示椅式构象，两个数字则表示当我们从上面按顺时针方向观察时编码处于最大平面上或平面下的环原子）。图2.3展示了另外一些构象，包括两种可能的船式构象及其命名。若试图理解一种构象如何转变为另一种构象，用三度空间模型比平面图更好——读者在阅读本书这一章以及以后各章时最好采用这些模型。这样就比较容易看出，例如 $1C$ 构象 (1C_4) 是怎样围绕连接 $C(2) - C(3)$ 、 $C(3) - C(4)$ 、 $C(4) - C(5)$ 及 $C(5) - O$ 诸键旋转，和模型中的 $C(1)$ ， $C(2)$ 与环上的氧原子是如何紧紧地固定不动，以及 $C(4)$ 是如何往上推就引起各键同时旋转而由 $1C$ 构象变成 B_1 (1B) 构象。

考察平面图（图2.2及2.3），或者更好是考察分子模型就可以看到在椅式构象中，所有的键都是交错的。而两种船式构象中的附属于 $C(2)$ 及 $C(3)$ 上的键则重叠起来，由于 $C(1)$ 和 $C(4)$ 上所附基团的排斥作用，船式的内能也大大增加。排斥作用之所以增加是由于它们处于最接近的正常距离内，每种船式环的几何形状往一起挤压这些基团。由椅式环中多少以垂直方式发射出来的键所附着的基团同样地互相挤压着，但此作用比较弱。那些以倾斜键附着的基团，比起用垂直键附着的基团有更大的空间。基于这一理由，可以很方便地用命名来区别二种类型的键。在椅式构型中“倾斜和外向”的键称为平伏键，而“向上键”和“向下键”都称为直立键（图2.4）。可以看到每个碳原子都带有一个平伏键和一个直立键。尽管在图2.3所表示的船式构象中，当氢原子处于 $C(1)$ 和 $C(4)$ 上，特别接近时可互相排斥，但由于氢原子如此之小，所以它们在直立方向上不相

排斥。较大的原子与基团处在环的同一侧的各直立的位置上则是互相排斥的。

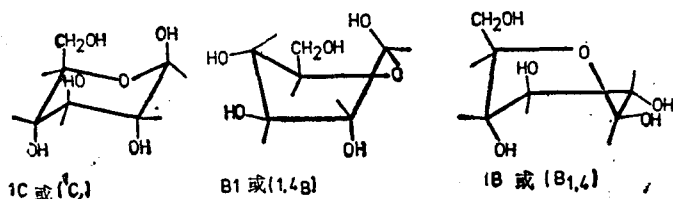


图2.3 β -D-吡喃葡萄糖的几种互变构象

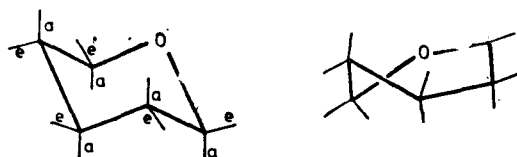


图2.4 在椅式构象 (左) 及扭-船式构象 ($1S_5$) 上的垂直键 (a) 及平伏键 (e)

现在应该清楚，与任何其他已知的构象比较 4C_1 构象〔图2.2b〕具有较低的能量，这是由于所有的键都是交错的，而所有的直立基团都是不互相排斥的氢原子。 1C_4 构象同样是交错的键，但是有五个大的直立基团（四个OH基和一个 CH_2OH 基）。由于重叠的键，尤其是附着在C(1)和C(4)上的基团之间无益的排斥作用，对船式构象是不利的。在我们未曾讨论到的构象中，除了其他的船式构象之外，唯一没有键角张力的是扭转船式构象，它们在形态上与船式类似，但被扭转以容许某些键得以交错开来，同时减少相斥作用，图2.4给出一个实例，但与 4C_1 构象相比较，它们都具有较高的内能。