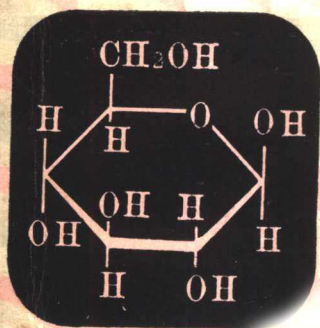


中学化学教学参考丛书



糖类和蛋白质

王一川 编著

5171
1218
-1

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

糖 类 和 蛋 白 质

王 一 川 编著

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

糖 类 和 蛋 白 质

王一川 编著

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 上海崇明印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 3 字数 63,000

1983 年 3 月第 1 版 1983 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—10,000 本

统一书号: 7150·2828 定价: 0.26 元

前 言

糖类和蛋白质是中学化学课本中的一章。它们都是生命的基础物质,也是生命科学的基础。

本书作为中学化学教师教学的参考读物,编写时注意到尽量结合教学的需要,并以通俗易懂的语言深入浅出地来表达有关问题。为了便于教师阅读,各章穿插部分化学史料,章后编有一些实验供有条件做的学校采用。书末附有参考习题,供选用。

核酸这个内容在课本中虽仅三行,但是鉴于国外中学教学对它比较重视,本书也编写成章,供参考。

本书承蒙复旦大学化学系高分子教研室主任于同隐教授大力指导并作序,华东师范大学化学系余炳森老师提出了宝贵意见,谨表示衷心感谢。

作者学识寡陋,书中定多误漏,恳请广大读者批评指正。

王一川于华东师大化学系

一九八一年五月

序

有机化学是一门非常饶有兴趣的学科。从它不但发展了许多合成工业,更重要的是它是生物、医学、农业等生物学科的基础。可以这样说,生物学在分子水平上是有机化学。

从有机化学的发展来说,最初是从研究天然产物开始的。这些物质结构复杂,纯化困难,使初期的有机化学处于迷雾中,认为从生物体内得到的有机化合物是生命力的产物,是人们无法用人工的方法合成的。随着认识的深化,理论的发展,人们从合成简单的有机化合物开始,直至今日,从理论上可以说,任何复杂的有机化合物都是可以认识和合成的。

问题又回到复杂的生命现象上,能不能合成一个生命呢?当然,现在还言之过早,不过现在已经合成了不少有生物活性的有机化合物。我国首先合成的胰岛素(一种蛋白质)就是其中的一个。

有机化学的内容丰富,牵涉面广,看来似乎难学。但是只要教得生动活泼,它是最能激发同学们兴趣的。学习需要反复,要学好有机化学,必须在中学打下基础。王一川同志编写的这本《糖类和蛋白质》,是有机化学中与生物科学最密切有关的重要内容,作为中学教师教学时的参考书是可以帮助他们搞好教学和提高同学们兴趣的,并指导他们进一步学好有机化学奠定基础。

于同隐于复旦大学

一九八一年二月

目 录

前言 序

糖 类

第一章 单糖	2
第一节 葡萄糖	2
第二节 果糖	12
第三节 核糖	14
第二章 二糖	16
第一节 蔗糖	16
第二节 麦芽糖	19
第三章 多糖	22
第一节 淀粉	22
第二节 纤维素	28

蛋 白 质

第四章 氨基酸	37
第一节 分类、结构和命名	37
第二节 氨基酸的天然来源和制法	40
第三节 α -氨基酸的性质	43
第四节 有关氨基酸的实验	49
第五节 氨基酸的用途	50

第五章 蛋白质	52
第一节 分类和组成.....	52
第二节 蛋白质的结构.....	53
第三节 合成蛋白质的三个里程碑.....	60
第四节 蛋白质的性质.....	65
第五节 有关蛋白质的实验.....	69
第六节 蛋白质的用途.....	70
第六章 酶	71
第一节 命名和分类.....	72
第二节 酶的组成.....	74
第三节 酶的性质.....	75
第四节 酶的催化机理.....	77
第五节 有关酶的实验.....	79
第六节 酶在工业上的应用.....	80
第七章 核酸	81
第一节 存在和分类.....	82
第二节 核酸的结构.....	82
第三节 结束语.....	88
参考题.....	88

糖 类^①

糖类是含有碳、氢、氧三种元素的一类有机化合物。以前因为这类化合物分子里氢和氧的原子数的比是2:1,跟水的组成相同,就用 $C_x(H_2O)_y$ 来作为它们的通式,并把这类化合物叫做碳水化合物。实际上,碳不能直接跟水化合而得到糖类化合物。后来发现有些糖的分子里氢氧原子比不是2:1,例如鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)和脱氧核糖($C_5H_{10}O_4$),而有些物质分子里氢氧原子比是2:1,它们却不属于糖类。例如甲醛(CH_2O)、乙酸($C_2H_4O_2$)、乳酸($C_3H_6O_3$)等。目前,对糖类化合物有时还沿用碳水化合物这个名称,但是它已失去了原意。

那么,糖类化合物究竟是怎样的一类物质呢?

糖类是由碳、氢、氧三种元素组成的多羟基醛或多羟基酮以及它们分子间的缩水产物,这些缩水产物经水解后仍能生成多羟基醛和多羟基酮。糖类一般分单糖、低聚糖和多糖三类。

单糖是糖类中最简单的物质,它们是不能再水解的多羟基醛或多羟基酮,习惯上分别叫做醛糖或酮糖。

单糖分子里含碳原子数一般不超过10个。在自然界里存在的单糖一般都含有5~6个碳原子。例如,葡萄糖和果糖。

① 糖类化合物曾经命名为糖。1955年我国生物化学名词联席审查会上决定废除这个名称。

低聚糖是水解后能生成 10 个单糖分子以内的糖。例如水解后生成二分子单糖的叫做式糖，生成三分子单糖的叫做叁糖。本书只讨论式糖，如蔗糖、麦芽糖等。

多糖是由多个单糖分子按一定方式通过分子间失水缩合而成的高分子化合物，它水解后生成多个分子的单糖，如淀粉和纤维素。

糖类一般按它的天然来源命名。例如，来自水果的叫做果糖，来自甘蔗的叫做蔗糖，来自纤维质的叫做纤维素。

糖类是绿色植物光合作用主要产物之一，它是构成动植物的基础物质，是人类、动物不可缺少的食物和人类、动物能量的主要来源。

糖类也是工业上的重要原料。建筑、造纸、纺织、制药、食品等工业都需要糖类化合物。把糖类化合物进行直接或间接加工，就能更广泛地为人类的衣、食、住、行服务。

第一章 单 糖

第一节 葡 萄 糖

葡萄糖最先从葡萄汁中提取而得名。在自然界分布很广，除葡萄外，植物的根、茎、叶、花中或多或少都含有它。在蜂蜜里、人和动物的血液里、淋巴液里也都含有葡萄糖。

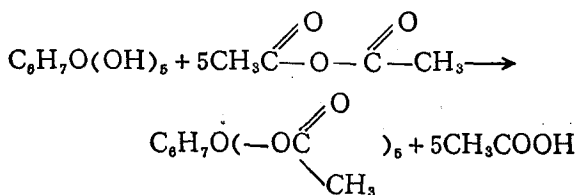
虽然，人类早就知道葡萄糖了，但是，直至 1838 年法国化学家杜马(Dumas)才把它取名为葡萄糖。1900 年，德国化学家费雪(Fischer)确定它的结构。

1. 葡萄糖的结构

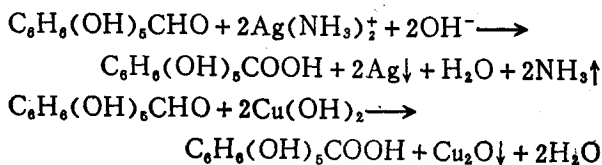
葡萄糖分子的开链结构是由下列事实测定的。

(1) 通过元素分析知道,葡萄糖分子由碳、氢、氧三种元素组成,它们的原子数的比是1:2:1,并测定它的分子量是180。由此得出它的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ 。

(2) 1分子葡萄糖能定量地跟5分子乙酸酐作用,生成五乙酸酯,这说明它的分子里有5个羟基,并且是分别连在5个碳原子上^①。



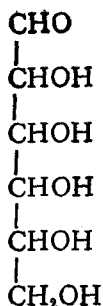
(3) 葡萄糖能跟多伦(Tollen)试剂反应(银镜反应),也能跟斐林(Fehling)试剂作用,从而证明它分子里含有1个羰基,并且是醛基,因为酮是不易被上述弱氧化试剂氧化的。



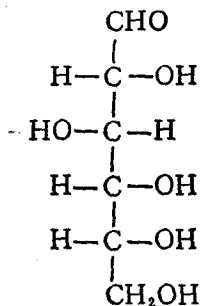
(4) 用溴水缓和地氧化葡萄糖,得到葡萄糖酸,它是一元羧酸。这可以证明在氧化时没有断链,羰基在链端的碳原子上。

(5) 用不同还原剂跟葡萄糖作用,得到正己六醇或正己烷,这证明它的六个碳原子是直链结构。从以上事实可以推测,葡萄糖是含六个碳原子的多羟基醛。

① 2个羟基连接在同一个碳原子上一般是不稳定的,容易脱水而成羰基。



再通过复杂的构型确定法，测定羟基和氢原子在空间的相对位置，得到葡萄糖的结构式如下：



葡萄糖有多种性质，因此葡萄糖的分子结构还应继续进行研究。

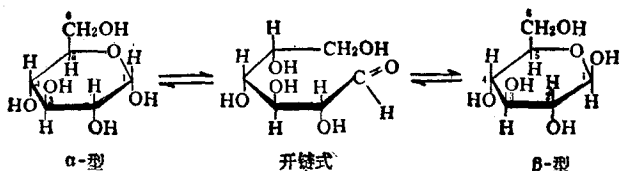
早在 1864 年，就有许多科学家发现，葡萄糖不能象其他醛一样跟亚硫酸氢钠起加成反应。而且配制的葡萄糖水溶液的比旋光度^①是 $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$ ，可是它会逐渐改变，一直变到 $+52.7^\circ$ 才稳定下来。这种变旋光现象几乎在发现后的廿年

① 当偏振光通过某种化合物溶液时，有的向左旋，有的向右旋，旋转程度可由旋光仪测出。旋光仪表示的读数为比旋光度。习惯上我们规定溶液的浓度为 1 克/毫升，厚度为 1 分米和溶液在 1 分米长的管子里所发生的旋光度为比旋光度，并要在 20℃ 时用钠的黄光(太阳光谱 D 线)来测定它。

里得不到很好的解释。

1883年,德国化学家多伦在盐酸催化下使葡萄糖跟甲醇反应,他想得到加入2分子甲醇的生成物。可是,出乎意料之外,他只能使葡萄糖跟1分子甲醇作用而得到稳定的缩醛,叫做苷^①。这说明葡萄糖分子里的醛基跟一般醛基是不同的。根据葡萄糖不能跟亚硫酸氢钠加成和葡萄糖水溶液的变旋光现象,多伦提出葡萄糖不仅有开链式结构,还应该有环状结构。成环方式是葡萄糖分子里第1个碳原子上的醛基跟第5个碳原子上的羟基相互作用,生成环状葡萄糖。

由于成环后羟基位置的不同,葡萄糖有 α 型和 β 型两种环状异构体^②。这两种环状葡萄糖分子和开链式葡萄糖分子三者在水溶液里在一定条件下处于动态平衡:



这种动态平衡是由多伦用实验证明的,平衡时 α -葡萄糖约占36%, β -葡萄糖约占64%,开链式葡萄糖只占0.01%。

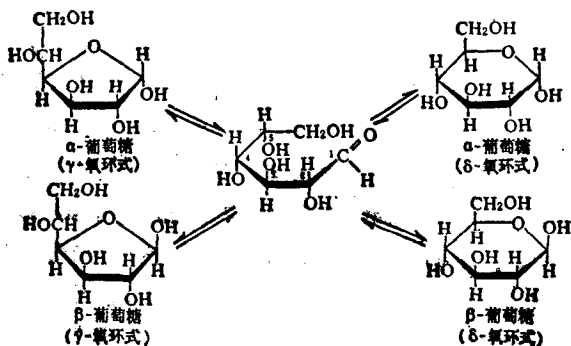
到这里,我们就可以对葡萄糖溶液的变旋光现象等问题作出令人信服的答案了。 β -葡萄糖比较稳定,天然出产的葡萄糖晶体大都以 β 型环状存在,溶于水时它部分地变成开链的和 α 型的。由于 α -型的比旋光度是 $+112^\circ$, β -型的比旋光度是 $+19^\circ$,因而产生变旋现象。当它们建立了平衡,比旋

① 苷,以前叫甙,它是糖跟有些有机化合物的缩合物,这里指甲醇的羟基跟氧环式糖分子中半缩醛羟基脱水的生成物。

② 这种环状表示法是哈沃斯(Haworth)首先建议使用的,所以有些书上叫做哈沃斯式。

光度就恒定为 $+52.7^{\circ}$ ①。葡萄糖在水溶液里主要是苷式环状结构，所以跟灵敏度较低的亚硫酸钠不起作用，也不能象一般醛基那样跟甲醇按 1:2 分子进行反应。在平衡体系里还有微量开链式葡萄糖，它还保留自由醛基，所以还能跟灵敏度高的多伦试剂或斐林试剂起反应。1895 年，谭瑞(Tanret)把葡萄糖分别放入吡啶和乙醇里让它结晶，得到物理性质不同的两种葡萄糖。从乙醇里结晶得到的 α -葡萄糖，熔点 146°C ，比旋光度 $+112^{\circ}$ ；从吡啶里结晶得到的 β -葡萄糖，熔点 149°C ，比旋光度为 $+20.5^{\circ}$ 。这也间接地证明了多伦的论点。

近代红外光谱分析，同样证明葡萄糖晶体在红外光谱上无羰基的线谱，X 射线分析也证明它是环状结构，并且有五员环和六员环两种，用下式表示它们的互变关系：



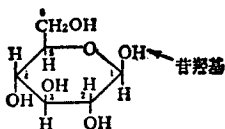
① 从这里几个数据，我们可以找出它们之间有如下的关系：设比旋光度为 52.7° 的葡萄糖混和液里葡萄糖量为 100 和 α -异构体的量为 x ，那么 β -异构体的量是 $(100-x)$ ；然后列出下式：

$$(+112)x + (+19)(100-x) = (+52.7) \times 100$$

解式得 $x = 36.24 \quad 100 - x = 63.76$

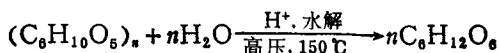
也就是混和液里 α -异构体占 36.24%， β -异构体占 63.76%。

在环状葡萄糖分子里, C_1 跟氧原子直接连结, C_1 上的羟基因此叫做苷羟基, 其他不跟氧原子直接连结的碳原子上的羟基叫做醇羟基。苷羟基显然要比醇羟基活泼得多。

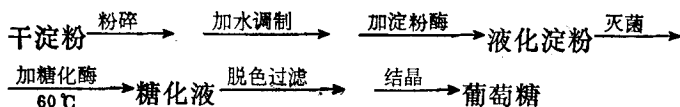


2. 葡萄糖的工业制法

以前, 工业上主要由天然的原料淀粉(或纤维素), 在酸作用下加压水解来制造葡萄糖。



目前已改用酶催化淀粉水解法, 主要是将淀粉加淀粉酶液化, 再以糖化酶糖化, 淀粉就在常压下完全水解成葡萄糖。生产流程如下:



酶水解法制葡萄糖不需要高压、耐酸等设备, 比酸法生产率高 10% 以上, 又能节约粮食, 降低生产成本 (15%), 成品的质量也比酸解法优良^①。因此, 我国所有葡萄糖厂几乎都用酶水解法生产葡萄糖。

3. 葡萄糖的性质

物理性质 葡萄糖是有甜味的无色晶体, 易溶于水。天

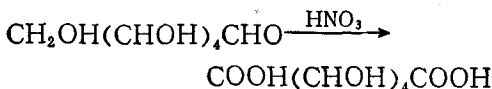
^① 酸解法制得的葡萄糖含带苦味的龙胆二糖和会变色的氧化甲基糖醛, 而酶解法制得的没有这些杂质。

然产出的葡萄糖，水溶液呈右旋光性。水化物的熔点 86°C ，无水晶体的熔点是 145.5°C 。

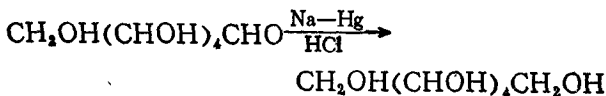
有些有机物的甜味跟它结构里含有羟基的多少有关。甲醇、乙醇等分子结构里只有 1 个羟基，没有甜味。丙三醇(甘油)分子里有 3 个羟基，甜味就比较显著。含有 5 个羟基的单糖，它们的甜度就更高。也就是说，单糖分子结构里的羟基愈多，它的甜味就愈高。

化学性质

(1) 氧化 葡萄糖分子里有苷羟基，它在水溶液里能被多伦试剂或斐林试剂氧化而生成羧酸，已如前述。如果遇到浓硝酸等强氧化剂，它就被氧化成葡萄糖二酸。



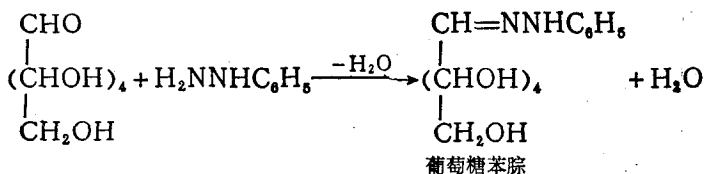
(2) 还原 葡萄糖在钠汞齐等强还原剂作用下，分子里的羰基可被还原成羟基而生成己六醇。



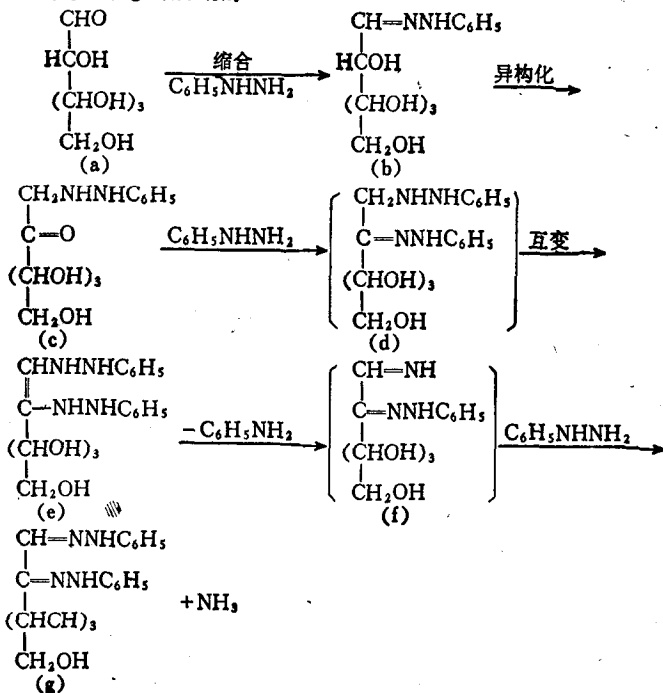
(3) 成脎^① 葡萄糖跟苯肼 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$) 作用生成有特殊形状和美丽的黄色晶体葡萄糖脎。这个反应传统上认为苯肼先跟葡萄糖的醛基作用，失去一分子水而生成糖腙。接着糖腙的第 2 个碳原子上的羟基被氧化而生成羰基。最后，

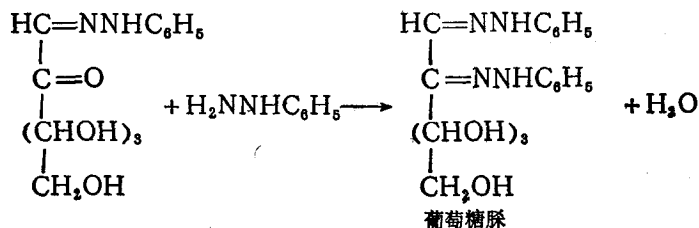
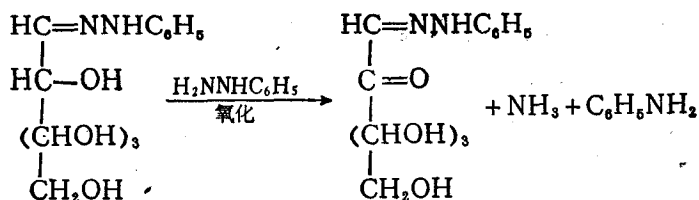
① 含有相邻的两个羰基的化合物， α -羟基醛和羟基酮(糖类化合物)分别和苯肼 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$) 缩合后的衍生物，叫做脎。脎有良好结晶状态和熔点，有机分析常利用糖脎的晶体鉴别糖类化合物。

苯肼跟羰基反应生成糖脎①。



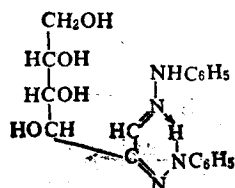
① 成脎反应的历程至今还没有完全搞清楚。这里介绍的传统反应机理，近年来有人提出异议，认为苯肼是还原剂，它不能氧化葡萄糖。他们提出先由葡萄糖(a)跟苯肼缩合，生成苯脎(b)，它第2个碳原子上的醇羟基转移过来两个氢原子，使碳氮双键饱和，异构化成酮式。酮式物跟另一分子苯肼再缩合生成(d)再异构成(e)。(e)失去一个苯胺分子成亚胺化合物(f)。最后，亚胺物跟过量的苯肼作用生成葡萄糖脎(g)并放出氨。





那么，为什么生成脎后其他羟基不会再跟苯肼继续反应

呢？因为脎有左边的整形结构而阻碍反应进行。而且生成的晶体脎已经离开反应体系，不能进一步反应。



成脎反应不是葡萄糖所独有的，所有单糖跟苯肼作用都能成脎。但是不同

糖脎的生成速度，晶体形状和熔点各不相同。因此可以利用这些脎各有的特点来鉴别不同的单糖。这是德国著名化学家费雪(Fischer)发现的。有机化学上把成脎反应叫做费雪反应。

(5) 苷的生成 在酸催化下，葡萄糖跟甲醇作用生成苷。

