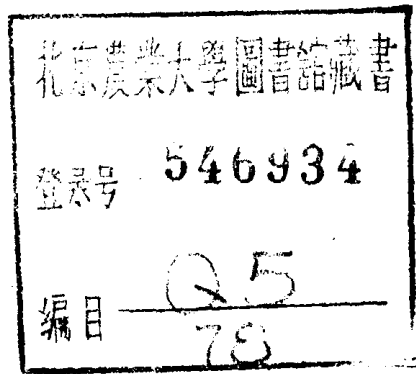


高等学校教材

生物化学教程

沈仁权 顾其敏 李泳棠
方深高 孙鸿乔 黄伟达



高等教育出版社

(京) 112号

高等学校教材

生物化学教程

沈仁权 顾其敏 李泳棠
方深高 孙鸿乔 黄伟达

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 33.25 字数 850 000

1993 年12月第1版 1993 年12月第1次印刷

印数 0001—4 515

ISBN7-04-004355-6/Q·210

定价 10.55 元

前 言

《生物化学教程》是在复旦大学多年生物化学课程教学的基础上编写的。早在1980年秋由科学技术出版社先行出版《基础生物化学》一书，问世后受到读者的欢迎。随着科学发展，不断涌现、新兴及前沿领域相继形成，此书已不能适应需要。高等教育出版社要求编写一本内容较新，深度和份量适中，在教学计划规定的学时内可以让学生学到生物化学中最基本的基础知识和理论，为学习后继课程打下基础的生物化学教材。根据这些要求我们编写了这本《生物化学教程》。它与原《基础生物化学》相比，无论从总体内容的取舍和章节安排上都作了较大的修改和补充。

本书的主要特点在于简明扼要，扣住基础内容又力求反映当前生物化学的新进展，它适合于作为综合性大学和师范院校生物系各专业学生共同的生物化学基础课教材，也可供工农医学院学习生物化学课程作参考教材。

参加本书编写的都是长期从事生物化学教学和科学研究，富有经验的教师，他们认真负责，辛勤笔耕，付出了大量的劳动。第1、9、10、14—20章由沈仁权编写；第2、3章由方深高编写；第4章由黄伟达和顾其敏编写；第5、6、7章由顾其敏编写；第8、11、13章由李咏棠编写；第12章由孙鸿乔编写。全书的统稿和编校工作由沈仁权和顾其敏共同完成。

本书编写过程中，一直得到高教出版社和兄弟院校同行的鼓励和支持，高教出版社的谭丽霞担任本书的责任编辑，做了大量的细致工作；尹文君为本书描绘了大部分插图；1988年在南昌召开的审稿会议上江西大学、北京大学、南京大学、南开大学、华南师大、武汉大学和上海师范大学的代表们对本书的初稿进行了认真的审阅，提出了宝贵意见，对保证本书的质量起到了重要作用，在此我们表示衷心感谢。要编写一本教材是一项十分繁重的任务，而要编写一本好的教材更是不易，如果没有他们的帮助和支持，要完成本书是很难想象的。尽管我们作了种种努力，但由于水平有限，不足之处和缺点在所难免，希望读者指正。

编 者

1992. 12

目 录

第一章 绪论	(1)	一、磷脂的结构	(48)
第二章 糖类化学	(4)	二、磷脂在组织细胞中的分布	(51)
第一节 糖类物质在生物体内的作用	(4)	三、生物膜磷脂	(52)
第二节 单糖的结构	(4)	第四节 糖脂	(58)
一、糖的分类	(4)	一、鞘糖脂的结构	(58)
二、单糖的命名	(4)	二、鞘糖脂的生物功能	(59)
三、单糖的立体结构	(5)	三、甘油糖脂	(59)
第三节 天然单糖及其衍生物	(11)	第五节 萜类脂质	(59)
一、脱氧单糖	(11)	第六节 固醇和类固醇	(61)
二、氨基糖	(12)	一、固醇	(61)
三、糖酸类	(13)	二、类固醇	(64)
四、糖醇	(14)	第四章 蛋白质化学	(68)
五、糖苷	(16)	第一节 蛋白质的一般概念	(68)
六、单糖的性质	(18)	一、蛋白质在生命活动中的重要性	(68)
七、单糖组分分析	(22)	二、蛋白质的元素组成	(69)
第四节 寡糖的化学	(23)	三、蛋白质的水解	(70)
一、二糖结构	(23)	四、蛋白质的其他组分	(70)
二、常见的二糖	(25)	第二节 氨基酸的化学	(71)
三、寡糖	(26)	一、氨基酸的基本结构及其构型	(71)
四、糖蛋白的寡糖基	(27)	二、氨基酸的分类及其结构	(73)
第五节 多糖	(28)	三、氨基酸的理化性质	(76)
一、同多糖	(28)	四、氨基酸的分离和分析鉴定	(84)
二、杂多糖	(30)	第三节 蛋白质的肽链结构	(88)
第六节 蛋白聚糖	(33)	一、蛋白质的氨基酸组成	(89)
一、糖胺聚糖	(33)	二、多肽链结构	(89)
二、蛋白聚糖聚集体	(34)	三、蛋白质的一级结构测定	(92)
第七节 微生物多糖	(35)	第四节 蛋白质的高级结构	(96)
一、胞壁质和磷壁酸	(36)	一、蛋白质结构的层次	(96)
二、荚膜多糖和粘液层多糖	(37)	二、肽链的构象和酰胺平面	(97)
第三章 脂质类化学	(40)	三、维持蛋白质构象的作用力	(98)
第一节 脂质类的一般概念	(40)	四、主链的基本结构单位	(100)
第二节 脂肪和脂肪酸	(40)	五、超二级结构和结构域	(103)
一、脂肪	(40)	六、蛋白质的三级结构	(105)
二、脂肪酸	(43)	七、蛋白质的四级结构	(106)
三、脂肪醇和蜡	(46)	第五节 多肽、蛋白质的结构与功能	(107)
四、二十碳酸类化合物	(46)	一、多肽结构与功能	(107)
第三节 磷脂	(48)	二、蛋白质的一级结构与功能的关系	(109)

三、限制性肽链酶解和激活作用 (114)	三、核酸的变性、复性和杂交 (167)
四、蛋白质的变性与复性 (115)	四、核酸和核苷酸的紫外吸收性质及其	
五、蛋白质高级结构与功能的研究法 (116)	应用 (177)
第六节 蛋白质的理化性质 (116)	五、核酸、核苷酸的颜色反应及其在	
一、蛋白质的胶体性质和溶解度 (116)	分析测定上的应用 (177)
二、蛋白质的带电性和各种电泳 (118)	第七节 核酸的分离提取和纯化 (175)
第七节 蛋白质的分离纯化和测定 (123)	一、核酸分离纯化的一般原则 (175)
一、蛋白质分离纯化的基本原则 (123)	二、核酸分离提取和纯化的主要步骤	
二、分离纯化的主要方法和步骤 (123)	和方法 (176)
三、蛋白质分子量的测定 (128)	三、核酸的纯度鉴定和保存 (177)
四、蛋白质的定量 (129)	第六章 酶 (178)
第五章 核酸的生物化学 (131)	第一节 酶的一般概念 (178)
第一节 核酸的一般概念 (131)	一、酶是生物催化剂 (178)
第二节 核酸的化学组成及其基本单位核		二、催化剂的特点以及与活化能关系 (178)
苷酸 (133)	三、酶催化作用的特点 (179)
一、核酸的水解产物 (133)	四、酶的化学本质及其辅助因子 (183)
二、核酸水解产物的化学结构 (134)	第二节 酶的分类和命名 (187)
三、细胞内游离核苷酸及其衍生物 (140)	一、酶分类命名的原则 (187)
第三节 核酸的一级结构及其测定 (143)	二、各大类酶的特征和举例 (188)
一、核酸分子中单核苷酸之间的连接键 (143)	第三节 酶的活力测定 (197)
..... (143)		一、酶活力、活力单位和测定条件 (197)
二、核酸的水解作用 (144)	二、测定酶活力的两种方式 (198)
三、核酸的一级结构测定 (148)	三、酶反应初速度的概念 (199)
第四节 DNA 的高级结构 (151)	四、酶活力的联合测定法 (200)
一、DNA 分子大小、形状及其在细胞内		第四节 酶反应的基本动力学 (201)
的含量 (151)	一、底物浓度对酶反应速度的影响 (202)
二、DNA 的碱基组成 (152)	二、酶反应的基本方程式 (203)
三、Watson 和 Crick 设计的 DNA 双链		三、米氏常数意义和求法 (206)
螺旋模型结构 (153)	第五节 影响酶作用的因素 (208)
四、左手螺旋 DNA (156)	一、温度对酶反应的影响 (208)
五、DNA 的三级结构——超螺旋 (156)	二、pH 对酶反应的影响 (209)
第五节 RNA 的高级结构 (157)	三、激活剂对酶反应的影响 (211)
一、信使 RNA (mRNA) (158)	四、抑制剂对酶反应的影响 (212)
二、核糖体 RNA (rRNA) (159)	第六节 酶的分离、提取和纯化 (218)
三、转移 RNA (tRNA) (160)	一、酶的分离、提取和纯化的	
四、其他一些具有特定功能的 RNA 分		一般概念 (218)
子 (160)	二、酶的抽提 (219)
五、RNA 的二级、三级结构——tRNA		三、酶的纯化和纯化方法 (220)
结构 (161)	四、纯度(比活力)、产量和保存 (221)
第六节 核酸和核苷酸的理化性质 (164)	五、固定化酶 (222)
一、一般性质 (164)	第七节 酶的结构与功能 (223)
二、核酸的酸碱性质和核苷酸的解离性		一、酶活性中心及其研究方法 (223)
质 (165)	二、酶原和酶原激活 (226)

三、酶的“诱导契合”学说	(227)	第一节 糖的消化	(298)
四、与酶高催化效率的有关因素	(229)	第二节 单糖进入细胞后的分解过程	(299)
五、酶作用机制举例	(230)	一、葡萄糖无氧分解的化学过程	(300)
六、同工酶	(233)	二、葡萄糖有氧分解的化学过程	(312)
第七章 维生素和辅酶	(236)	三、糖分解代谢的调节	(319)
第一节 维生素的一般概念	(236)	第十一章 生物氧化	(321)
第二节 脂溶性维生素	(238)	第一节 线粒体	(321)
一、维生素 A	(238)	一、线粒体	(321)
二、维生素 D	(240)	二、呼吸链	(322)
三、维生素 K	(241)	三、氧化磷酸化作用和 ATP 的产生	(326)
四、维生素 E	(242)	第二节 非线粒体氧化体系	(330)
第三节 水溶性维生素	(243)	一、微粒体氧化体系	(330)
一、硫辛酸	(243)	二、过氧化物酶体氧化体系	(330)
二、维生素 B ₁ 和 TPP	(243)	第十二章 糖类的合成代谢	(332)
三、维生素 B ₂ 和 FAD、FMN	(244)	第一节 光合作用的一般概念	(332)
四、烟酸、烟酰胺和 NAD、NADP	(246)	第二节 光合作用的光能转化	(333)
五、维生素 B ₆ 和磷酸吡哆醛、磷酸 吡哆胺	(247)	一、叶绿体与光合色素	(333)
六、生物素和生物胞素	(249)	二、叶绿素的光化学	(335)
七、泛酸和辅酶 A	(250)	三、叶绿体的“光反应”	(335)
八、叶酸和四氢叶酸	(251)	四、光合链与双光系统	(336)
九、维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶类	(253)	第三节 光合作用的碳素转化	(338)
十、维生素 C	(255)	一、碳素途径 I : CO ₂ 还原循环 (C ₃ 循环)	(338)
小结	(256)	二、碳素途径 II : CO ₂ 固定循环 (C ₄ 循环)	(339)
第八章 激素	(259)	第四节 蔗糖的合成	(341)
第一节 动物激素	(259)	第五节 多糖的合成	(343)
一、一般介绍	(259)	一、糖原的合成	(343)
二、几种重要的动物激素	(260)	二、淀粉的合成	(344)
三、激素的作用原理	(282)	第十三章 脂类代谢	(347)
第二节 昆虫激素	(286)	第一节 脂肪代谢	(347)
一、生理作用	(286)	一、脂肪的消化和吸收	(347)
二、在农业生产上的应用	(287)	二、甘油代谢	(349)
第三节 植物激素	(288)	三、脂肪酸代谢	(349)
一、生长素类	(288)	四、脂肪的生物合成	(359)
二、赤霉素类	(288)	第二节 磷脂和糖脂代谢	(359)
三、细胞分裂素类(细胞激动素类)	(289)	一、甘油磷脂代谢	(360)
四、脱落酸	(289)	二、鞘脂类代谢	(366)
五、乙烯	(290)	第三节 胆固醇代谢	(368)
六、油菜素内酯	(290)	一、胆固醇的消化和吸收	(368)
七、其他植物激素	(290)	二、胆固醇的分解	(399)
第九章 代谢总论	(292)	三、胆固醇的生物合成	(371)
第十章 糖的分解代谢	(298)		

四、胆固醇的病理性积聚	(376)	第三节 DNA 的损伤和修复	(434)
第四节 脂蛋白代谢	(376)	一、DNA 损伤的各种结构改变	(434)
第十四章 蛋白质和氨基酸代谢	(380)	二、修复机制	(435)
第一节 生物的固氮作用	(381)	三、修复缺陷与疾病	(438)
第二节 蛋白质的消化	(381)	第十七章 转录	(439)
第三节 氮平衡	(382)	第一节 DNA 是合成 RNA 的模板的	
第四节 必需氨基酸和非必需氨基酸	(382)	证据	(439)
第五节 氨基酸的一般代谢	(383)	第二节 原核生物中的转录	(441)
一、脱氨作用	(383)	一、RNA 多聚酶的结构和功能	(441)
二、转氨基作用	(384)	二、转录过程	(441)
三、脱羧基作用	(386)	第三节 真核生物中的转录	(442)
第六节 氨的去路	(387)	一、真核生物的 RNA 多聚酶	(443)
第七节 个别氨基酸代谢	(389)	二、转录过程	(443)
一、甘氨酸、丝氨酸	(389)	三、转录的直观	(444)
二、丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸	(392)	第四节 RNA 病毒的复制	(445)
三、脯氨酸、羟脯氨酸、精氨酸	(393)	第五节 反转录	(446)
四、半胱氨酸、胱氨酸、甲硫氨酸	(394)	第十八章 遗传密码和蛋白质的生物	
五、苏氨酸、赖氨酸	(398)	合成	(450)
六、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸	(399)	第一节 遗传密码	(450)
七、组氨酸	(401)	一、密码子是由三个核苷酸组成的	
八、色氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸	(403)	间接证据	(451)
第十五章 核苷酸代谢	(410)	二、生物化学方法解码	(453)
第一节 核苷酸的分解代谢	(410)	三、密码子的一般特性	(457)
一、摄入核酸的分解	(410)	四、转移 RNA 与反密码子	(458)
二、碱基的分解代谢	(410)	五、遗传密码和基因突变	(460)
第二节 核苷酸的合成代谢	(412)	第二节 蛋白质的生物合成	(462)
一、嘌呤核苷酸的合成	(412)	一、氨基酰-tRNA	(462)
二、嘧啶核苷酸的合成	(415)	二、核糖体	(463)
三、脱氧核苷酸的合成	(416)	三、蛋白质合成步骤	(464)
第十六章 DNA 的复制	(419)	四、抗生素对蛋白质生物合成的	
第一节 DNA 的复制方式	(419)	抑制作用	(470)
一、半保留复制	(419)	第十九章 代谢调节	(472)
二、滚环式复制	(421)	第一节 反馈抑制	(472)
三、复制的起点和方向	(422)	第二节 反馈抑制的几种方式	(475)
第二节 参与 DNA 合成的酶和合成		一、协同反馈抑制	(475)
全过程	(424)	二、同工酶调控	(476)
一、DNA 多聚酶	(424)	三、其他方式	(476)
二、RNA 引物	(429)	第三节 阻遏作用	(477)
三、冈崎片段和 DNA 的不连续合成	(430)	一、酶合成的诱导	(477)
四、参与复制的其他酶或蛋白	(431)	二、酶合成的阻遏	(481)
五、DNA 复制的全过程	(433)	三、分解代谢物阻遏	(482)
六、5'端 RNA 引物的切除及补缺	(434)	第四节 代谢调控和微生物发酵工业	(483)

第二十章 遗传工程简介	(487)	第四节 重组 DNA 的筛选	(498)
第一节 限制性内切核酸酶和 DNA		一、转化	(498)
连接酶	(487)	二、筛选	(499)
一、限制酶	(487)	三、表达	(499)
二、DNA 连接酶	(491)	第五节 基因克隆的几个例子	(500)
第二节 目的基因或 DNA 片段的取得 ...	(492)	一、爪蟾 rDNA 的克隆	(500)
第三节 目的基因的载体	(493)	二、兔珠蛋白基因的克隆	(500)
一、质粒	(493)	三、生长激素释放抑制因子的克隆	(501)
二、 λ 噬菌体	(497)	生化名词缩写	(503)
三、粘性质粒	(497)	汉英索引	(508—521)

第一章 绪 论

生物化学是一门研究生命现象化学本质的学科。组成生物体的主要成分是糖类、脂质类、蛋白质、核酸以及一类对生物体内的化学反应起着催化和调节作用的物质——酶、维生素和激素。研究这些物质的组成、结构、性质和功能，构成了生物化学的主要内容的一个方面。生物和无生命物质的区别在于它经常进行自我更新，生物体和外界进行物质交换是它生存的基本条件，因此生物化学的另一个内容是研究上述种种物质在生物体内的分解和合成途径、物质转化过程中的调节控制、能量转换等问题。人们常把前一方面的内容称为静态生物化学，后一方面的内容称为动态生物化学。近 20 多年来分子生物学迅速发展，生物化学的内容也随着增加了遗传信息的传递和表达。

生物化学是 19 世纪末叶随着医学、发酵工业的发展逐渐形成的一门独立的学科。由于它和生活、生产实践息息相关，因此自 20 世纪以来，随着其他科学技术的发展，生物化学的研究也就迅速发展，涉及的面也愈来愈广，诸如农业、工业、医药、国防、宇航等方面都与生物化学有关。

从医学方面来讲，人或动物的病理状态往往导致细胞的化学成分的变化，从而引起功能的紊乱。血液中脂类物质含量增高是心血管疾病的特征之一；血红蛋白的一级结构改变可以导致溶血，造成多种遗传性贫血症。疾病的诊断愈来愈多地依赖于生化指标，如血清中谷丙转氨酶和谷草转氨酶的测定对肝炎的诊断具有重要的参考价值。此外，从生物化学的角度阐明药理作用，有助于设计更为有效的药物。

生化药物是一类具有治疗作用的生物物质。例如从动物脏器中抽提出来的激素、从肌肉中抽提出来的 ATP、用微生物制备出来的核苷酸类物质以及一些通过化学合成的激素小肽或维生素等都已经用到临床上。近年来这方面发展很快，是和生物化学理论的研究分不开的。

微生物的新陈代谢活动是发酵工业的基础。酒精是酵母菌的代谢产物。氨基酸、酶、抗生素等也都可以通过微生物发酵生产。发酵产物的提炼和分离也依赖于生物化学的知识。此外，研究微生物的物质代谢过程对于选育高产优质的菌株具有指导意义，例如研究微生物合成肌苷酸的代谢途径指导了高产肌苷酸菌株的选育工作。

农业生产的发展也和生物化学密切相关。农业生产中的两个重要课题是光合作用和氮素固定。大田作物一般只能利用太阳全年辐射能的 0.1~1.0%，怎样提高辐射能的利用，提高 CO₂ 的固定和固氮作用都是与生物化学有关的重要课题；农业上用的杀虫农药大多是通过抑制害虫的胆碱酯酶而起到防治作用的；农副产品的加工和储藏等也都和生物化学有关。例如防止薯类块茎在储藏过程中发芽，便须要研究发芽的生化过程，以便加以抑制，从而提高农产品的质量。

我国是世界上文明发达最早的国家之一，对人类作出过巨大的贡献。对于生物化学的认识和应用也远远早于其他国家。公元前 4 世纪《庄子》已记载瘰病（即甲状腺肿胀）。公元 4 世纪（晋朝）葛洪已经知道用含碘丰富的海藻治疗瘰病。公元 7 世纪（唐朝）孙思邈已有关于脚气病

的记载，知道这是一种食米区的疾病，当时所用的药物如防风、车前子、桑叶、杏仁及大豆芽等，经近代分析已知其中的有效成分为维生素 B₁。当时还知道用猪肝来治疗夜盲症，现在知道猪肝是维生素 A 的丰富来源。此外如酿酒、制酱等在我国已有悠久的历史。

近代生物化学的发展可以从 1897 年 Büchner 的发现讲起。他发现磨碎的酵母菌细胞的抽提液仍能使糖发酵。这是用离体的方法研究动态生物化学的开始。这一研究作为 20 世纪 30 年代到 40 年代中 Embden、Meyerhof、Krebs 等人对糖的分解代谢机制的研究开辟了道路。

1926 年 Sumner 首先获得脲酶的结晶，证实酶是蛋白质，大大推动了酶学和蛋白质化学的研究。生命活动中一类关键性的物质是酶，而酶都是蛋白质（1982 年 Cech 等人发现某些核糖核酸也具有催化活力，称为酶性核糖核酸，Ribozyme，从而扩展了酶限于蛋白质的经典概念），所以蛋白质分子结构研究在生物化学中占有重要的地位。

1944 年 Avery、McLeod 和 McCarty 等人发现细菌的特性可以通过核酸而传递到下一代。这一工作的重要性可以与 Sumner 的工作相提并论，因为蛋白质和核酸是生物体内的两种普遍存在的重要的大分子化合物，而代谢作用和遗传现象可以说是生命的两大基本特征。1900 年以前世界闻名的大化学家 Willstätter 及其学派始终否认酶是蛋白质，Sumner 的工作证明了在代谢作用中扮演主角的酶是蛋白质，而 Avery 的工作则证明了在遗传现象中扮演主角的是核酸。

1945 到 1955 年这一段时间内，Sanger 完成了牛胰岛素一级结构的分析。但是对核酸一级结构的测定直到 70 年代末才有 Maxam 和 Gilbert 发明的化学法以及 Sanger 发明的双脱氧核苷酸法来测定 DNA 的一级结构。这些工作无疑都是划时代的贡献。在一级结构已知的基础上，于 1965 年我国科学家首先完成了结晶牛胰岛素的人工合成，于 1982 年首先合成了酵母丙氨酸 tRNA。

在动态生物化学研究中特别值得一提的是 1935 年 Schoenheimer 和 Rittenberg 应用同位素示踪法研究代谢途径的工作，实验结果证实了生物体内的各种物质大多是处于合成与分解的动态平衡状态。从此以后同位素示踪技术，特别是放射性同位素的应用，已成为分子生物学研究中不可缺少的一项技术。

50 年代中 Kendrew 和 Perutz 用 X 光衍射法对鲸肌红蛋白和马血红蛋白进行研究，阐明了这两种晶体蛋白的立体结构，这是在蛋白质结构的研究中又一重大贡献。

1953 年 Watson 和 Crick 创造性地提出了关于 DNA 分子的结构为双链螺旋的理论，为分子遗传学的发展奠定了基础。1977 年 Sanger 完成了由 5 386 个核苷酸组成的大肠杆菌噬菌体 ϕ X 174 DNA 的一级结构分析，对遗传物质的结构和功能的研究又迈出了重要的一步。

在生物化学的基础上发展起来的分子生物学是近 20 年来生物科学中进展极快的一门新兴学科。分子生物学是一门边缘科学，应用物理、化学和生物学的方法研究生物大分子的结构和功能，从而阐明生物学中许多重大问题如细胞分化、胚胎发育、遗传变异、生物进化、生物膜、肿瘤、免疫等等。有关遗传信息的复制、传递、表达以及调控方面的研究也可称为分子遗传学。近年来分子遗传学的发展迅速，已经阐明了遗传学上的许多理论问题，如突变机制、遗传密码、基因结构以及基因表达的调控等。这些成就和 70 年代初期兴起的重组 DNA 技术（也称基因工程）是分不开的。应用重组 DNA 技术，除了可以探讨分子遗传学上的理论问题外，目前已经用于生产酶和多肽药物等生物活性物质。

对生物大分子的结构和性质的了解与生物化学的发展密切相关。不但需要有一般的分析方法，还需要对大分子分析的特殊技术。这方面有 1923 年 Tiselius 发明的自由电泳装置。近年来

广泛应用的纸电泳、凝胶电泳便是在这基础上发展起来的。1925年 Svedberg 发明的超离心技术已经成为今天分子生物学研究中必不可少的技术。1944年 Martin 等人发明的纸层析技术对微量物质的分离鉴定起了极大的作用。在此基础上发展起来的各种离子交换层析、分子筛层析以及分辨率极高的高效液相层析等都推动了生物化学的发展。此外如光谱法、同位素示踪法都是生物化学研究中常用的方法。近年来不少物理技术如核磁共振、中子衍射、电镜等也已应用到生物化学的研究中。

第二章 糖类化学

第一节 糖类物质在生物体内的作用

糖类是生物体的组成物质。从细菌到高等动物的机体中都含有糖类化合物。植物中糖类的含量很高，约占干重的 85~90%。植物依靠光合作用，把大气中的二氧化碳合成糖。其他生物则以糖类如葡萄糖、淀粉等作为营养物质。从食物中吸收成体内的糖，通过代谢向机体提供能量，满足生物在生长和活动中的需要，构成生物体的蛋白质、核酸、脂质类以及多糖等各种有机物分子中的碳架以直接或间接的方式从糖分子转化过来。

糖类化合物与蛋白质、脂质结合成的糖蛋白、糖脂类化合物在体内发挥着不同的功能。

80 年代有关糖的结构与功能的研究已成为现代生化中受到重视的课题。例如，发生癌变的细胞或在病毒转化后的细胞上，表面抗原的糖蛋白与正常细胞的抗原糖蛋白相比较，发现上述的糖蛋白的糖基结构随着功能的改变而发生变化；细胞的归巢行为、细胞的粘附、细胞的接触抑制等细胞识别的功能都与糖基结构有关；细胞中的糖基部位许多是酶、激素、蛋白质和病毒的受体部位。由此可知糖类化学是研究糖类结构与功能的基础。

第二节 单糖的结构

一、糖的分类

糖类化合物（以下简称糖类）过去曾名为碳水化合物。糖类可区分为单糖、寡糖、多糖。生活中所称的糖一般指带有甜味的一些水溶性的单糖和双糖。

糖类包括糖的一些衍生物在内，都具有多羟基醛或酮的化学结构，可以分成四类：

- (1) 单糖 简单的多羟基醛或酮，一般以环状半缩醛结构存在。
- (2) 聚糖或多糖 指糖苷键将二个以上的单糖连接成的聚糖，根据聚糖中单糖基多少分为多糖、寡糖和双糖。
- (3) 糖的衍生物 指糖的还原产物、氧化产物、氨基取代物以及糖苷化合物等。
- (4) 复合多糖 包括蛋白聚糖、糖脂、糖蛋白等。

二、单糖的命名

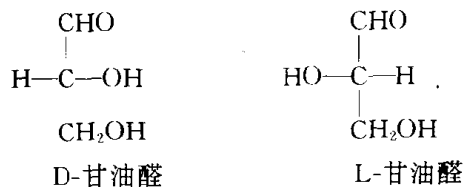
自然界常见的单糖有葡萄糖、果糖、半乳糖等。糖的名称一般不用有机化学系统命名。除少数简单的羟乙醛、二羟丙酮按基团命名外，许多单糖都有一个通俗名称，一般与其来源有关，例如果糖、核糖、赤藓糖，望文生义，果糖来自水果，核糖是核酸中的糖基。单糖是多羟基醛或酮。根据单糖分子的碳数为 2、3、4、5、6、7，分别称乙糖、丙糖、丁糖、戊糖、己糖和庚糖。丙糖有甘油醛和二羟丙酮。碳数相同的单糖又可区分为醛糖和酮糖两类，因此有己醛糖、己

酮糖、戊醛糖、戊酮糖等。单糖存在立体异构体，碳数愈多的单糖，它的异构体愈多。例如最常见的葡萄糖只是16种立体异构体中的一种。糖的系统命名法采用在通俗名词再表示出碳数。例如葡萄糖的系统命名为葡萄己糖，核糖为核戊糖，由于系统命名法比较繁琐，故多采用通俗名称。单糖的命名是多糖命名的基础，在讨论结构时将再提到。下面是几种常见的单糖和一些非典型单糖的结构。



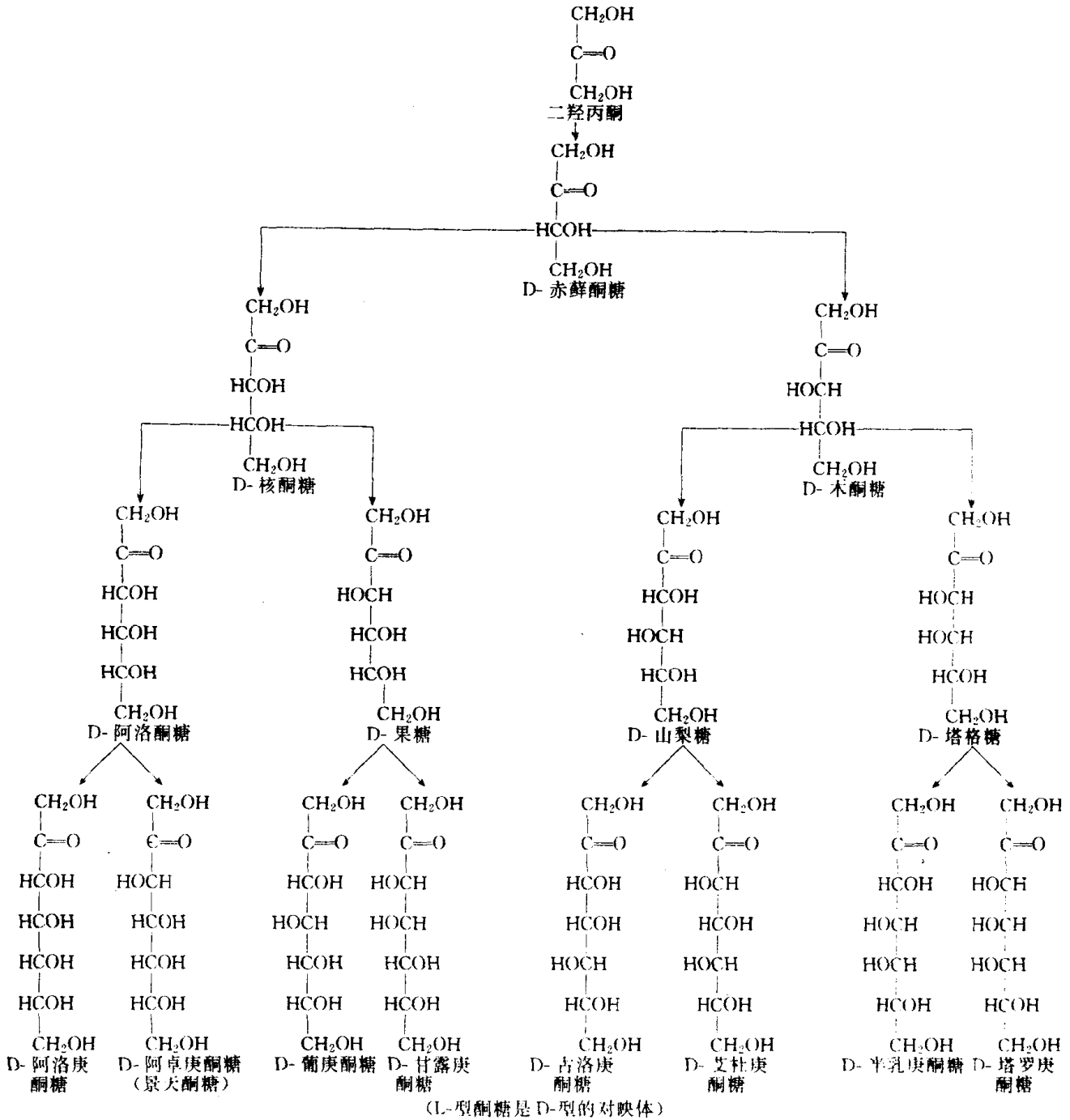
三、单糖的立体结构

1. 单糖的立体异构体 单糖分子是不对称分子，具有旋光性。以甘油醛为例，分子中的2-碳是不对称碳原子，与2-碳连接的4个互不相同的原子和基团分别是H、CH₂OH、OH、CHO。这样结构上有两种安排，一种是D-甘油醛，另一种是L-甘油醛。书写D-型结构式时把羟基放在右边，L-型的羟基放在左面。D-甘油醛的旋光是右旋，L-甘油醛是左旋。D-甘油醛与L-甘油醛是立体异构体，它们的构型不同。因此D与L型甘油醛为对映体，具有对映体的结构又称“手性”结构。根据X-射线晶体分析已经证明2-碳和它4个相连接的原子和基团位置与书写的结构式所表示的是一致的。示意如图2-1。示意图中，2-碳位于四面体的中心，分别与顶角上的H，OH，CH₂OH，CHO键合。如把四面体上的CH₂OH，CHO所在的顶角连接的棱线，旋转到不对称碳(*C)的后面时，甘油醛的立体结构可用图2-1下面的平面式子表示：CHO、CH₂OH位在*C的后面，故以虚线表示键，而OH、H位在*C的前面，故以▶表示所成的键。



由于旋光的方向与程度是由分子中所有不对称原子上的羟基方向所决定，而构型则只和分子中离羰基最远的不对称碳原子的羟基方向有关系，因此单糖的构型D与L并不一定与右旋光、左旋光相对应。单糖的旋光用d或(+)表示右旋，l或(-)表示左旋。

表 2-2 D-系酮糖 (开链)



2. 单糖的构型 醛糖与酮糖的构型是由分子中离羰基最远的不对称碳原子上的羟基方向来确定的。以D-甘油醛的构型为标准，规定与D-甘油醛 2-羟基同方向的单糖为D-型，方向相反的为L-型。这可以通过化学方法，将它降解变为只含 3 个碳原子的甘油醛后，测定它的旋光方向，如为右旋，则与D-甘油醛一致，于是就确定为D-型，反之该糖确定为L-型。例如葡萄糖是以 5-位碳上羟基的方向来确定D-型或L-型。核糖离羰基最远的不对称碳是 4-位，根据 4-羟基方向可确定D或L型。己醛糖有 4 个不对称碳原子，就有 2^4 即 16 个立体异构体，D-型 8 个，L-型 8 个分别称为阿洛糖 (All)、阿卓糖 (Alt)、葡萄糖 (Glc)、甘露糖 (Man)、古洛糖 (Gul)、

艾杜糖 (Ido)、半乳糖 (Gal)、塔罗糖 (Tal)。系统命名, 葡萄糖为葡萄己糖, 其他类推。己酮糖只有 3 个不对称碳原子, 有 4 对异构体, 分别为阿洛酮糖、果糖、山梨糖、塔格糖; 庚酮糖有阿洛庚酮糖、景天庚酮糖或阿卓庚酮糖、葡萄庚酮糖等。

酮糖系统命名是以比该酮糖少一个碳的对应的醛糖作为词头, 然后指出羰基的位置, 例如与核糖对应的少一个碳的醛糖为赤藓糖, 当羰基位在这 5 碳酮糖的 2-位上的核酮糖可系统命名为赤藓-2-戊酮糖; 同理木酮糖可命名为苏-2-戊酮糖等。

系统命名法可以准确地反映化合物的结构, 在糖类中能够简要地区别可能的立体异构体, 但是用系统命名法命名名称太繁, 而生物产生的糖, 一般都有特定的构型, 故常用俗名。

3. 单糖的环状结构

(1) 变旋现象 比旋值 $[\alpha]_D^t$ 是旋光化合物的物理常数, 从测出的旋光值按下式求出:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \times 100}{l \times C}$$

式中: α ——测得的旋光度;

D ——钠光波长为 589.3nm;

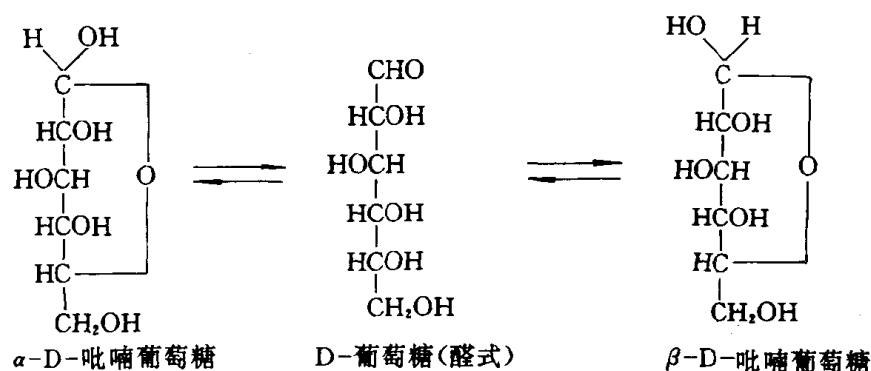
t ——指定的温度, 一般为 20°C;

l ——装液的测定管长, 单位为分米 (dm);

C ——100 毫升溶剂中含有糖的克数。

D-葡萄糖在不同条件下得到的结晶, 比旋值是不同的。在室温条件下, 从水溶液结晶出来的 D-葡萄糖 $[\alpha] = +113.4$; 从吡啶溶液结晶出的 D-葡萄糖 $[\alpha] = +19.7$ 。比旋值不同的二个葡萄糖, 反映了立体结构有差别。如果这两种晶体分别放在水中, 经过一定时间, 比旋值发生变化, 最终都变为 $[\alpha] = +52.5$ 。这个现象称变旋现象。

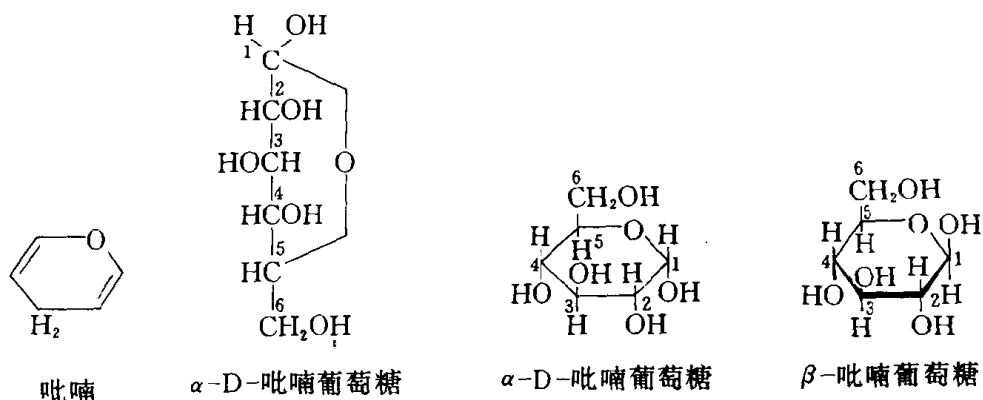
(2) 半缩醛式 变旋现象可以用单糖分子的两种半缩醛结构式来解释。直链式单糖分子上的醛基与分子内的羟基形成半缩醛时, 分子成为环状结构, 同时 1-C 便成为不对称碳原子, 于是便可能有 α 型和 β 型两种异构体形成。不过这两个异构体并不是对映体, 只是在第 1 位碳上的羟基方向不同而已, 所以称为异头物。 α 型和 β 型又可以通过直链式而相互转变。下式表示 D-葡萄糖在水溶液中 α 型与 β 型之间的互变:



α 型的水溶液开始时 $[\alpha] = 113.4$, 随后部分分子转化为 β 型, 比旋值也随着改变。最后形成的平衡系统中 α 型含量为 37%, β 型为 63%, 比旋达到 +52.5°。平衡系统中开链葡萄糖仅 0.1%, 所以认为自然状态时是以半缩醛形式存在, 单糖的半缩醛结构顺利地解释了上一节中的变旋现象。

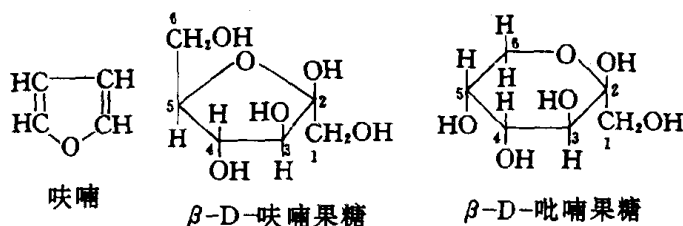
半缩醛环状结构中 1-C 与 5-C 通过氧原子形成一个含氧的六元环, 与吡喃的结构相似, 所

以具有这样的环状结构的葡萄糖称 D-吡喃葡萄糖。其他的己醛糖也常以吡喃环的形式存在，吡喃型葡萄糖可以用六角形来表示。

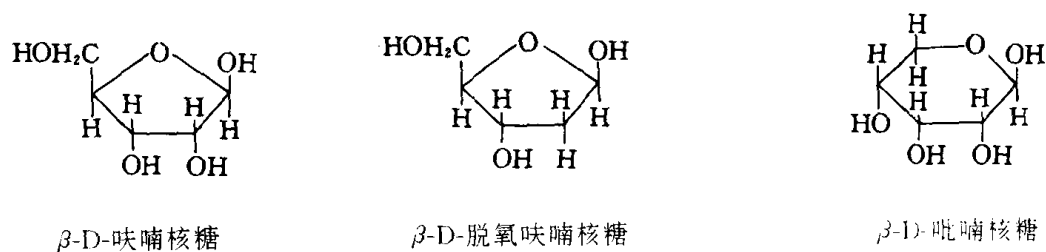


在吡喃型结构中碳的序数按顺时针方向表示，羟基位置在平面上部，相当于直链式的左面位置，在平面下部的羟基相当于直链式的右面。直链式形成环式时，碳-碳键转动一定角度，使连接在 5 位碳上氢原子处于环的下面，在直链式中，这个氢是处在碳的左边。5-位羟基的氧原子形成氧环，留在环平面上。因此 6-位羟甲基位置处于环的上面。 α -葡萄糖 1-位碳上羟基，可以参照 4-位碳上羟基的位置，应同在环下面。因为葡萄糖的 4-位与 5-位羟基在醛式中方向是相同的。 β -葡萄糖 1-位碳上羟基则在环面的上边。而半乳糖的 α -型的 1-位碳上羟基在环平面的下面与 4-位上羟基方向是相反的。因为半乳糖 4-位羟基与 5-位羟基方向是相反的。在直链式表示时也是这样，因为 5-位羟基成氧环后已不存在。

环状结构单糖中五元氧环称呋喃环，果糖一般以羰基与 5-位羟基形成的半缩醛为呋喃环，故称呋喃果糖。果糖 2-位羰基与 6-位羟基也能形成氧环，故也存在吡喃果糖。



核糖与脱氧核糖是五碳糖，主要形成呋喃型结构。习惯上常省略“呋喃”或“吡喃”。



4. 单糖的构象

(1) 吡喃糖的构象 根据 X 射线晶体分析，葡萄糖吡喃环与环己烷的椅式构象相似，在吡喃糖中氧原子替代了环己烷中的 CH_2 基。 β -葡萄糖的可能构象有两种椅式 (A、B) 和 6 种船式。其中主要是 (A) 椅式。 β -葡萄糖的两种椅式构象如下：