

# 生物化学

李秀凉 赵丹丹 刘松梅 主编

# 生物化学

李秀凉 赵丹丹 刘松梅 主编



 黑龙江大学出版社  
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS  
哈尔滨

## 图书在版编目 (CIP) 数据

生物化学 / 李秀凉, 赵丹丹, 刘松梅主编. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2018. 8  
ISBN 978-7-5686-0244-0

I. ①生… II. ①李… ②赵… ③刘… III. ①生物化学 IV. ①Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 129170 号

生物化学

SHENGWU HUAXUE

李秀凉 赵丹丹 刘松梅 **主编**

---

责任编辑 于丹 高媛

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 31.5

字 数 747 千

版 次 2018 年 8 月第 1 版

印 次 2018 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5686-0244-0

定 价 68.00 元

---

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

# 前 言

生物化学是一门应用化学的方法和理论研究生命物质的学科。其任务主要是了解生物的化学组成、结构及生命过程中的各种化学变化。生物化学(biochemistry)这个名词出现在19世纪末、20世纪初,历经一百多年的发展,特别是近几十年的发展,生物化学已成为生物学科的重要课程,是生物学科各分支学科的枢纽课程,与细胞学、微生物学、遗传学、生理学等学科关系密切,生物化学的基础作用在新兴的分子生物学中更为突出。

本书共分13章,包括糖、脂质和生物膜、蛋白质、核酸、酶学、维生素、生物氧化、糖代谢、脂类代谢、蛋白质降解和氨基酸代谢、核酸代谢、蛋白质的生物合成、代谢调节。

本书参考国内外主要生物化学教材和生物化学实验教材,目的是使本书能更好地服务于生物技术、生物工程、食品科学与工程、生物制药工程等相关专业本科学生。对我国生物化学的开拓学者——至今仍有影响力的吴宪、窦维廉、林国镛、侯祥川、梁之彦、李缙文、鲁宝重、周启源、张昌颖、沈昭文、王应睐、李亮、任邦哲、许鹏程、叶蕙兰、郑集、沈同、李建武等先生编著和翻译的生物化学教材及相关著作的收集和整理,激起我们对为培养我国生物化学人才做出贡献的前辈的深深敬意,并激励我们严谨于生物化学教学和研究。

本书力求知识结构上由浅入深、循序渐进,语言上简明通顺,以近代生物化学和分子生物学的基础知识为主体,以应用生物工艺技术为实例,并适当扩展学生应用视野,展示生物化学的发展趋势。

本书以李盛贤教授主编的《生物化学》第一版、刘松梅副教授等主编的《生物化学》第二版教材为蓝本,由多年从事生物化学和生物化学实验教学、具有丰富教学经验的教师编写。本书编写分工为:刘松梅编写第1章、第2章、第3章、第6章,赵丹丹编写第7章、第8章、第9章、第13章,李秀凉编写第4章、第5章、第10章、第11章、第12章,赵丹丹与李秀凉共同编写生化名词英汉对照。三人共同完成全书各章的审阅工作,为本书的出版付出了大量时间和精力。

感谢黑龙江大学新世纪教育教学改革工程项目“生命科学学科专业基础课《生物化学》教材建设”的支持。

本书编写过程中征求了多所高校同行的意见,得到了从事生物化学和分子生物学教学多年的先生的指导和帮助,在此深表感谢。

尽管在撰写过程中对书稿做了多次审定,但编者水平有限、时间仓促,不足和错漏在所难免,恳请专家和读者批评指正。

编者  
2018年3月于哈尔滨

氨基酸和核苷酸等生产中。

#### (4) 生物化学技术的创新与发明

生命科学很多领域的发展还受到技术的限制,例如,基因工程受到产品分离纯化技术的限制。有的基因工程技术实现了基因筛选、分离、转移,并得以表达,但其产品得不到分离纯化,因此尚未达到研究目的。21 世纪初的首要任务是使生物化学在产品的分离纯化技术上有新突破。在蛋白质等物质的分离纯化、微量生命物质的检测与分析、酶功能基团的修饰、酶的新型抑制剂的筛选、酶的分子改造与模拟酶、生物膜的分离与人工膜制造等方面要有较大的发展,才能适应科学发展的需要,才能促进生物化学理论和技术在工农业生产中的进一步应用。

# 第 1 章 糖

## 1.1 概述

糖类是自然界中含量最多的有机化合物,广泛分布于生物体中,特别是大量存在于植物体中,如谷类和薯类的淀粉(starch),木材、稻草、棉花、麻类中的纤维素(cellulose)和半纤维素(hemicellulose),甘蔗和甜菜中的蔗糖(sucrose),水果中的果糖(fructose)、葡萄糖(glucose),等等。存在于植物体中的糖类以干物质计,其质量分数可达 80% 以上;微生物中的糖类可达 10% ~ 30%;动物体中低于 2%,但其生命活动所需能量却主要来源于糖类。动物体内的糖类最初是由植物提供的,植物通过光合作用将二氧化碳和水合成为糖类物质。

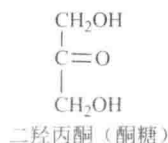
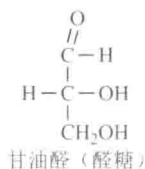
### 1.1.1 糖的组成与定义

#### 1. 组成

糖主要由 C、H、O 三种元素组成,多数糖可用通式  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  表示,因其氢氧比与水的组成比例相同,过去有些教材常将糖类物质称为“碳水化合物”(carbohydrate),现在看这种称呼不十分准确,因为有些符合上述通式的物质,例如甲醛(HCHO)、乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )等,并不是糖类,而有些物质虽不符合上述通式,如脱氧核糖( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ , deoxyribose)、鼠李糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ )等,却是糖类,还有一些糖类除了含有 C、H、O 三种元素外,还含有 N、P、S,如葡糖胺( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ , glucosamine, 又称氨基葡糖)等。

#### 2. 定义

从化学结构上看,糖是一类多羟基醛或多羟基酮及其缩聚物和衍生物。最简单的糖含有 3 个碳原子、2 个羟基,分别是甘油醛(glyceraldehyde)和二羟丙酮(dihydroxyacetone)。



### 1.1.2 糖的命名与分类

#### 1. 命名

糖的命名方法主要有以下几种:

多数根据来源命名,如核糖(ribose)、葡萄糖、果糖、麦芽糖(maltose)、蔗糖、乳糖(lactose)等。

根据碳原子数命名,如丙糖(triose,三碳糖)、丁糖(tetrose,四碳糖)、戊糖(pentose,五碳糖)、己糖(hexose,六碳糖)和庚糖(heptose,七碳糖)等,它们都属于单糖(monosaccharide)。

根据羰基位置命名,羰基位于C-1位的为醛糖(aldose),如甘油醛、核糖、葡萄糖等;羰基位于C-2位的为酮糖(ketose),如二羟丙酮、果糖等。

根据水解后产生的糖分子数命名,如二糖(disaccharide,双糖)、三糖(trisaccharide)、四糖(tetrasaccharide)、五糖(pentosaccharide)和六糖(hexaose)等,它们都属于寡糖(oligosaccharide)。

## 2. 分类

根据糖能否水解及水解后的产物不同,糖分为单糖、寡糖和多糖(polysaccharide)。

### (1) 单糖

单糖是不能再水解的简单的糖类物质,分子式常写为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , $n$ 最小为3,最大一般为7。丙糖和丁糖常见于糖代谢中间产物中,丁糖和庚糖多存在于植物光合作用中。自然界中最常见的单糖是戊糖和己糖。

戊糖,如核糖、脱氧核糖、阿拉伯糖(arabinose),它们都是戊醛糖。

己糖,如果糖、葡萄糖、半乳糖(galactose),果糖是己酮糖,葡萄糖和半乳糖是己醛糖。

### (2) 寡糖

寡糖由2~20个单糖分子缩合而成,水解后产生单糖。其中最重要的是二糖,如蔗糖、麦芽糖和乳糖等,其次是三糖,如棉子糖(raffinose)、龙胆三糖(gentianose)等。

### (3) 多糖

多糖由许多单糖分子失水缩合而成,完全水解后能生成20个以上的单糖分子。根据水解后的单糖分子是否相同,多糖又可分为同聚多糖(homopolysaccharide)和杂聚多糖(heteropolysaccharide)。

同聚多糖的水解产物为同一种单糖或单糖衍生物,如淀粉、糖原(glycogen)、纤维素、右旋糖酐(dextran)和壳多糖(chitin)等。

杂聚多糖的水解产物为一种以上单糖或单糖衍生物,如琼脂(agar)、果胶(pectin)、半纤维素、树胶(gum)、肽聚糖(peptidoglycan)、磷壁酸(teichoic acid)、脂多糖(lipopolysaccharide)、荚膜多糖(capsular polysaccharide)、透明质酸(hyaluronic acid, HA)、硫酸软骨素(chondroitin sulfate, CS)、肝素(heparin, HP)等。

根据组成成分不同,糖可分为单纯糖和复合糖(结合糖)。

单纯糖的成分单一,均为糖,包括单糖、寡糖、同聚多糖、部分杂聚多糖。

复合糖由糖和非糖类物质共价结合而成,如糖脂(glycolipid)、糖蛋白(glycoprotein)和蛋白聚糖(proteoglycan, PG)等。

## 1.1.3 糖的生物学功能

### 1. 重要的能源物质

一切生命活动都需要消耗能量,而这些能量主要来自糖在机体内的分解代谢。植物体内

重要的贮存多糖是淀粉。在种子萌芽或生长发育时,植物细胞将它所储藏的淀粉降解为小分子糖类物质以提供能量。糖原是贮存于动物体中的重要能源物质,可满足机体不同的能量需要,糖原在肝脏和肌肉中含量最高。

## 2. 起支持作用的结构物质

有些糖类物质在生物体内充当结构性物质,如:构成细菌细胞壁的主要成分是一类特殊多糖,称为细菌多糖;昆虫和甲壳动物的外骨骼也是一种糖类物质,即壳多糖;植物细胞壁的主要成分是纤维素和半纤维素,纤维素分子可聚集成束,形成长的纤维,为植物细胞壁提供一定的抗张强度。

## 3. 转变为其他物质

糖的中间代谢产物可为其他非糖类物质,如氨基酸、核苷酸、脂肪酸(fatty acid, FA)等的合成提供碳骨架。

## 4. 特殊生理功能物质

一些特殊的复合糖和寡糖在动植物及微生物体内具有重要的生物学功能。人类的 ABO 血型是由所谓的血型物质决定的,这类血型物质实际上是一种糖蛋白,大多数情况下,糖蛋白中糖所占的比例较小,却起着非常重要的生物学作用,血型的特异性往往由它们决定。此外,机体免疫、细胞识别、信息传递、器官移植等,都与糖蛋白中的寡糖链密切相关,由此还出现了一门新的分支学科——糖生物学(glycobiology)。

# 1.2 单糖的结构和性质

## 1.2.1 单糖的物理性质

### 1. 旋光性

用一束光照射尼科尔棱镜(Nicol prism)时,光只能沿一个平面振动通过,其他光都被阻断,这种光称为平面偏振光(plane-polarized light),与平面偏振光垂直的面称为偏振面(plane of polarization)。当平面偏振光通过某些物质的溶液时,光的偏振面会发生旋转,这些物质称为旋光物质(optical active substance)。

旋光物质使平面偏振光的偏振面发生旋转的能力称为旋光性(optical activity)、光学活性或旋光度。使其向右(顺时针方向或正向)旋转的物质称为右旋光物质,这种能力称为右旋性(符号为“ $d$ ”或“+”),使其向左(逆时针方向或负向)旋转的物质称为左旋光物质,具有左旋性(符号为“ $l$ ”或“-”)。

凡具有旋光性的物质,其分子都是不对称分子,这种分子与它的镜像不能重叠,如同左右手一样,因而又称为手性分子。手性分子最基本的特征就是含有手性碳原子(不对称碳原子),手性碳原子是指4个共价键与4个不同的原子或原子团相连接的碳原子,用“C\*”表示。单糖中除二羟丙酮无手性碳原子外,其他单糖都有手性碳原子,具有旋光性。

一定条件下,旋光度与偏振光光程  $L$  和待测液浓度  $c$  的积成正比

$$\alpha'_D = [\alpha]_D^t c L$$

则

$$c = \frac{\alpha_D^t}{[\alpha]_D^t L} \times 100\%$$

$\alpha_D^t$  代表实际测得的旋光度,  $t$  代表测定时的温度,  $D$  代表以钠光灯(称为  $D$  线, 波长为 589 nm) 为光源;  $L$  为光程(即旋光管的长度), 一般以 10 cm 为一个单位;  $c$  为浓度, 即 100 mL 溶液中所含溶质的质量(g);  $[\alpha]_D^t$  是比例常数, 称为比旋度或旋光率(specific rotation), 表示单位浓度和单位长度旋光物质的旋光度, 是旋光物质特征性的物理常数, 可借此对糖做定性和定量的测定, 具体数值前用“+”号或“-”号表示旋光方向, 一些重要单糖和寡糖的比旋度列于表 1.1。

表 1.1 一些重要单糖和寡糖的比旋度\*

名称	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$	名称	$[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O})$
<i>D</i> -甘油醛	+ 9.4°	$\alpha$ - <i>D</i> -吡喃半乳糖	+ 150.7° → + 80.2°
<i>D</i> -赤藓糖	- 9.3°	$\beta$ - <i>D</i> -吡喃半乳糖	+ 52.8° → + 80.2°
<i>D</i> -赤藓酮糖	- 11°	蔗糖	+ 66.5°
<i>D</i> -核糖	- 19.7°	转化糖	- 19.8°
2-脱氧- <i>D</i> -核糖	- 59°	$\alpha$ -乳糖(1H <sub>2</sub> O)	+ 85° → + 52.6°
<i>D</i> -核酮糖	- 16.3°	$\beta$ -乳糖	+ 34° → + 52.3°
<i>D</i> -木糖	+ 18.8°	$\beta$ -麦芽糖(1H <sub>2</sub> O)	+ 112° → + 130°
<i>D</i> -木酮糖	- 26°	$\beta$ -麦芽糖(2H <sub>2</sub> O)	+ 179.9°
<i>D</i> -果糖	- 92°	$\alpha$ -纤维二糖	+ 68.7° → + 35°
<i>D</i> -景天庚酮糖	+ 2.5°	$\beta$ -纤维二糖	+ 16.2° → + 35°
<i>L</i> -阿拉伯糖	+ 104.5°	$\alpha$ -龙胆二糖	+ 31° → + 9.6°
<i>L</i> -山梨糖	- 43.1°	$\beta$ -龙胆二糖	- 0.8° → + 10°
<i>L</i> -岩藻糖	- 75°	$\alpha$ -蜜二糖(2H <sub>2</sub> O)	+ 134°
<i>L</i> -鼠李糖	+ 8.2°	$\alpha$ -蜜二糖(1H <sub>2</sub> O)	+ 134.3°
$\alpha$ - <i>D</i> -吡喃葡萄糖	+ 112.2° → + 52.5°	棉子糖(5H <sub>2</sub> O)	+ 130°
$\beta$ - <i>D</i> -吡喃葡萄糖	+ 18.7° → + 52.5°	松三糖(2H <sub>2</sub> O)	+ 88.2°
$\alpha$ - <i>D</i> -吡喃甘露糖	+ 29.3° → + 14.5°	龙胆糖	+ 30.8°
$\beta$ - <i>D</i> -吡喃甘露糖	- 17° → + 14.5°	水苏糖(4H <sub>2</sub> O)	+ 133°

\*注:异头物的比旋度为起始值→平衡值,其余均指互变平衡时的比旋度值

## 2. 甜度

甜度(sweetness)严格说不属物理特性,它只是人的一种感觉。为比较方便,通常以蔗糖为参照物,规定它的甜度为 100,目前常见的天然糖类中最甜的是果糖,最不甜的是乳糖。一些糖、糖醇及其他增甜剂(sweetener)的相对甜度见表 1.2。

表 1.2 一些糖、糖醇及其他增甜剂的相对甜度

名称	甜度	名称	甜度
乳糖	16	蔗糖	100
半乳糖	30	木糖醇	125
麦芽糖	35	转化糖	150
山梨糖醇	40	果糖	175
木糖	45	蛋白糖(天冬苯丙二肽酯)	15 000
甘露醇	50	应乐果甜蛋白	20 000
葡萄糖	70	蛇菊苷	30 000
麦芽糖醇	90	糖精(邻苯甲酰磺亚胺)	50 000

糖醇是一类不易被口腔细菌利用、低热量的增甜剂,如木糖醇(xylitol)已被广泛用于防龋齿的口香糖中。天冬苯丙二肽酯(aspartame)和糖精(saccharin)是人工合成的增甜剂,天冬苯丙二肽酯一般被认为是安全的,但不适用于苯丙酮尿症(phenylketonuria)患者,糖精的食用安全性目前争议很大。蛇菊苷(stevioside)和应乐果甜蛋白(monellin)均来自于植物,是无毒、低热量的非糖类天然增甜剂,可作为糖尿病、肥胖、心脑血管疾病和高血压患者的食品添加剂。

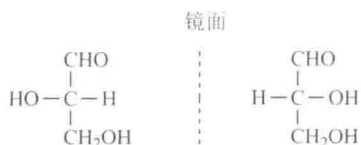
### 3. 溶解性

除甘油醛微溶于水外,其他单糖均易溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚、丙酮等非极性有机溶剂。

## 1.2.2 单糖的结构

### 1. D-构型、L-构型和开链结构——具有游离羰基的形式

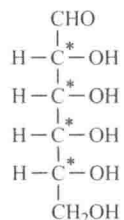
结构最简单的甘油醛仅有一个手性碳原子,羟基可在手性碳原子左侧,也可以在手性碳原子右侧,这就形成两个互为镜像但不重合的对映体(enantiomer),又称对映异构体,具体表示为



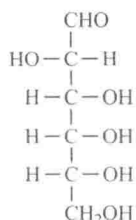
由于对映体的空间排布不同,其旋光性也不同,旋光仪测定结果表明,羟基在左侧的表现出左旋性(-),羟基在右侧的表现出右旋性(+),它们是一对旋光异构体(optical isomer)。任意旋光异构体只有一个对映体,其他旋光异构体都是它的非对映体。

1906年人为规定甘油醛分子的羟基在左侧的为L-型,标为L(-)-甘油醛,羟基在右侧的为D-型,标为D(+)-甘油醛,用Fischer(费歇尔)投影式(或称Fischer式)表示为

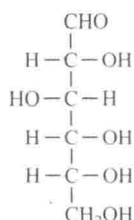




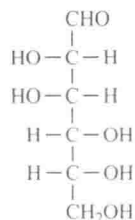
*D*(+)-阿洛糖  
(allose)



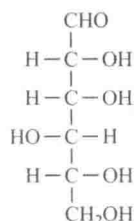
*D*(+)-阿卓糖  
(altrose)



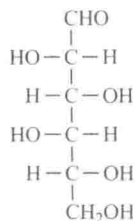
*D*(+)-葡萄糖



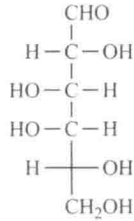
*D*(+)-甘露糖  
(mannose)



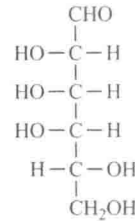
*D*(+)-古洛糖  
(gulose)



*D*(-)-艾杜糖  
(idose)

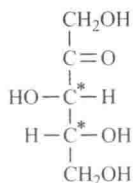


*D*(+)-半乳糖

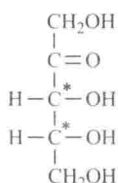


*D*(+)-塔罗糖  
(talose)

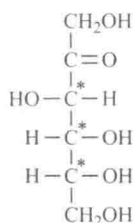
以上讨论的是醛糖的旋光异构现象,酮糖也具有同样的旋光异构现象。自然界中重要的酮糖有下列几种,用 Fischer 投影式表示它们的开链结构为



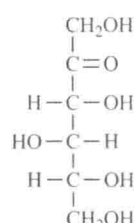
*D*-木酮糖(xylulose)(戊酮糖)



*D*-核酮糖(ribulose)(戊酮糖)



*D*-果糖(fructose)(己酮糖)



*D*-山梨糖(sorbitose)(己酮糖)

上述单糖分子的开链结构中,含有 1 个手性碳原子的,具有  $2(2^1)$  个旋光异构体;含 2 个手性碳原子的,有  $4(2^2)$  个旋光异构体;依此类推,糖分子中含  $n$  个手性碳原子( $n = \text{醛糖的碳原子个数} - 2; n = \text{酮糖的碳原子个数} - 3$ )的,就具有  $2^n$  个旋光异构体,可形成  $2^n/2 = 2^{n-1}$  组对映体。

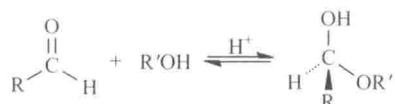
## 2. 异头物和环状结构——具有半缩醛(半缩酮)的形式

许多新配制的单糖溶液会发生旋光度改变的现象,如在不同条件下获得的 *D*(+) - 葡萄糖,其比旋度不同。从  $30^\circ\text{C}$  以下的乙醇中结晶出的葡萄糖比旋度为  $+112.2^\circ$ ,称为  $\alpha$ -型;从  $98^\circ\text{C}$  吡啶中结晶出的葡萄糖比旋度为  $+18.7^\circ$ ,称为  $\beta$ -型。将这两种晶体分别溶于水中,放置一定时间后,它们的比旋度最终都会稳定于  $+52.5^\circ$ ,这种旋光度自行改变的现象,称为变旋(mutarotation)。

葡萄糖是多羟基醛,应该显示醛的化学特性,如遇 Schiff(品红-亚硫酸)试剂应发生紫红色反应,与亚硫酸氢钠应发生加成反应,而实际上葡萄糖很难发生类似反应;也不像简单醛类那样在催化剂的作用下,与无水甲醇生成二甲基缩醛,而是生成  $\alpha$ -或  $\beta$ -甲基葡萄糖苷,二者都能表现出缩醛的特征。

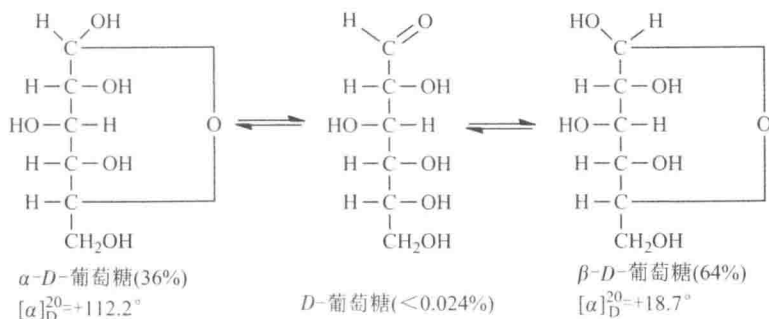
从羰基的性质上可知,醇与醛或酮能快速而又可逆地亲核加成(nucleophilic addition),形

成半缩醛(hemiacetal)。



由此分析,单糖分子内部的羰基完全可能与自身的羟基发生亲核加成反应,形成环状的半缩醛。1891年 Fischer E. 提出葡萄糖分子环状结构(ring structure)学说。

单糖由直链变成环状结构后,羰基碳原子变成了手性碳原子,上面的羟基可能与决定其构型的羟基同侧,也可能异侧,这就产生了一对仅有一个手性碳原子构型不同的非对映异构体,称为差向异构体(epimer),如 *D*-葡萄糖和 *D*-甘露糖(*D*-mannose)为 C-2 位差向异构体,*D*-葡萄糖和 *D*-半乳糖为 C-4 位差向异构体。而这种在羰基上形成的差向异构体称为异头物(anomer),羰基碳原子称为异头碳原子(anomeric carbon atom)或异头中心,异头碳原子上新形成的羟基称为半缩醛羟基。异头碳上的羟基与决定其构型的羟基同侧时称为  $\alpha$ -异头物,异侧时称为  $\beta$ -异头物,二者可以通过开链形式互相转变,经过一定时间后达到平衡,这就是某些单糖可以产生变旋现象的原因。六元环 *D*-葡萄糖异头物的 Fischer 式结构为



应该指出, $\alpha$ -与 $\beta$ -异头物不是对映体,平衡时的含量不是 1:1,如 *D*-葡萄糖溶液,平衡后  $\alpha$ -*D*-葡萄糖的质量分数约为 36%, $\beta$ -*D*-葡萄糖约为 64%,含游离醛基的开链式葡萄糖不到 0.024%,因而葡萄糖的醛基特性表现不明显。

鉴于上述 Fischer 环式结构中过长的氧桥不符合实际情况(碳原子所处的键角并不等于  $180^\circ$ ),1926 年英国化学家 Haworth W. N. 建议使用透视式表示单糖的环状结构,这种透视式常称为 Haworth(哈沃斯)透视式或 Haworth 式。以 *D*-葡萄糖为例,由 Fischer 投影式改写为 Haworth 式的步骤见图 1.1。

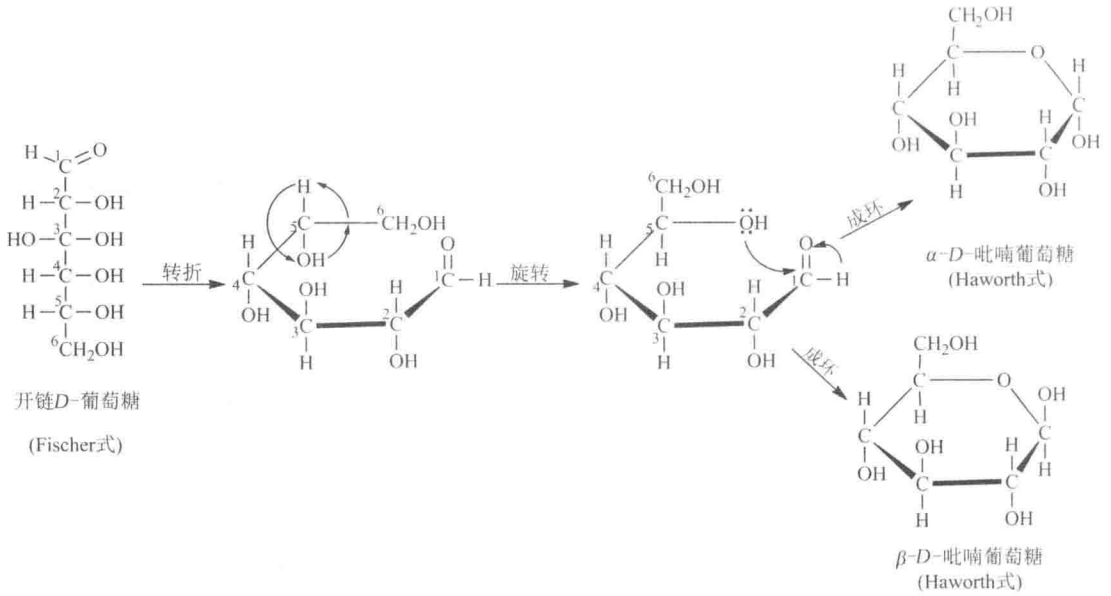
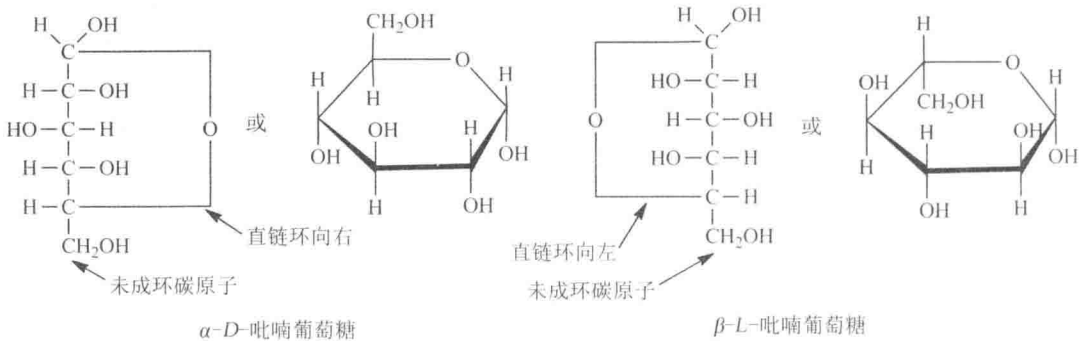


图 1.1 D-葡萄糖由 Fischer 式改写为 Haworth 式的步骤

将 Fischer 式改写为 Haworth 式应该遵循以下原则(酮糖按此执行):将氧原子写在环平面的下方(吡喃环在右下方,呋喃环在正下方);异头碳原子写在环平面的最右侧(醛糖为 C-1 位,酮糖为 C-2 位);环外多余的碳原子(如末位碳原子—CH<sub>2</sub>OH),D-型糖写在环平面的上方,L-型糖写在环平面的下方;半缩醛(酮)羟基与环外碳原子位于同侧时为 β-异头物(异头碳的羟基在环平面上方),位于异侧时为 α-异头物(异头碳的羟基在环平面下方);碳链左侧的基团写在环平面的上方,右侧的基团写在环平面的下方;粗线代表视近端,细线代表视远端。



葡萄糖和果糖为多羟基的醛和酮,理论上羰基可分别和自身的多个羟基发生成环反应,即半缩醛反应(seiacetol reaction)。但是最常见的环式结构只有两种:一种是醛基与 C-5 位(或酮基与 C-6 位)上的羟基反应生成吡喃环(六元环),称吡喃糖(pyranose);另一种是醛基与 C-4 位(或酮基与 C-5 位)上的羟基反应生成呋喃环(五元环),称呋喃糖(furanose)。它们的 Haworth 式结构见图 1.2。

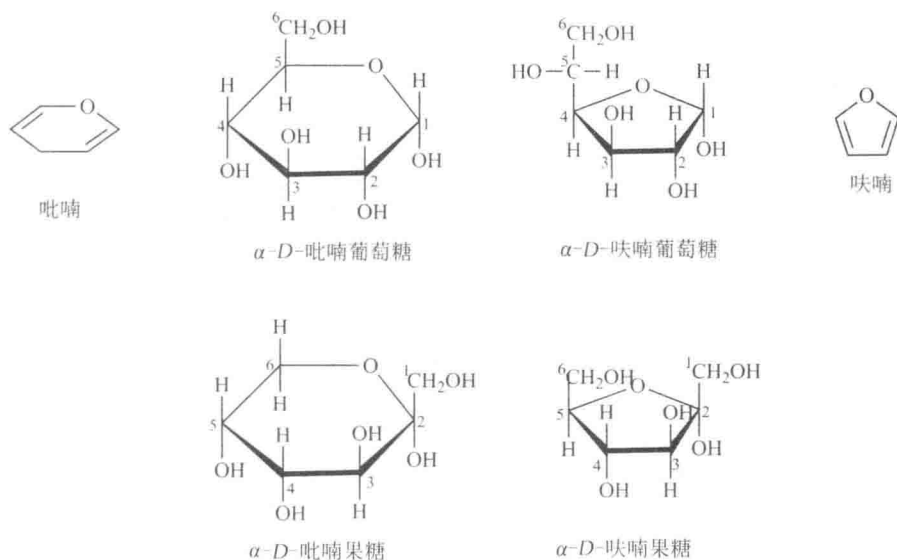


图 1.2 吡喃型和呋喃型的 D-葡萄糖和 D-果糖(Haworth 式)

天然葡萄糖中主要成分是吡喃葡萄糖,因为对葡萄糖来说吡喃型比呋喃型更稳定,而果糖则以呋喃型为主。

### 3. 构象——单糖的立体结构

绕单键旋转引起的组成原子的不同排列称为构象。以葡萄糖为例,Haworth 设计的环状结构是将呋喃式和吡喃式设想为平面结构,但根据 X 光衍射得知,葡萄糖的吡喃环上的 5 个碳原子并不在一个平面上,而是扭曲成释放全部角张力的三维构象,即船式(boat form)和椅式(chair form),见图 1.3。

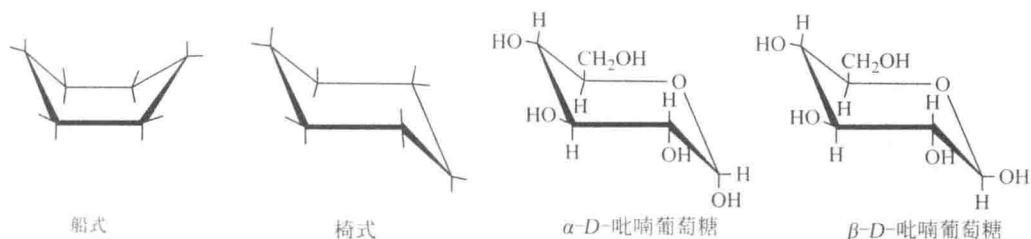


图 1.3 葡萄糖的两种构象

热力学测定表明船式不如椅式稳定,D-吡喃葡萄糖的两种椅式构象可以经过船式相互转变。椅式构象中的基团可分为直立键或 a 键(axial bond)和平伏键或 e 键(equatorial bond)。一般而言,占优势的构象应该是比氢原子大的基团尽可能多地处于平伏键上, $\beta$ -D-吡喃葡萄糖就是如此,它所有比氢原子大的基团都处于平伏键上,故对于 D-吡喃葡萄糖来说, $\beta$ -异头物比  $\alpha$ -异头物更稳定。

## 1.2.3 单糖的化学性质

单糖是多羟基的醛或酮,具有羰基和羟基的性质,其中羰基参与的化学反应有氧化、还原、与苯肼加成、异构化,一般羟基参与的化学反应有成酯、成醚、脱水、脱氧、氨基化等。有些

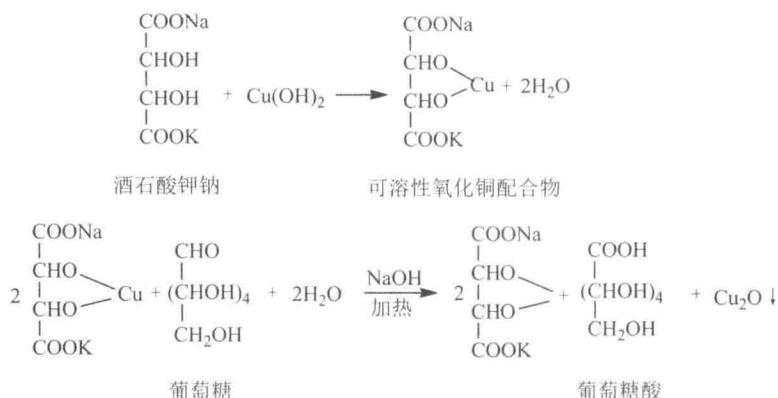
单糖(如葡萄糖、果糖、甘露糖等)能被酵母发酵生成乙醇,有些(如半乳糖、木糖、阿拉伯糖等)则不能。

### 1. 由羰基产生的化学性质

#### (1) 单糖的氧化

① 氧化成醛糖酸。醛糖含有游离的醛基,可使许多弱氧化剂,如碱性溶液中的重金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 等)被还原,具有很好的还原性,因而所有的醛糖都是还原糖(reducing sugar)——能使氧化剂还原的糖。许多酮糖(如果糖)也是还原糖,因为在碱性溶液中酮糖能异构化为醛糖,故所有的单糖都具有还原性。

常用 Fehling (费林)试剂和 Benedict (本尼迪克特)试剂检测还原糖。Fehling 试剂( $\text{NaOH}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 和酒石酸钾钠)中的酒石酸钾钠作为螯合剂,与  $\text{Cu}^{2+}$  络合防止形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀,此络合物与还原糖作用时, $\text{Cu}^{2+}$  会还原成黄色或红色  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^+)$  沉淀下来,醛糖自身则氧化成醛糖酸。相关反应式为



Benedict 试剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 和柠檬酸钠)由于较稳定且不易受其他物质干扰,临床上常用作尿糖(葡萄糖)的定性与半定量测试。

② 氧化成糖二酸(saccharic acid)。酸性条件下单糖也有还原性,其产物因氧化剂的强弱而有所不同。在弱氧化剂(如稀溴水)作用下,醛基被氧化成羧基,生成相应的醛糖酸;在强氧化剂(如浓  $\text{HNO}_3$ )作用下,醛基和伯醇基均被氧化成羧基,生成糖二酸。

③ 氧化成糖醛酸(uronic acid)。某些醛糖在特定脱氢酶的作用下,伯醇基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )被氧化而醛基被保留,生成糖醛酸,如葡萄糖醛酸(glucuronic acid)。

以葡萄糖为例,根据氧化条件不同,醛糖可被氧化成 3 类糖酸,即葡萄糖酸(gluconic acid)、葡萄糖二酸(glucaric acid)和葡萄糖醛酸。醛糖酸和糖醛酸都可形成稳定的分子内的酯,称内酯(lactone),内酯又可以还原为糖醛酸。