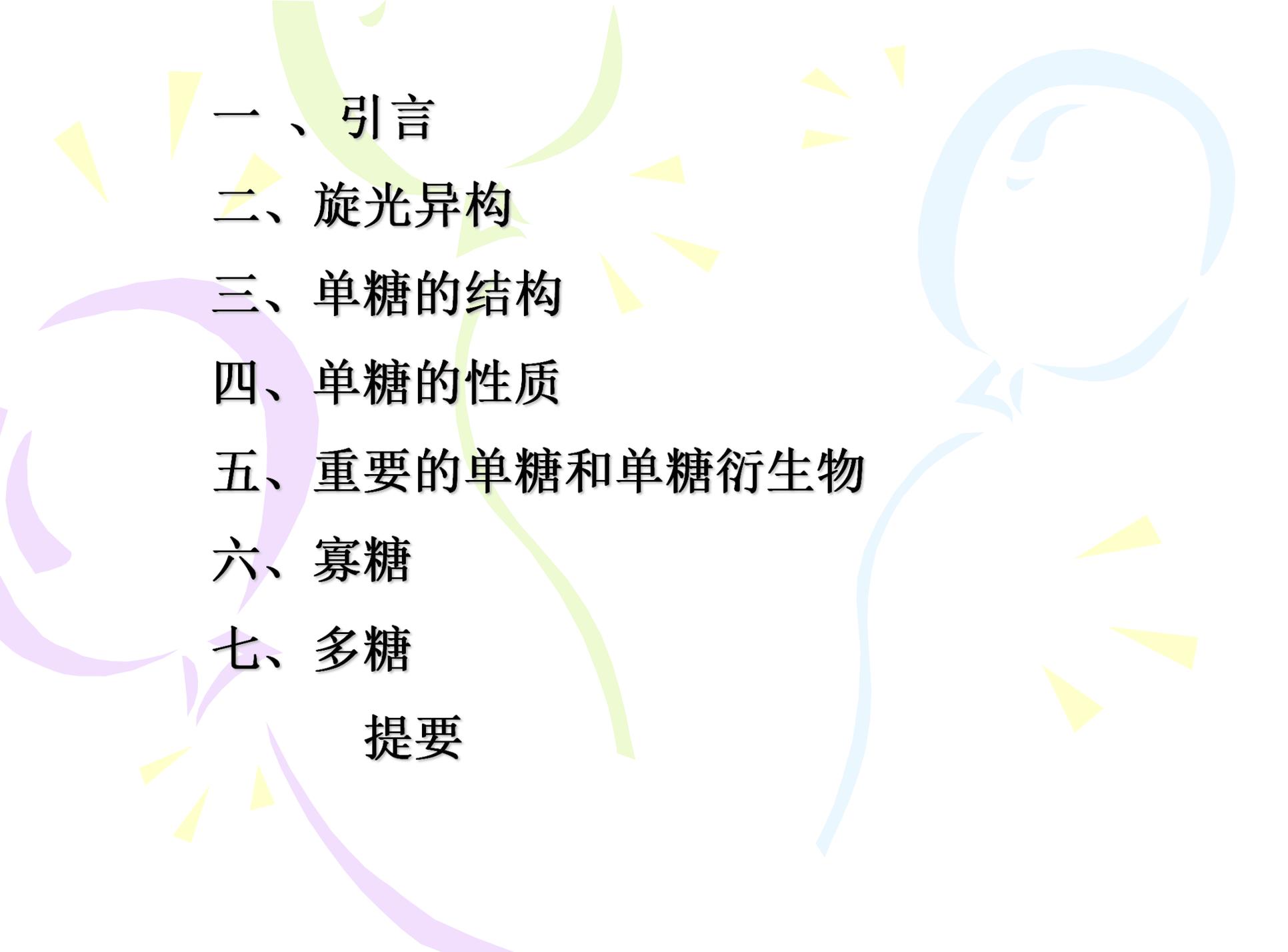


# 第1章 糖类

2学时



The background features several large, flowing, abstract shapes in shades of green, purple, and blue. Interspersed among these are numerous small, yellow, triangular shapes that resemble rays of light or confetti, scattered across the white background.

一、引言

二、旋光异构

三、单糖的结构

四、单糖的性质

五、重要的单糖和单糖衍生物

六、寡糖

七、多糖

提要

# 一 引 言

(一) 糖类的存在与来源

(二) 糖类的生物学作用

(三) 糖类的元素组成和化学本质

(四) 糖的命名与分类



# （一）糖类的存在与来源

糖类广泛地存在于生物界，特别是植物界。糖类物质按干重计占

**植物：** 85%— 90%，

**细菌：** 10%— 30%，

**动物：** > 2%。动物体内糖的含量虽然不多，但其生命活动所需能量主要来源于糖类。

糖类物质是地球上数量最多，占生物量（biomass）干重的 50% 以上是由葡萄糖的聚合物构成的。绿色细胞进行的光合作用的结果。





## (二) 糖类的生物学作用

糖类是细胞中非常重要的一类有机化合物。糖类的生物学作用概括起来主要有以下几个方面：

### 1. 作为生物体的结构成分

植物的根、茎、叶中的纤维素、半纤维素等，细菌细胞壁的肽聚糖，昆虫和甲壳类的外骨骼等。

### 2. 作为生物体内的主要能源物质

糖原、淀粉等通过贮存或生物氧化释放出能量，为生物体供生命活动的需要。

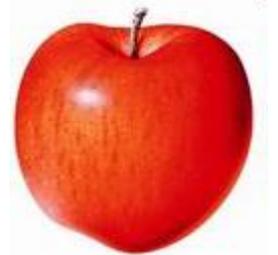


### 3. 在生物体内转变为其他物质

糖类可以合成氨基酸、核苷酸、脂肪酸等提供碳骨架。

### 4. 作为细胞识别的信息分子

糖蛋白是一类在生物体内分布极广的复合糖。它们的糖链可能起着信息分子的作用，早在血型物质的研究中就有了一定的认识。随着分离分析技术和分子生物学的发展，近10多年来对糖蛋白和糖脂中的糖链结构和功能有了更深的了解。发现细胞识别包括粘着，免疫保护，代谢调控，受精机制，形态发生、发育、癌变、衰老、器官移植等，都与糖蛋白的糖链有关，并因此出现了一门新的学科，称糖生物学（glycobiology）。



# (三) 糖类的元素组成和化学本质

大多数糖类物质只由碳、氢、氧三种元素组成，其实验式为  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  或  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ 。氢和氧比例是2:1，碳水化合物 (carbohydrate) 也因此而得名。

后来发现鼠李糖



脱氧核糖等，



并非2:1，

非糖物质， 甲醛



乙酸



乳酸等，



中H,C之比却是2:1，“碳水化合物”名称并不恰当。为此，1927年国际化学名词重审委员会曾建议用“糖族 (glucide)”一词以代替“碳水化合物”。至今西文中仍广泛使用它。

## (四) 糖的命名与分类

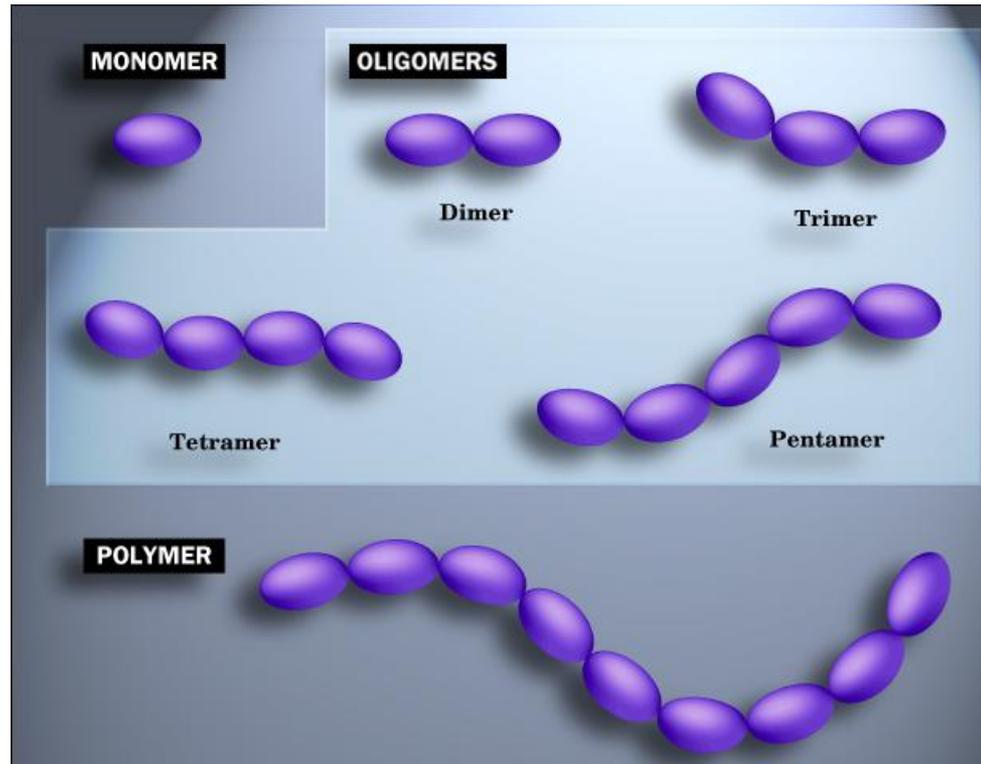
个别糖的命名，多数是根据糖的来源给予一个通俗名称，如葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、棉子糖和壳多糖等。

糖类物质根据它们的聚合度分类如下：

单糖

寡糖

多糖



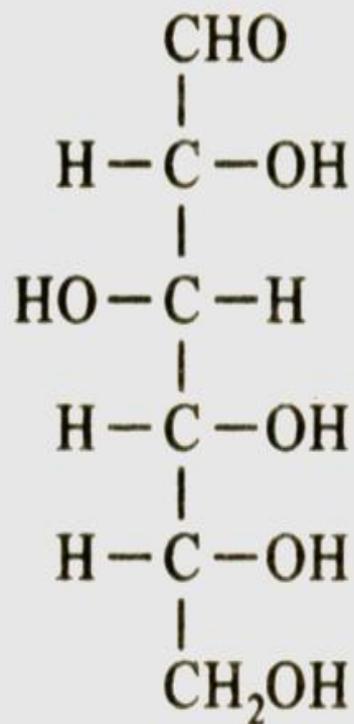
# 1. 单糖 (monosaccharide)

单糖是不能被水解成更小分子的糖类，也称简单糖，如葡萄糖、果糖和核糖等。

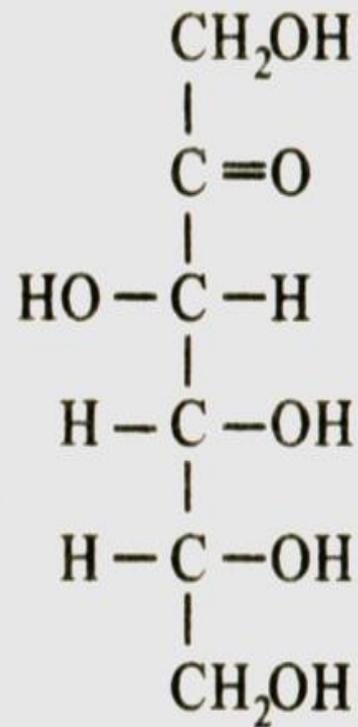
单糖可根据分子中含醛基还是酮基分为醛糖和酮糖，实验式常写为  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。自然界中最小的单糖  $n=3$ ，最大的一般  $n=7$ 。依据分子中所含的碳原子数目 (3~7) 分别称为三碳糖或称丙糖 (triose)，四碳糖或丁糖 (tetrose)，五碳糖或戊糖 (pentose)，六碳糖或己糖 (hexose) 和七碳糖或庚糖 (heptose)。有时碳原子数目和含羰基的类型结合起来命名，例如己醛糖



# 直链醛糖和酮糖结构



D-葡萄糖



D-果糖



## 2. 寡糖（**oligosaccharide**）

寡糖包括的类别很多，双糖或称二糖

（disaccharide），水解时生成 2分子单糖，如麦芽糖、蔗糖等；三糖（trisaccharide），水解时产生3分子单糖，如棉子糖；以及四糖

（tetrasaccharide），五糖（pentasaccharide）和六糖（hexasaccharide）等。



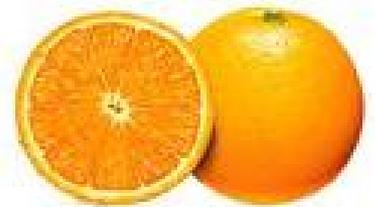
### 3. 多糖(polysaccharide)

多糖是水解时产生20个以上单糖分子的糖类。包括：

(1) 同多糖 (homopolysaccharide) 水解时只产生一种单糖或单糖衍生物，如糖原、淀粉、壳多糖等。

(2) 杂多糖 (heteropolysaccharide) 水解时产生一种以上的单糖或单糖衍生物，如透明质酸、半纤维素等。

(3) 复合糖 (glycocomugate) , 糖类与蛋白质、脂质等生物分子形成的共价结合物如糖蛋白、蛋白聚糖和糖脂等，总称复合糖或糖复合物。



## 二、旋光异构

(一) 有关旋光异构的几个概念



(二) 构型的表示法

# (一) 有关旋光异构的几个概念

## 1. 异构现象

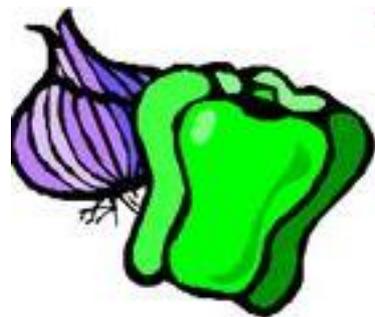
同分异构或称异构 (isomerism), 是指存在两个或多个具有相同数目和种类的原子, 并具有相同相对分子质量的化合物的现象。同分异构有相同的组成 (composition), 故具有相同的分子式。同分异构主要有两种类型。



结构异构 (structural isomerism)，这是由于分子中原子连接的次序不同造成的，包括碳架异构体、位置异构体和功能异构体。原子连接在一起的次序叫做化合物的构造 (constitution)，用结构式表示。



立体异构 (stereoisomerism)，立体异构体具有相同的结构式，但原子在空间的分布不同。原子在空间的相对分布或排列称为分子的构型 (configuration)。



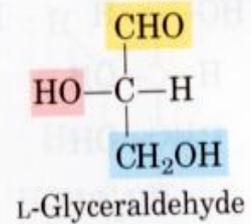
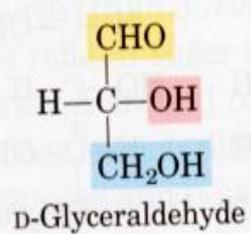
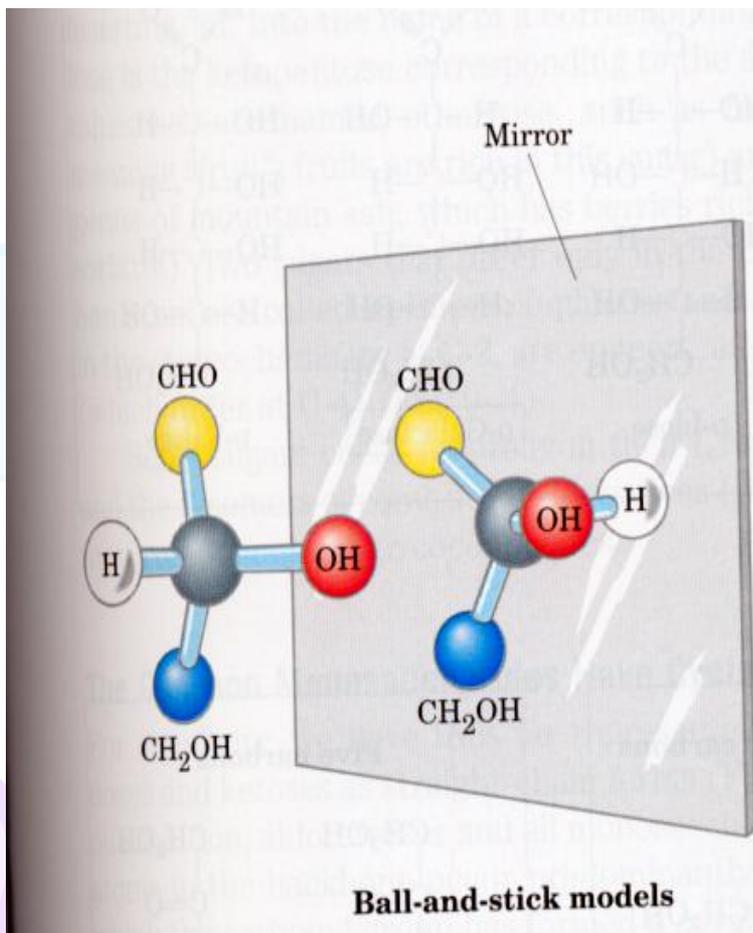
立体异构又可分为几何异构 (geometric isomerism) 和旋光异构或光学异构 (optical isomerism) 这是由于分子中双键或环的存在或其他原因限制原子间的自由旋转引起的。旋光异构是由于分子存在手性 (chirality) 造成的, 最常见的是分子内存在不对称碳原子。



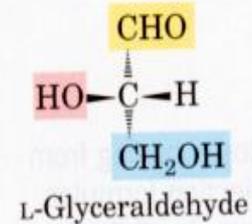
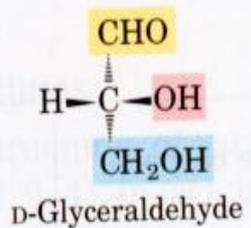
**构型 (configuration)**：构型对旋光异构体来说，是指不对称碳原子的四个取代基在空间的相对取向。

**构象 (conformation)**：由于单键基本自由旋转以及键角有一定的柔性，一种具有相同结构和构型的分子在空间里可采取多种形态，分子所采取的特定形态称为构象。





**Fischer projection formulas**



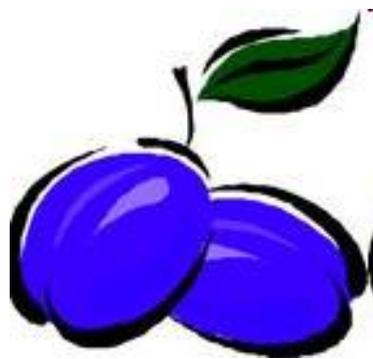
**Perspective formulas**

## 2. 旋光性 (optical activity)

当光波通过尼科尔棱镜 (Nicol prism) 时, 由于棱镜的结构只允许沿某一平面振动的光波通过, 其他光波都被阻断, 这种光称平面偏振光 (plane-polarized light)。当这种光通过旋光物质 (optical active substance) 的溶液时, 则光的偏振面 (plane of polarization) 会向右 (顺时针方向或正向, 符号十) 旋转或向左 (逆时针方向或负向, 符号一) 旋转。使偏振面向右旋的 (dextrorotatory) 称右旋光物质, 如 (+) 一甘油醛, 左旋的 (levorotatory) 称左旋光物质, 如 (-) 一甘油醛。

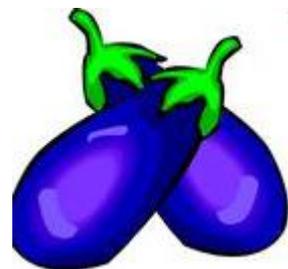


旋光物质使平面偏振光的偏振面发生旋转的能力称旋光性、光学活性或旋光度。比旋数值前面加十号或一号，以指明旋光方向。某一物质的比旋数值，旋光方向和旋光角度与测定时的温度、光波波长、溶剂种类、溶质浓度以及 PH 等有关。因此测定比旋时，必须注明条件。



### 3. 不对称碳原子

不对称碳原子 (asymmetric carbon atom) 是指与四个不同的原子或原子基团共价连接并因而失去对称性的四面体碳，也称手性碳原子、不对称中心或手性中心，常用C\*表示。分子这种不能与自己的镜像叠合的关系，犹如人的左右手关系，因此称这种分子具有手性或称它为手性分子 (chiral molecule)。



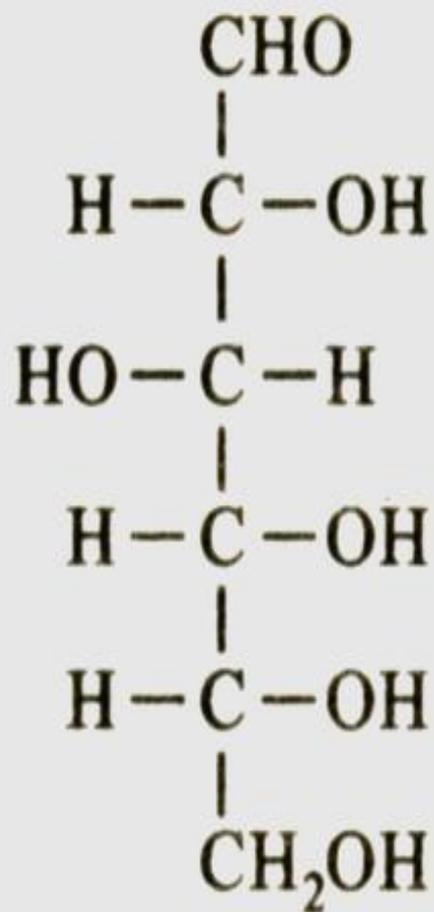
## (二) 构型的表示方法

- **1、透视式：** 手征性碳原子位于中间, 相邻的键以实线、虚线和楔形表示
- **2、投影式：** (又称Fischer投影式, 德国化学家, 1891年提出) 碳链垂直, 羰基在链的上方, 羟甲基写在下方, 氢原子和羟基位于链的两侧。

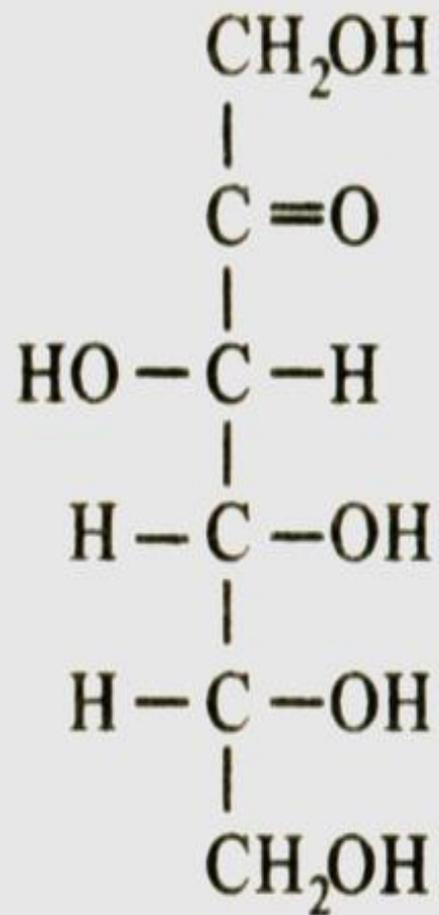


- **3、RS式**（ 1956年由Cohn R, Insold C和Prelog V提出 ） RS构型命名系统可以明确无误地规定任何手性碳原子的绝对构型，具有普遍适用的优点。但表示比较复杂。如D-葡萄糖的4个手征性碳原子C2, C3, C4, C5, 表示为：2R, 3S, 4R, 5R。



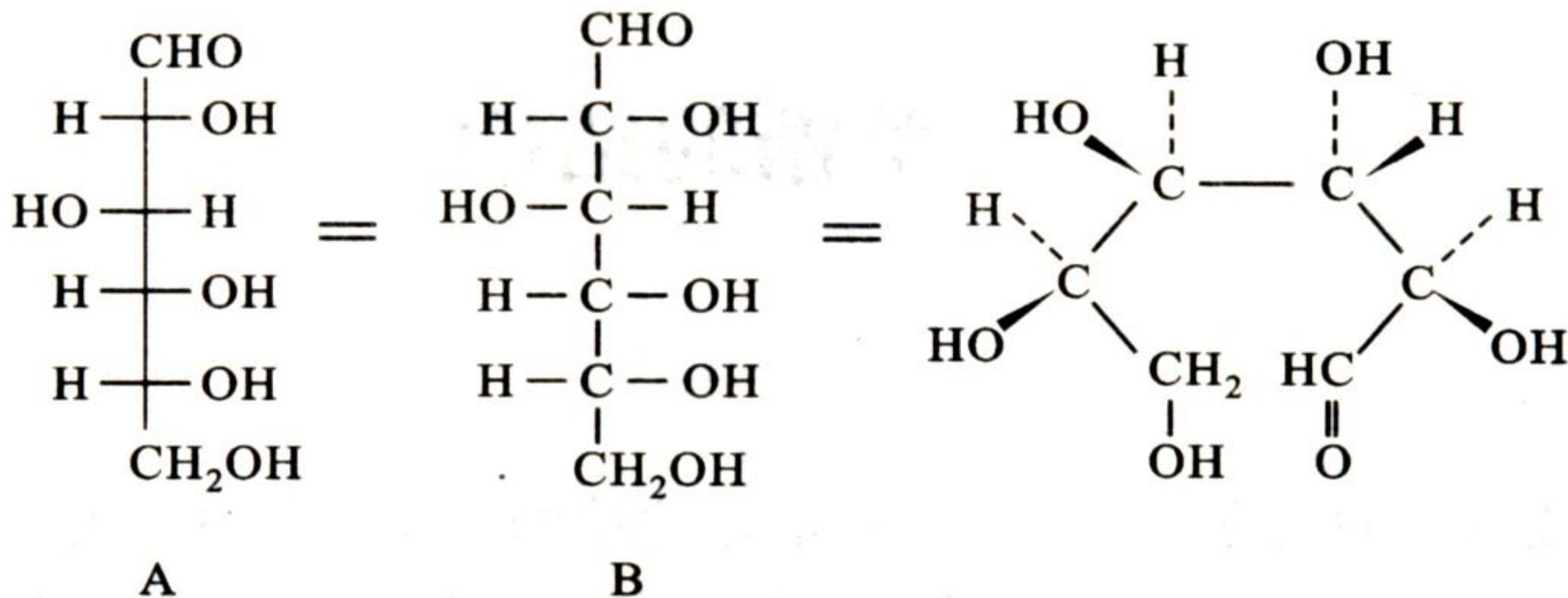


D-葡萄糖



D-果糖

# D-葡萄糖的透视式和投影式



A

B

投影式

透视式

# 三、单糖的结构

(一) 单糖的链状结构

(二) D系单糖和L系单糖

(三) 单糖的环状结构

(四) 单糖的构象





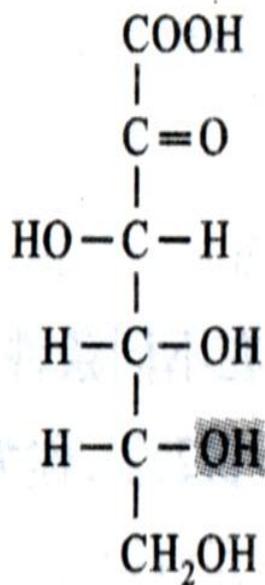
## (一) 单糖的链状结构

- 纯葡萄糖经元素测定和相对分子量测定, 确定其分子式为  $(\text{CH}_2\text{O})_6$ 。Fischer. E 将葡萄糖与乙酸酐加热, 形成结晶的五乙酸酯, 证明葡萄糖有5个羟基, 与无水氰化氢加成生成氰醇的衍生物, 经水解后还原为正庚酸, 说明葡萄糖可能是一个直链分子。他于1891年发表了葡萄糖立体化学的论文, 于1902年获得了诺贝尔化学奖。

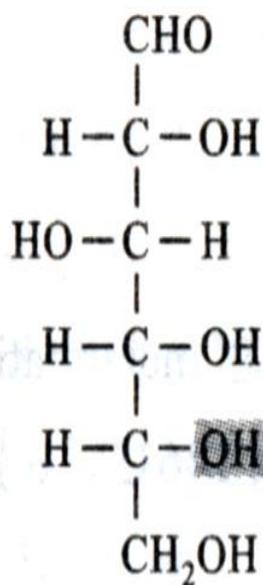


## (二) D系单糖和L系单糖

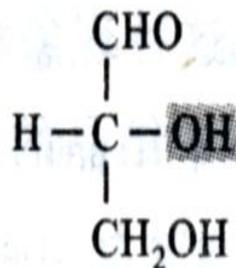
- 所谓单糖的构型是指离分子中最远的那个手征性碳原子的构型。它们以甘油醛C<sub>2</sub>-OH相比较确定的。  
羟基在右侧为D-型，左侧为L-型。



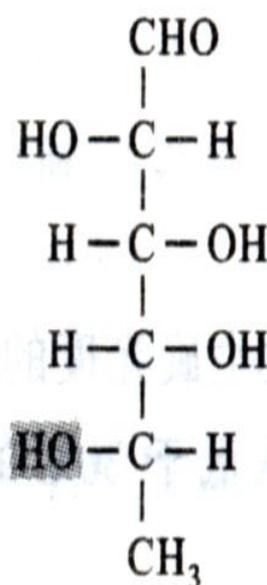
D(+)-果糖



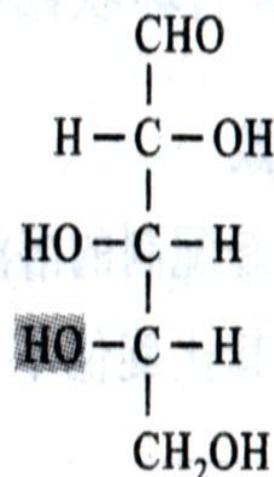
D(-)-葡萄糖



D(+)-甘油醛



L(-)-岩藻糖



L(+)-阿拉伯糖



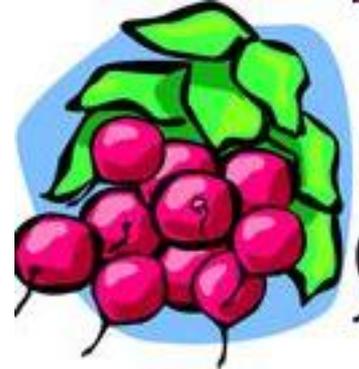
### (三) 单糖的环状结构

- **1、变旋现象：**许多单糖，新配制的溶液会发生旋光度的改变这种现象称变旋（mutarotation）。变旋是由于分子立体结构发生某种变化的结果。如D-葡萄糖以两种不同的旋光率存在：一种  $+112^\circ$  称  $\alpha$ -D-葡萄糖，另一种  $+18.7^\circ$  称  $\beta$ -D-葡萄糖，放置一段时间其比旋达到一恒定值  $+52.6^\circ$ 。左旋为（-）右旋为（+）。旋光的左右与D-，和L-型无关。



- 2、环状半缩醛：葡萄糖是多羟基醛，应该有醛的特性，但实际却没有明显的醛特性。如：葡萄糖不能与schiff试剂发生紫红色反应，也难与亚硫酸钠发生加成反应。表现出缩醛的性质。1893年Fischer. E 提出葡萄糖是半缩醛环状结构。





- **3、 $\alpha$  和  $\beta$  异头物：**单糖由直链变为环状结构后，羟基碳原子成为新的手性中心，导致C1差向异构化，产生两个非对映异构体称为差向异头物。如直链D-葡萄糖可形成环状  $\alpha$ -D-葡萄糖和环状  $\beta$ -D-葡萄糖，平衡后，两者是不等的。前者占36%，后者占64%，而直链D-葡萄糖只占0.024%

- **4、吡喃糖和呋喃糖：**环状葡萄糖形成半缩醛时，最容易出现五元环和六元环，用投影式表示，显得氧桥太长不能反映氧桥的长度Haworth. W. N建议用透视式表示单糖的环状结构。五元环为吡喃型，六元环为呋喃型。



## (四) 单糖的构象

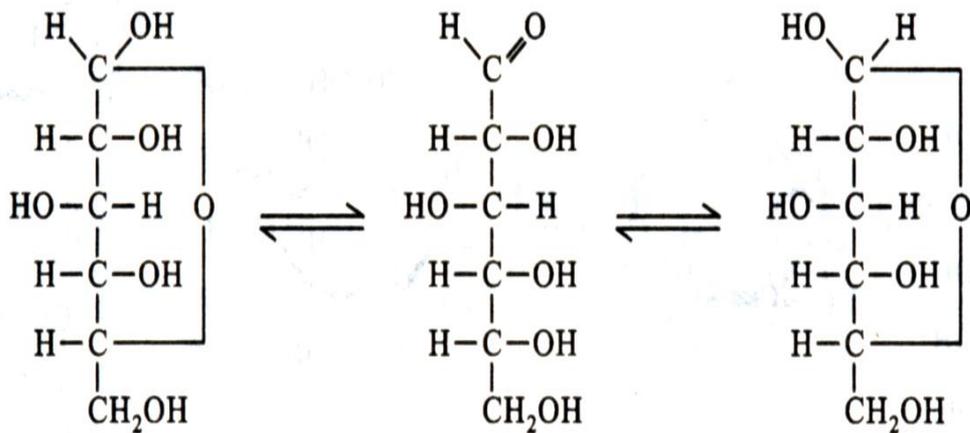
1. 构象 由于绕单键旋转引起的组成原子的不同排列称为构象。一种特定的构象称构象体 (conformer) 或构象异构体 (conformational isomer)。不像旋光异构体, 不同的构象体通常不能分离出来, 它们之间的互变太快。



## 2. 吡喃糖的构象



20世纪40年代环己烷的构象分析取得长足进展，燃烧热数据表明环己烷环是一种无张力环（straintheins）。这是因为环己烷与环丙烷和环丁烷不同，它的环不是平面结构，而是扭折成释放了全部角张力的**三维构象**，椅式（chair form）和船式（boat form）两种构象。



$\alpha$ -D-葡萄糖(36%)

D-葡萄糖(<0.024%)

$\beta$ -D-葡萄糖(64%)

$[\alpha]_D^{20} = +112.2^\circ$

$[\alpha]_D^{20} = +18.7^\circ$

## 吡喃和呋喃结构

C1上的羟基在下侧为 $\alpha$ 型, 羟基在上侧为 $\beta$ 型

## D-葡萄糖异头物

C1上的羟基在右侧为 $\alpha$ 型, 羟基在左侧为 $\beta$ 型

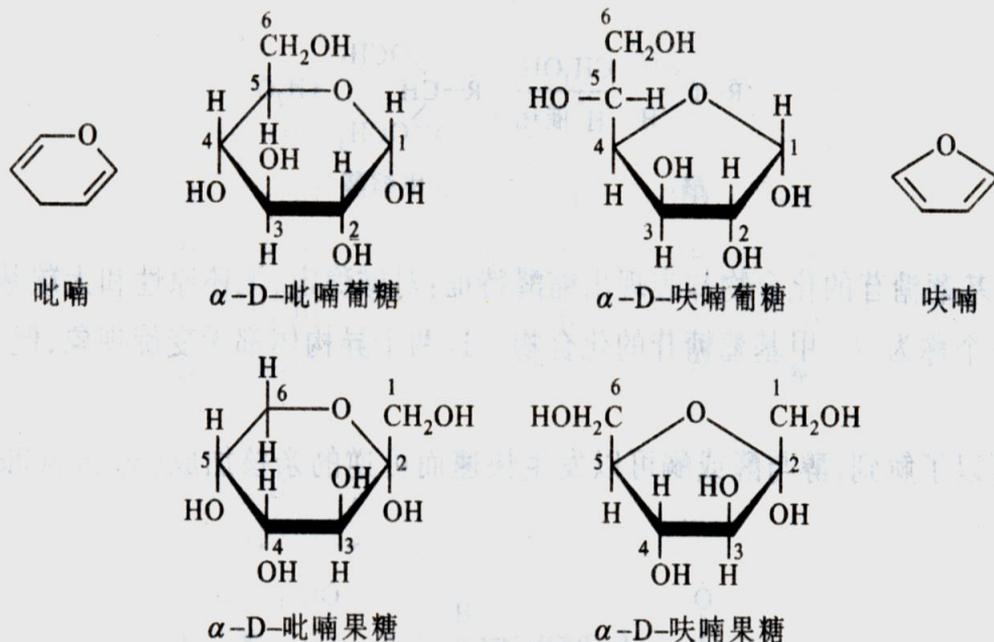
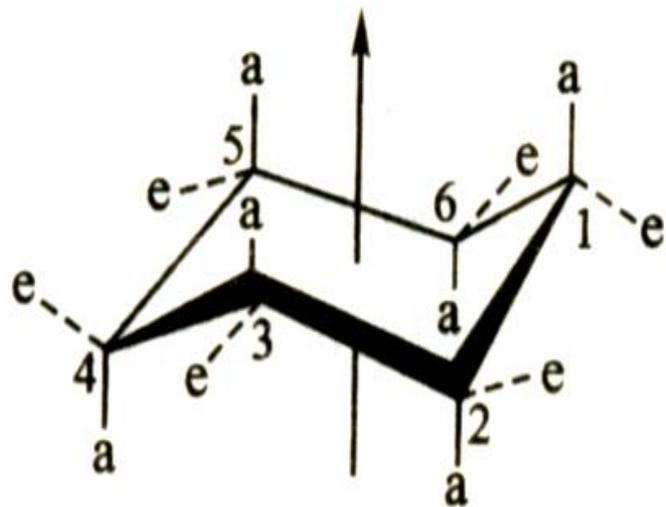


图 1-7 吡喃型和呋喃型的 D-葡萄糖和 D-果糖(Haworth)

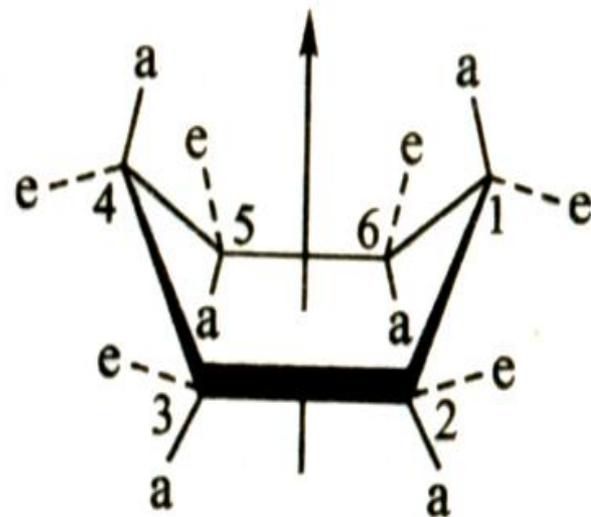




A

椅式构象

(较稳定)



C

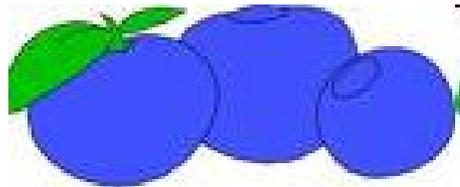
船式构象

(不稳定)



## 四、单糖的性质

- (一) 单糖的物理性质
- (二) 单糖的化学性质



## (一) 单糖的物理性质

- 1、旋光性：几乎所有的单糖都具有旋光性，许多单糖在水溶液中发生变旋现象。
- 2、甜度：所有的单糖都具有甜度，但甜的程度不一样。
- 3、溶解度：单糖分子具有多个羟基，所以易溶于水（甘油醛微溶）。尤其在热水中有较大的溶解度。单糖微溶于乙醇，不溶于乙醚和丙酮。

## (二) 单糖的化学性质

单糖是多羟基的醛或酮，因此是活跃分子易于和其他物质发生化学反应。

1、**异构化（弱碱的作用）**：单糖对稀酸相当稳定，但在碱溶液中能发生多种反应，产生不同的产物。单糖在碱溶液中可发生分子重排通过烯二醇中间物互相转化，成 **酮—烯醇互变异构**。在强碱中单糖发生降解。



## 2、单糖的氧化：

### 1) 氧化成醛糖酸：

醛糖 + 氢氧化铜  $\longrightarrow$  醛糖酸 + 氧化铜  
将氢氧化铜（蓝色）还原为氧化铜（砖红色）

### 2) 氧化成醛糖二酸：

D-葡萄糖 + 硝酸  $\longrightarrow$  D-葡糖二酸

### 3) 氧化成糖醛酸：

葡萄糖 + 酶  $\longrightarrow$  葡萄糖醛酸



# 酮式和烯醇式互变

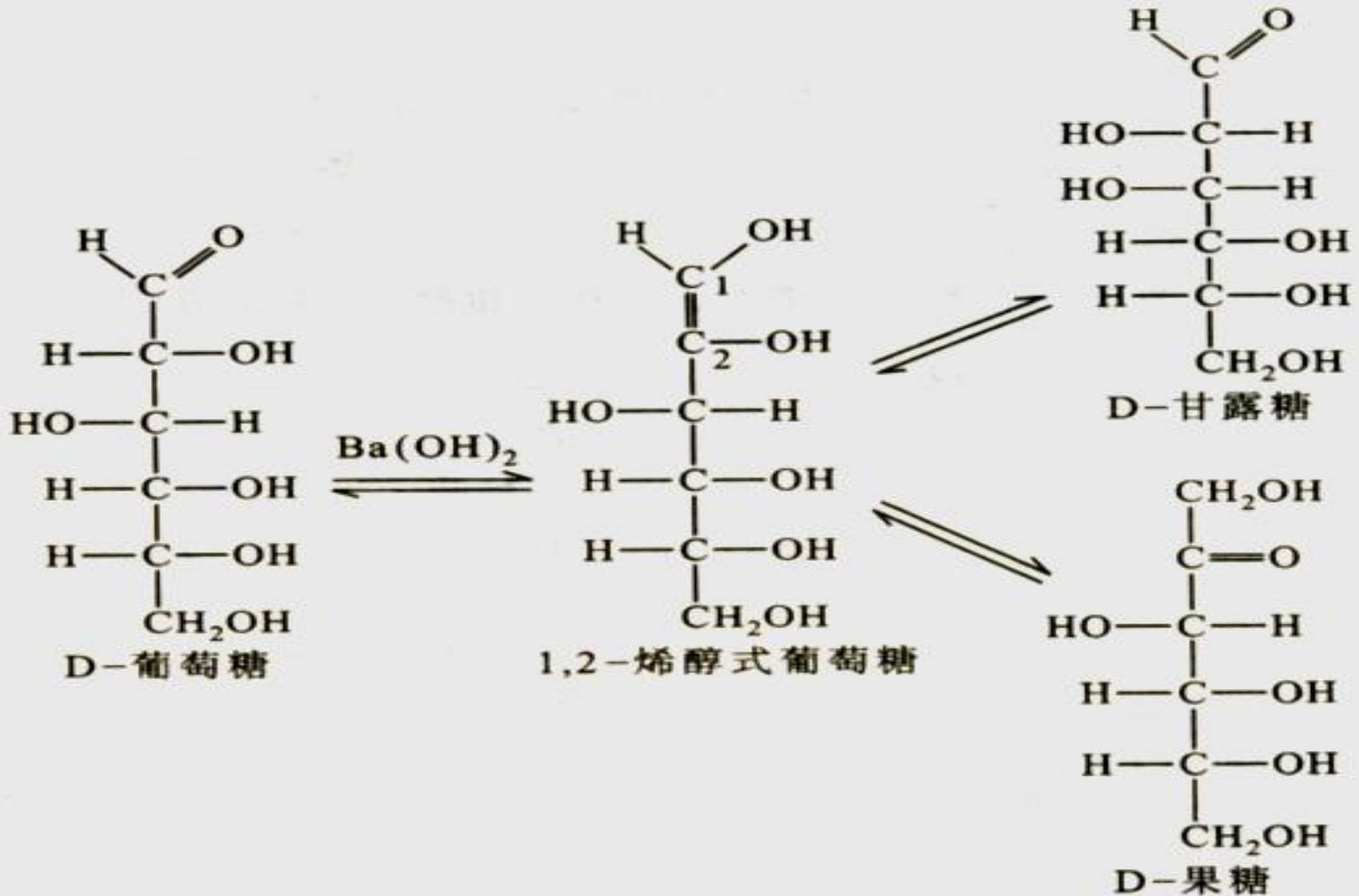
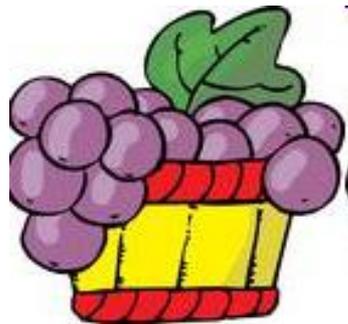


图 1 - 14 单糖在碱催化下的酮 - 烯醇互变异构



### 3、单糖的还原：

单糖的羰基可被还原为糖醇



### 4、形成糖脎：

单糖与苯肼反应生成糖脎，糖脎相当稳定的结晶，不同的单糖形成的糖脎结晶不同，可用来鉴定单糖。

### 5、形成糖酯与糖醚：

单糖的许多化学行为很想简单的醇类，它的羟基可以转变为脂基或醚基。如单糖和磷酸形成各种磷酸酯，G-1-P，1，6-2P-F等。

## 6、形成糖苷：

环状单糖的半缩醛羟基与另一化合物发生缩合形成缩醛的衍生物称为糖苷，这种糖苷的配体可以是糖，也可以是非糖物质。与糖形成糖苷如淀粉、纤维素等与非糖物质形成核苷等。糖苷的性质比较稳定不易发生化学反应和被氧化。



- 7、单糖的脱水；（与无机酸反应或呈色反应）

在强酸作用下戊糖脱水生成糠醛。己糖脱水生成5-羟甲基糠醛

- Molisch reaction:

糠醛或羟甲基糠醛 +  $\alpha$ -萘酚  $\rightarrow$  红紫色化合物, 鉴别糖类物质.

- Seliwanoff reaction:

- 酮糖 + HCl + 间苯二酚  $\rightarrow$  迅速出现红色（大约20秒）

- 醛糖 + HCl + 间苯二酚  $\rightarrow$  加热后缓慢出现红色（大约2分钟）用来鉴别酮糖或醛糖。

# 五、重要的单糖和单糖衍生物

- (一) 单糖
- (二) 单糖磷酸酯
- (三) 糖醇
- (四) 糖酸
- (五) 脱氧糖
- (六) 氨基糖
- (七) 糖苷



# (一) 单糖

自然界中存在的单糖及其衍生物有数百多种，其中多数是作为聚糖（glycan）的单糖单位（构件分子）存在，解聚糖可以得到相应的单糖或其衍生物，少数以游离状态存在。

- 1、**丙糖**：重要的是D-甘油醛和二羟丙酮，它们的磷酸酯是糖酵解的中间代谢物
- 2、**丁糖**：重要的是D-赤藓糖和D-赤藓酮糖，是磷酸戊糖途径的中间代谢物和光合作用的中间代谢物。

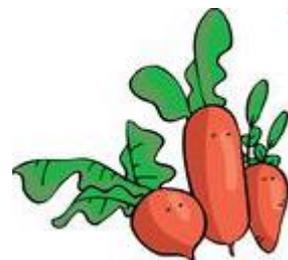


3、**戊糖**：重要的有D-核糖和D-脱氧核糖，分别是RNA和DNA的组分其它还有些较重要如：D-木糖组成植物和细菌的细胞壁、L-阿拉伯糖也称果胶糖广泛存在于植物和细菌的细胞壁中，酵母不能使其发酵。D-核酮糖和D-木酮糖存在于很多植物和动物细胞中，它们的5-磷酸酯也参与戊糖磷酸途径和C1vin循环。



## 4. 己糖

(1) **D-葡萄糖** 也称右旋糖在医学上常称它为血糖，它能被人体直接吸收并利用，正常人空腹时血液中葡萄糖浓度约为  $5 \text{ mmol} / \text{L}$ 。D-葡萄糖是人体和动物代谢的重要能源，是植物中淀粉和纤维素等的构件分子。D-葡萄糖在工业〔用盐酸水解淀粉的方法获取，是食品和制药工业的重要原料。酵母可使其发酵。



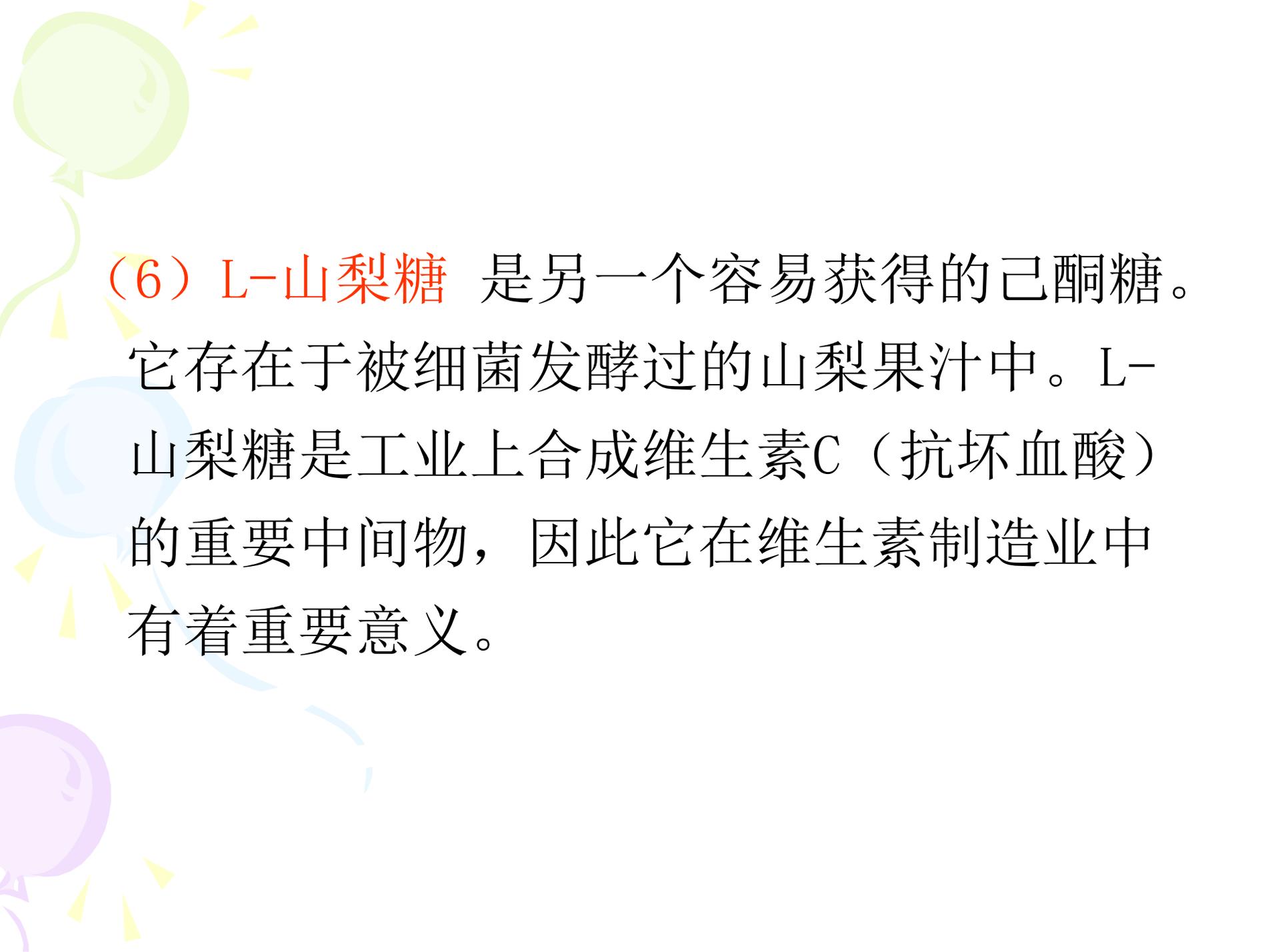
(2) **D-半乳糖** 是乳糖、蜜二糖和棉子糖等的组成成分，也是某些糖苷以及脑苷脂和神经节苷脂的组成成分。它主要以半乳聚糖形式存在于植物细胞壁中。D-半乳糖只能被专门的“乳糖”酵母发酵。

(3) **L-半乳糖** 作为构件分子之一存在于琼脂和其他多糖分子中。

(4) **D-甘露糖** 主要以甘露聚糖形式存在于植物的细胞壁中。用酸水解坚果外壳可制取D-甘露糖。酵母能使其发酵。

(5) **D-果糖** 也称左旋糖。D-果糖是自然界中最丰富的酮糖，以游离状态与葡萄糖和蔗糖一起存在于果汁和蜂蜜中，或与其他单糖结合成为某些寡糖（蔗糖、龙胆糖、松三糖等）的组成成分，或以果聚糖形式存在于菊科植物中。





(6) L-山梨糖 是另一个容易获得的己酮糖。

它存在于被细菌发酵过的山梨果汁中。L-山梨糖是工业上合成维生素C（抗坏血酸）的重要中间物，因此它在维生素制造业中有着重要意义。

## 5. 庚糖和辛糖

天然存在的庚糖和辛糖已发现的不多，对它们的功能了解也较少。庚糖主要有D-景天庚酮糖和D-甘露庚酮糖，

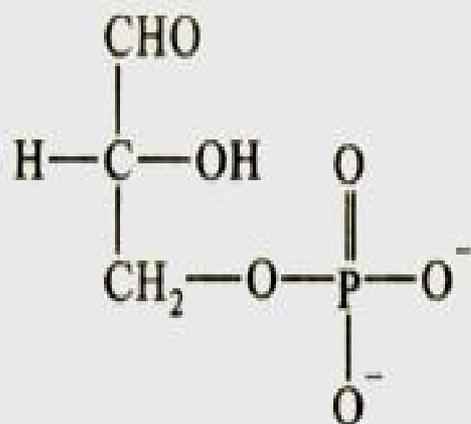
(1) D-景天庚酮糖，它的7-磷酸酯也是戊糖磷酸途径和Calvin循环中的重要中间物。

(2) D-甘露庚酮糖 在鳄梨的果实中含量丰富。关于它们的生物学作用尚不清楚。

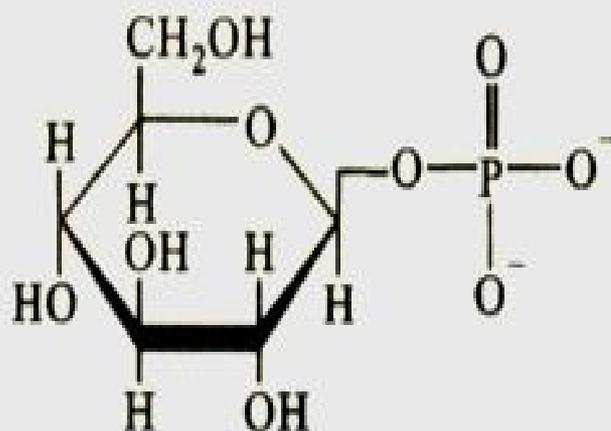
## (二) 单糖磷酸酯

广泛地存在于各种细胞中，它们是很多代谢途径中的主要参加者。如：G-1-P，G-6-P，F-1P，1, 6-2P-F等。还有一类是核糖糖苷的磷酸酯，称核苷酸如腺苷一磷酸（AMP），腺着二磷酸（ADP）和腺苷三磷酸（ATP）等，这类化合物将在“核酸”和“生物能学”等章节叙述。

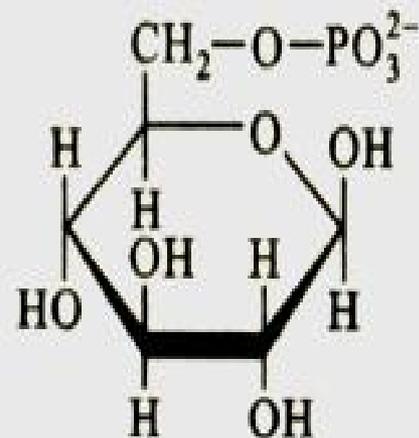




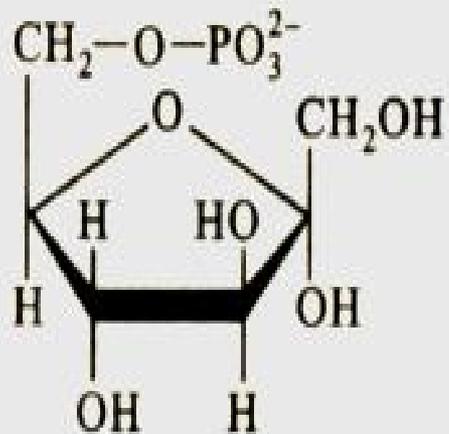
D-甘油醛-3-磷酸



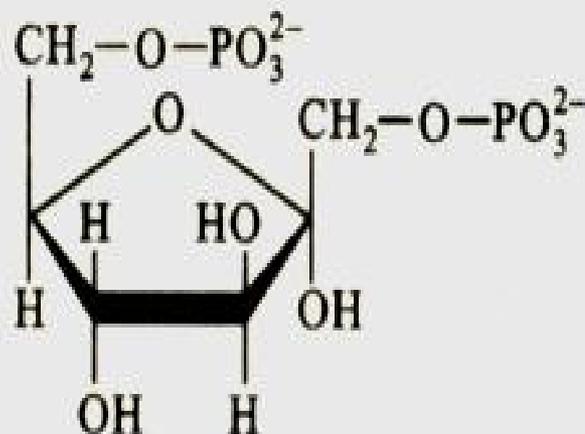
$\beta$ -D-葡萄糖-1-磷酸



$\beta$ -D-葡萄糖-6-磷酸



$\alpha$ -D-果糖-6-磷酸



$\alpha$ -D-果糖-1,6-二磷酸

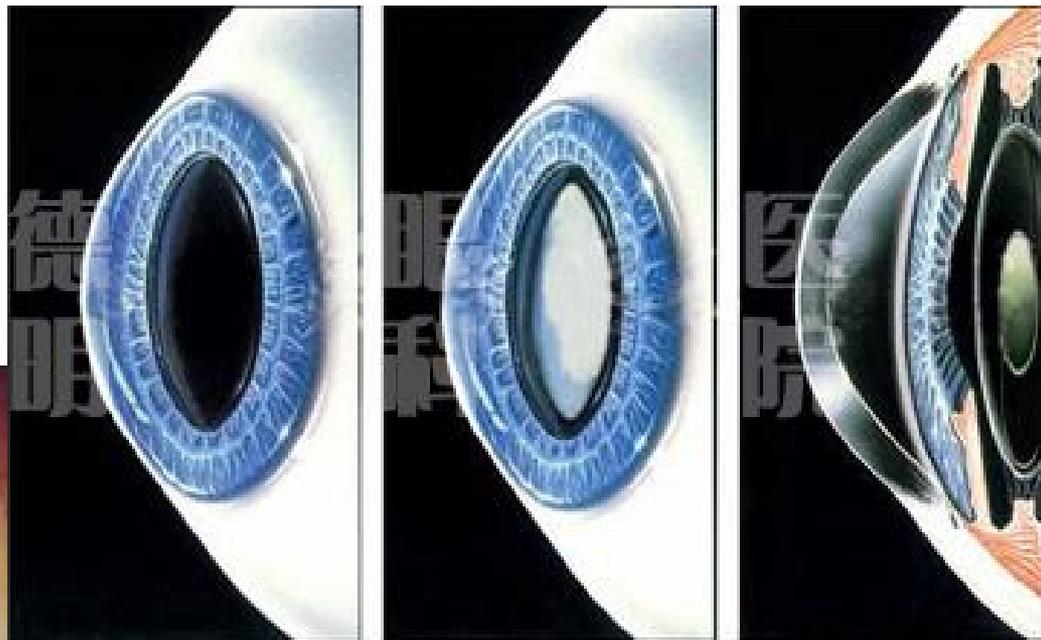
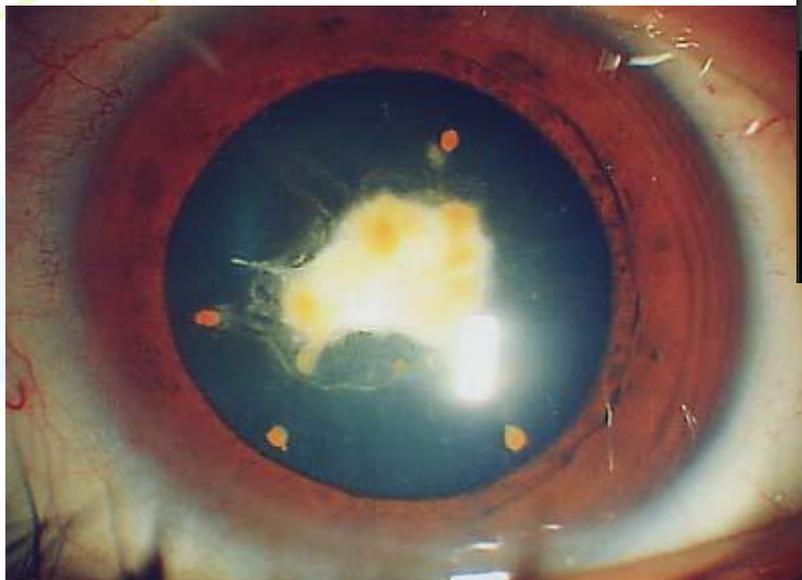
## （三）糖醇

**（1）山梨醇** 也称D-葡萄糖醇。它是植物中最普遍的一种糖醇；从藻类到高等植物都含有山梨醇，山梨醇是1872年首次从山梨的浆果中分离出来的。它是最重要的一种糖醇，产品主要用于合成维生素C，我国这项合成工艺在国际上处于领先地位。其次用于表面活性剂，食品、化妆品、制药以及其他多种工业。

**糖尿病患者的眼球晶状体内发现积累山梨醇，并导致白内障（cataract）的形成。**



# 白内障



- (2) D-甘露醇 广泛分布于多种陆地和海洋植物中：橄榄树等的树皮上常分泌出大量的甘露醇，形成所谓甘露蜜（manna）的干性渗出物，柿饼表面上的白色柿霜就是甘露醇；藻类和真菌中含量也很丰富，如昆布属褐藻是提取甘露醇的良好原料。D-甘露醇在临床上用来降低颅内压和治疗急性肾功能衰竭。



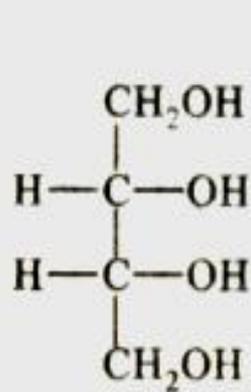
(3) **半乳糖醇** 也称卫矛醇 (dulcitol)，是半乳糖的还原产物，存在于红藻、卫矛属等多种植物。

(4) **核糖醇** 是核糖的还原产物。它参与核黄素 (维生素B2) 的组成。

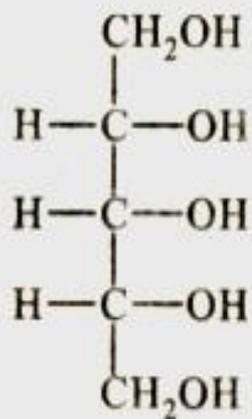
(5) **木糖醇** 可由木糖还原获得。木糖醇的甜度为D-木糖的两倍，是葡萄糖-6-磷酸经糖醛酸途径代谢的一个中间物。

(6) **肌醇** 即环己六醇或称六羟环己烷，它是一种环多醇。

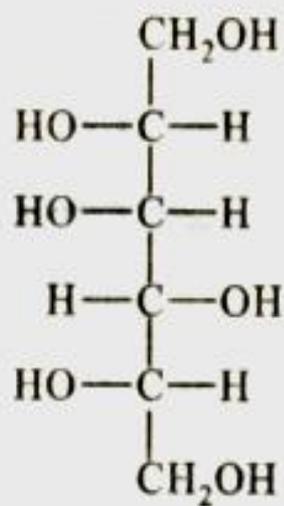
# 一些糖醇



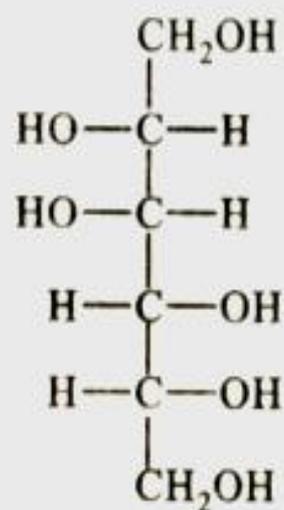
赤藓醇



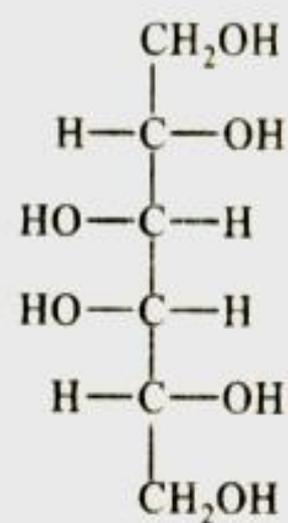
核糖醇



山梨醇  
(D-葡萄糖醇)



D-甘露醇



半乳糖醇  
(卫矛醇)

## (四) 糖酸

常见的糖醛酸有 D-葡萄糖醛酸 (D-glucuronic acid) D-半乳糖醛酸 (D-galacturonic acid) 和甘露糖醛酸 (D-mannuronic acid)。它们是在本章后面将要讲到的很多杂多糖的构件分子或组成成分。

D-葡萄糖醛酸还是糖醛酸途径中的重要中间物。



## (五) 脱氧糖

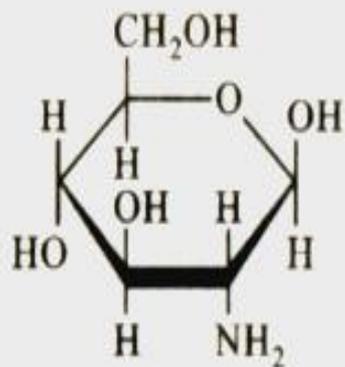
脱氧糖 (deoxy sugar) 是指分子的一个或多个羟基被氢原子取代的单糖。它们广泛地分布在植物、细菌和动物中。



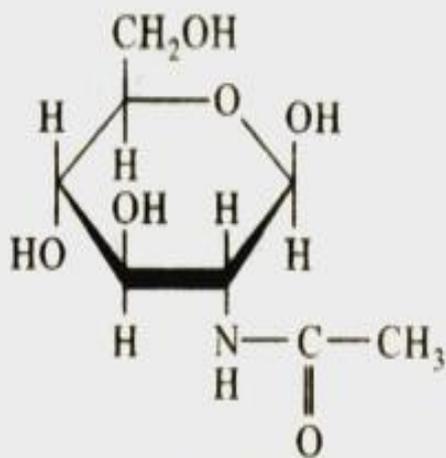
## (六) 氨基糖

氨基糖 (amino sugar) 是分子中一个羟基被氨基取代的单糖，自然界中最常见的是C2上的羟基被取代的2-脱氧氨基糖。氨基糖的氨基有游离的，如人乳中有少量的游离氨基葡萄糖 (葡萄糖胺)；但多数是以乙酸氨基的形式存在。具有代表性的氨基糖及其衍生物是葡萄糖胺 (glucosamine)，N-乙酰葡萄糖胺 (N-acetylglucosamine)，半乳糖胺 (galactosamine)，N-乙酰半乳糖胺。

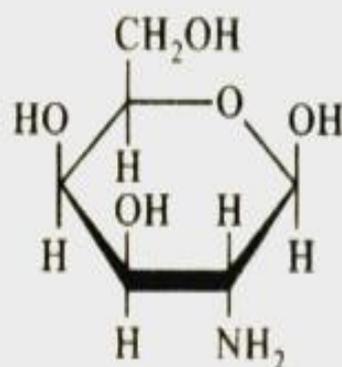




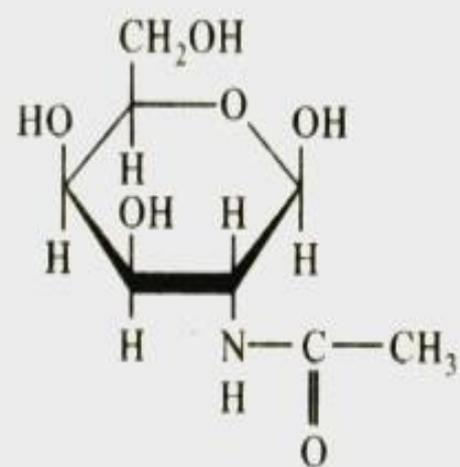
$\beta$ -D-葡萄糖胺



$\beta$ -D-N-乙酰葡萄糖胺



$\beta$ -D-半乳糖胺



$\beta$ -D-N-乙酰半乳糖胺

## (七) 糖苷

糖苷前面已述，糖苷的配基为酚类、糖醇或含氮碱等的单糖或寡糖衍生物。这类糖着大多都有苦味或特殊香气，不少还是剧毒的物质。但微量时可作药用。

1. 苦杏仁苷 (amygdarin) 含于许多蔷薇科植物 (如苦扁桃、杏、李、花揪等) 的果核中，尤以苦扁桃 (苦杏仁) 中含量为多。配基是由氰氢酸残基和苯甲醛残基组成的。

1. 毛地黄苷 (digitoxin) 是毛地黄类强心苷的一种，有强心作用。
2. 乌本苷 (ouabain) 也称毒毛旋花苷，夹竹桃含量丰富，对Na-K-ATP酶有强烈的抑制作用。在非洲用来作箭毒。
3. 皂苷 (saponin) 广泛存在于高等植物中，如人参、柴胡等。



## 六、寡糖

寡糖是由2~20个单糖通过糖苷键连接而成的糖类物质，有的结构非常复杂。单糖残基的上限数目并不确定，因此寡糖与多糖之间并无绝对界线，寡糖与聚糖（glycan）常是同义的，聚糖又是多糖的同义词。根据Bailey 1965年的报道，已知的寡糖不下500种（主要存在于植物中）。

（一）结构与性质

（二）常见的二糖

（三）其他简单寡糖

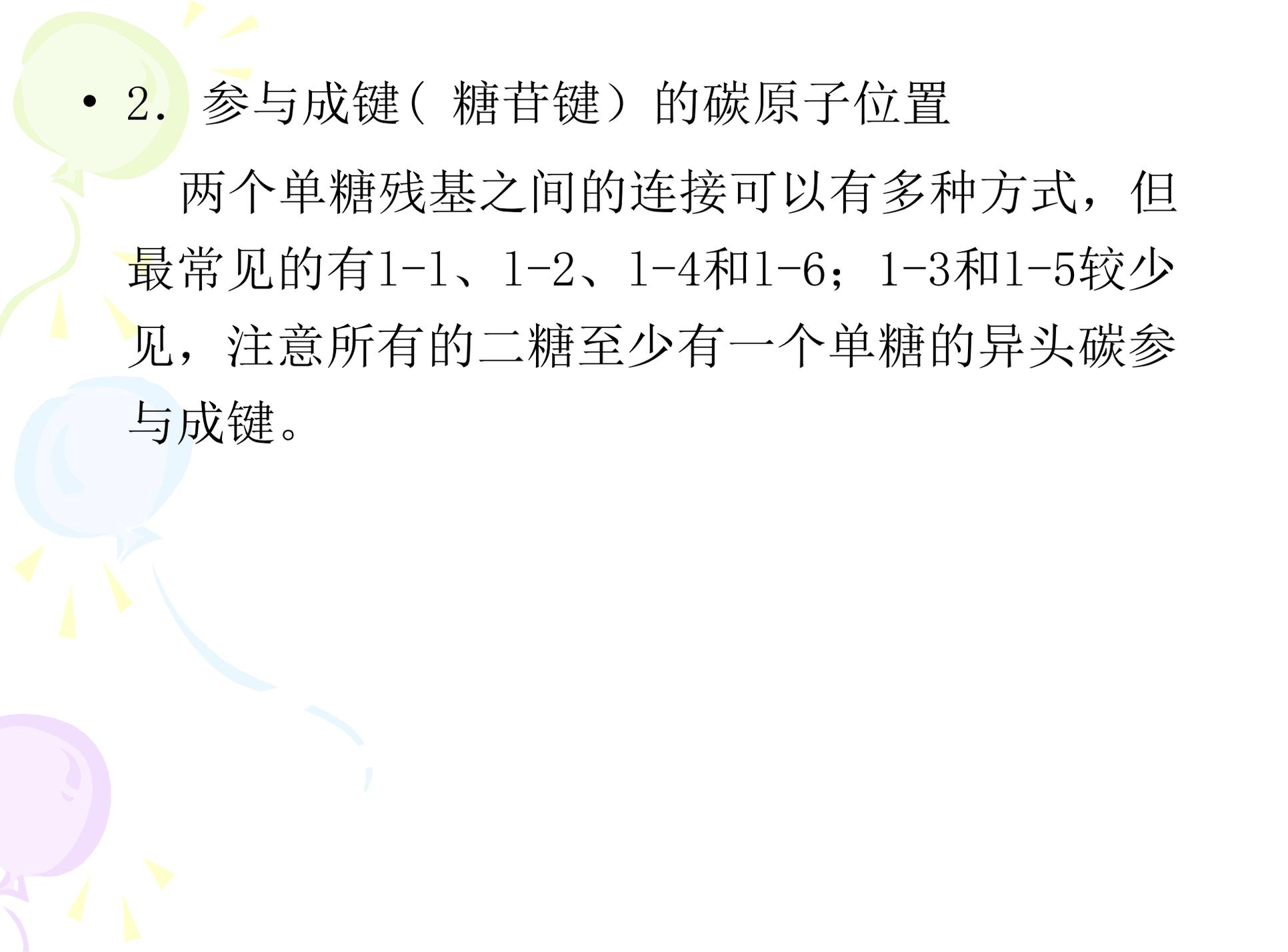
（四）环糊精

# （一）结构与性质

从单糖单位的种类和糖苷键的类型考察几个简单寡糖的结构式。可以知道，要把一个寡糖与其他寡糖区分开来需要考虑下面4个方面：

- 1. 参与组成的单糖单位

有些寡糖如麦芽糖是由同一种单糖（葡萄糖残基）组成的，另一些寡糖是由两种或多种不同的单糖组成的，如蔗糖中含葡萄糖和果糖两种残基。



- 2. 参与成键（糖苷键）的碳原子位置

两个单糖残基之间的连接可以有多种方式，但最常见的有1-1、1-2、1-4和1-6；1-3和1-5较少见，注意所有的二糖至少有一个单糖的异头碳参与成键。

- 3. 参与成键的每一异头碳羟基的构型(异头定向)

构型可以是 $\alpha$ -型如麦芽糖、海藻糖和蔗糖， $\beta$ -型如纤维二糖、龙胆二糖和乳糖。异头碳的构型对寡糖分子形状影响很大，而分子形状涉及能否被酶所识别，例如催化麦芽糖（含 $\alpha$ -糖苷键）和纤维二糖（含 $\beta$ -糖苷键）水解需要不同的酶，虽然两者都是D-葡萄糖通过1-4连接的。

- 4. 单糖单位的次序

## 二糖（双糖）

- 是最简单的寡糖，由2分子单糖缩合而成。由两个葡萄糖分子构成的二糖称葡二糖，葡二糖有11个异构体（未包括游离异头碳的 $\alpha$ -型和 $\beta$ -型），它们都已在自然界中找到。由两个不同的单糖构成的二糖，异构体就更多。据1970年Maher等报道，已知的双糖有140多种。现对几种常见的二糖介绍如下：

- 1. 蔗糖

蔗糖 (sucrose) 俗称食糖，是最重要的二糖。它形成并广泛存在于光合植物（根、茎、叶、花和果实）中，不存在于动物中。蔗糖的主要来源是甘蔗和甜菜 (*Beta vulgaris*) 和糖枫 (*Acersaccharinum*)。

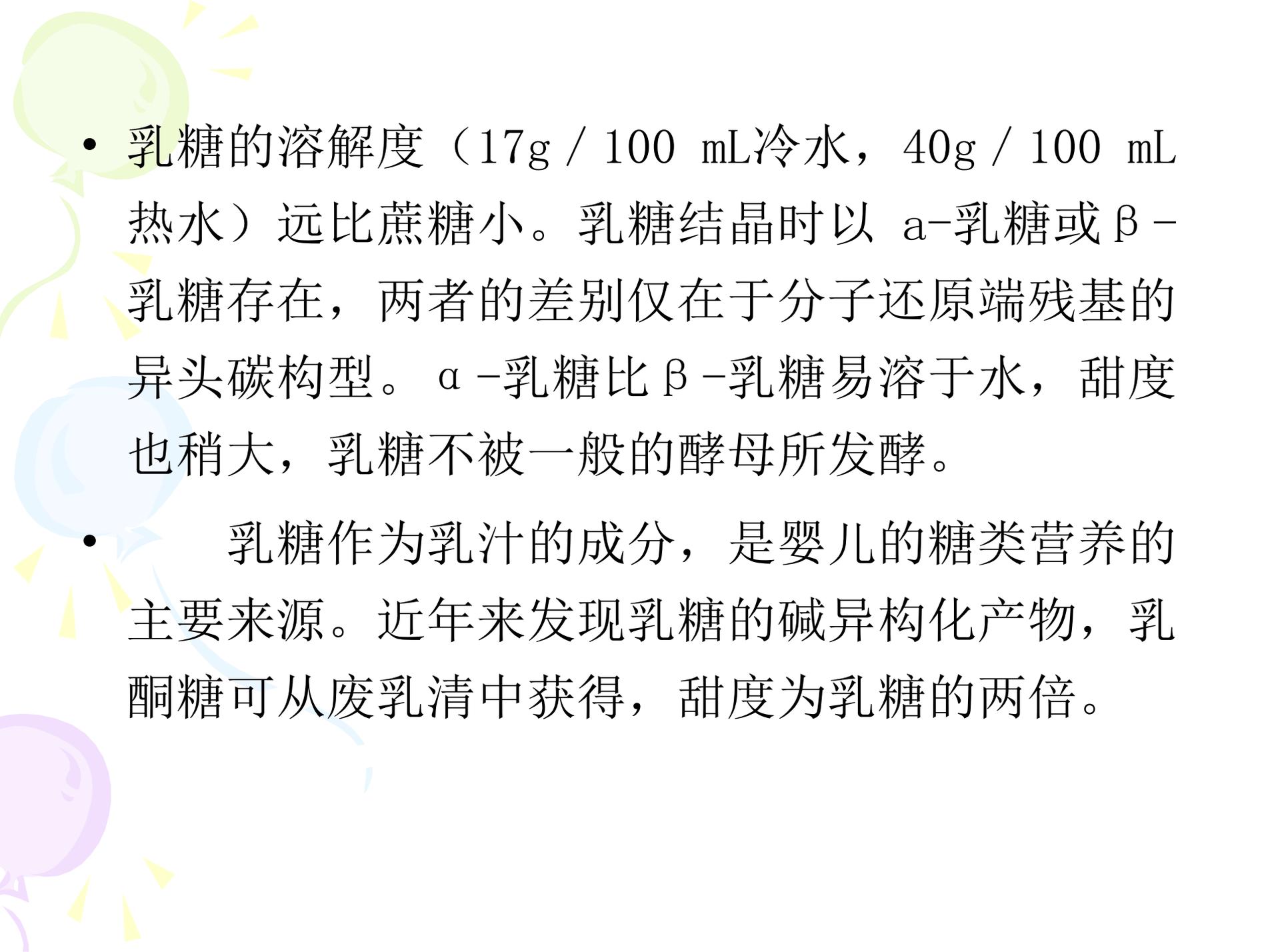
- 蔗糖经稀酸水解产生1分子D-葡萄糖和1分子D-果糖；蔗糖没有还原性，不能成脎，也无变旋现象，表明蔗糖分子中葡萄糖残基和果糖残基是通过两个异头碳被连接的。蔗糖能被 $\alpha$ -葡萄糖苷酶水解，而不被 $\beta$ -葡萄糖苷酶所水解；蔗糖也能被蔗糖酶 (sucrase) 水解，此酶也称转化酶。因此推定葡萄糖残基的异头碳是 $\alpha$ -构型，果糖残基的异头碳是 $\beta$ -构型。此结构已被X射线分析所证实。

- 蔗糖的溶解度很大（ $170\text{g} / 100\text{ mL}$ ， $0^{\circ}\text{C}$ 。  
 $487\text{ g} / 100\text{mL}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ），并且大多数的生物活性都不受高浓度的蔗糖影响，因此蔗糖适于作为植物组织间糖的运输形式。蔗糖的另一重要特点是它的水解自由能比淀粉分子中的糖苷键的水解自由能高。蔗糖在酸性溶液中极易水解，其速度约为麦芽糖或乳糖的 1000倍。

## • 2. 乳糖

乳糖 (lactose) 存在于所有研究过的哺乳类乳汁中，含量约 5%，但加利福尼亚海狮 (*Zalophus californianus*) 的乳汁中含的是葡萄糖，而不是乳糖。乳糖也存在于连翘属 (*Fomphthia*) 花的雄性器官中。工业上乳糖是从乳清中制取的，乳清是生产奶酪时经凝乳酶 (rennin) 作用沉淀除去蛋白质后的水溶液。

- 乳糖具有还原性、能成脎，有变旋现象。用酸或酶水解产生1分子D-半乳糖和1分子D-葡萄糖。如果乳糖先氧化成内酯酸 (lactonic acid) 再水解，产物是半乳糖和葡萄糖酸，因此葡萄糖单位是乳糖分子中的还原端部分。乳糖为  $\beta$ -半乳糖苷酶 ( $\beta$ -galactosidase) 所水解，表明糖苷键是  $\beta$ -型的。



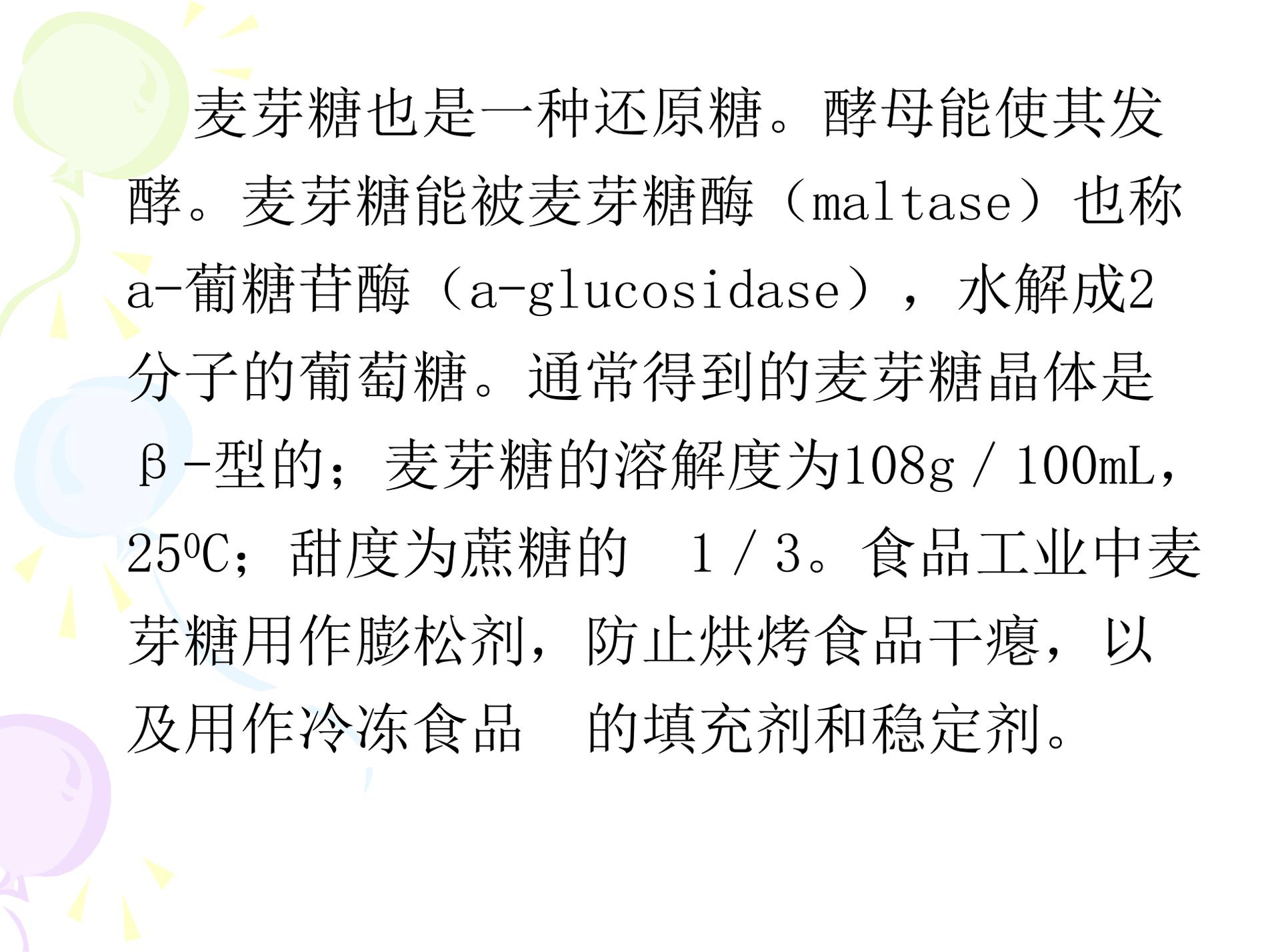
- 乳糖的溶解度（17g / 100 mL冷水，40g / 100 mL热水）远比蔗糖小。乳糖结晶时以  $\alpha$ -乳糖或  $\beta$ -乳糖存在，两者的差别仅在于分子还原端残基的异头碳构型。 $\alpha$ -乳糖比  $\beta$ -乳糖易溶于水，甜度也稍大，乳糖不被一般的酵母所发酵。

- 乳糖作为乳汁的成分，是婴儿的糖类营养的主要来源。近年来发现乳糖的碱异构化产物，乳糖酮糖可从废乳清中获得，甜度为乳糖的两倍。

### • 3. 麦芽糖

麦芽糖主要是作为淀粉和其他葡聚糖的酶促降解产物（次生寡糖）存在，但已证实在植物中有容量不大的从头合成的游离麦芽糖（初生寡糖）库（Pool）。麦芽糖是俗称饴糖的主要成分，我国早在公元前12世纪就能制作饴糖。





麦芽糖也是一种还原糖。酵母能使其发酵。麦芽糖能被麦芽糖酶（maltase）也称 $\alpha$ -葡萄糖苷酶（ $\alpha$ -glucosidase），水解成2分子的葡萄糖。通常得到的麦芽糖晶体是 $\beta$ -型的；麦芽糖的溶解度为108g / 100mL，25 $^{\circ}$ C；甜度为蔗糖的 1 / 3。食品工业中麦芽糖用作膨松剂，防止烘烤食品干瘪，以及用作冷冻食品的填充剂和稳定剂。

# 一些二糖

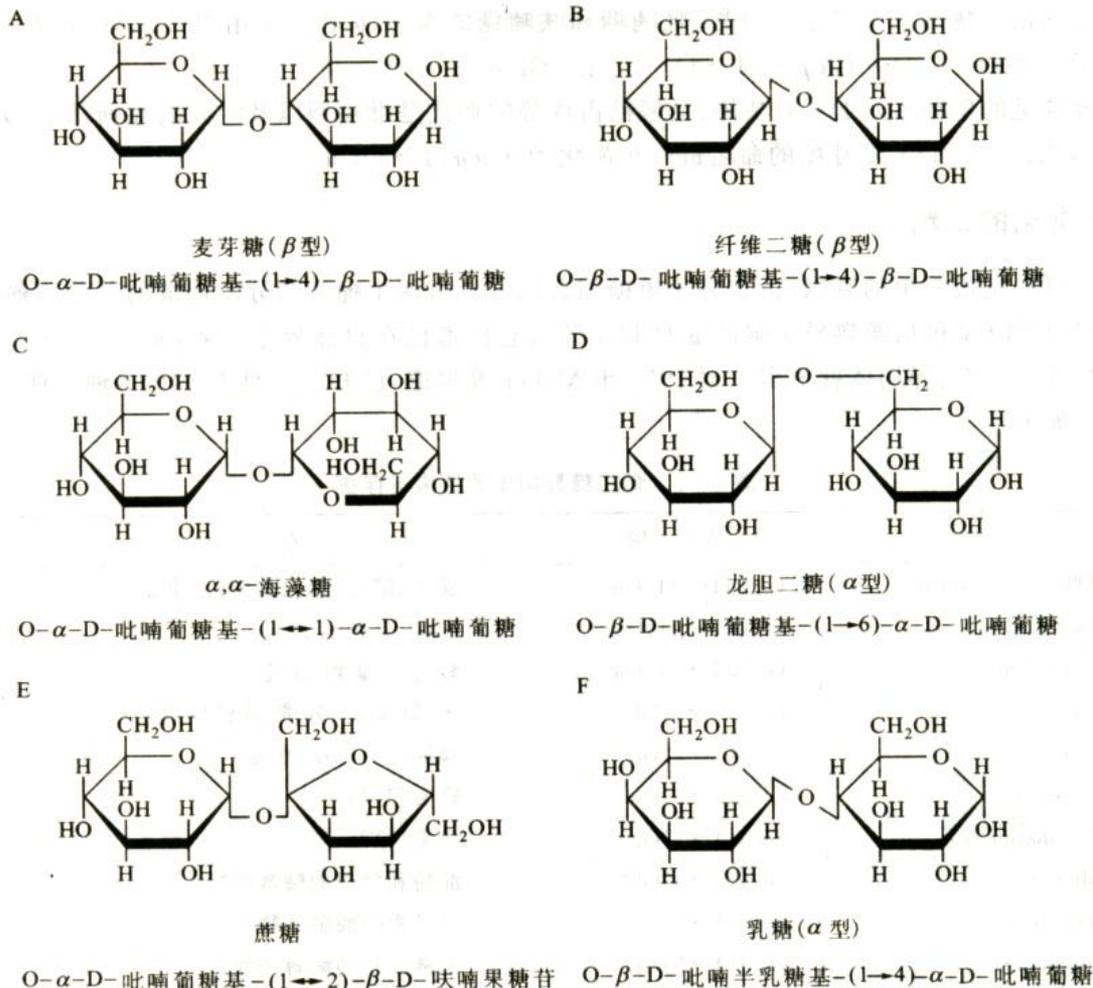
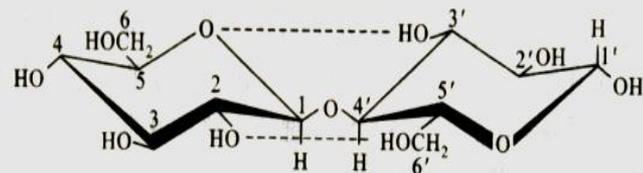
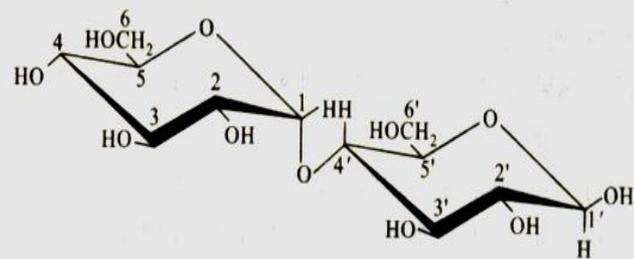


图 1-20 某些寡糖的结构式



纤维二糖,  $\beta$ -1,4 连接



$\beta$ -麦芽糖,  $\alpha$ -1,4 连接

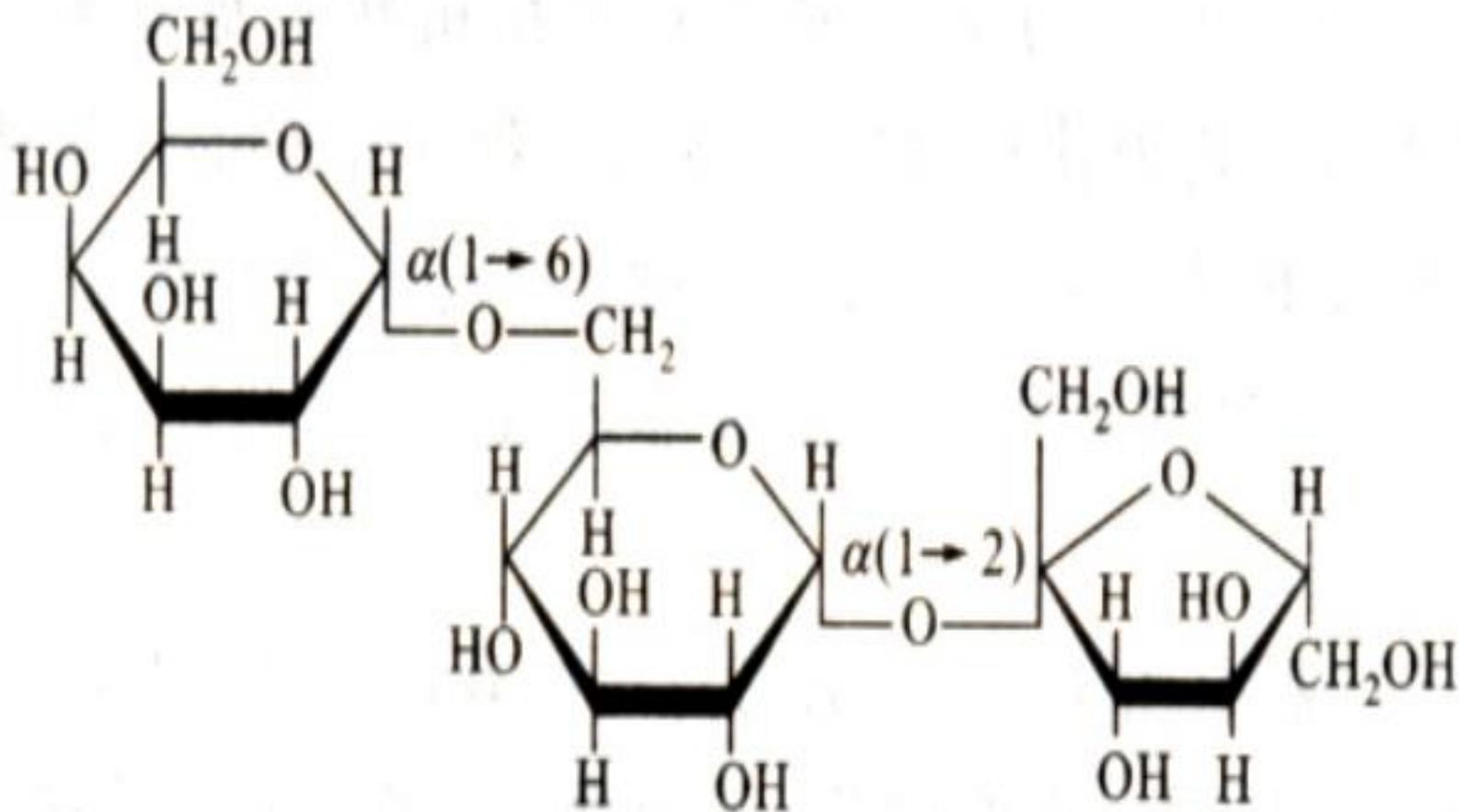
图 1-21  $\beta$ -纤维二糖和  $\alpha$ -麦芽糖的构象

# 其他简单寡糖

## 1、三糖

棉子糖 (raffinose) 广泛地分布于高等植物界。棉子糖完全水解产生葡萄糖、果糖和半乳糖各1分子。棉子糖是非还原糖，因此推定所有的异头碳都与糖苷键的形成；当用 $\alpha$ -半乳糖苷酶水解时产生半乳糖和蔗糖，而用蔗糖酶水解产物是果糖和蜜二糖。

2、四糖、五糖和六糖 在自然界都有存在。



$\alpha$ -D-Galp

$\alpha$ -D-Glcp

$\beta$ -D-Fruf

蔗糖部分

蜜二糖部分

### 3、环糊精

环糊精是芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 的某些种中的环糊精转葡萄糖基转移酶 (cyclodextrin glucosyl-transferase) 作用于淀粉 (以直链淀粉为佳) 生成。一般由6、7或8个葡萄糖单位通过 $\alpha$ -1, 4糖苷键连接而成。环糊精无游离的异头羟基, 属非还原糖。这些环状寡糖对酸水解较慢, 对 $\alpha$ -和 $\beta$ -淀粉酶有较大的抗性。

· 环糊精分子的结构像一个轮胎 **(图I-22)**

其特点是所有葡萄糖残基的C6羟基都在大环一面的边缘，而C2和C3的羟基位于大环的另一面的边缘。环糊精分子作为单体垛叠起来形成圆筒形的多聚体。

- 环糊精分子及其多聚体，内部是疏水环境，外部是亲水的。它们既能很好地溶于水，又能从溶液中吸入疏水分子或分子的疏水部分到分子的空隙中，形成水溶性的包含络合物（inclusion complex）。通常被包含的物质对光、热和氧变得更加稳定，某些物理性质也发生改变、如溶解度和分散度增大。

- 环糊精还能使食品的色、香、味得到保存和改善。因此在医药、食品、化妆品等工业中被广泛应用。在生化上 $\alpha$ -环糊精被用于层析分离和光谱学测定， $\beta$ -环糊精能与丹磺酚氯形成水溶性的笼形物（clathrate）用于蛋白质的荧光标记。 $\alpha$ -和 $\beta$ -环糊精能使某些化学反应加速，具有催化功能，例如 $\alpha$ -环糊精能使苯酯水解速度增加300倍， $\beta$ -环糊精使焦磷酸酯水解速度增加200多倍。因此环糊精是研究模拟酶（mimetic enzyme）的材料。

# 环糊精的结构

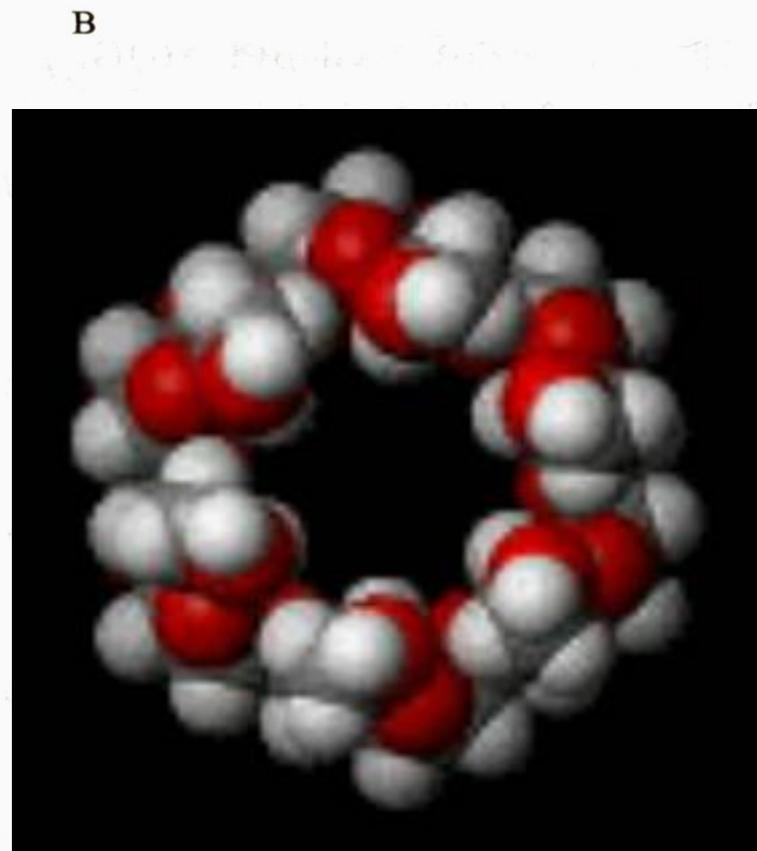
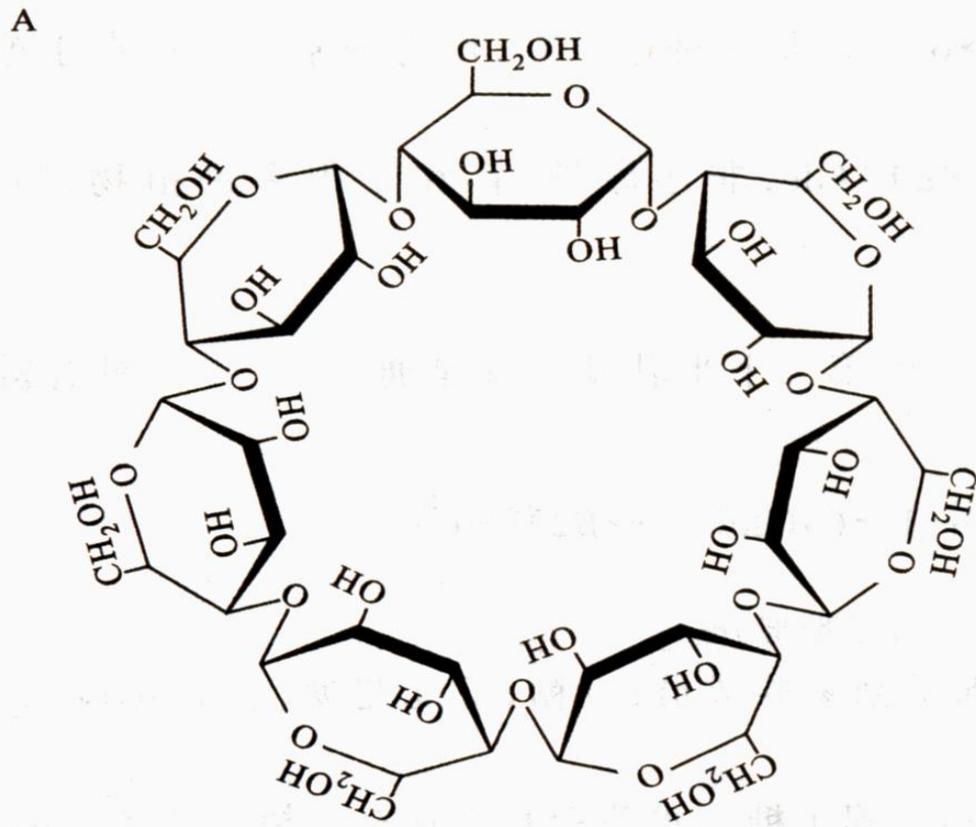
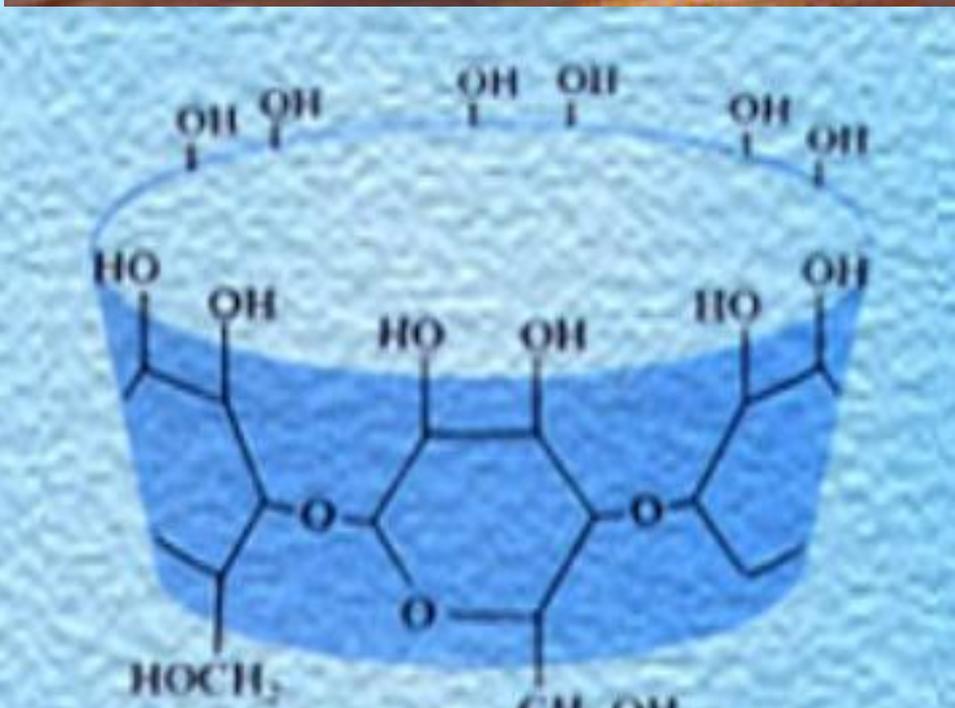


图 1-22 A.  $\beta$ -环糊精分子的结构; B.  $\beta$ -环糊精分子的空间填充模型







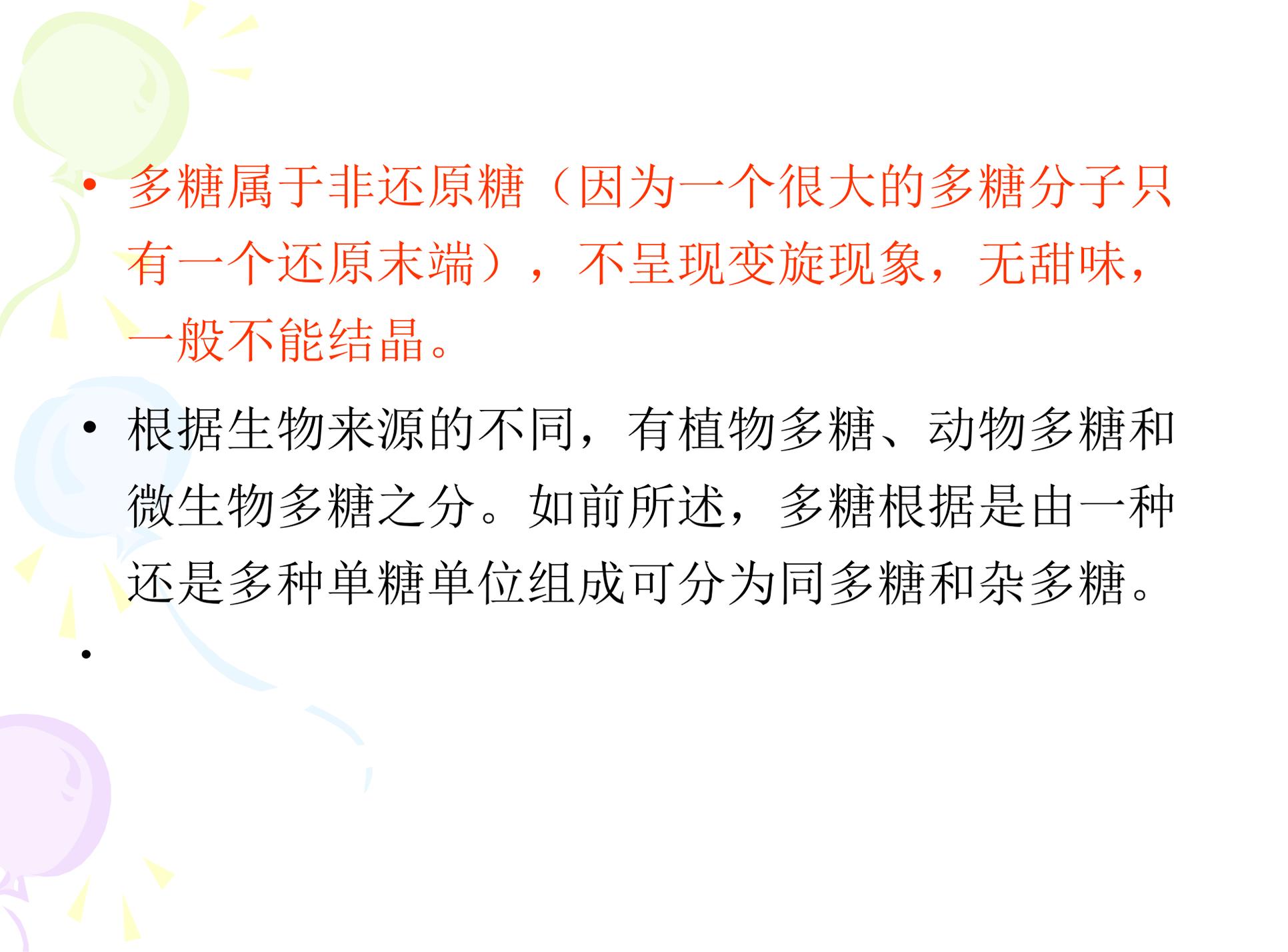
# 七、多糖

(一) 同多糖

(二) 杂多糖

# 多糖

- 多糖也称聚糖，是由很多个单糖单位构成的糖类物质。自然界中糖类主要以多糖形式存在。多糖是高分子化合物，相对分子质量极大，从30 000到 400 000 000。它们大多不溶于水，虽然酸或碱能使之转变为可溶性的，但分子会遭受降解，因此多糖的纯化是十分困难的。而且纯化了的产物在分子大小方面仍是不均一的，也即同样的物质可以由一系列不同相对分子质量的聚合分子组成。



- 多糖属于非还原糖（因为一个很大的多糖分子只有一个还原末端），不呈现变旋现象，无甜味，一般不能结晶。

- 根据生物来源的不同，有植物多糖、动物多糖和微生物多糖之分。如前所述，多糖根据是由一种还是多种单糖单位组成可分为同多糖和杂多糖。

-

- 还可以按多糖的生物功能分为贮存或贮能多糖

(storage or energy-storage polysaccharide) 和结构多糖 (structural polysaccharide)。淀粉、糖原、右旋糖酐和菊粉等。纤维素、壳多糖、许多植物杂多糖、细菌杂多糖和动物杂多糖 (糖胺聚糖) 都属于结构多糖。

还有一些多糖，如细胞表面多糖是细胞专一的识别信号，起传递信息作用。这种功能要求多糖语言的确切“词汇”，因此这些多糖都有确定而复杂的序列。这类多糖大多与专一的糖蛋白共价结合。

## (一) 同多糖

### 1、淀粉 (starch)

淀粉是植物生长期间以淀粉粒 (granule) 形式贮存于细胞中的贮存多糖。天然淀粉一般含有两种组分：**直链淀粉 (amylose)** 和 **支链淀粉**

(amylopectin)。当淀粉胶悬液用微溶于水的醇如正丁醇饱和时，则形成微晶沉淀，称直链淀粉，向母液中加入与水混溶的醇如甲醇，则得无定形物质，称支链淀粉。如蜡质玉米 (waxy corn) 和糯米等几乎只含支链淀粉，而皱缩豌豆中直链淀粉含量高达 98%。

直链淀粉和支链淀粉在物理和化学性质方面有明显差别。纯的直链淀粉仅少量地溶于热水，溶液放置时重新析出淀粉晶体（退行现象）。支链淀粉易溶于水，形成稳定的胶体，静置时溶液不出现沉淀。

直链淀粉是由葡萄糖单位通过  $\alpha$ -1, 4连接的线形分子（linear molecule），麦芽糖可视为它的二糖单位。也有报道认为直链淀粉是线形分子与轻微分支分子（约每1000个葡萄糖单位1个分支点）的混合物，这里作为分支的是单个的 $\alpha$ -1-葡糖基。

支链淀粉分子是高度分支的，约每25~30单位有回个分支点，线形链段也是 $\alpha$ -1, 4连接，只是分支点处还存在 $\alpha$ -1, 6连接。

# 淀粉的结构

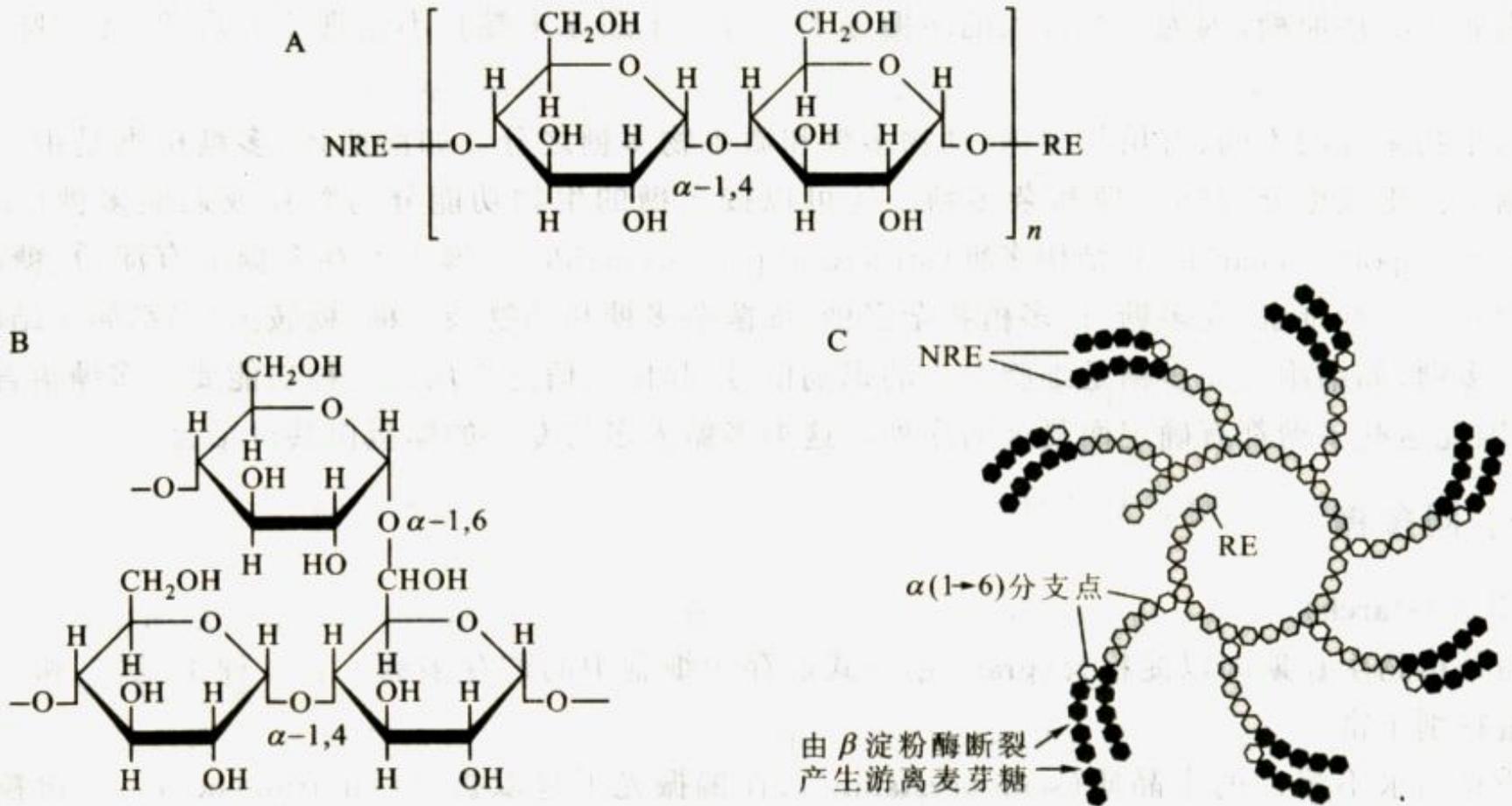
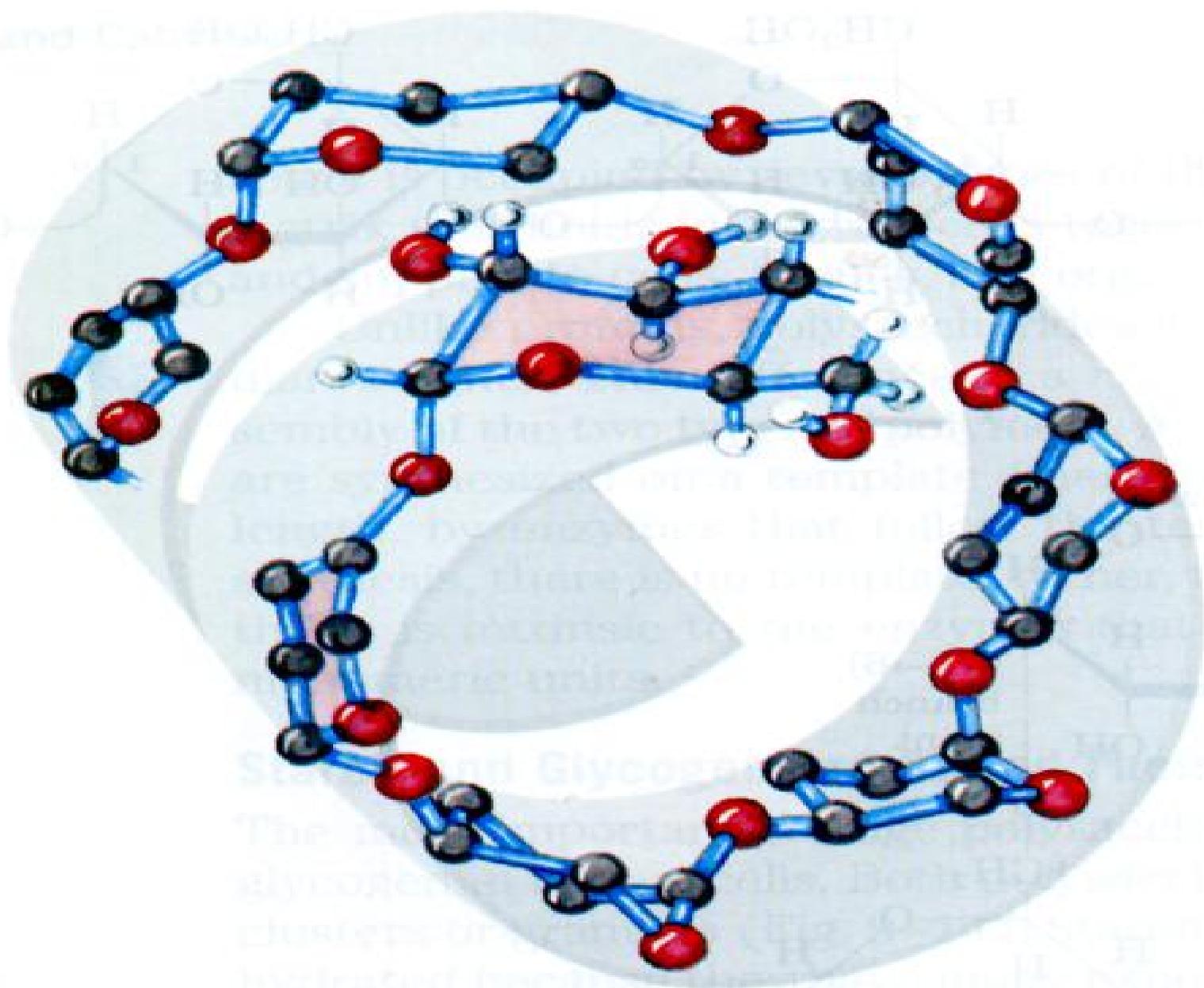


图 1-23 淀粉分子的一级结构

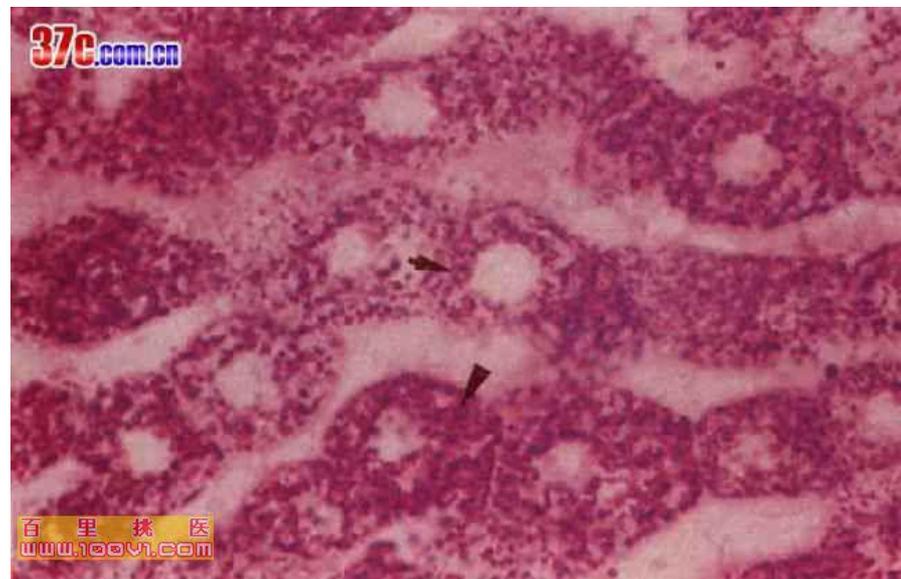
A. 直链淀粉; B. 支链淀粉分支点的结构; C. 支链淀粉或糖原分子的示意图(图中 RE 代表还原端, NRE, 非还原端)



(b)

- 2. 糖原 (glycogen)

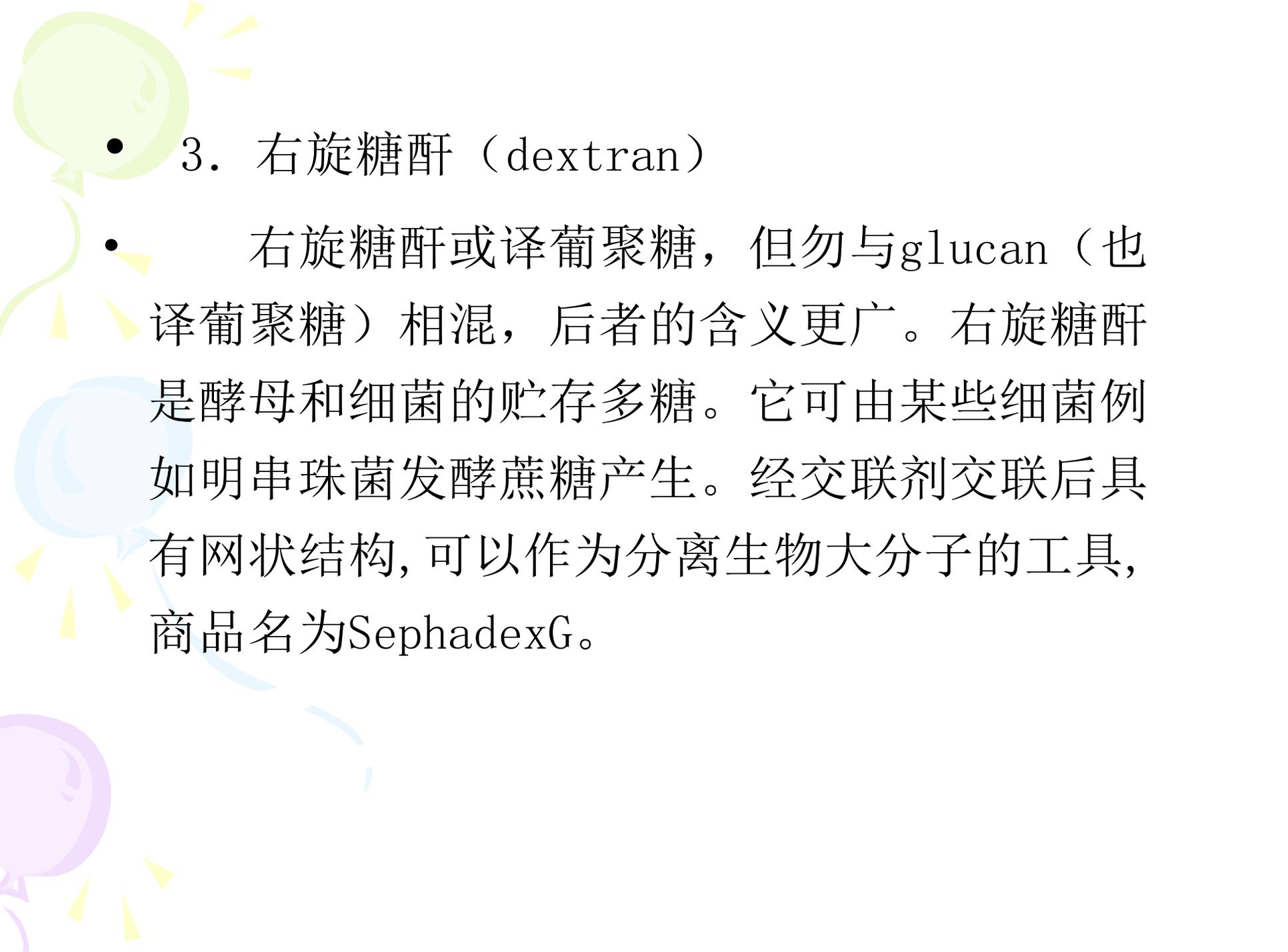
- 糖原又称动物淀粉，它也以颗粒（直径 10~40  $\mu\text{m}$ ）形式存在于动物细胞的胞液内。体内糖原的主要存在场所是肝脏和骨骼肌。糖原是人和动物餐间以及肌肉剧烈运动时最易动用的葡萄糖贮库。葡萄糖是体内各器官的重要代谢燃料，更是大脑可利用的燃料。



- 糖原结构与支链淀粉很相似，所不同的只是糖原的分支程度更高，分支链更短，平均每8~12个残基发生一次分支。与碘作用呈红紫色至红褐色。

糖原的高度分支：增加分子的溶解度，

更多的非还原端同时受到降解酶，加速聚合物转化为单体，有利于即时动用葡萄糖贮库以供代谢的急需。直链淀粉则不能即时动用，主要用作葡萄糖的长期贮存。



- 3. 右旋糖酐 (dextran)

- 右旋糖酐或译葡聚糖，但勿与glucan（也译葡聚糖）相混，后者的含义更广。右旋糖酐是酵母和细菌的贮存多糖。它可由某些细菌例如明串珠菌发酵蔗糖产生。经交联剂交联后具有网状结构，可以作为分离生物大分子的工具，商品名为SephadexG。

## • 5. 纤维素 (cellulose)

- 纤维素是最丰富的有机物质。占植物界碳素的50%以上。纤维素是植物（包括某些真菌和细菌）的结构多糖，是它们的细胞壁的主要成分。纤维素组成叶于重的~10%，木材的>50%，麻纤维的70%~80%。棉纤维的 90%~98%。但纤维素不是植物界所独有的。

- 纤维素是线形葡聚糖，残基间通过 $\alpha$ （1-4）糖苷键连接的纤维二糖可看成是它的二糖单位。

人和哺乳类缺乏纤维素酶

（cellulase），因此不能消化木头和植物纤维。某些反刍动物在肠道内共生着能产生纤维素酶的细菌，因而能消化纤维素。白蚁消化木头是依赖于消化道中的原生动物。

# 纤维素的结构

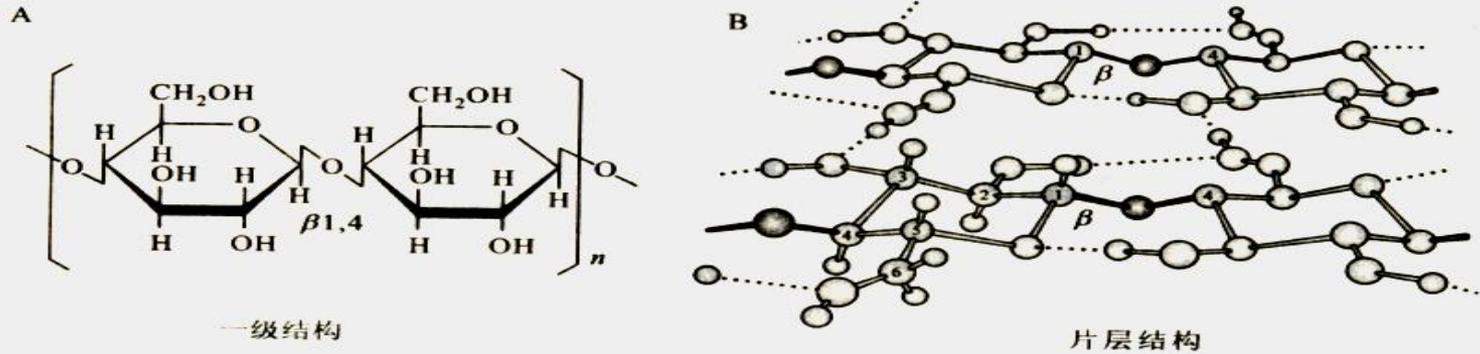


图 1-27 纤维素的结构

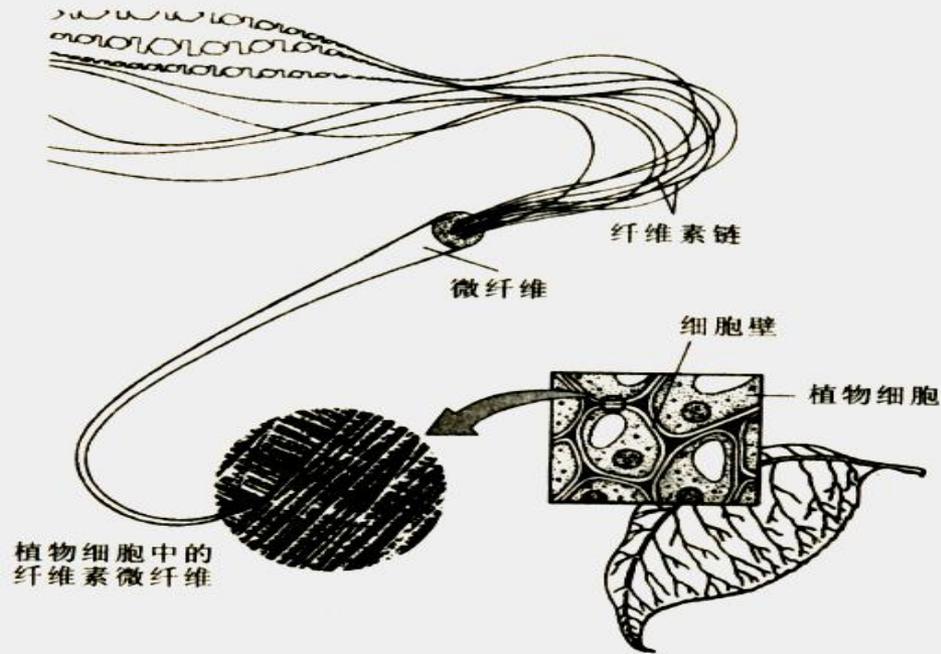
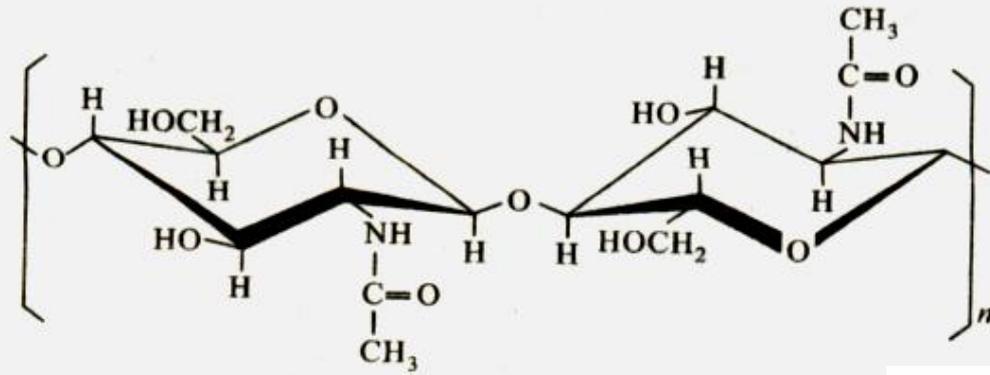


图 1-28 植物细胞壁与纤维素的结构

- 6、壳多糖(chitin) 也称几丁质，是N-乙酰- $\beta$ -D-葡萄糖胺的同聚物。壳多糖的结构与纤维素极为相似，壳多糖主要是存在于无脊椎动物，如昆虫、蟹虾、螺蚌等。它是很多节肢动物 (Arthropoda) 和软体动物 (Mollusca) 外骨骼的主要结构物质。壳多糖去乙酰化形成聚葡萄糖胺或称脱乙酰壳多糖 (chitosan)。由于脱乙酰壳多糖的阳离子性质和无毒性，近来被广泛地应用于水和饮料处理、化妆、制药、医学、农业 (种子包衣) 以及食品、饲料加工。



Photo By JEFF



壳二糖



## (二) 杂多糖

### 1. 果胶物质 (pectic substance)

果胶物质主要存在于植物的初生细胞壁和细胞之间的中层 (middle lamella) 内。果胶物质是细胞壁的基质多糖。

果胶物质包括两种酸性多糖：聚半乳糖醛酸

(galacturonan) 和聚鼠李半乳糖醛酸

(rhamnogalacturonan) 和三种中性多糖：阿拉伯聚糖

(arabi-nan)，半乳聚糖 (galactan) 和阿拉伯半乳聚糖 (arabinogalactan)。

每种多糖随植物来源、组织和发育阶段的不同，其侧链中残基的数目、种类、连接方式以及其他取代基存在的情况都有相当大的变化。



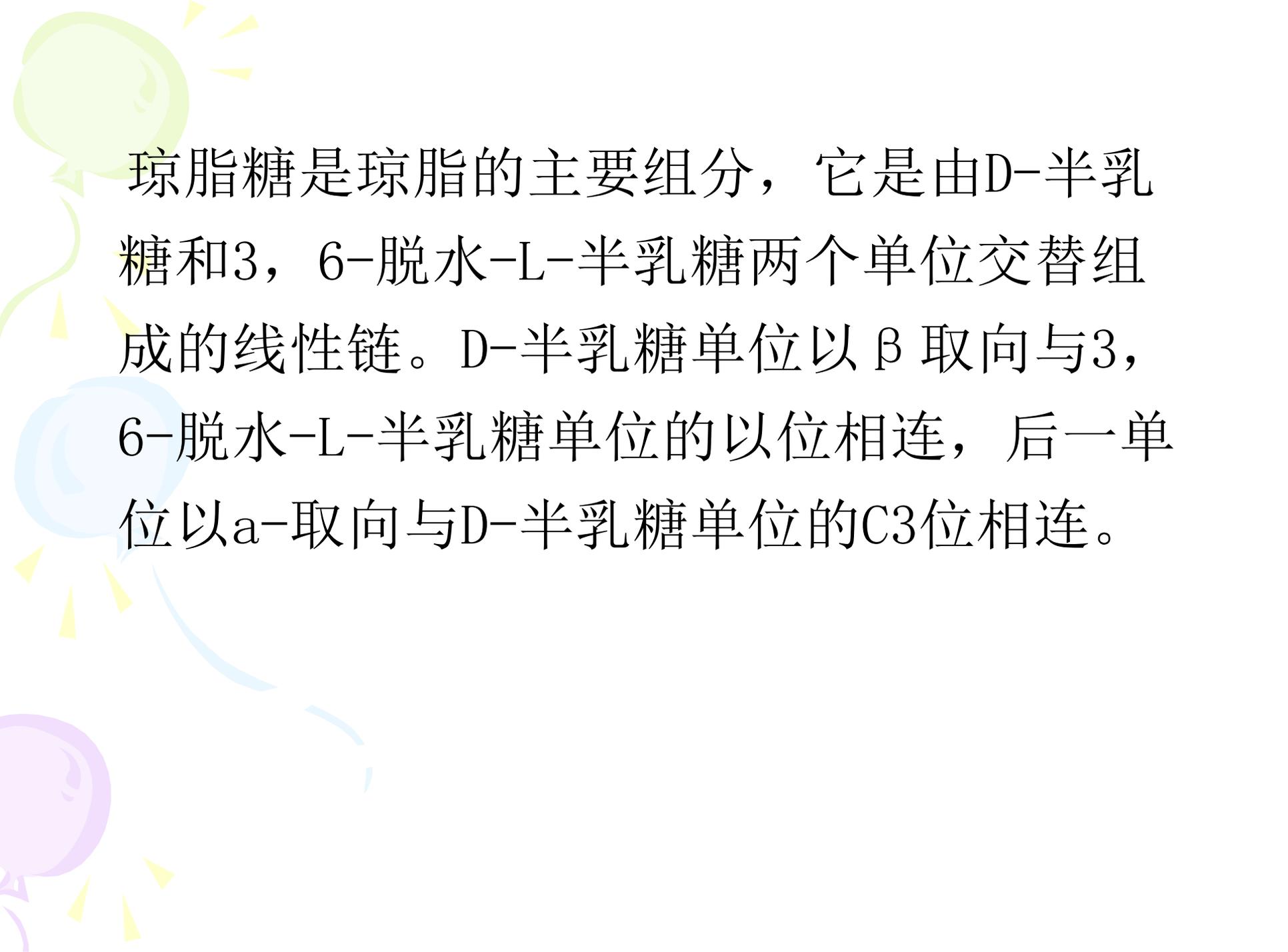
- 2. 半纤维素(hemicellulose)

- 半纤维素被定义为碱溶性的植物细胞壁多糖，也即除去果胶物质后的残留物能被15%NaOH提取的多糖。这些多糖大多数都具有侧链、分子大小为50~400个残基，在细胞壁中与微纤维非共价结合成为细胞壁的另一类基质多糖。

- 属于这类多糖的有木聚糖 (xylan) ，包括阿拉伯木聚糖和4-0-甲基葡糖醛酸木聚糖、葡甘露聚糖 (glucomannan) 、半乳葡甘露聚糖 (galactoglucomannan) 、木葡聚糖 (xvoglucan) 和愈创葡聚糖 (callose) 即g-1, 3-葡聚糖等。所谓半纤维素就是这些多糖的总称。

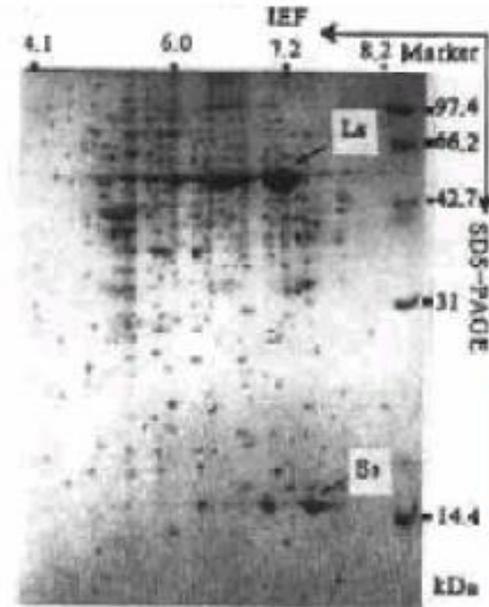
### 3. 琼脂 (agar)

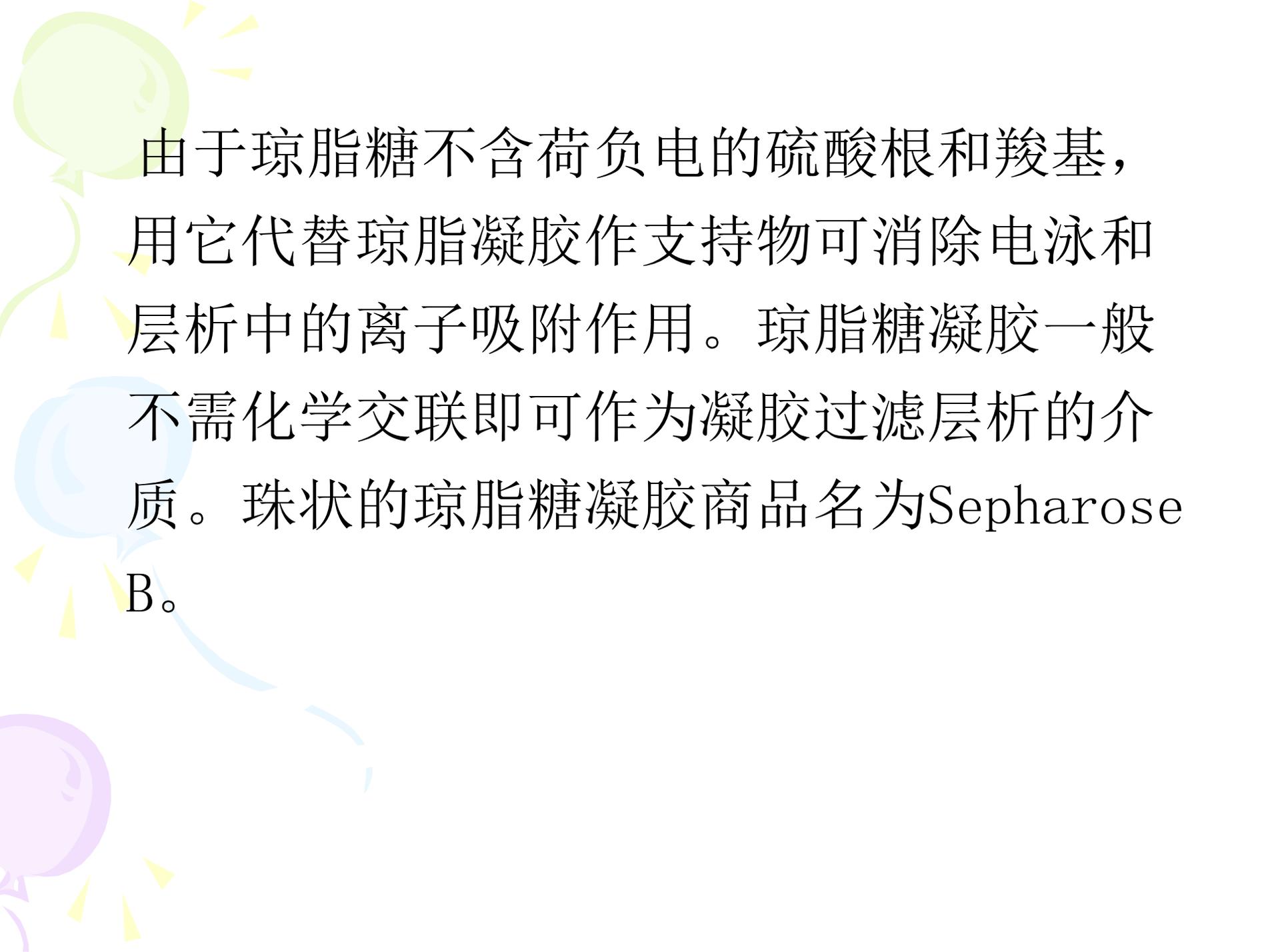
琼脂俗称洋菜，是从红藻类石花菜属 (Gelidium) 中提取出来的一种多糖混合物。石花菜等的热提取液冷却形成凝胶，将凝胶冰冻并随后融化产生沉淀，滤出沉淀，干燥至含水量约为 35% 使成透明薄片，即所谓琼脂。从琼脂中分离出两个组分，一个称为琼脂糖 (agarose)，另一个称为琼脂胶 (agaropectin)。



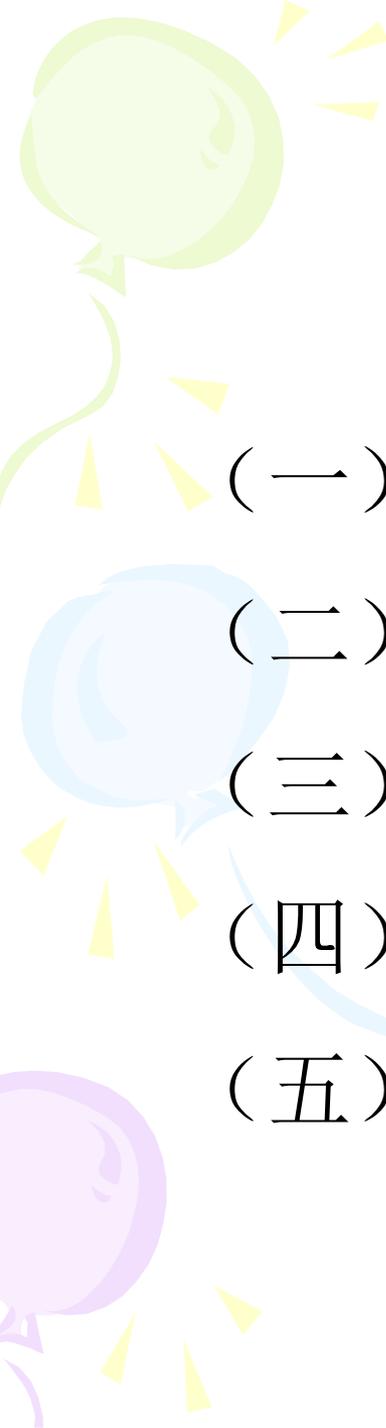
琼脂糖是琼脂的主要组分，它是由D-半乳糖和3, 6-脱水-L-半乳糖两个单位交替组成的线性链。D-半乳糖单位以 $\beta$ 取向与3, 6-脱水-L-半乳糖单位的以位相连，后一单位以 $\alpha$ -取向与D-半乳糖单位的C3位相连。

琼脂不溶于冷水而溶于热水，1%~2%的溶液冷至40~50℃便可形成凝胶，加之不被微生物所利用，因此是微生物固体培养的良好支持物。琼脂在食品工业中用作果冻、果糕的胶凝剂以及果汁饮料的稳定剂。由于琼脂凝胶是透明的，生化上用作免疫扩散和免疫电泳的支持介质。





由于琼脂糖不含荷负电的硫酸根和羧基，用它代替琼脂凝胶作支持物可消除电泳和层析中的离子吸附作用。琼脂糖凝胶一般不需化学交联即可作为凝胶过滤层析的介质。珠状的琼脂糖凝胶商品名为Sepharose B。



# 八、细菌杂多糖

(一) 细菌细胞壁的化学组成

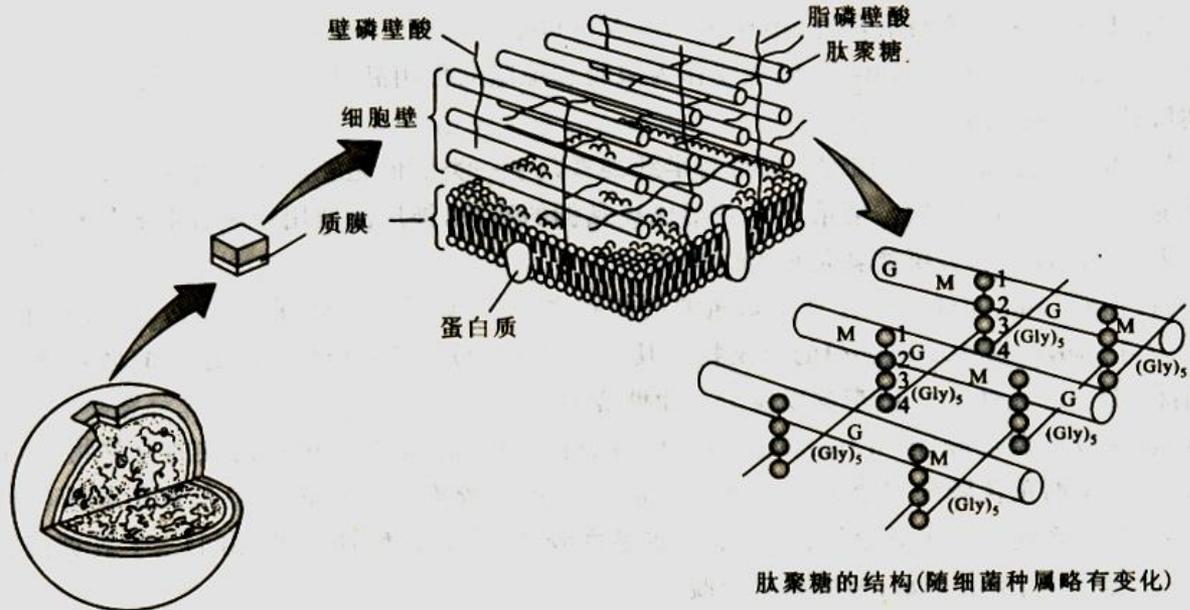
(二) 肽聚糖的结构

(三) 磷壁酸

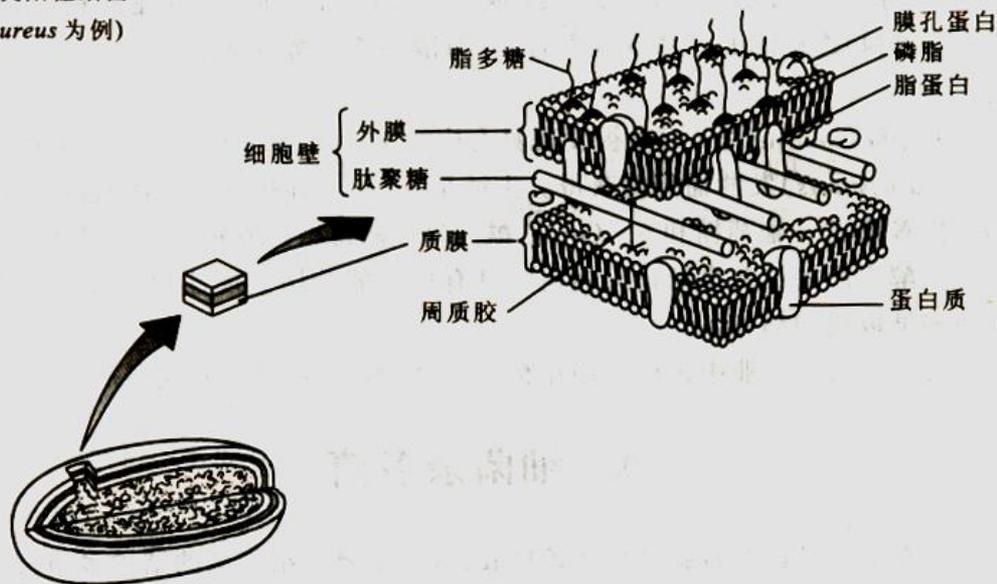
(四) 脂多糖

(五) 荚膜多糖

# 细菌细胞壁结构



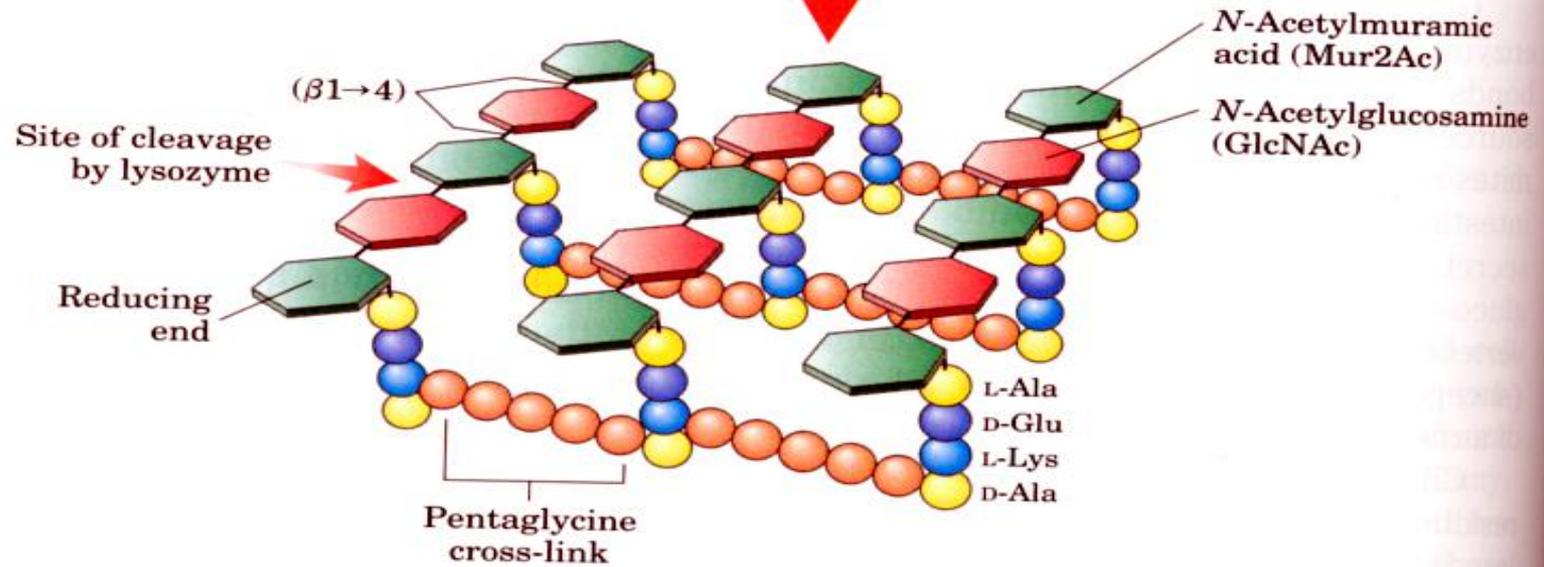
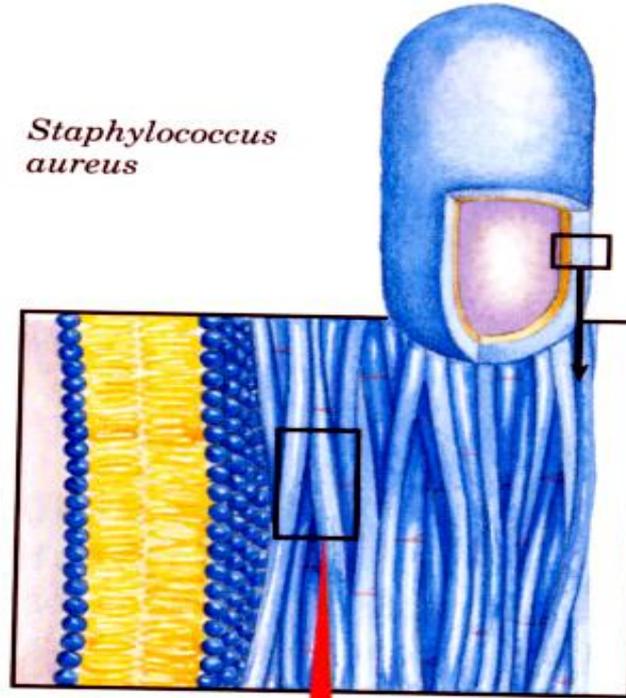
A. 革兰氏阳性细菌  
(*S.aureus* 为例)



B. 革兰氏阴性细菌  
(*E.coli* 为例)

图 1-30 细菌细胞壁构造的示意图

*Staphylococcus aureus*



## (二) 肽聚糖的结构

肽聚糖 (Peptidoglycan) 也称粘肽 (mucopeptide) 或胞壁质 (murein)。肽聚糖可看成是由一种基本结构单位重复排列构成的, 这种结构单位称为胞壁肽 (muropeptide)。胞壁肽是一个含有四肽侧链的二糖单位, 二糖单位由  $\beta$ -1, 4 连接的 N-乙酰葡萄糖胺和 N-乙酰胞壁酸, 四肽侧链的 N 端通过酰胺键与 N-乙酰胞壁酸残基上的乳酸基相连。

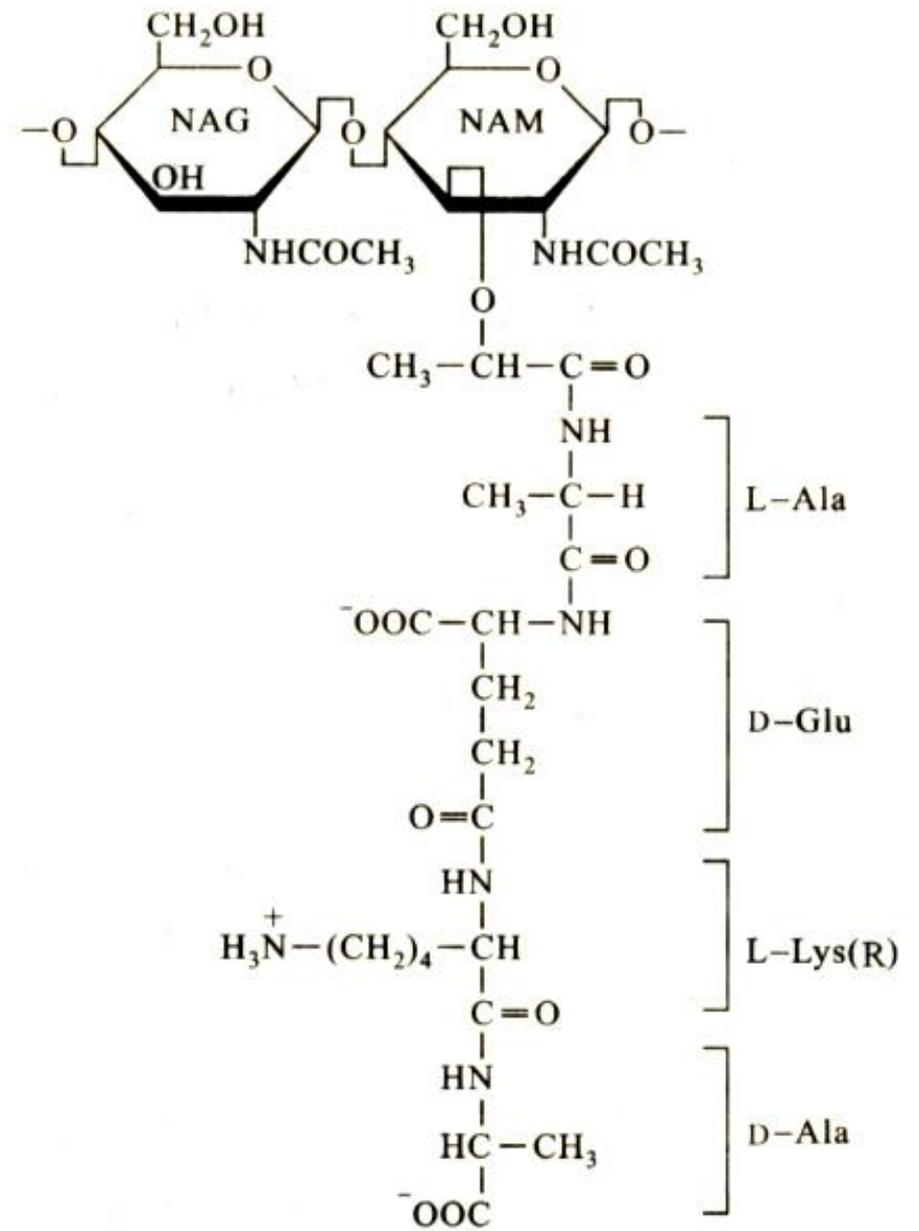


图 1-31 胞壁肽的结构

### （三）磷壁酸

革兰氏阳性细菌细胞壁除含肽聚糖外还有磷壁酸（teichoic acid, ），在某些细菌中其含量达细胞壁干重的 50%。磷壁酸的主链是由醇（核糖醇或甘油）和磷酸分子交替连接而成，侧链是单个的 $\alpha$ -Ala或葡萄糖等，分别以酯键或糖苷键相连。按磷壁酸所含的醇组分不同，可分为核糖酸磷壁酸（核糖醇-5-磷酸的聚合物）和甘油磷壁酸（sn-甘油-3-磷酸的聚合物），

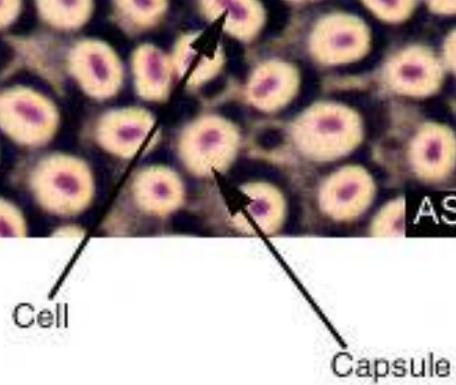
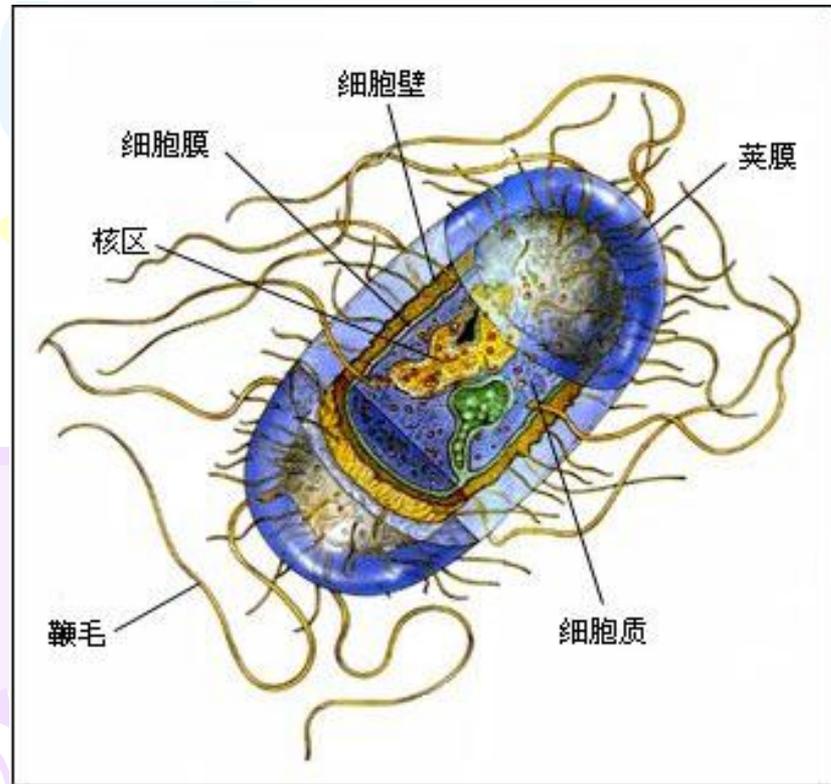
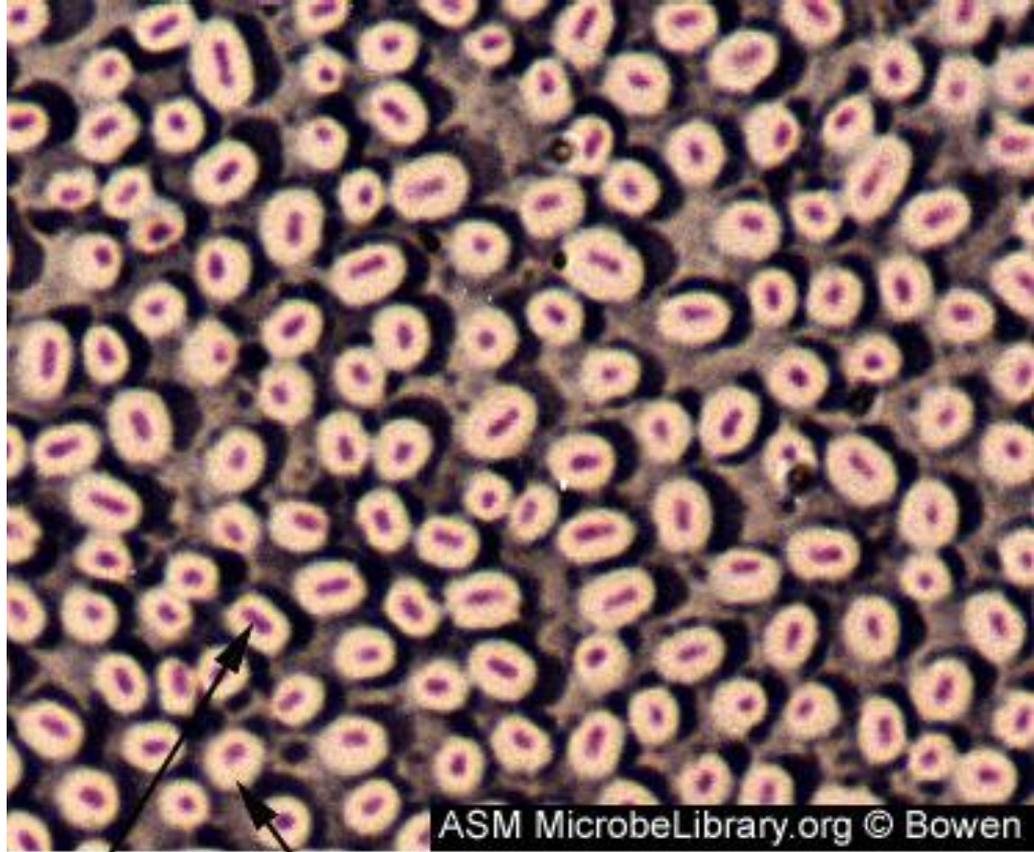
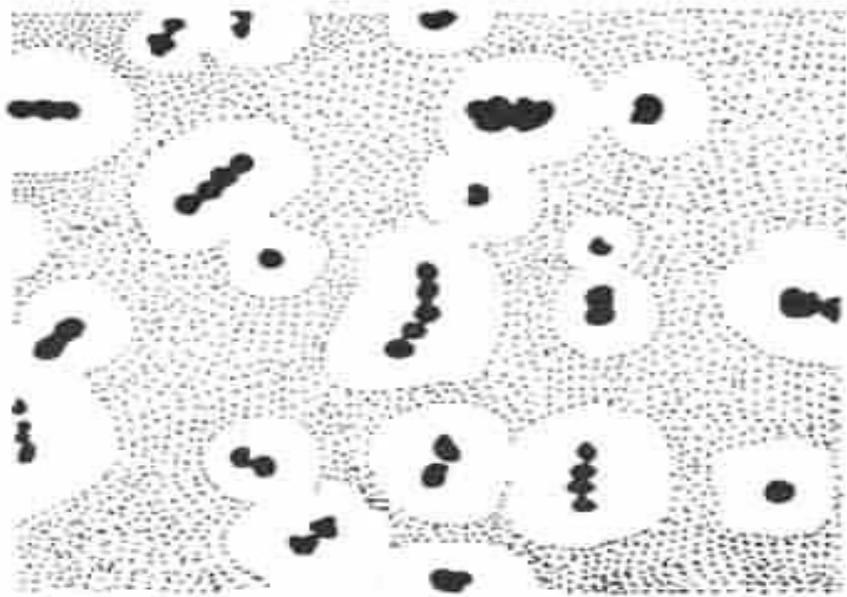
- 磷壁酸按其在细胞表面上的固定方式又可分为脂磷壁酸和壁磷壁酸。脂磷壁酸跨过肽聚糖层，以末端磷酸共价连接于质膜中糖脂的寡糖基部分。壁磷壁酸不深入质膜，其末端以磷酸二酯键与肽聚糖的N-乙酰胞壁酸残基相连。由于磷酸基的负电荷磷壁酸可结合正离子并调节其进出细胞的移动。磷壁酸也在细胞生长中起作用。磷壁酸还造成丰富的细胞壁抗原特异性，并因此使得用血清学方法鉴定细菌成为可能。

## （四）脂多糖

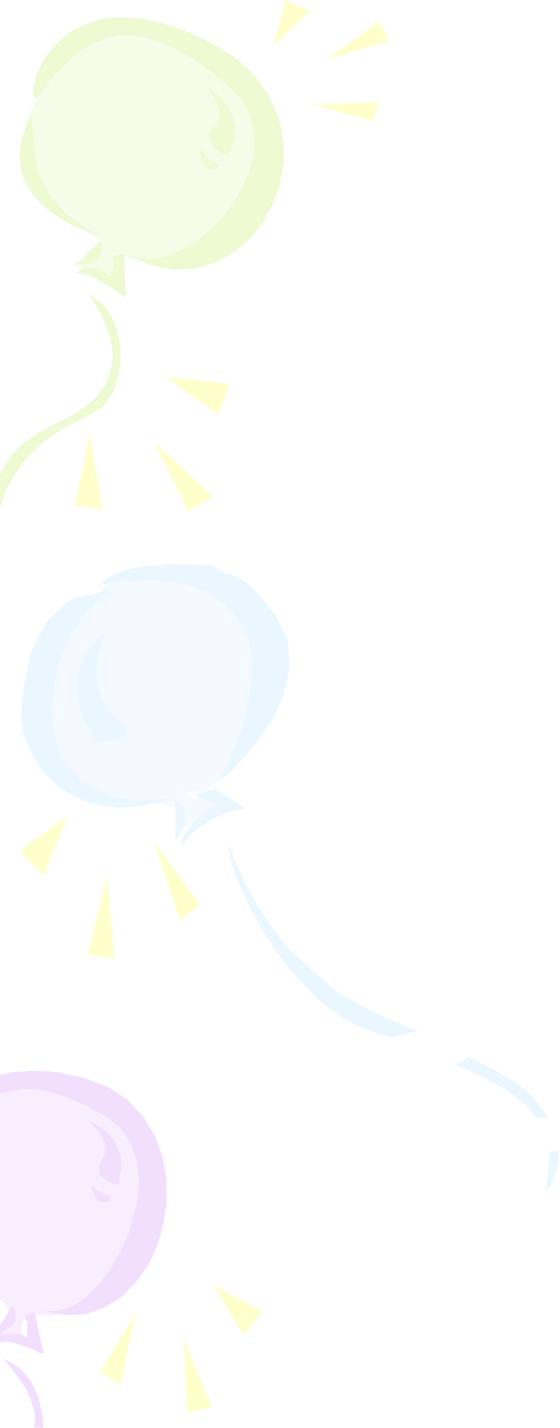
- 脂多糖（lipopolysaccharide）是革兰氏阴性细菌细胞壁的特有结构成分，构成外膜外表面的主要物质，并赋予这类细胞以亲水表面。因此外膜对许多物质如疏水抗生素、去污剂、染料和胆酸起着通透性屏障（permeability barrier）的作用。除此之外，从繁殖或破裂细菌中释放出的脂多糖在哺乳动物宿主中会引起多种生物效应，经常是毒性效应。这些效应被称为内毒活性（endotoxic activity），并因此“内毒素”与脂多糖两个词可相互替用。

## (五) 荚膜多糖

荚膜多糖 (capsular polysaccharide) 是高相对分子质量的抗原,  $M_r$  为  $10^5$  至  $10^{10}$ , 由几百个寡糖重复单位组成, 重复单位一般含 1~6 个单糖残基。细菌能装配出数百种完全不同的线形和分支形荚膜多糖结构。结构中常有不常见的单糖残基和非糖取代基, 如乙酸酯或磷酸酯和丙酮酸缩酮。荚膜抗原与抗体的反应是细菌分型的又一根据。已知肺炎双球菌有 80 多个血清型。荚膜多糖是病原菌具有毒性的重要原因。荚膜也是使病原菌免遭宿主细胞吞噬的保护层



# 提要



# 思考

