

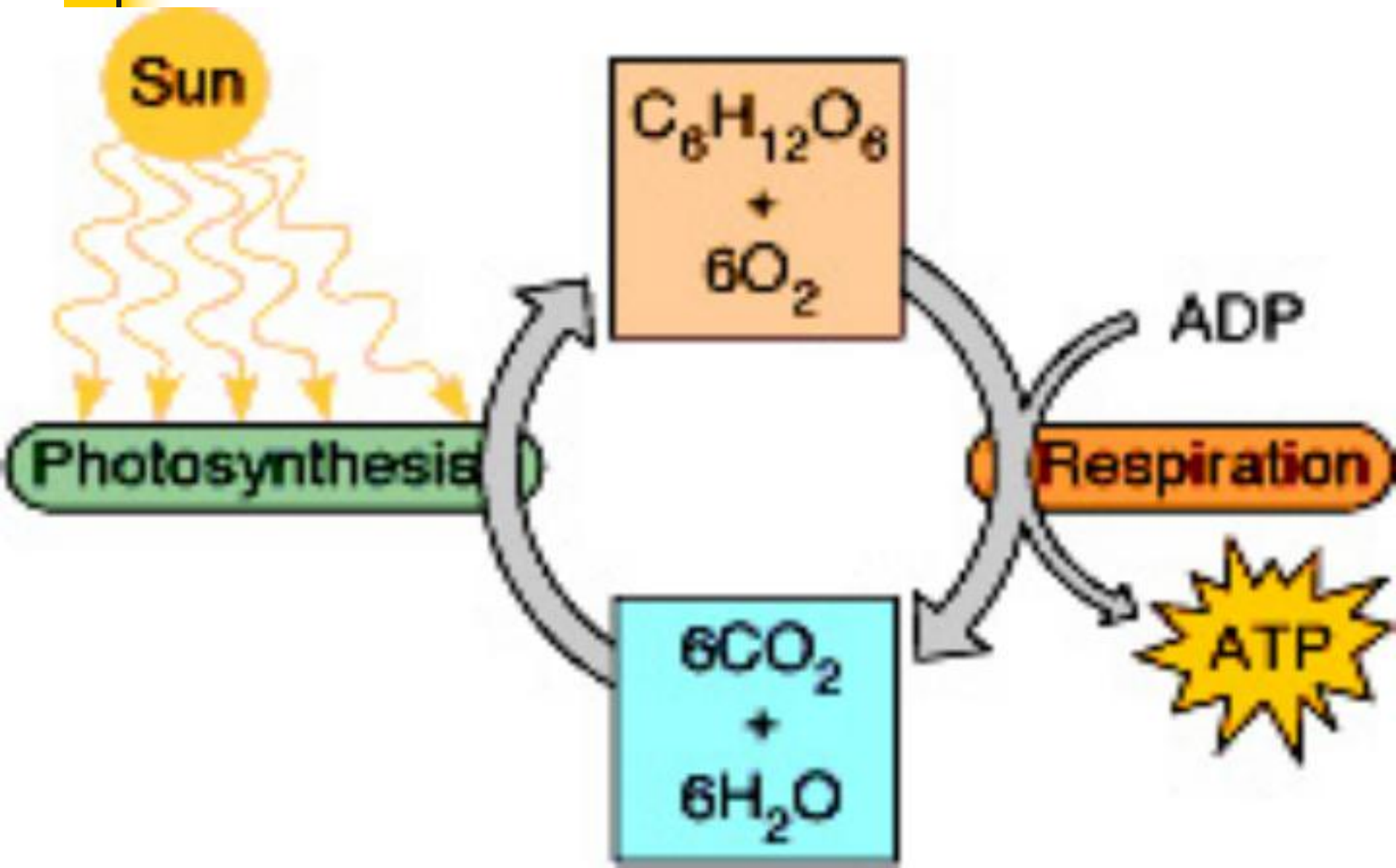


## 第5章 糖类的化学

---

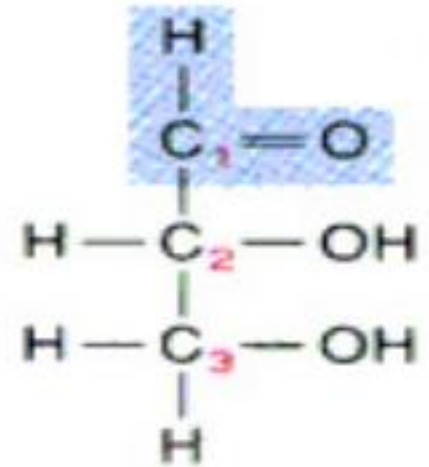
- 糖的一般概念
- 单糖
- 寡糖
- 多糖及其复合物

# 一、糖的一般概念

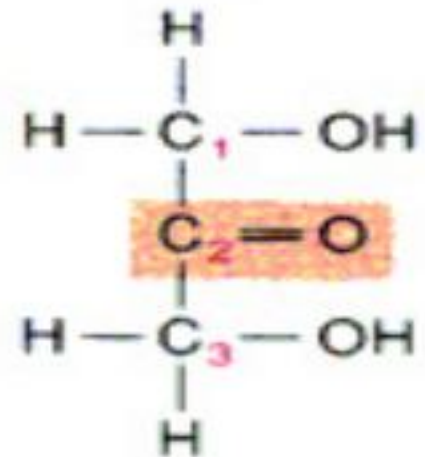


## (一) 概念:

**糖类(carbohydrates)**物质是含多羟醛或多羟酮类化合物。主要由**C、H、O**组成，其分子式常用 **$C_n(H_2O)_n$** 来表示。



D-Glyceraldehyde  
(an aldose)



Dihydroxyacetone  
(a ketose)

## (二) 分布:

所有生命机体中，其中

- 植物：含糖量占其干重的**85-90%**
- 动物：含糖量不超过其干重的**2%**
- 微生物：含糖量占其菌体干重的**10-30%**



## (四) 分类:

### ■ 按其水解情况分类:

■ **单糖**: 凡不能被水解为更小分子的糖称单糖。

如: 核糖、葡萄糖。

■ **寡糖**: 凡能被水解成少数(2—10个)单糖分子的糖称寡糖。

如: 蔗糖  $\longrightarrow$  葡萄糖+果糖



**多糖：**凡能被水解成多个单糖分子的糖称多糖。

如：淀粉  $\longrightarrow$  n葡萄糖

■ **复合糖：**与非糖物质结合的糖。

如：糖蛋白等。

■ **衍生糖：**糖的衍生物。

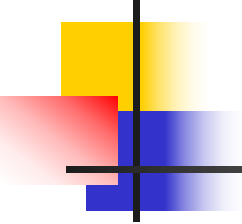
■ 如：糖酸、糖胺等。



## (四) 功能:

---

- 作为能源
- 作为碳源
- 作为结构性物质
- 细胞识别和信息传递的重要参与者。



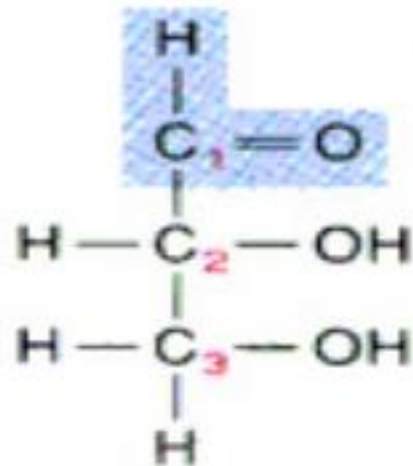
---

## ■ 第二节 单糖

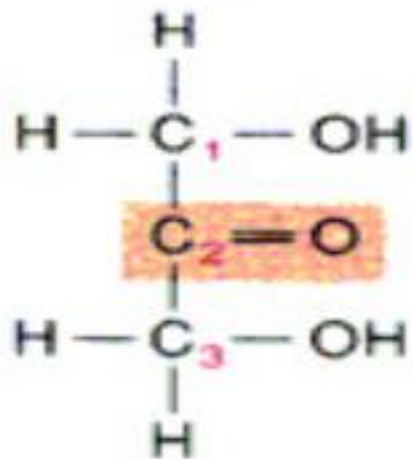


## 二、单糖

- 概念：具有一个自由醛基或酮基，或有2个以上羟基的糖类物质。
- 根据羰基特点：  
醛糖、酮糖
- 根据碳原子数：  
丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖等



D-Glyceraldehyde  
(an aldose)



Dihydroxyacetone  
(a ketose)

# (一) 单糖的构型、结构及构象

1. 构型:

1) D & L 构型

根据离羰基最远的不对称C原子的-OH位置:

-OH 在左: L;            -OH 在右: D

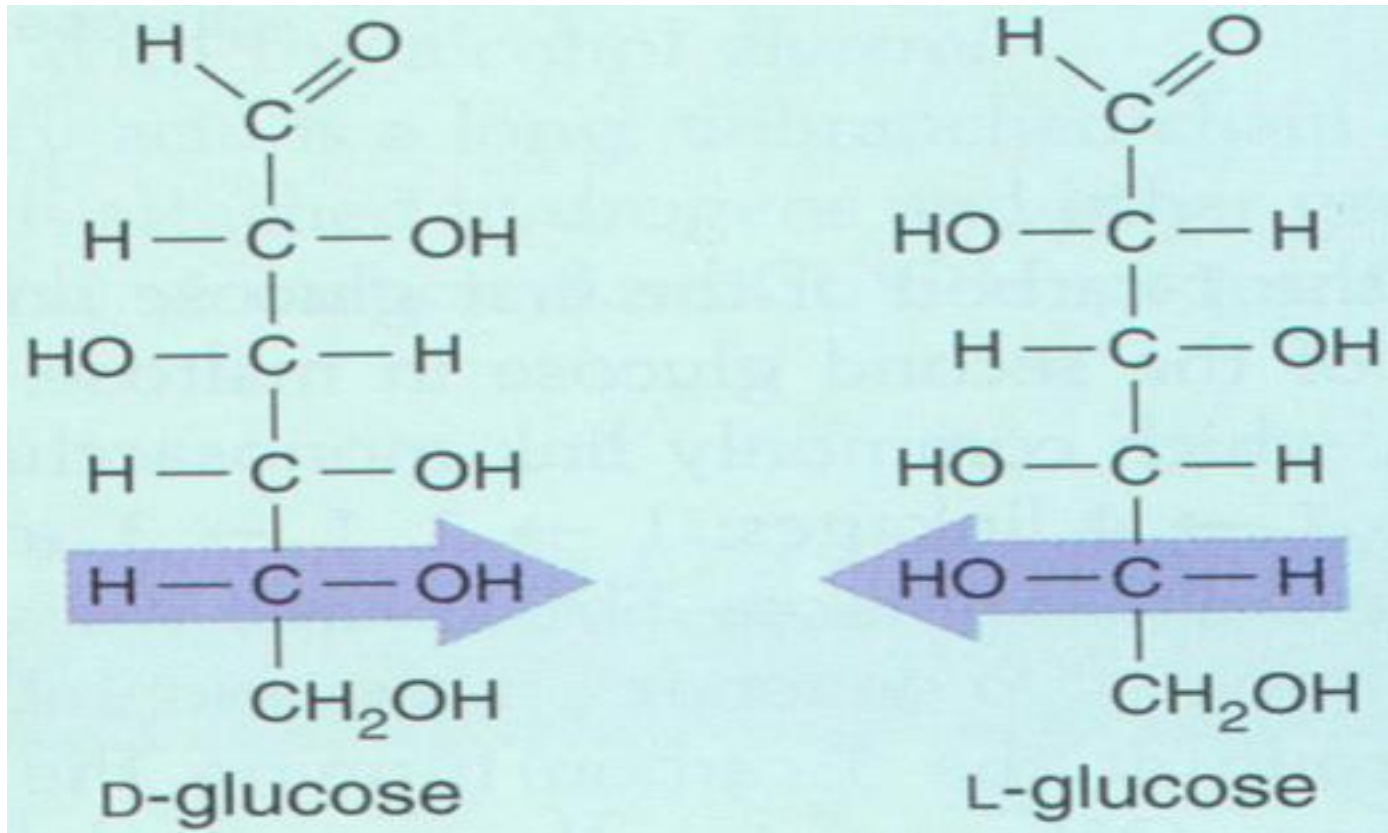
天然单糖大多数是 D-型糖。

2) 旋光性: 右旋: +;    左: -;



## 2. 结构

### 1) 链式结构:



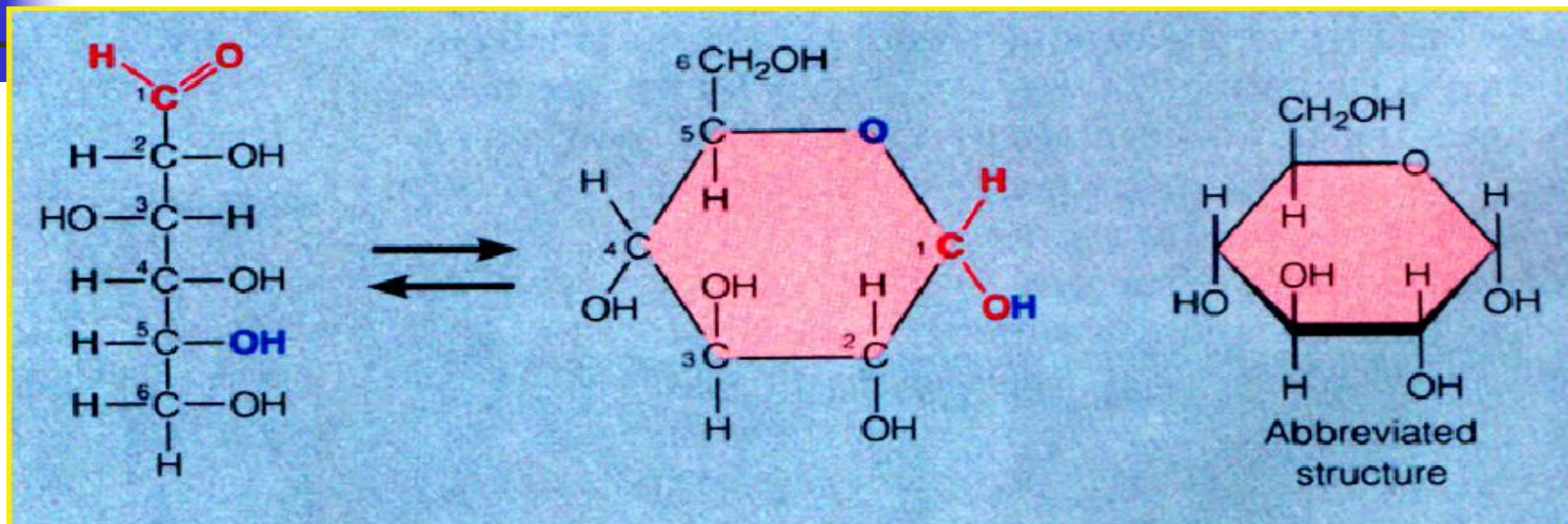


## 2) 环式结构

---

- 证明了链式结构后，发现葡萄糖的某些理化性质与醛不同。
- 实验证明仅能生成半缩醛。
- 过长氧桥不合理，W.N.Haworth 提出透视式表达糖的环式结构。
- 变旋现象（因糖分子结构互变而产生）

# 葡萄糖(glucose)的结构转变



D-链式

α-D-葡萄糖





Furan

呋喃糖

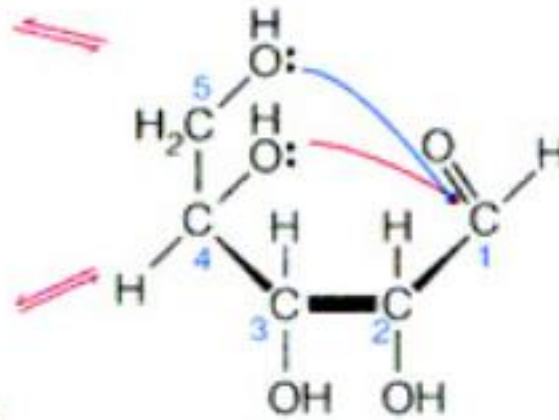


Pyran

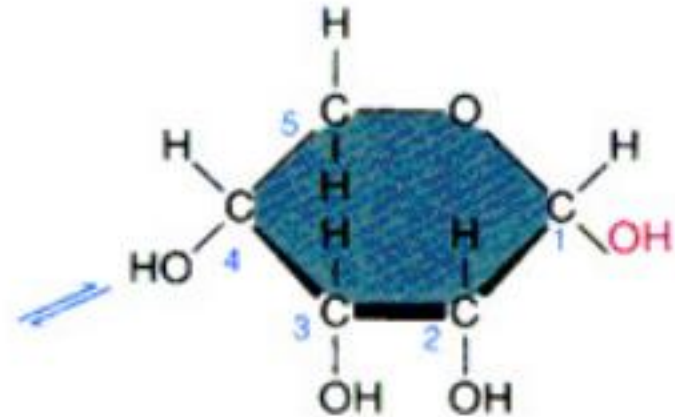
吡喃糖



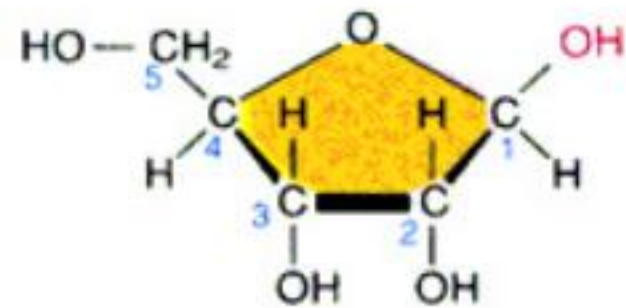
$\alpha$ -D-Ribofuranose



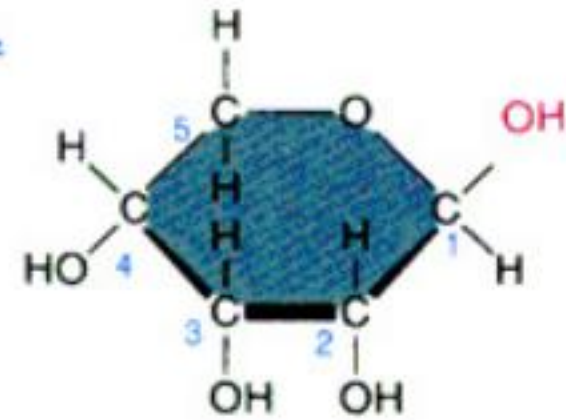
D-Ribose



$\alpha$ -D-Ribopyranose

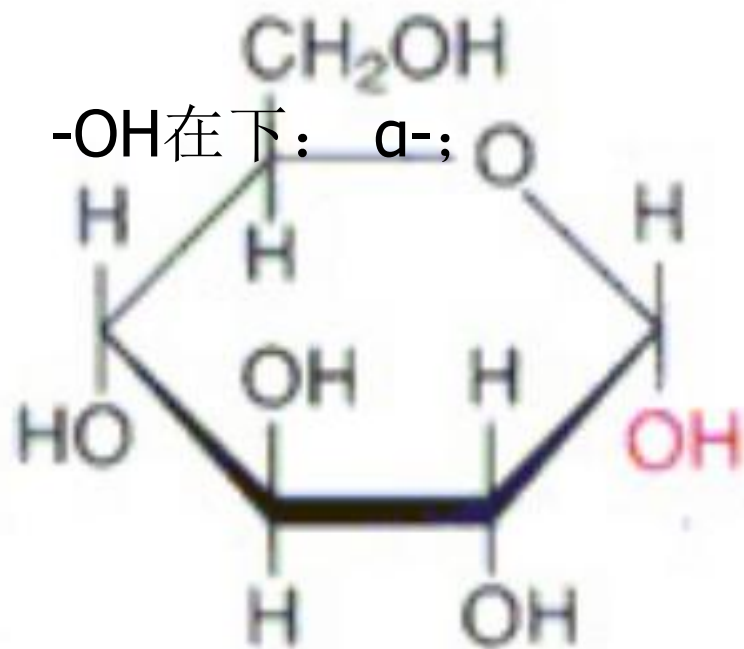


$\beta$ -D-Ribofuranose

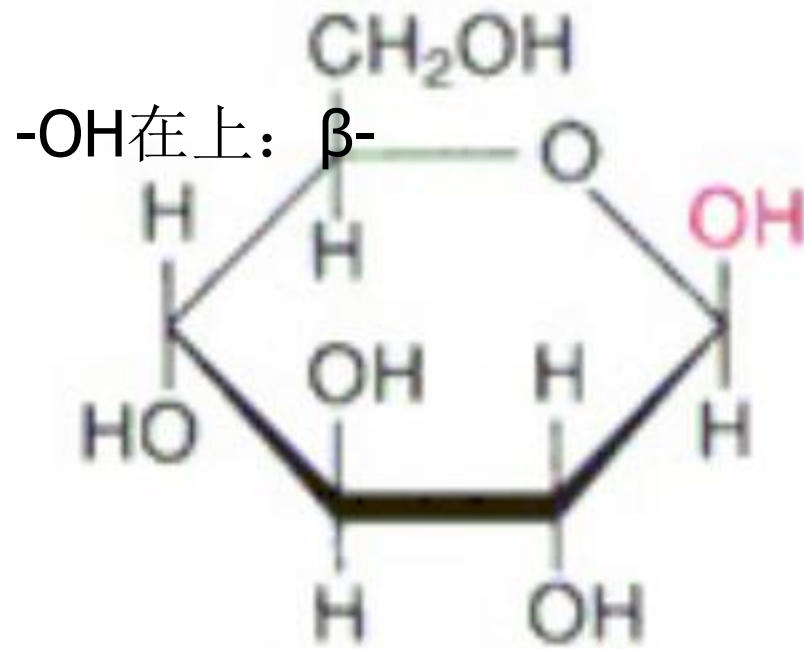


$\beta$ -D-Ribopyranose

# $\alpha$ 葡萄糖与 $\beta$ 葡萄糖



$\alpha$ -D-Glucopyranose



$\beta$ -D-Glucopyranose

-OH在下:  $\alpha$ -;

-OH在上:  $\beta$ -

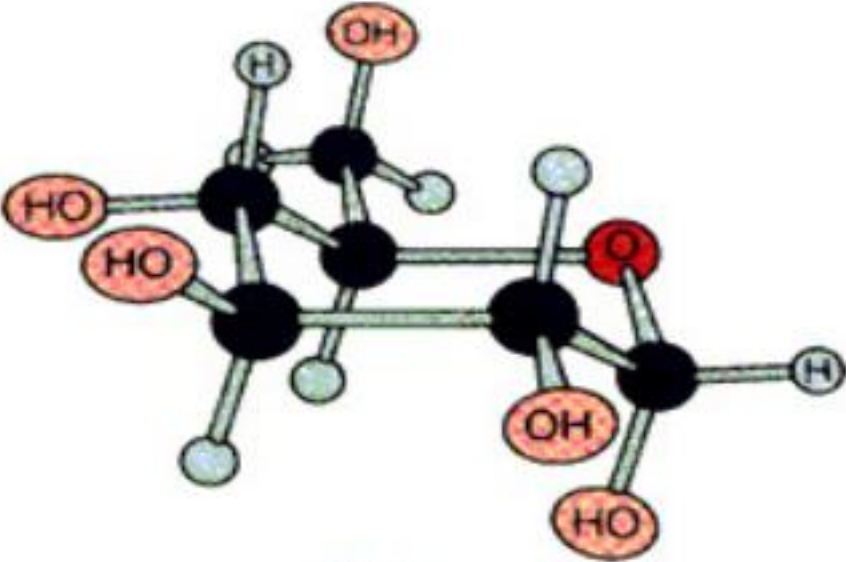


## 3. 构象-糖的立体结构

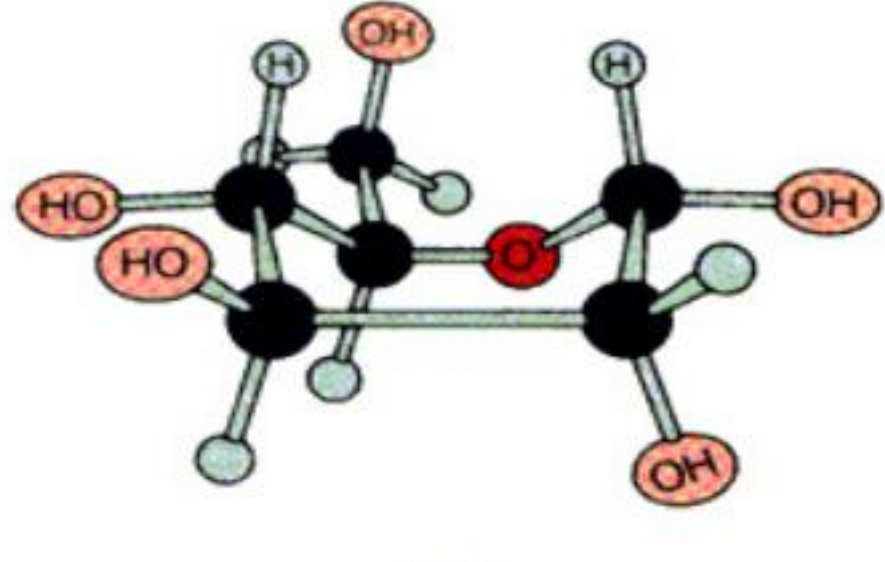
---

- X-衍射表明，糖分子中的C-C键不在一个平面上，有椅式和船式两种。
- X-衍射、红外光谱、旋光性数据表明环己烷及其衍生物主要以椅式构象存在。





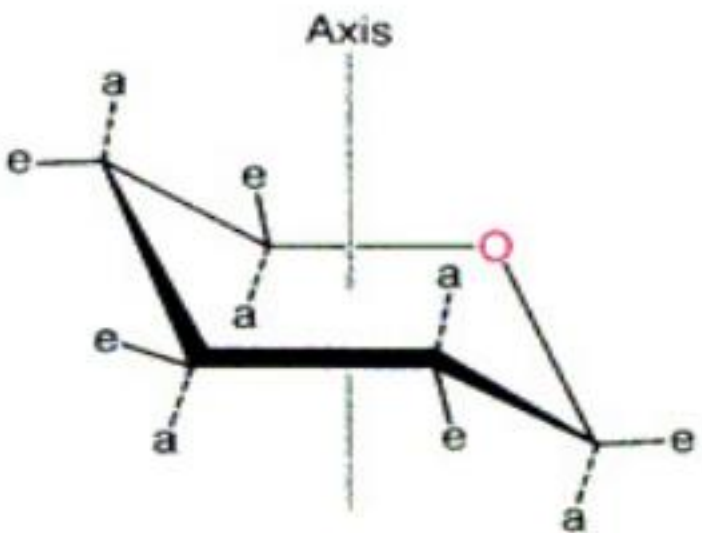
Chair



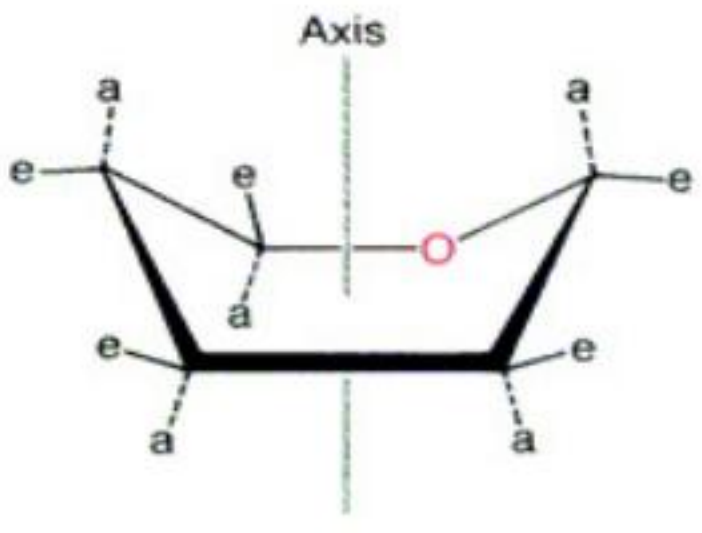
Boat

椅式  
 船式

(a)



Chair



Boat

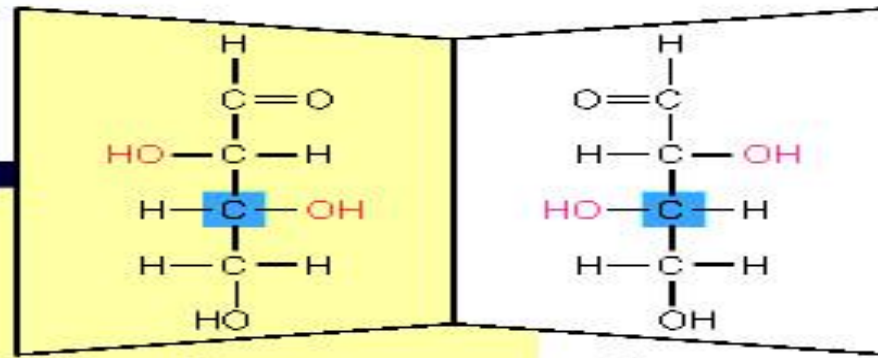
(b)

# 糖结构总结

## Enantiomers

Stereoisomers that are mirror images of one another

The carbon (farthest from aldehyde) determines D/L designation

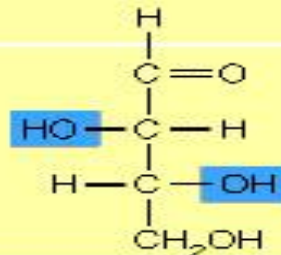


D-Threose

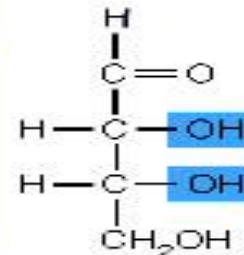
L-Threose

## Diastereomers

Stereoisomers that are not mirror images of one another



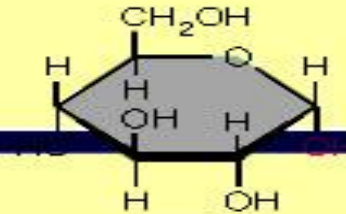
D-Threose



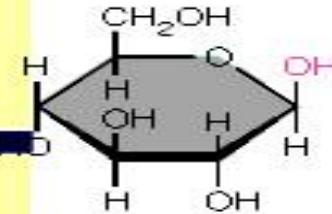
D-Erythrose

## Anomers

Stereoisomers that differ in configuration at the anomeric carbon



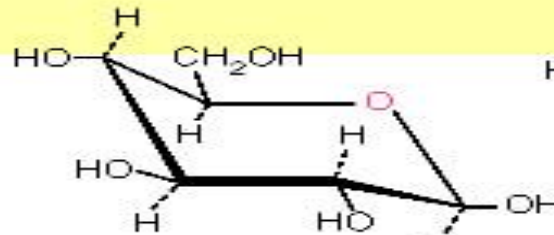
$\alpha$ -D-Glucopyranose



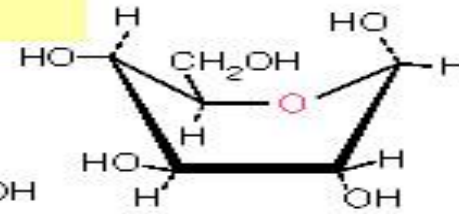
$\beta$ -D-Glucopyranose

## Conformational isomers

Molecules with the same stereochemical configuration, but differing in three-dimensional conformation



$\beta$ -D-Glucopyranose chair form



$\beta$ -D-Glucopyranose boat form



## (二) 单糖的性质

---

### 1. 与强酸共热生成糠醛:

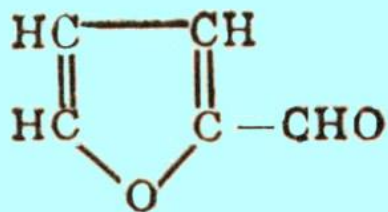
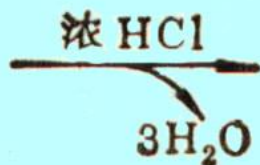
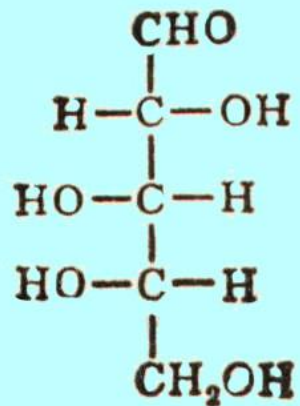
戊糖

糠醛

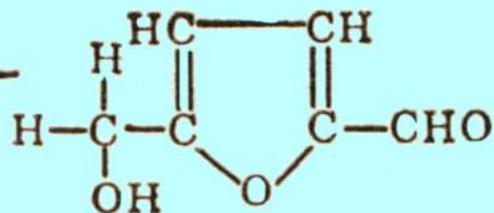
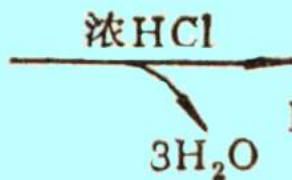
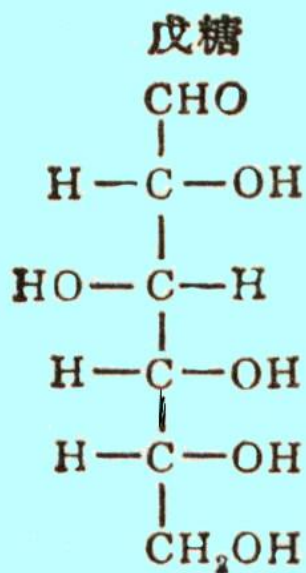
+浓HCl

己糖

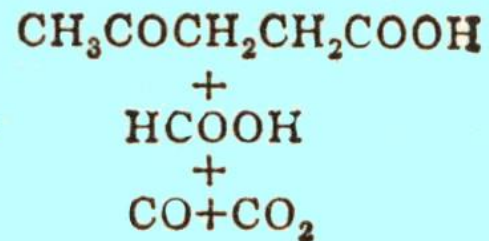
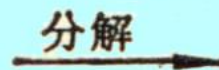
羟甲基糠醛



糠醛



羟甲基糠醛



己糖

## 生成糠醛

# 糠醛与酚有颜色反应

- $\alpha$ -萘酚

糠醛

紫红

羟甲基糠醛

紫红

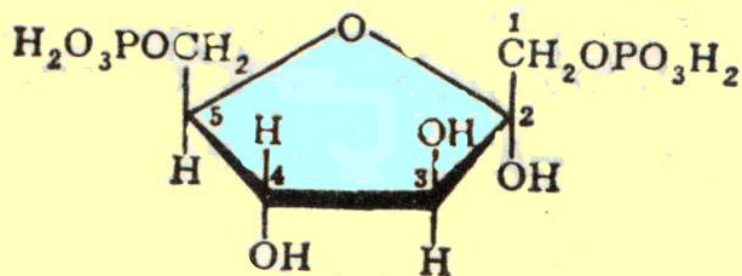
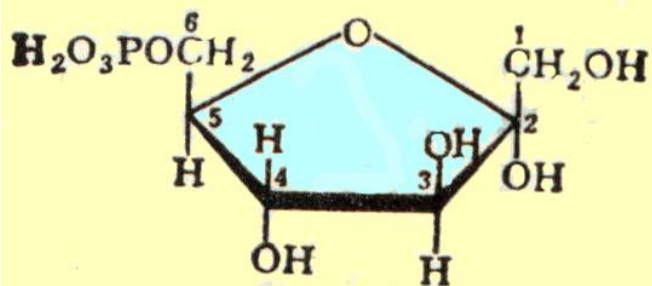
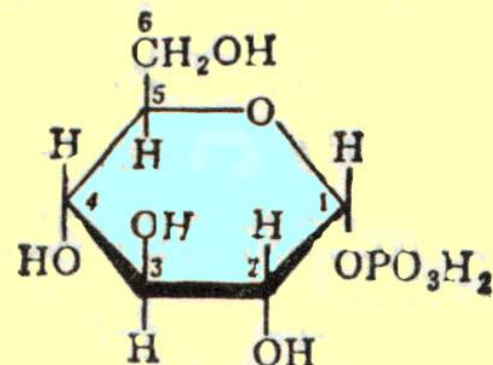
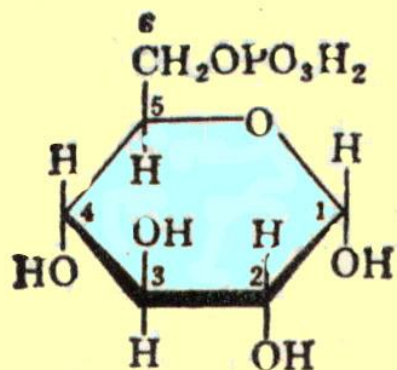
- 间苯二酚

酮糖 红

醛糖 浅红

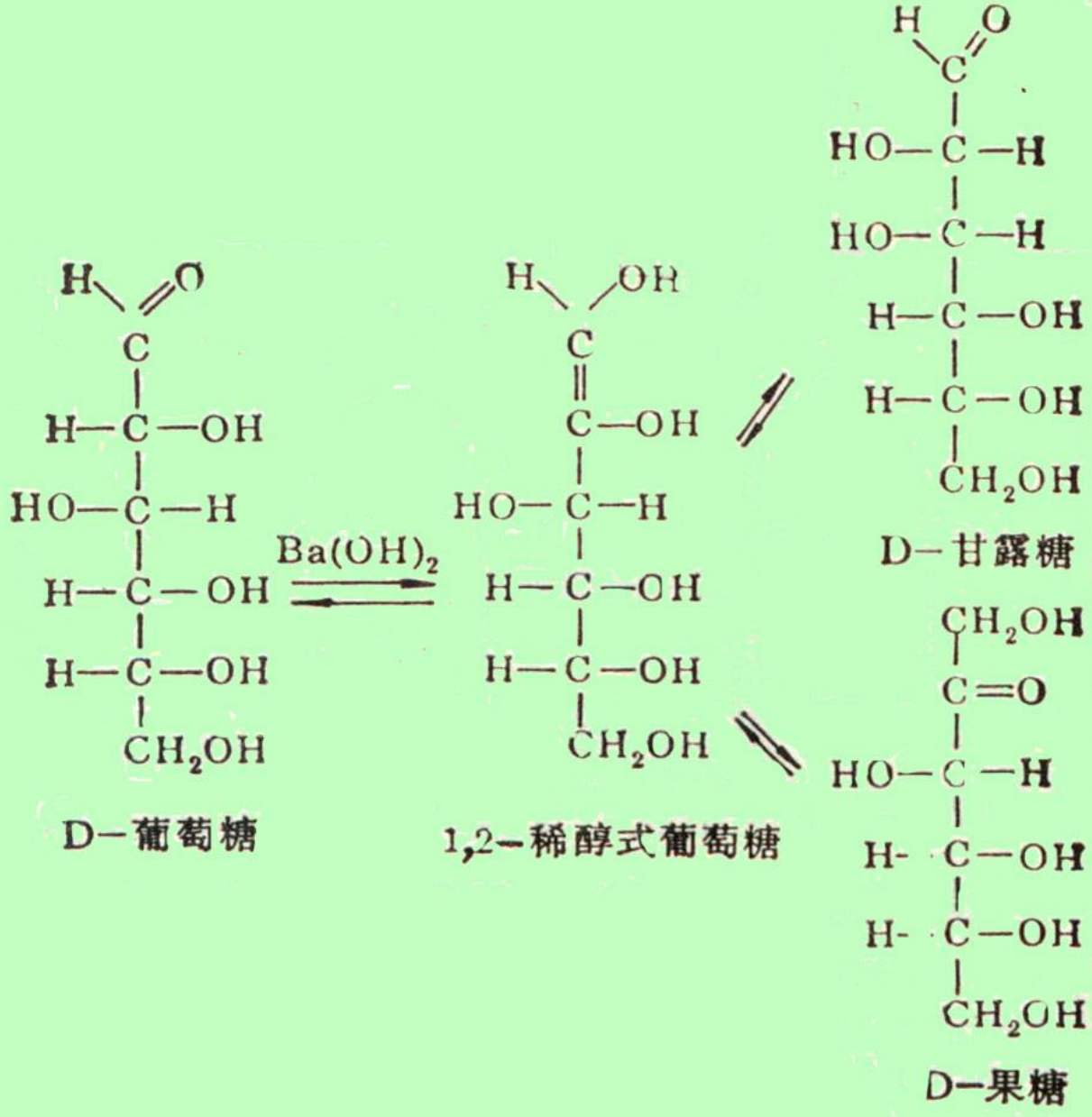
- 用于鉴定。

## 2. 与酸成酯——磷酸酯

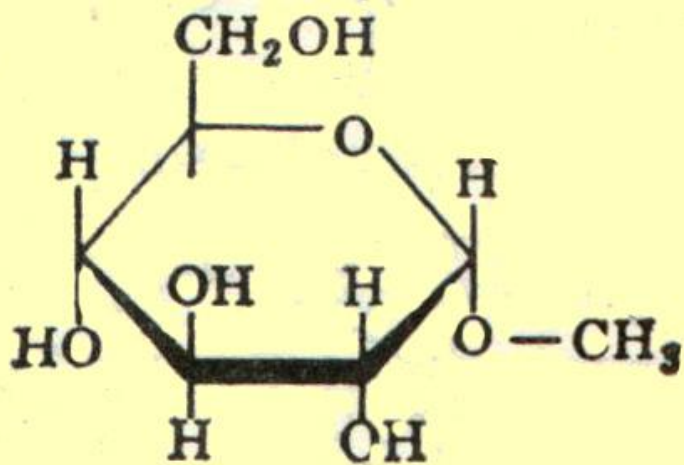




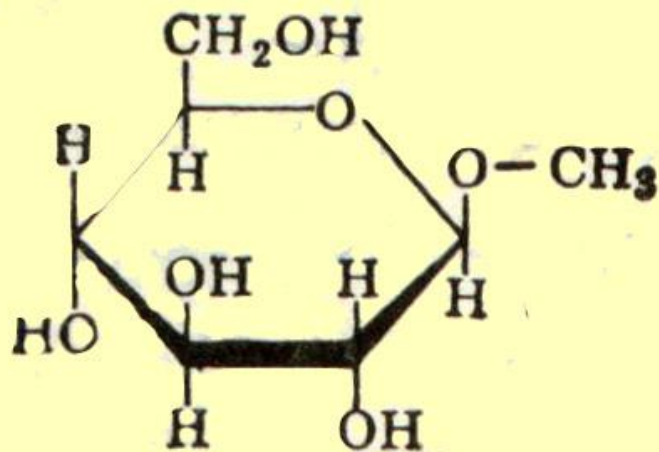
# 3. 遇碱分解成不同物质



## 4. 半缩醛羟基与醇、酚羟基脱水成苷



$\alpha$ -甲基-D-葡萄糖苷



$\beta$ -甲基-D-葡萄糖苷

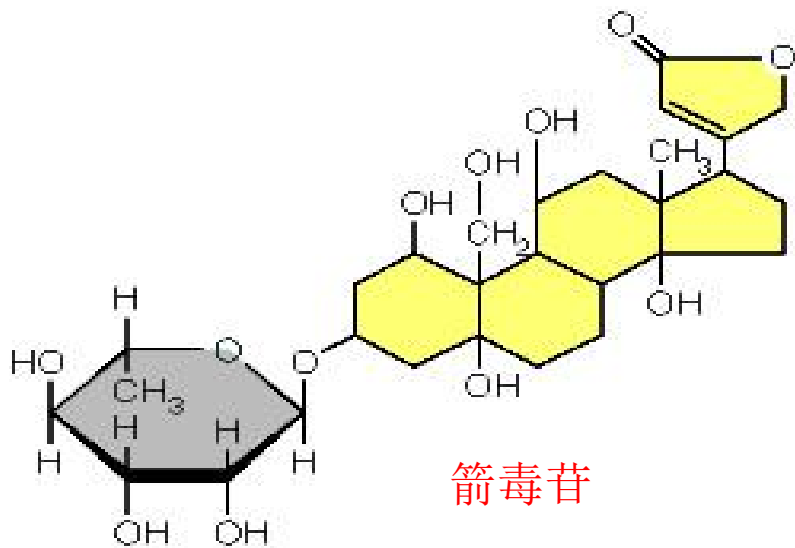


1) 性质稳定, 不氧化、不变旋、不成脎

2) 功能各异:

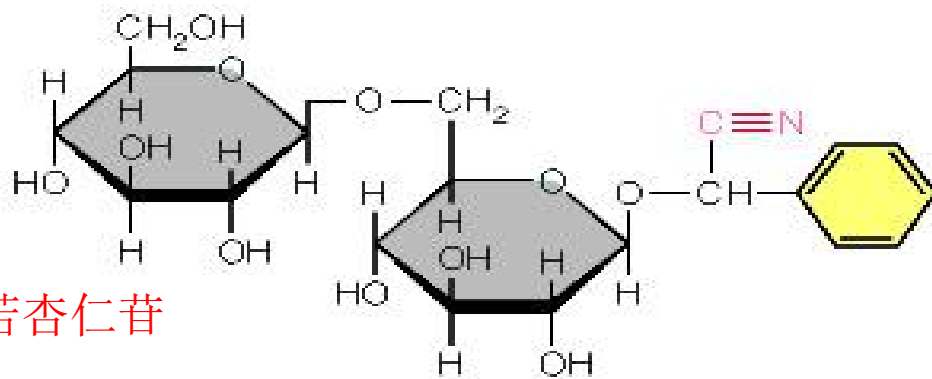
毛地黄苷、强心苷: 有强心功能;

皂苷: 溶血功能;



箭毒苷

Ouabain

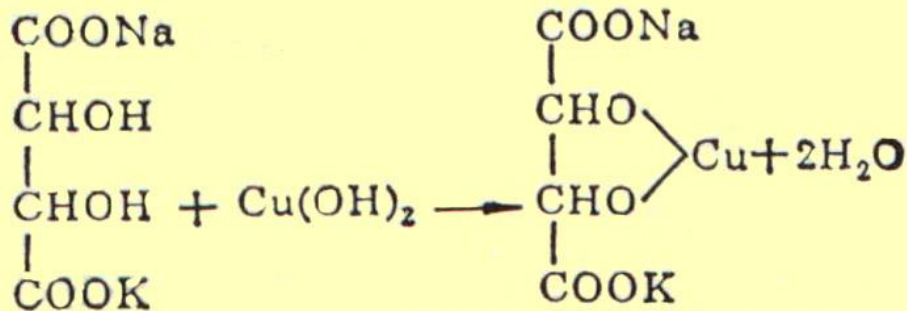
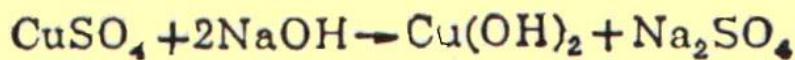


苦杏仁苷

Amygdalin

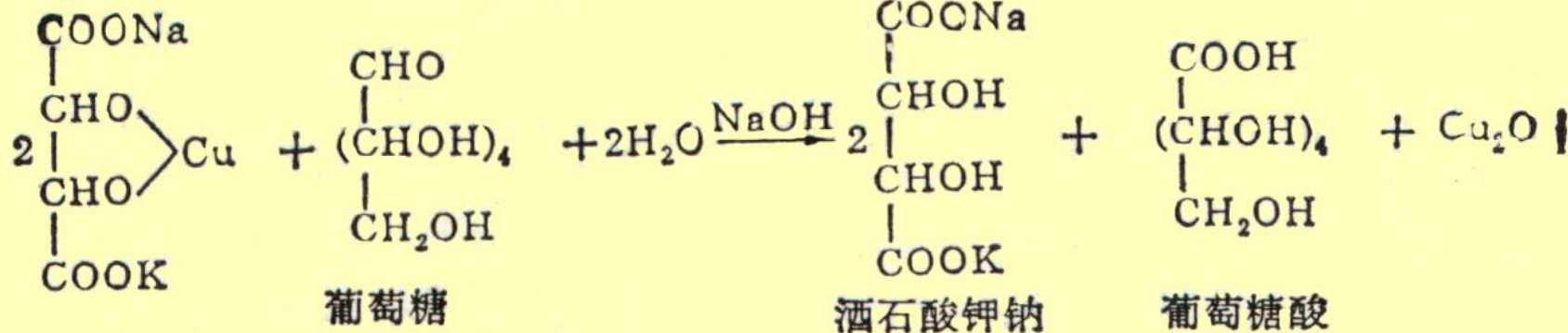
# 5. 氧化作用

## 斐林 (Fehling) 试剂定量



酒石酸钾钠

可溶性的氧化铜络合物



葡萄糖

酒石酸钾钠

葡萄糖酸

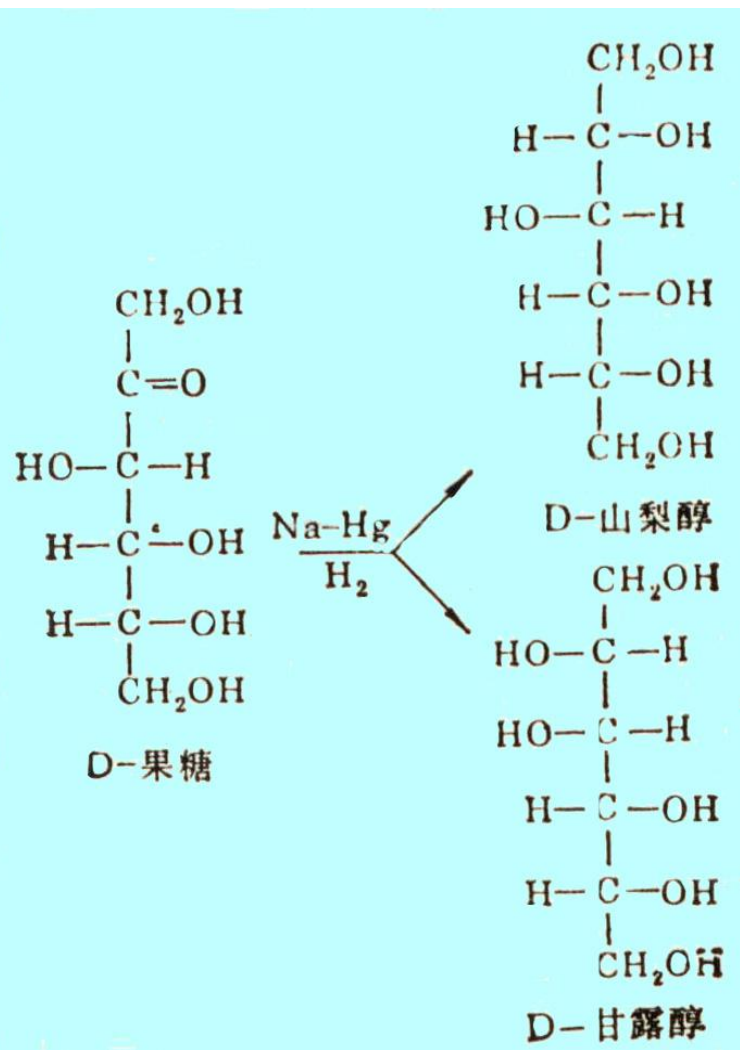
## 6. 还原作用

- 羰基还原成醇基：

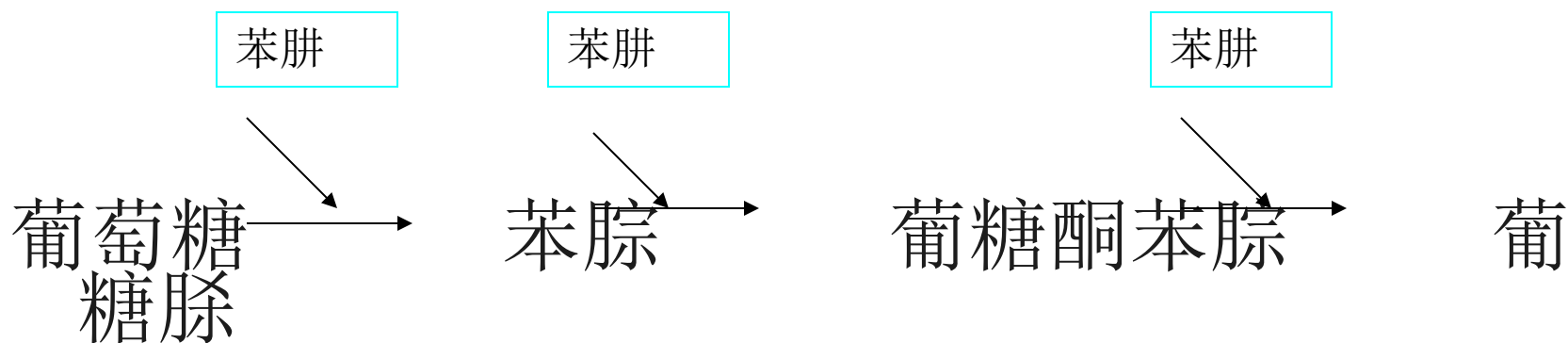


● 葡萄糖还原成—山梨醇

# 果糖还原—山梨醇、甘露醇



## 7. 游离羰基与3分子苯肼成糖脎作用



各种糖形成的糖脎结晶和熔点不同，可鉴别糖。

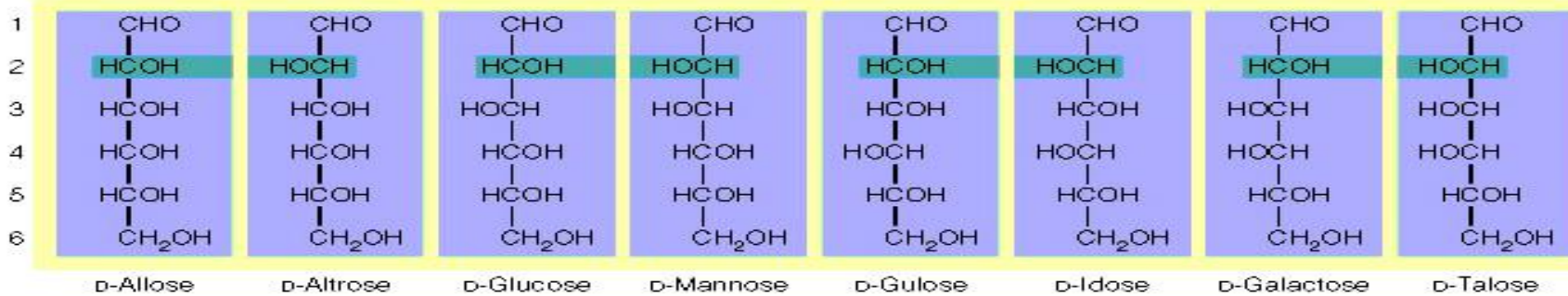
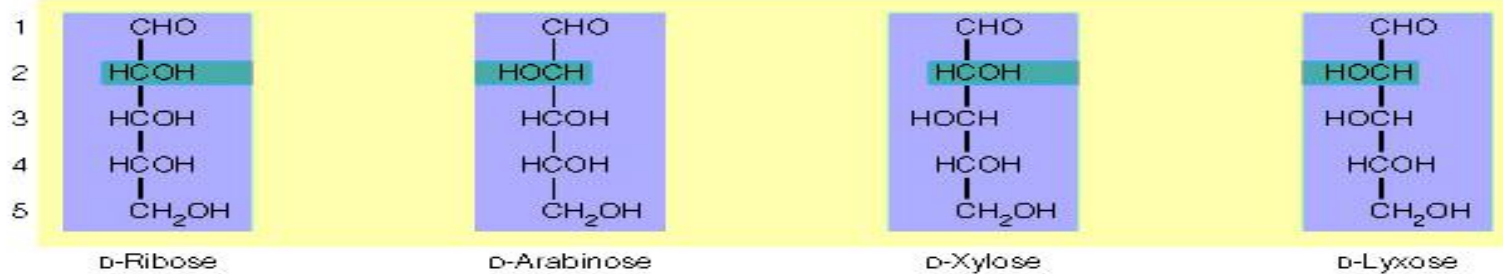
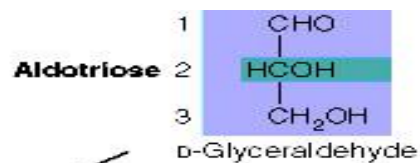


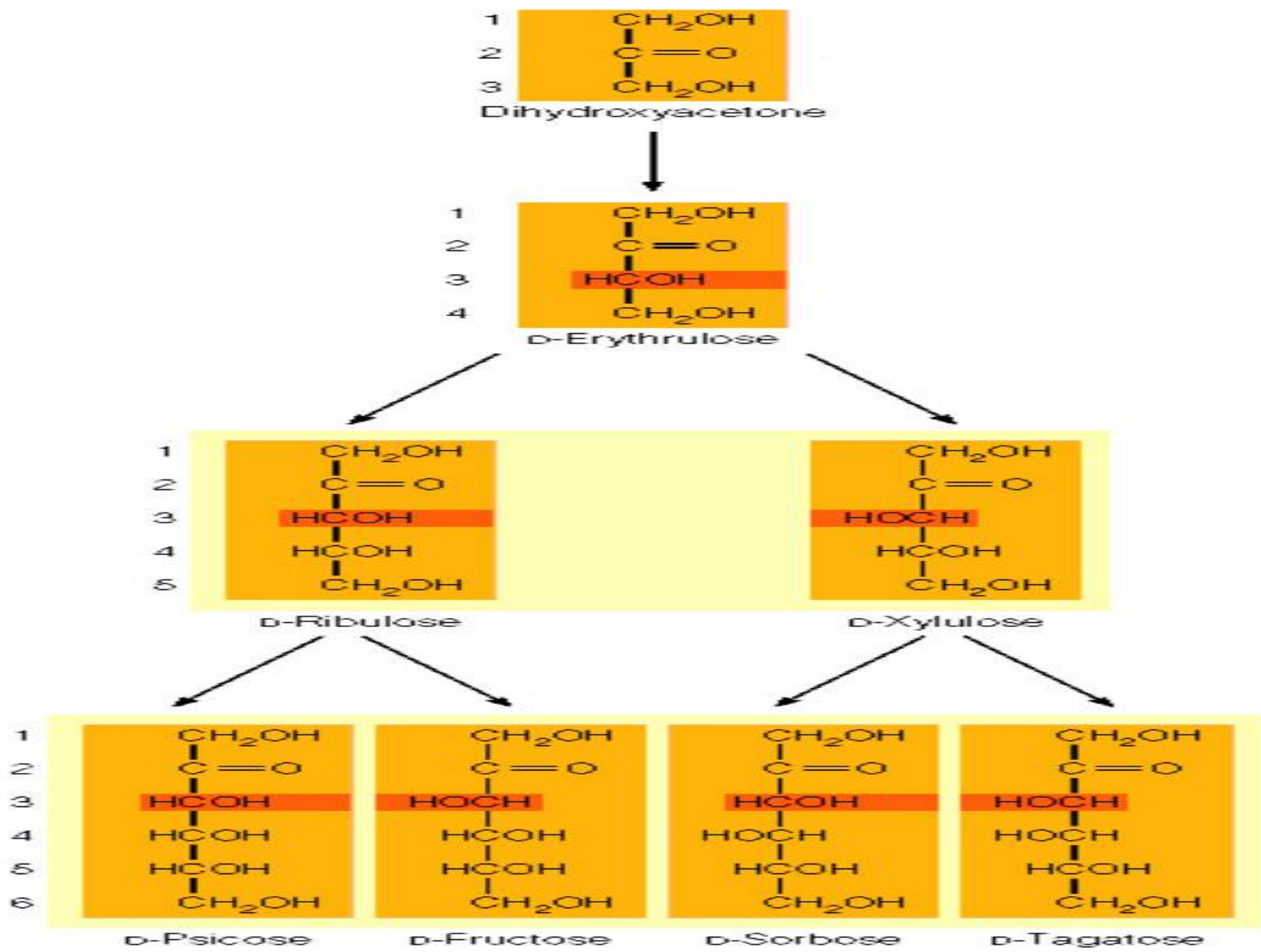
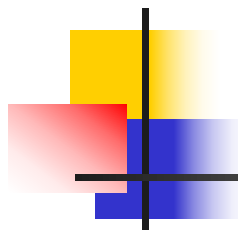
---

## (三) 重要的单糖及其衍生物

### 1. 单糖:

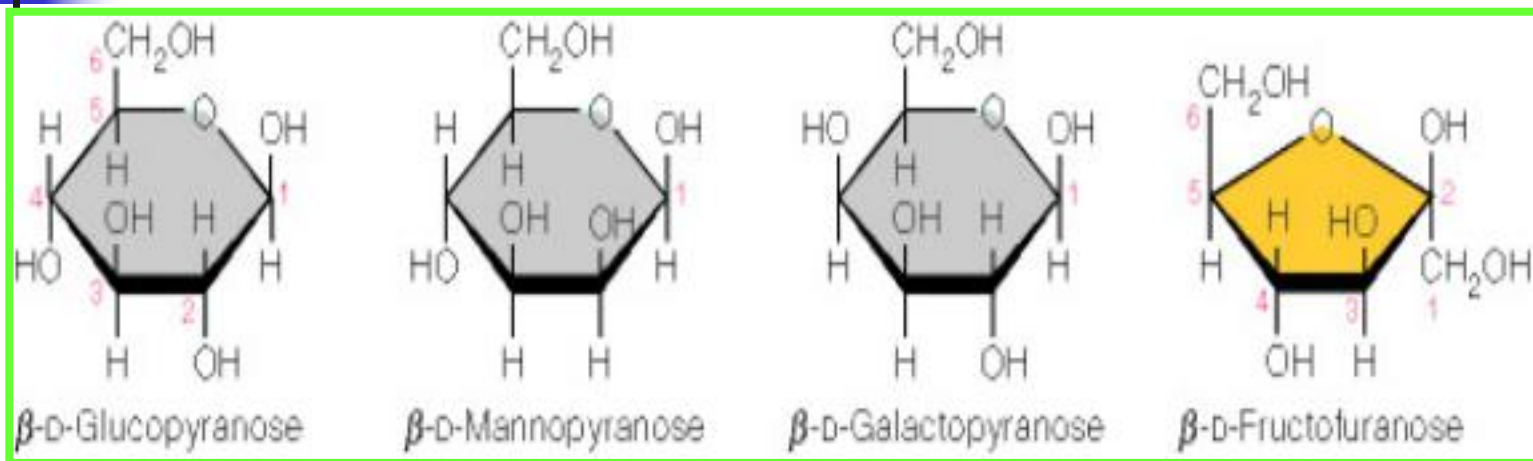
- 1) 醛糖: 有醛基的糖;
- 2) 酮糖: 有酮基的糖;







# 四种重要的己糖



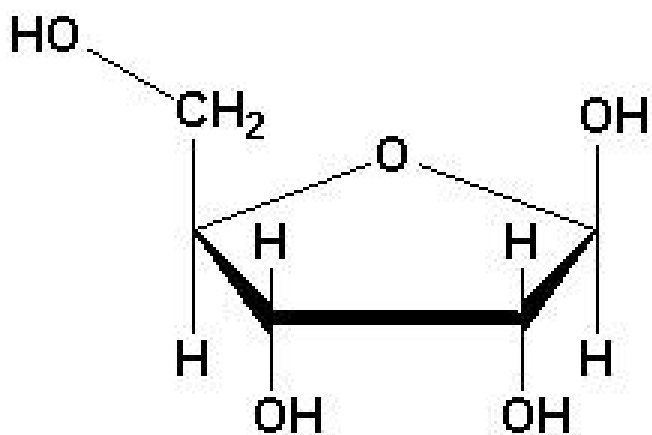
葡萄糖

甘露糖

半乳糖

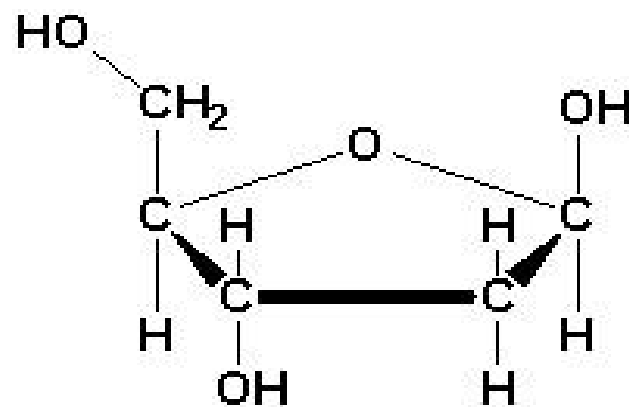
果糖

# 重要的戊糖



**D-Ribose**

**D-核糖**



**Deoxyribose**

**D-脱氧核糖**



## 2.单糖的重要衍生物

---

1) 糖醇：性质稳定、甜。如：

甘露醇：

山梨醇：

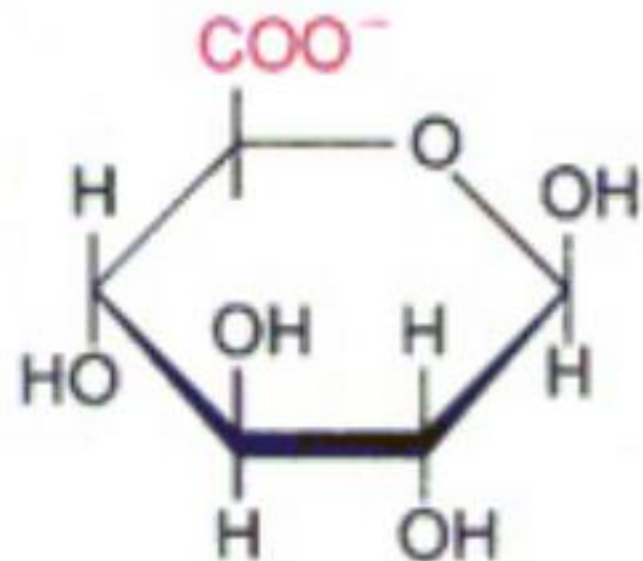
肌醇：对糖脂代谢有调节作用、B族Vit、  
从玉米淀粉或微生物发酵制取。

## 2) 糖醛酸:

单糖伯醇基氧化而得。

葡萄糖醛酸: 肝脏解毒剂;

半乳糖醛酸: 存在果胶中。



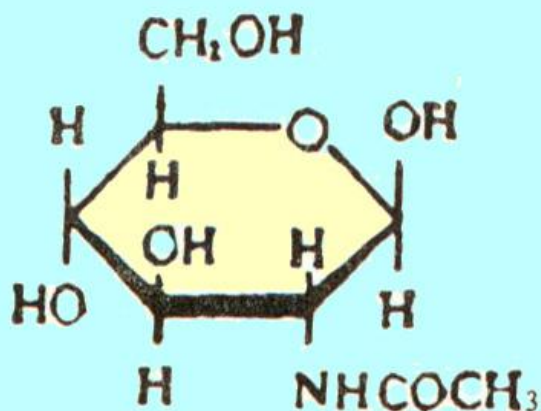
***β*-D-Glucuronic acid**

### 3) 糖胺：氨基葡萄糖

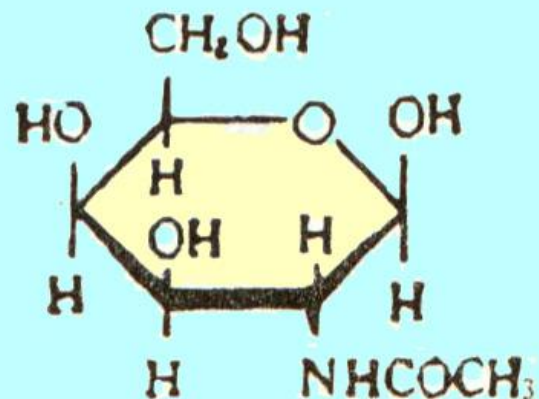
糖分子中的一个羟基被氨基取代。

如：**D-氨基葡萄糖**（几丁质）

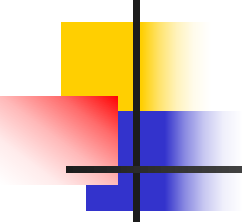
**半乳糖胺**（软骨素）



$\beta$ -D-2-乙酰氨基葡萄糖



$\beta$ -D-2-乙酰氨基半乳糖



---

## ■ 第三节 二 糖



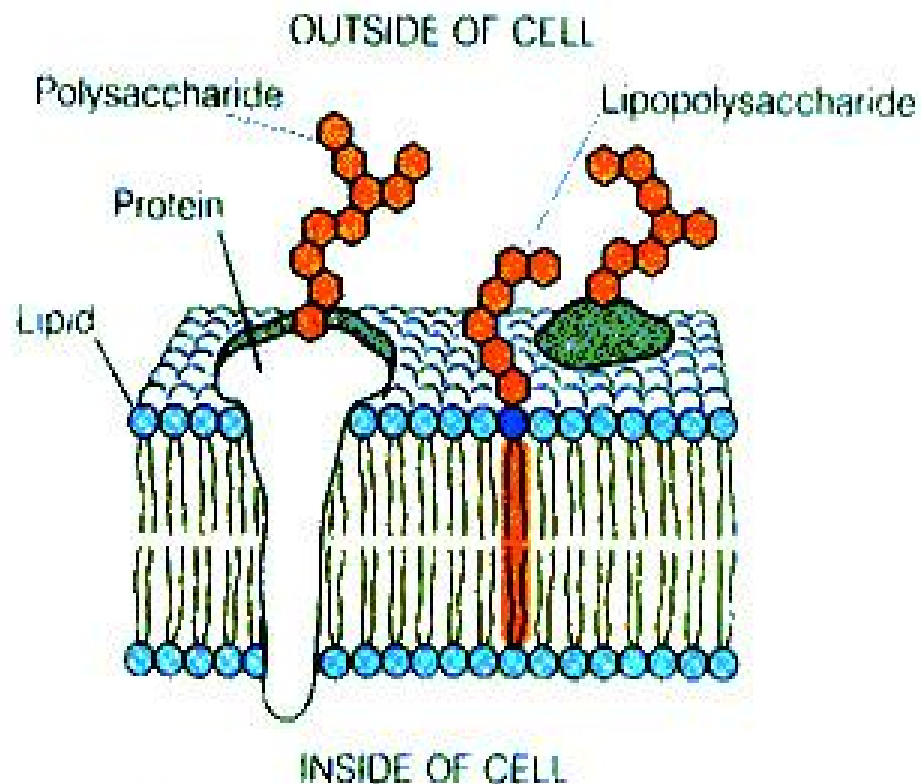
# 寡糖

---

- 1.概念：**少数单糖（2-10个）缩合的聚合物。
- 2.分布：**自然界分布的主要是双糖、三糖，
- 3.结构：**
  - ①单糖的组成；
  - ②糖苷键的连接方式；
  - ③糖苷键的连接位置。

## 4. 生物学功能

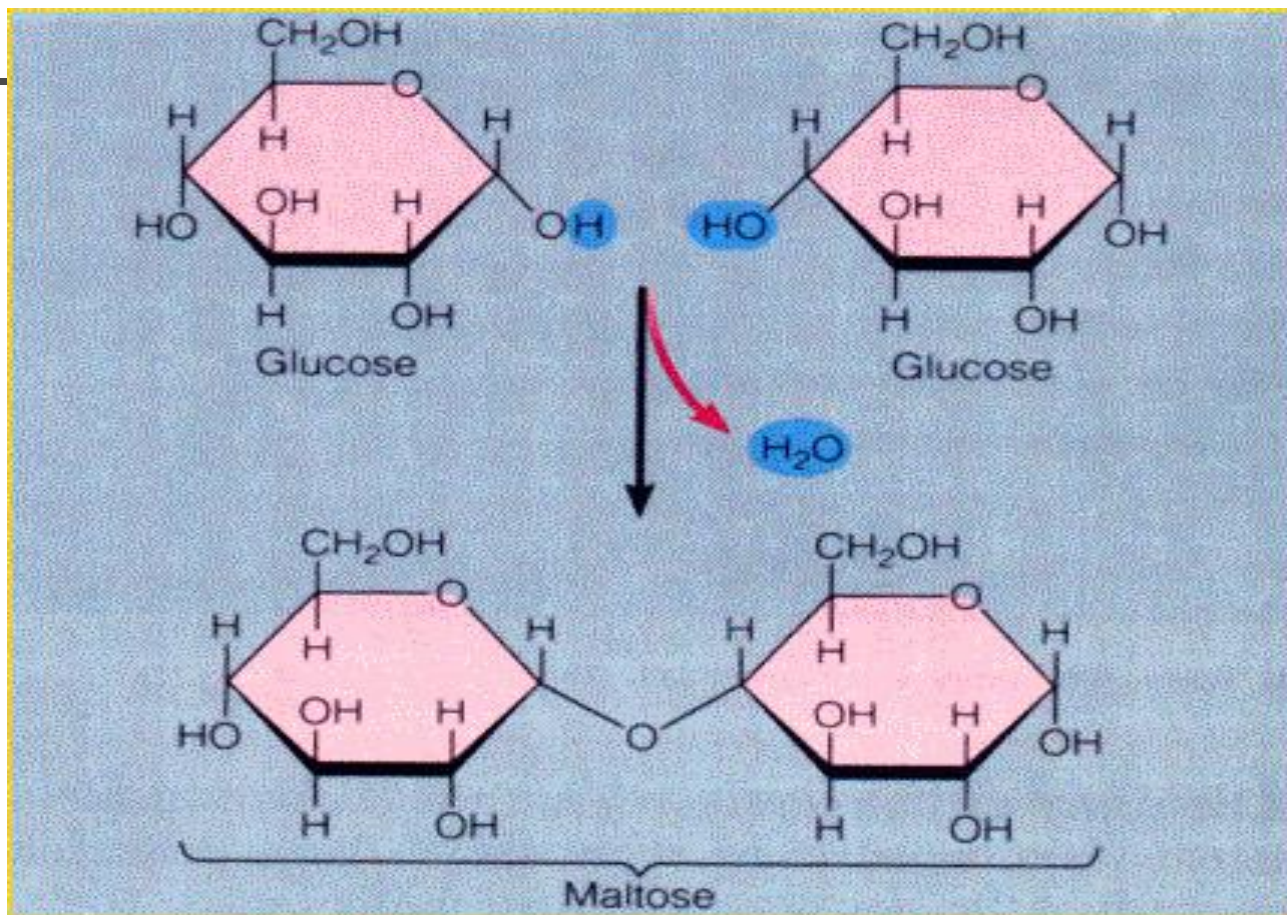
- 重要生物分子的组分；
- 结构成分；
- 信号分子；



(a) Cell surface oligosaccharides

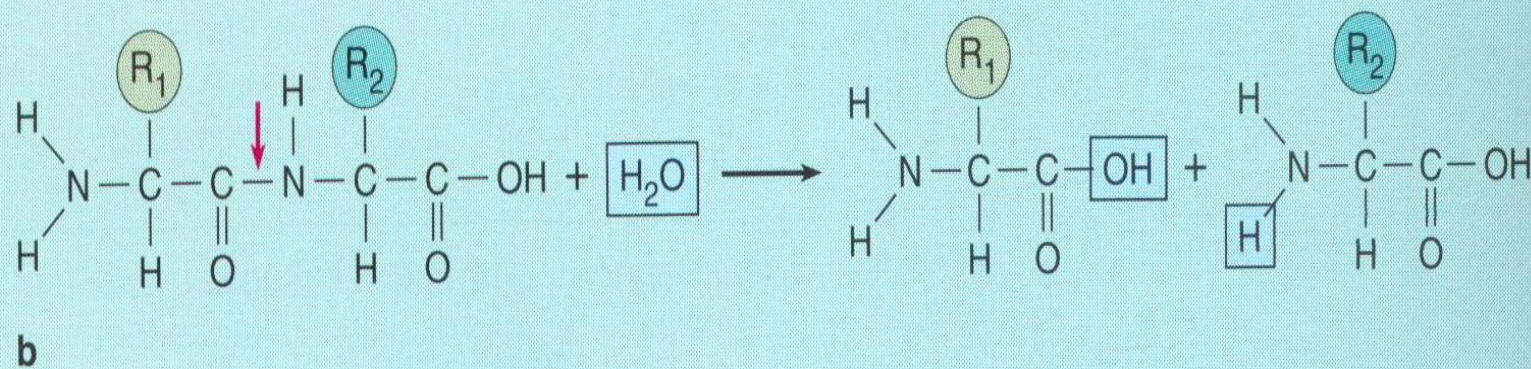
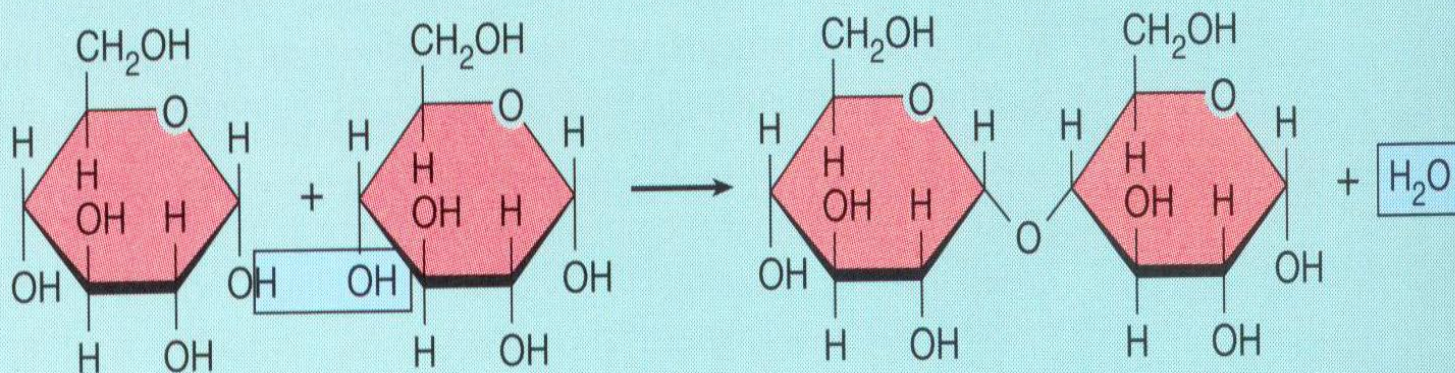


## 5. 糖苷键的形成

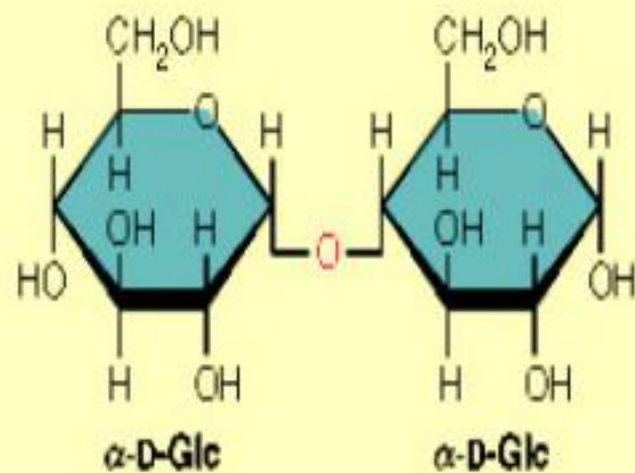
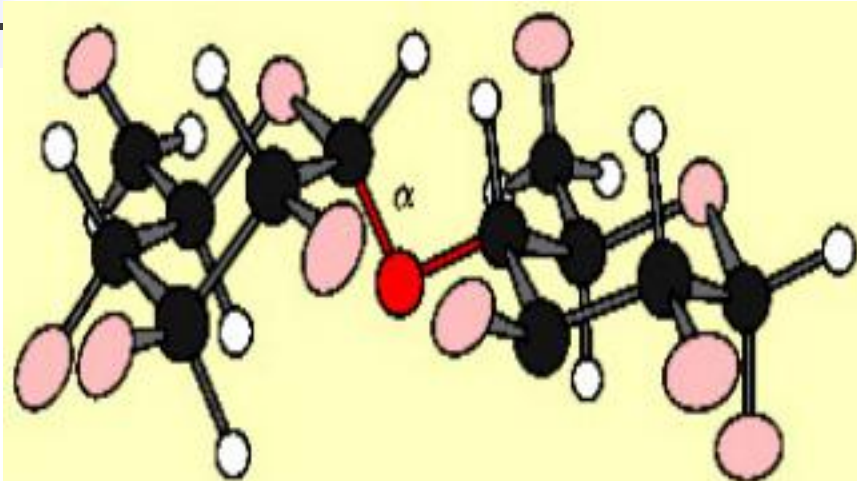




# 糖苷键与肽键

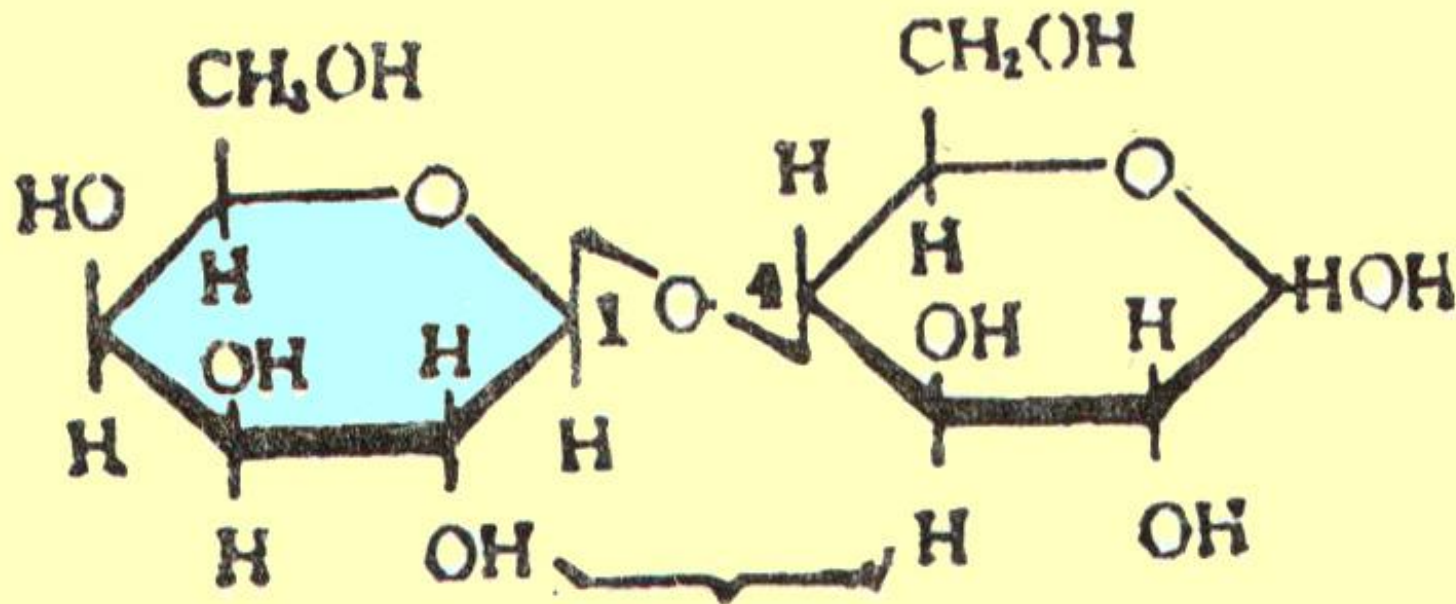


## 6.寡糖的种类





# 乳糖——半乳糖+葡萄糖



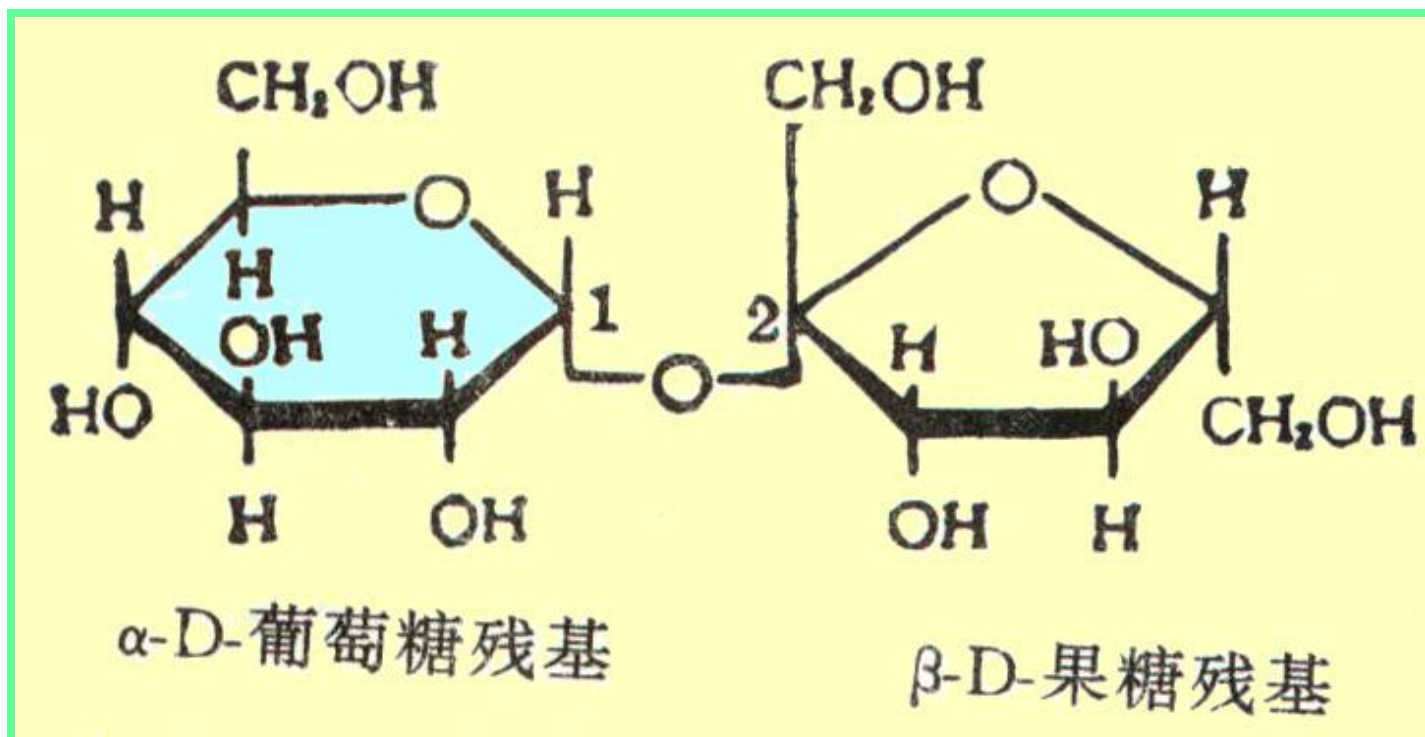
$\beta$ -1,4糖苷键

$\beta$ -D-半乳糖残基

D-葡萄糖残基

# 蔗糖——葡萄糖+果糖

$\alpha, \beta(1 \rightarrow 2)$  糖苷键







## 糖的相对甜度（以蔗糖为**100**计）

糖类名称	相对甜度
------	------

蔗糖	<b>100</b>
----	------------

果糖	<b>115-150</b>
----	----------------

葡萄糖	<b>69</b>
-----	-----------

半乳糖	<b>63</b>
-----	-----------

甘露糖	<b>59</b>
-----	-----------

山梨糖	<b>51</b>
-----	-----------

麦芽糖	<b>46</b>
-----	-----------

乳糖	<b>33</b>
----	-----------



## 7.寡糖的一般性质：

---

- **还原糖：**有游离半缩醛羟基的寡糖；  
如：麦芽糖、乳糖。
- **非还原糖：**无游离半缩醛羟基的寡糖；  
如：蔗糖。





---

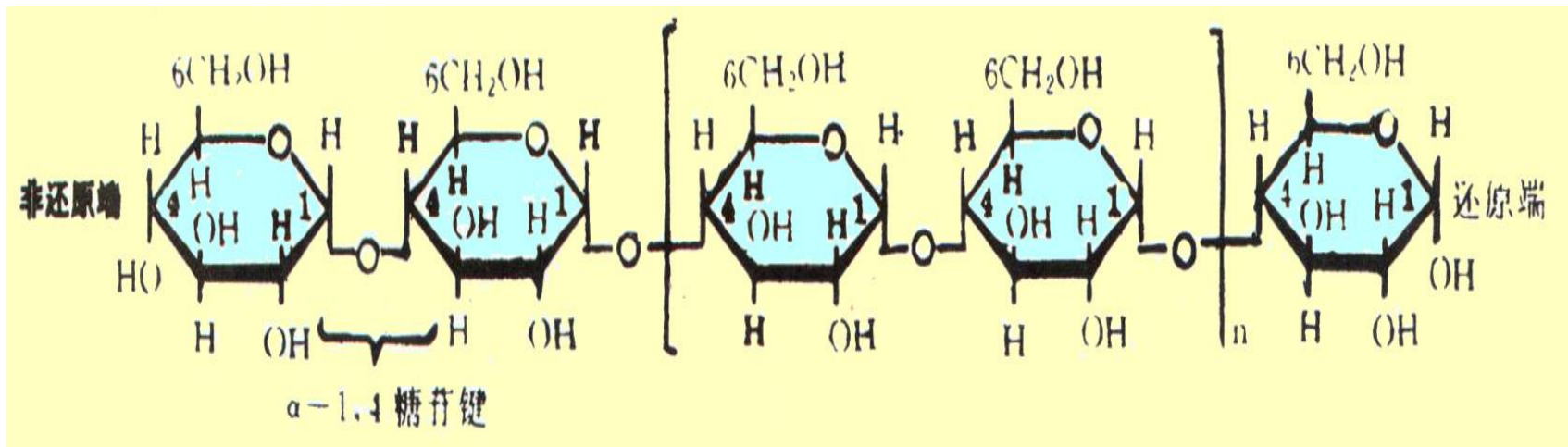
# ■ 第四节 多 糖

# 多糖

## (一) 多糖的概念:

1. 概念: 由多个单糖以糖苷键相连而成的高分子聚合物。

方向: 左: 非还原端;  
右: 还原端。





## 2. 多糖的性质：

---

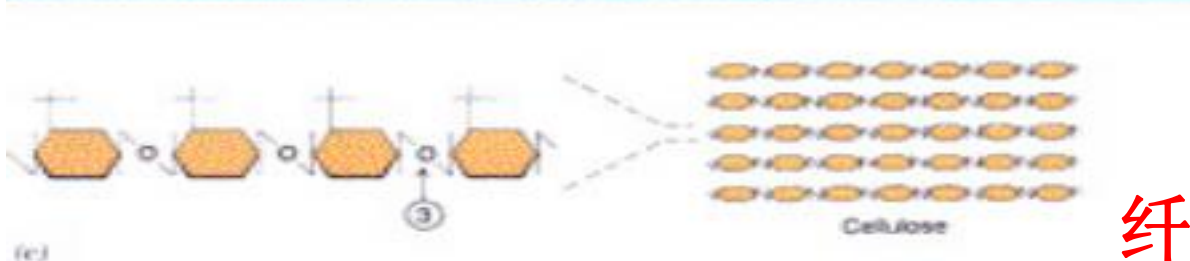
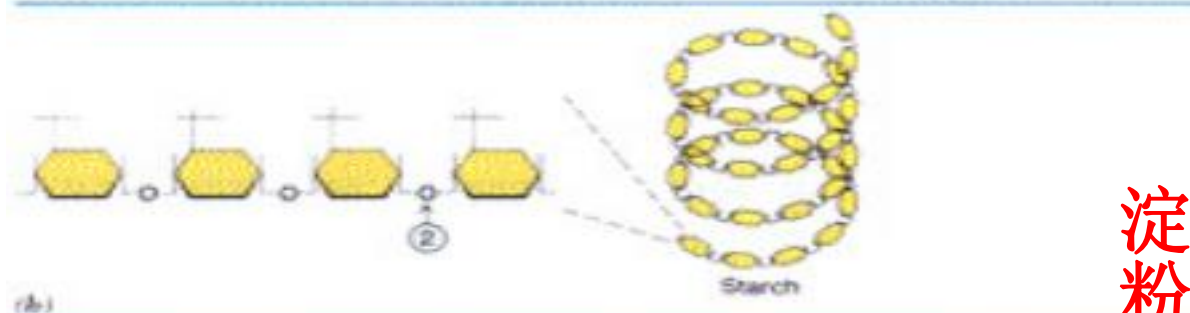
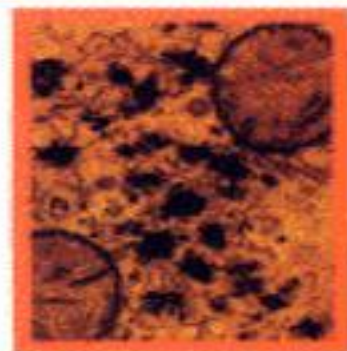
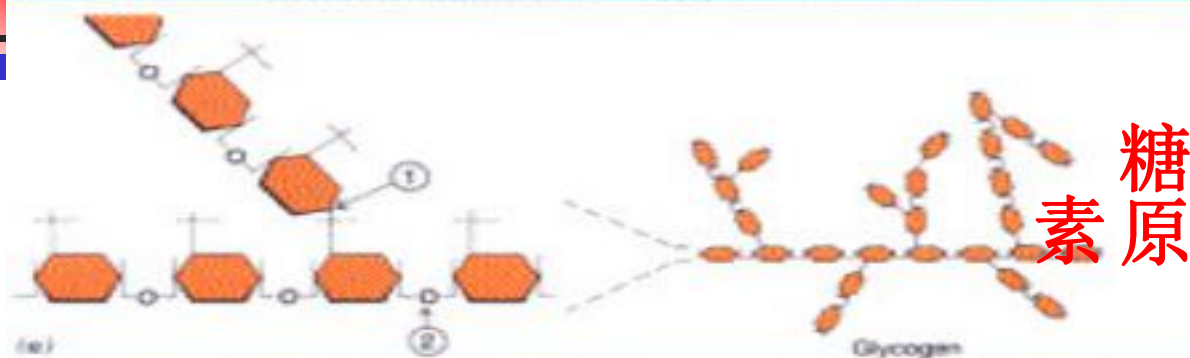
胶体溶液、  
无甜味、  
无还原性、  
有旋光性，但无变旋现象。

### 3. 多糖的结构:

- 一级结构：
  - ①单糖的组成；
  - ②糖苷键的类型；
  - ③单糖的排列顺序而异。
- 二级结构：取决于一级结构，指其分子骨架。

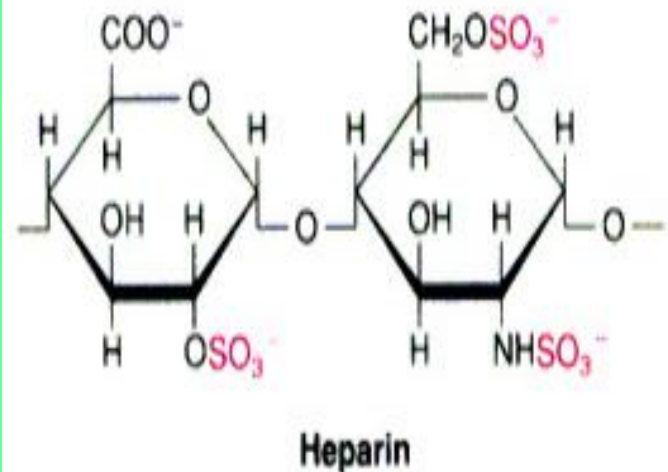
## 4.多糖的种类:

1) 均一多糖(同多糖): 由一种单糖缩合而成。

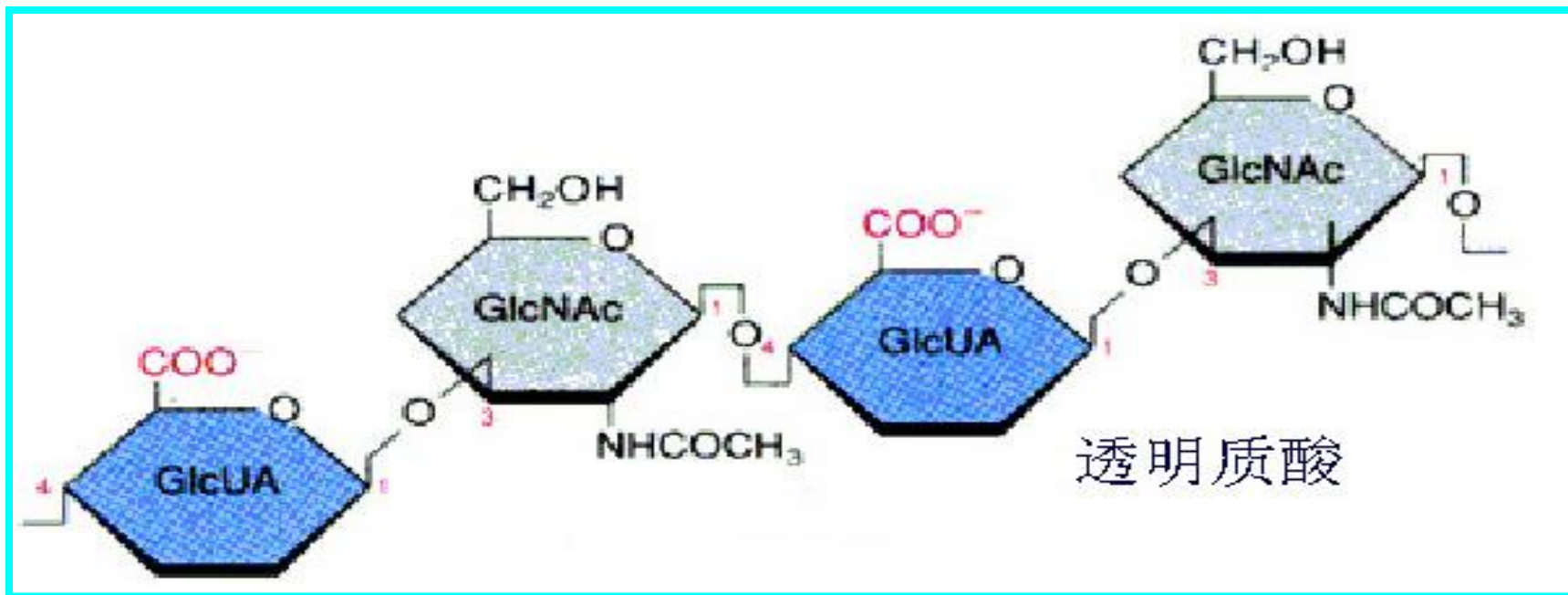


# 不均一多糖(杂多糖):

由不同类型单糖缩合而成。



肝素





## 5.主要功能:

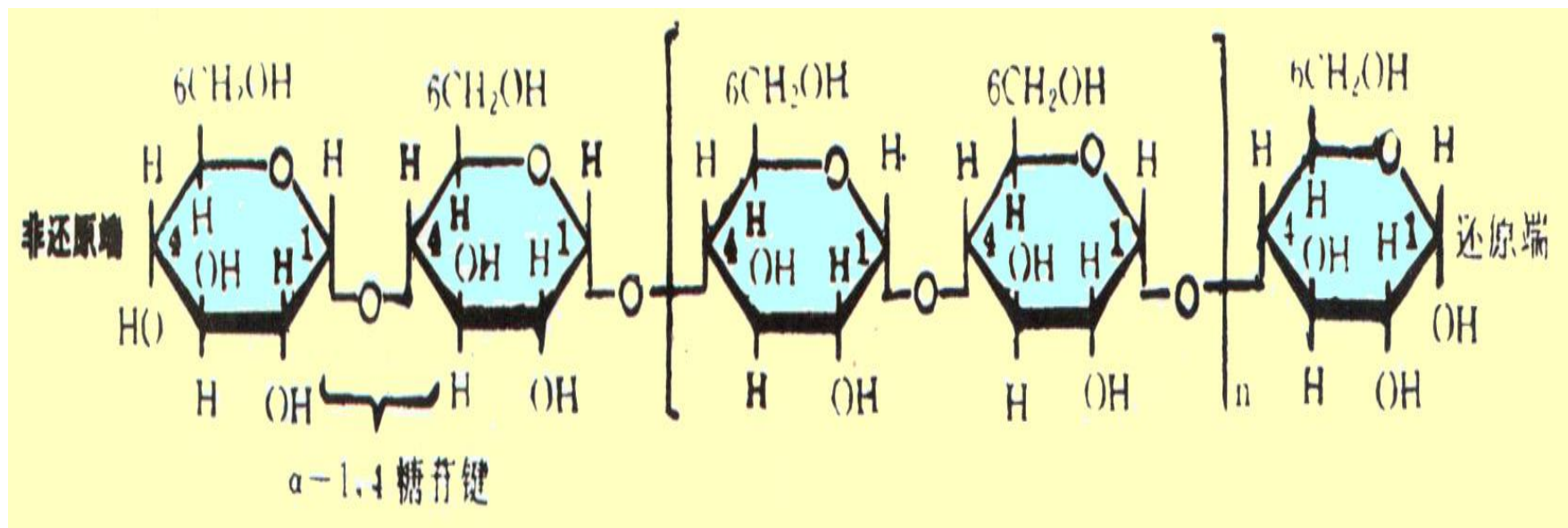
---

- 1) 作为动植物结构的骨架物质;
- 2) 作为储存物质;
- 3) 机体的防御功能;
- 4) 抗凝作用等等。

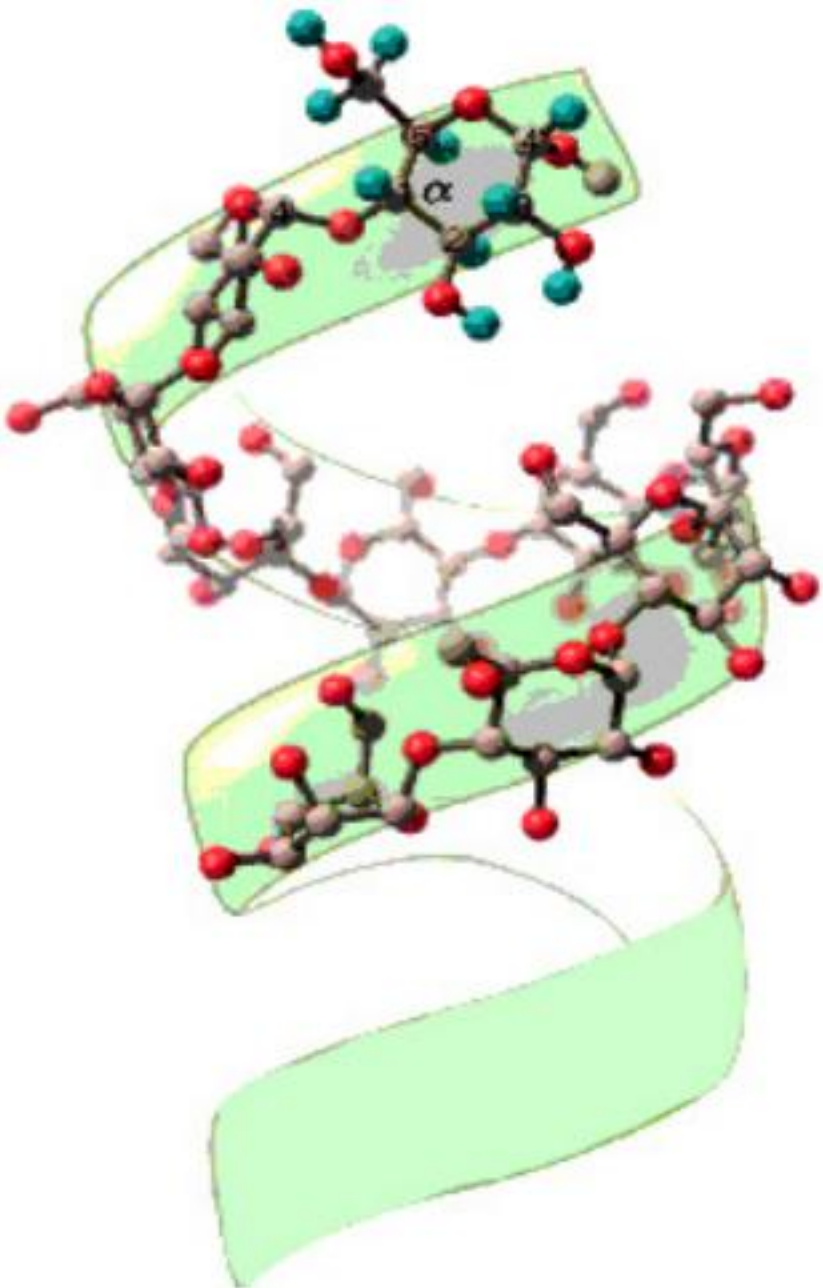
## (二) 生物学上重要的多糖

1. 淀粉：有两种分子组成；

1) 直链淀粉：葡萄糖分子以 $\alpha$  (1-4) 糖苷键缩合而成的多糖链。



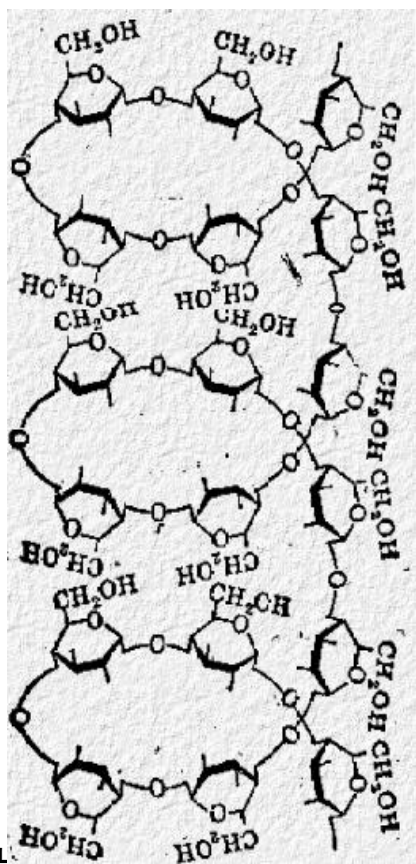
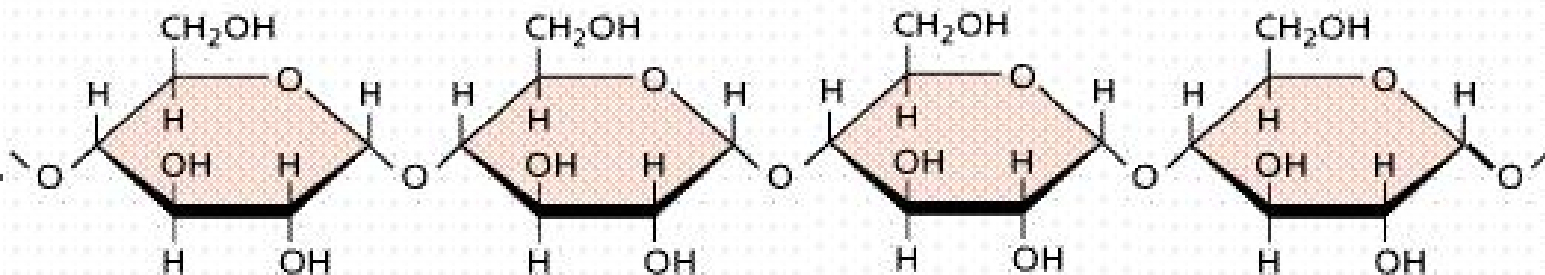




---

## 直链淀粉的二级结构 呈螺旋形

# 直链淀粉



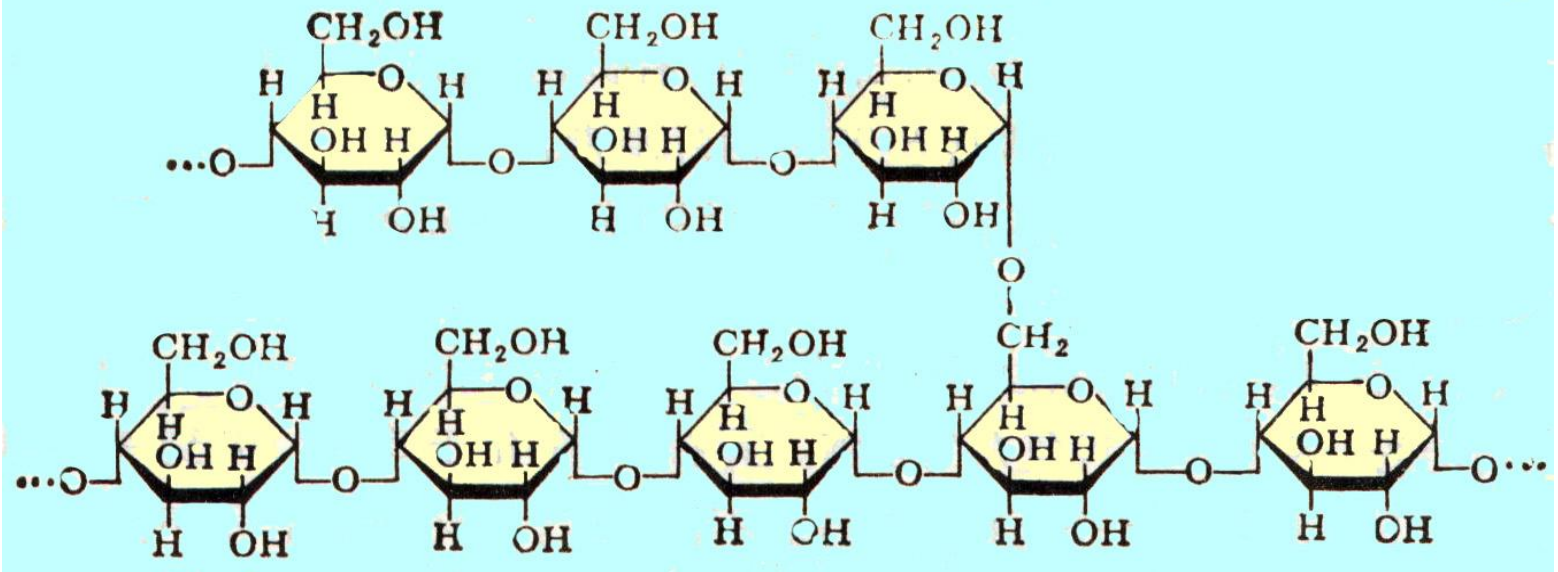
一级结构

$\alpha(1 \rightarrow 4)$  葡萄糖苷键

- 可溶于热水
- 250~300个糖分子
- 遇碘呈紫蓝色
- 易老化
- 粘度小

## 2) 支链淀粉:

分子中除有 $\alpha$ -1-4) 糖苷键 外, 还在分支点处有 $\alpha$ - (1-6 ) 糖苷键。每一分支有20-30个葡萄糖基, 各分支卷曲成螺旋。

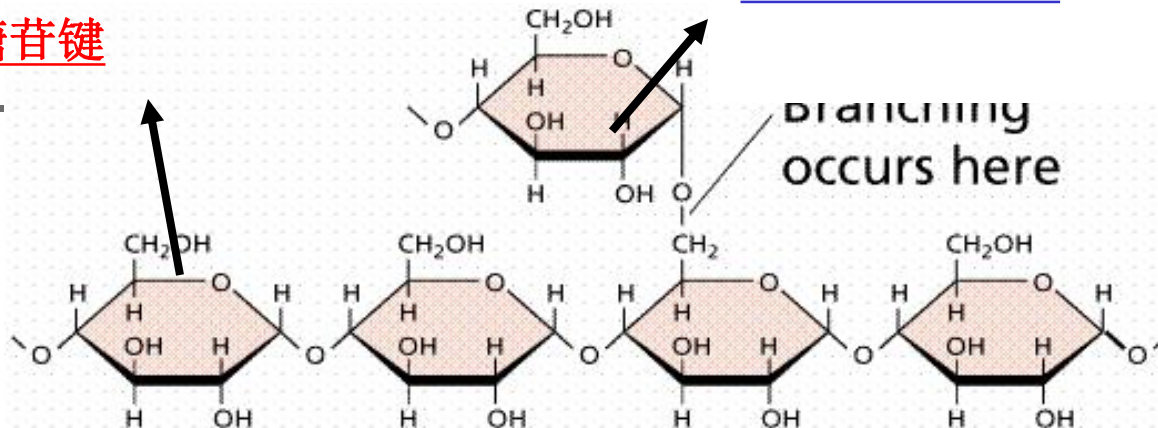


# 支链淀粉

$\alpha(1\rightarrow4)$  糖苷键

$\alpha(1\rightarrow6)$  糖苷键

空间结构

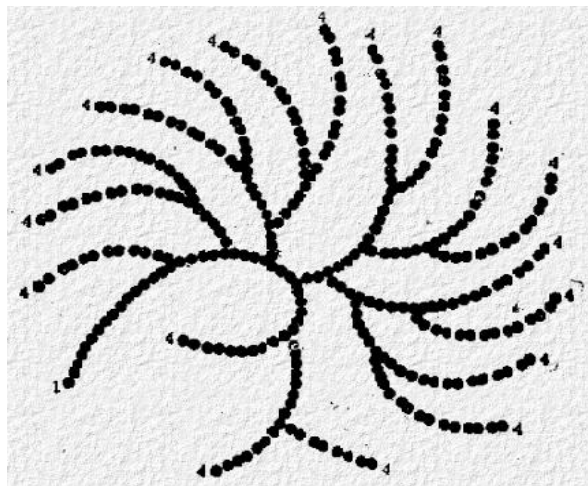


• 不易老化

• > 6,000 个糖分子

• 遇碘呈紫红色

• 粘度大



淀粉的降解:

在酸或淀粉酶作用下被降解，终产物为葡萄糖:

淀粉

遇碘呈  
蓝紫色



红色

红色糊精



不显色

无色糊精



不显色

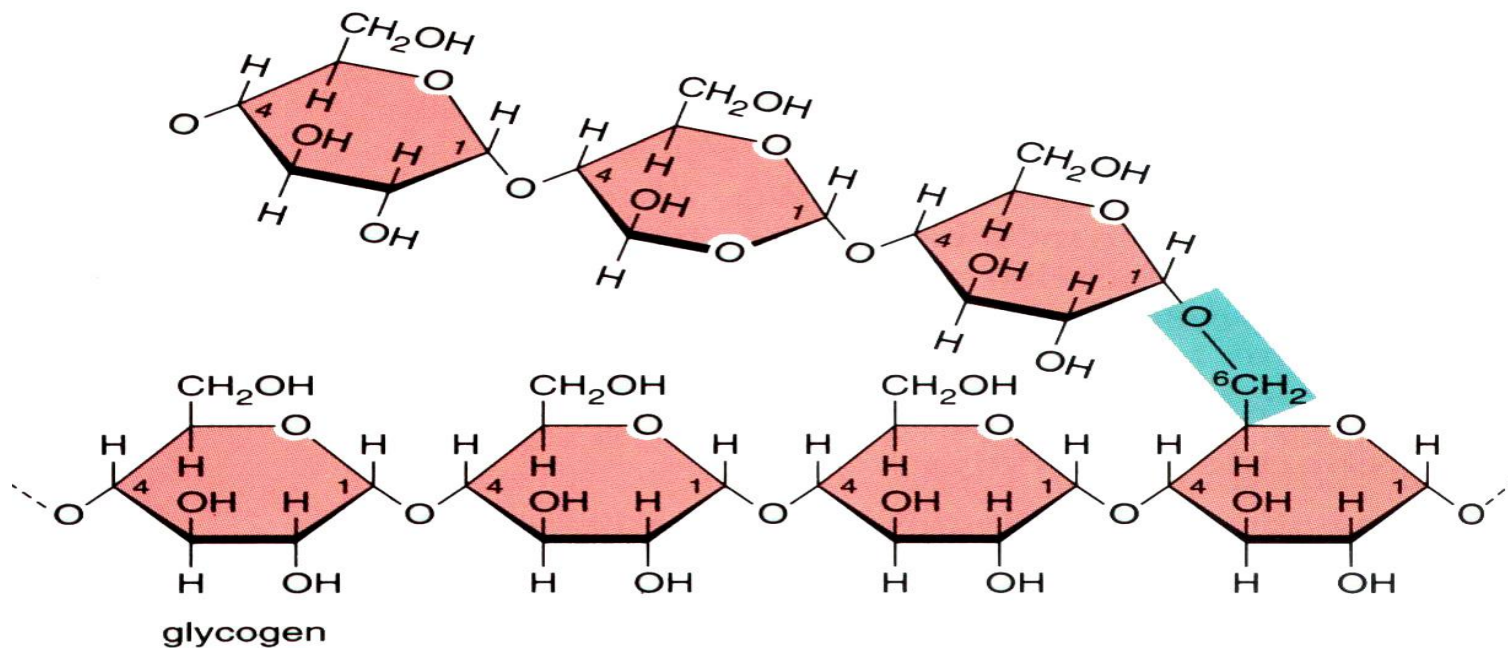
麦芽糖



葡萄糖

## 2. 糖原: $\alpha$ -D-葡萄糖多聚物

- 结构: 同支链淀粉; 区别在于分支程度更高, 分支链更短, 平均每**8-12**个残基发生一次分支。





- **分布：**

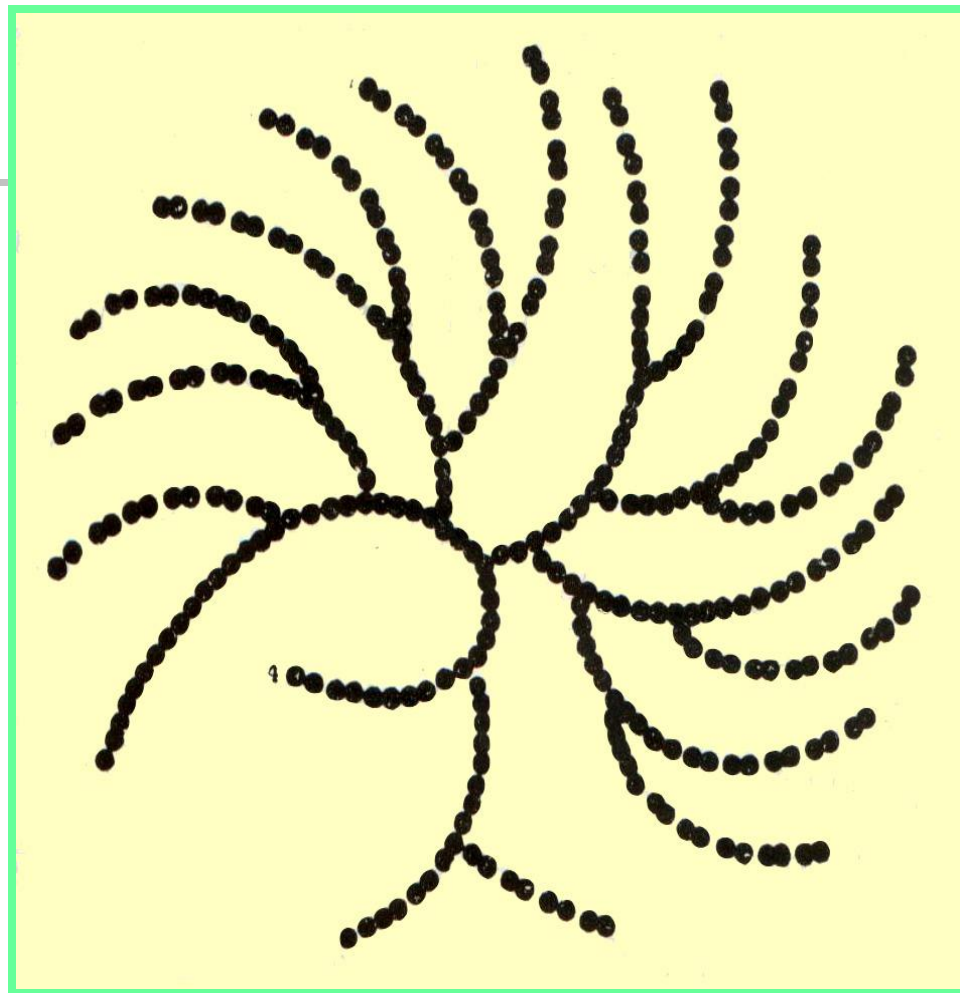
主要存在于动物肝、肌肉中。

- **特点：**

遇碘呈**红色**。

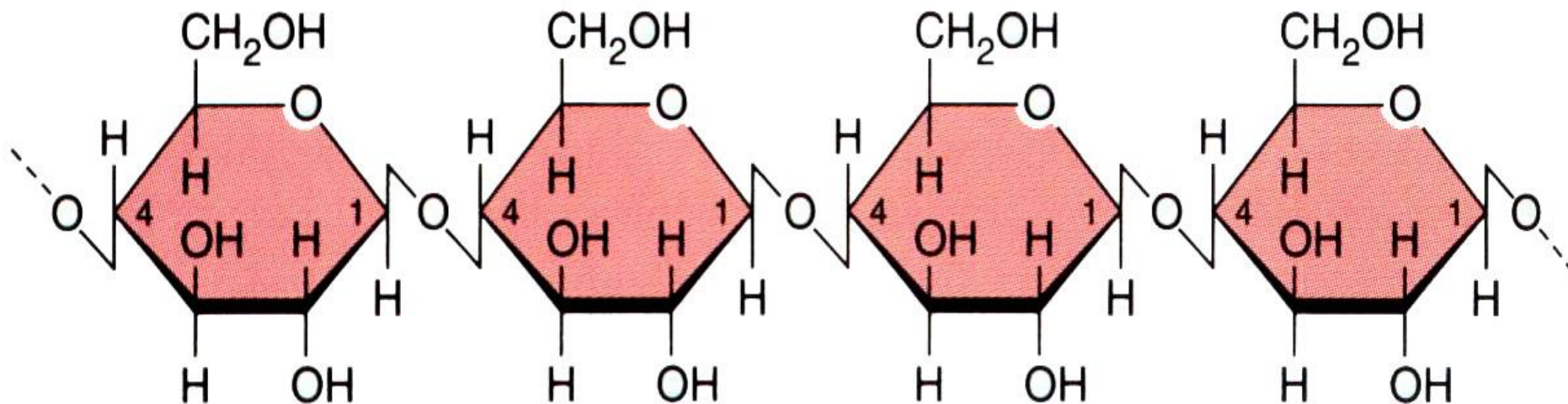
- **功能：**

同淀粉，亦称动物淀粉。  
其**合成与分解**取决于**血糖水平**。



### 3. 纤维素

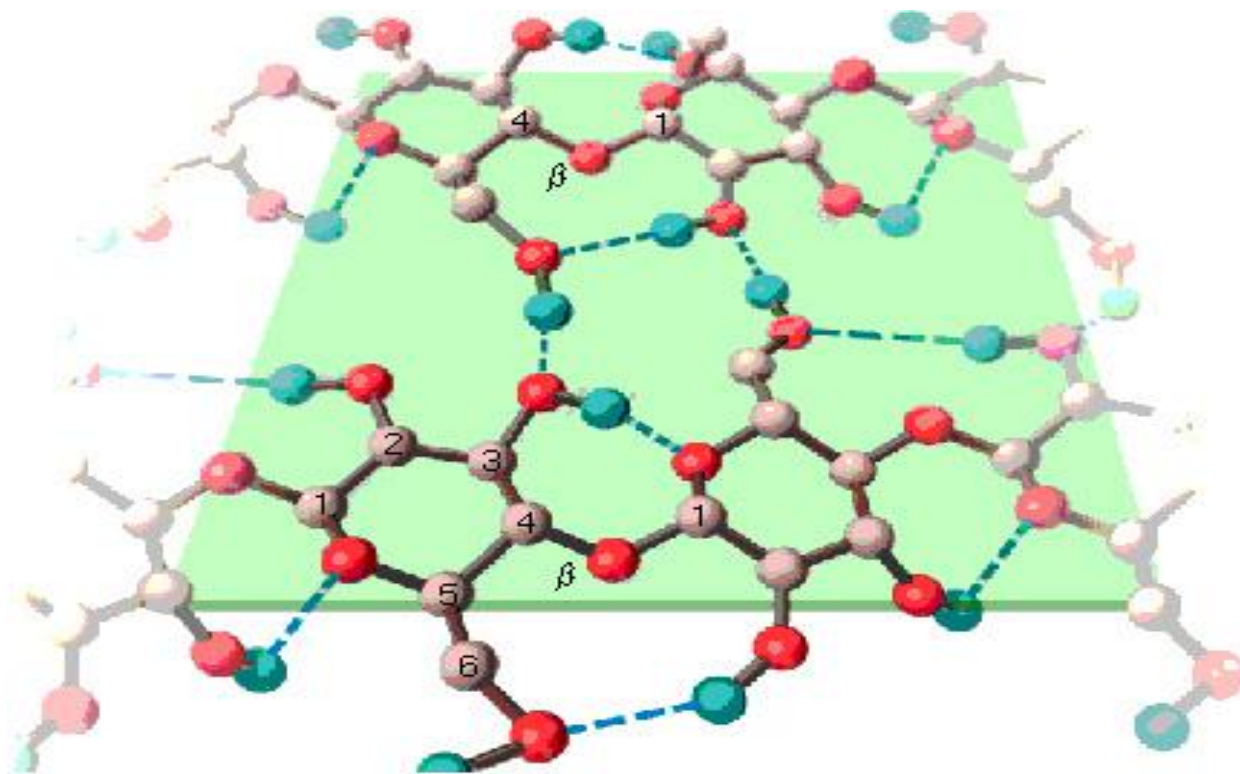
1) 结构：由D-葡萄糖以 $\beta$ （1-4）糖苷键连接起来的线形聚合物。

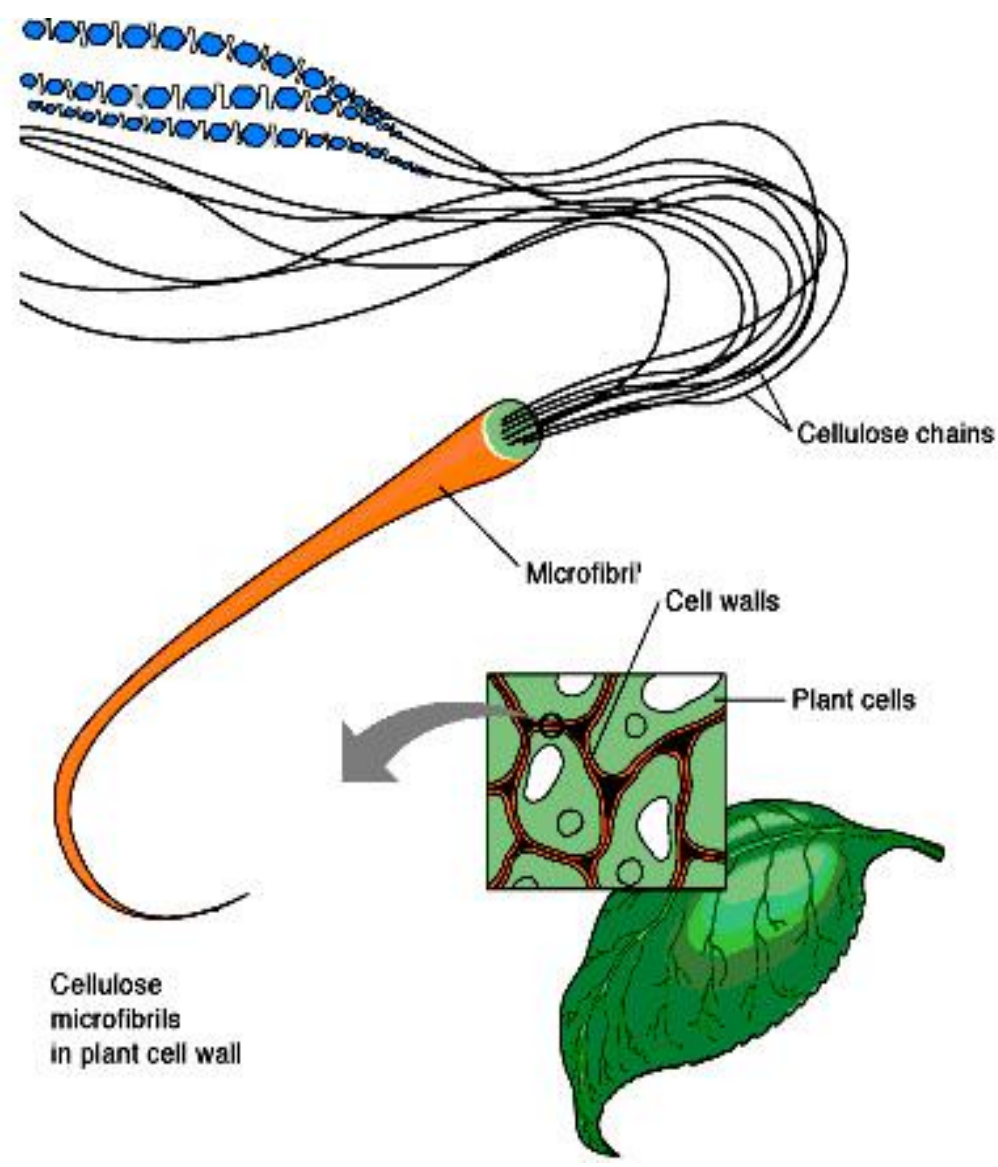
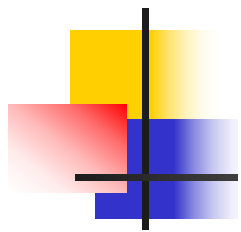


cellulose



# 纤维中纤维素分子以氢键构成微晶束





# 植物细胞壁中的纤维素



## 2) 性质:

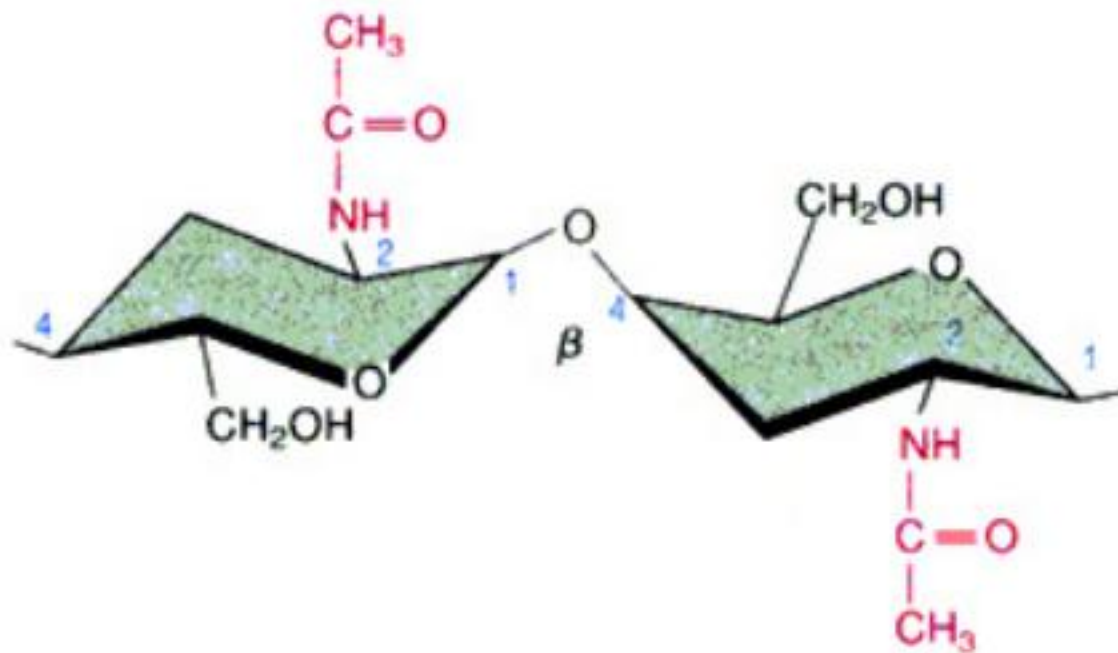
---

- 不溶于水，人体不能消化纤维素；
- 游离-OH中的H可被其它基团取代，构成各种高分子化合物：  
羧甲基纤维素、**DEAE-纤维素**等层析载体。
- 纤维素酶解成葡萄糖。

## 4.壳聚糖:

- N-乙酰D-氨基葡萄糖以 $\beta$  (1, 4) 糖苷键缩合而成。
- 结构与纤维素类似，但氢键比其多。
- 藻类、昆虫及甲壳类动物的结构组分。
- 目前研究开发在：黏结剂、药物辅料等。

# 基本单位是乙酰氨基葡萄糖



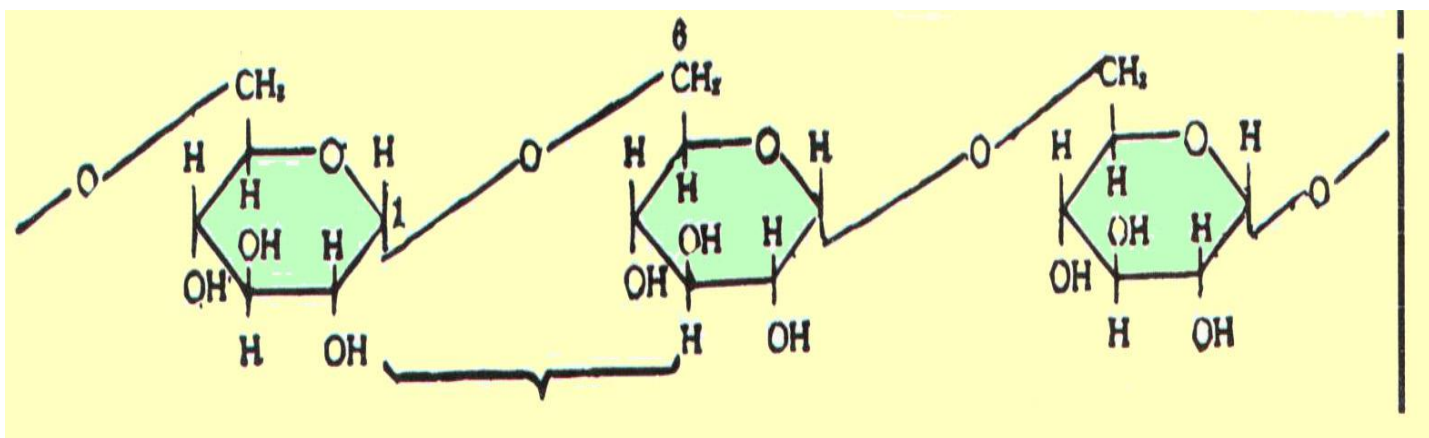
Chitin

## 5. 右旋糖苷——人工合成的葡聚糖

结构：主链： $\alpha$ -1,6糖苷键；

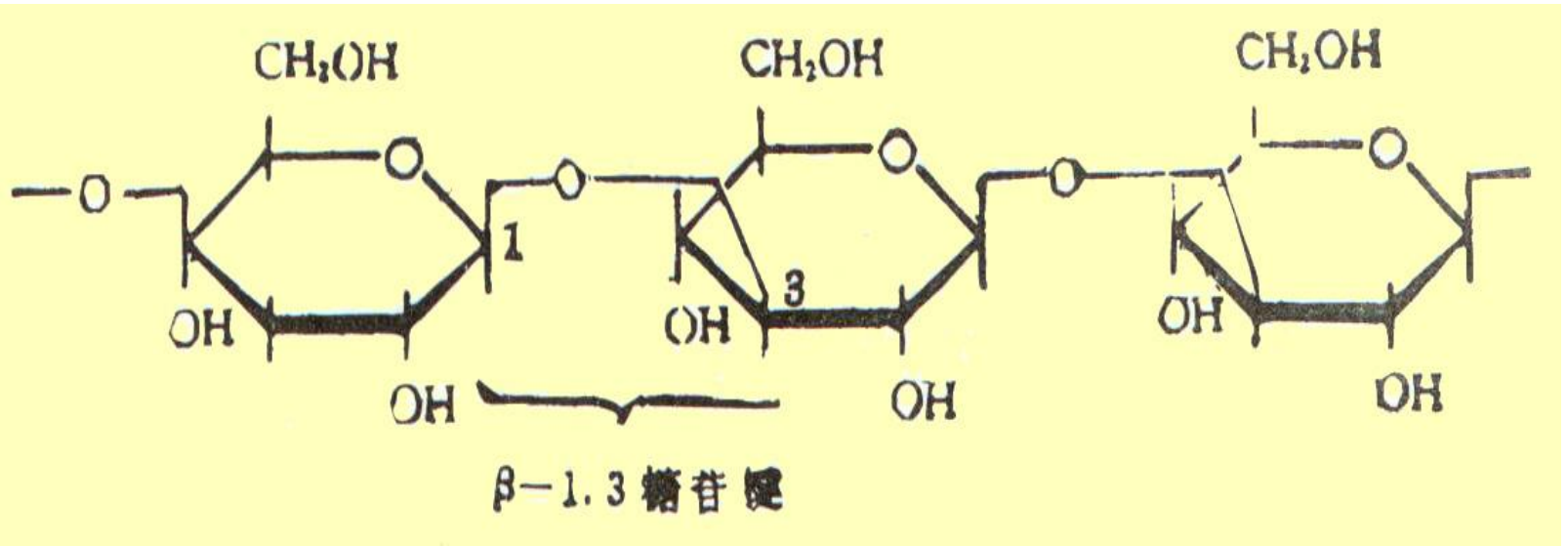
支链： $\alpha$ -1,3和 $\alpha$ -1,4糖苷键

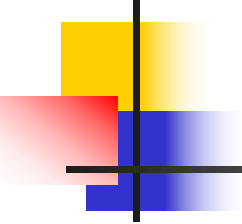
- 功能：降低血粘度、抗血栓、改善微循环、利尿



## 其它多糖:

- 香菇多糖:  $\beta$ -1,3葡聚糖, 对肉瘤有抑制
- 茯苓多糖:  $\beta$ -1,3葡聚糖, 对肉瘤有抑制
- 昆布多糖:  $\beta$ -1,3葡聚糖, 可治疗动脉粥样硬化。





---

## ■ 第五节 复合多糖



# 糖复合物

- 糖与非糖物质结合而成。

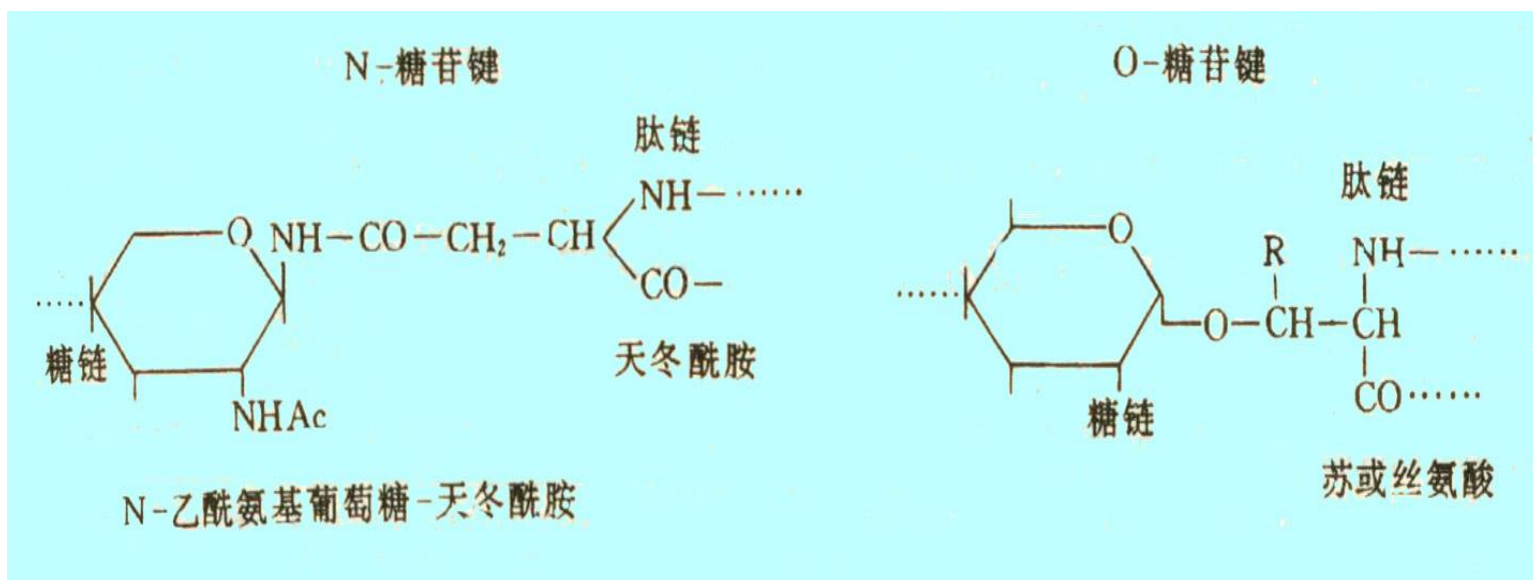
## (一)、糖与蛋白质的复合物

种类：**糖蛋白**：主要性质接近蛋白质；  
**蛋白多糖**：性质以多糖为主。

## 糖类与蛋白质的连接方式:

**N-糖苷键:** Asn的氨基与糖半缩醛-OH间形成;

**O-糖苷键:** Thr、Ser等的-OH与糖半缩醛-OH间形成。





# 1.糖蛋白

---

- 种类多：包括某些酶、激素、血浆糖蛋白、抗体、粘液物质及膜蛋白。
- 特点：高粘度
- 功能多：润滑作用、保护作用、肽链加工、运输作用、分子识别、临床鉴定。

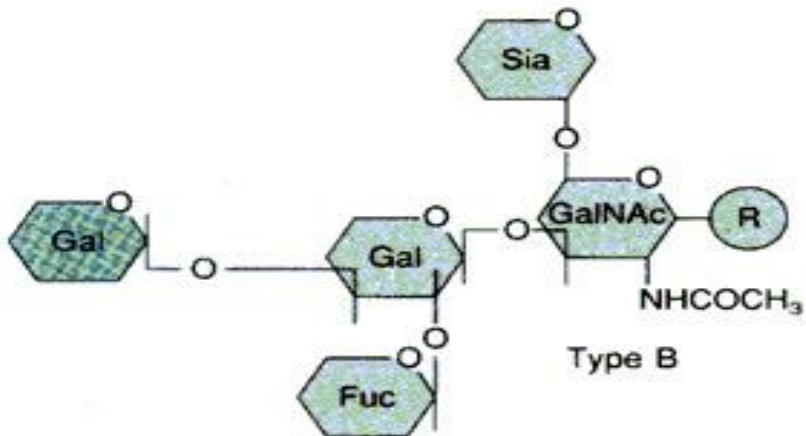
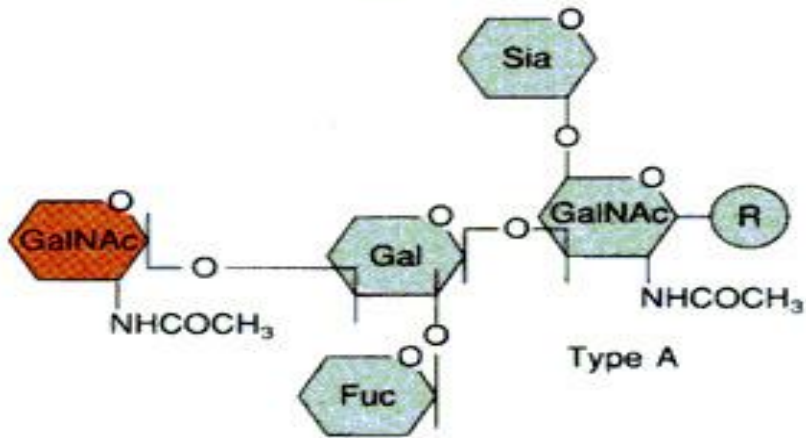
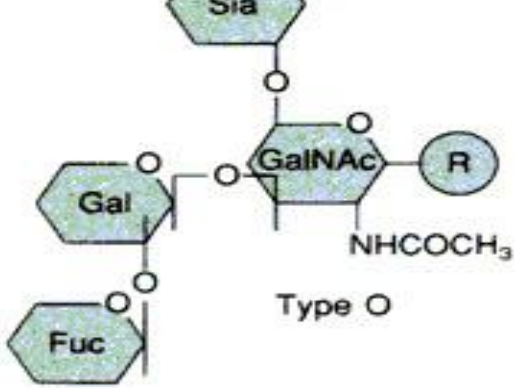
# ABO血型物质

**O型:**糖链末端半乳糖  
连接仅有岩藻糖;

**A型:**糖链末端半乳糖  
连接岩藻糖外还有  
**N-乙酰氨**  
基半乳糖;

**B型:**糖链末端半乳糖  
连接岩藻糖外还有  
半乳糖;

**AB型:**是**A型**与**B型**末  
端糖基的总和。





## 2. 蛋白聚糖

组成:

糖胺聚糖与核心蛋白以共价键连接而成。

- 功能各异:

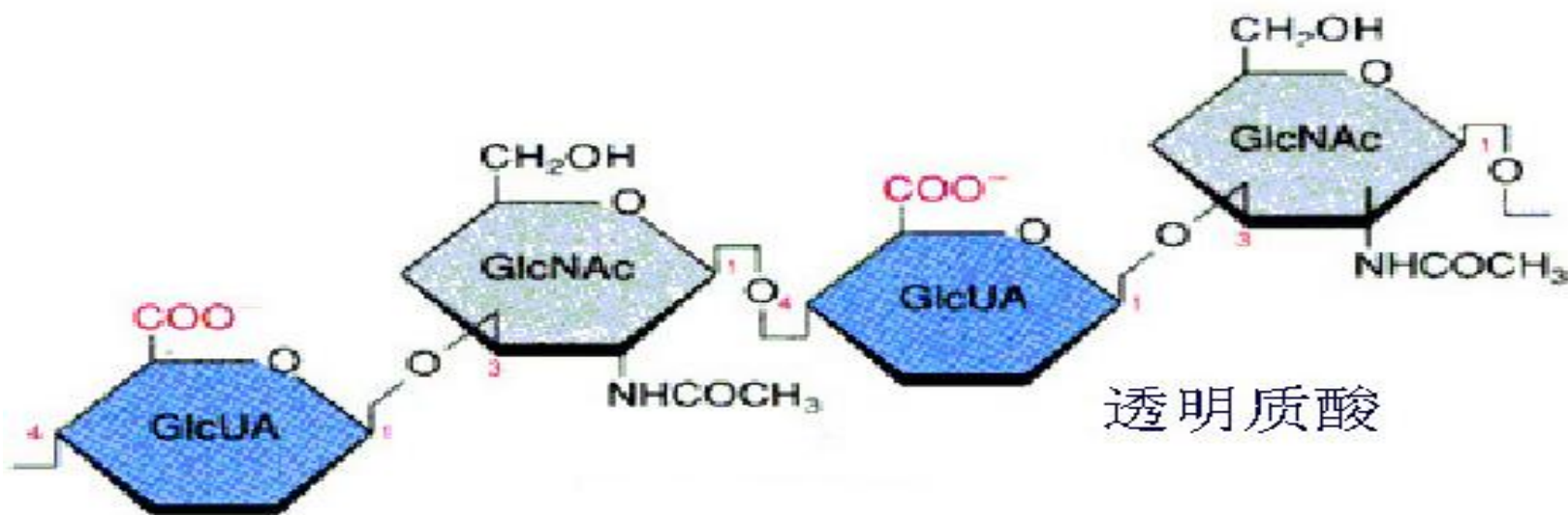
结缔组织的组分; 硫酸软骨素**A**

抗凝血作用; 肝素

保护作用 等。透明质酸

# 1) 透明质酸

- 葡萄糖醛酸和N-乙酰氨基葡萄糖以 $\beta$ -1,3和 $\beta$ -1,4糖苷键交替连接而成

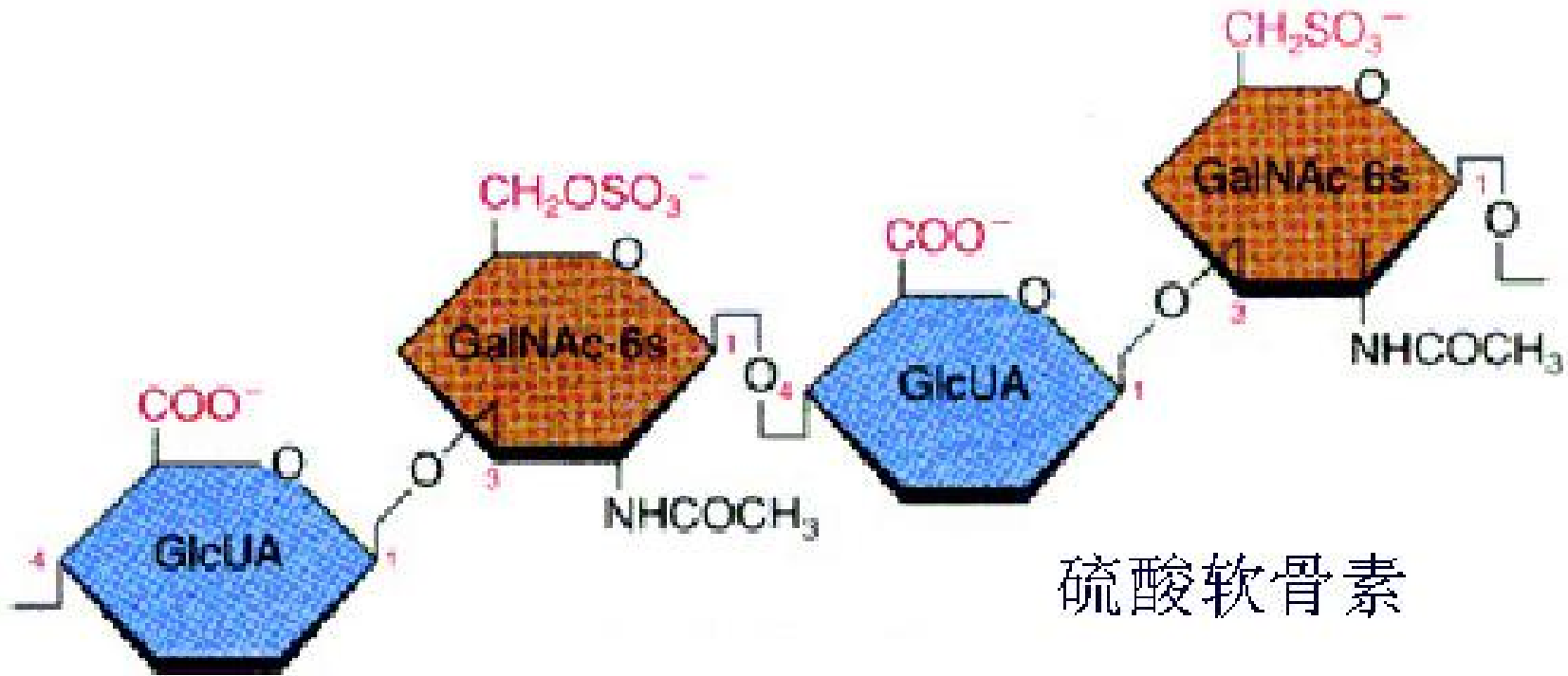


- 在皮肤、眼玻璃体、脐带等组织及卵子表面，起保护作用。

## 2) 硫酸软骨素

由N-乙酰半乳糖胺硫酸酯与葡萄糖醛酸组成。

- 是软骨、腱和骨的主要结构成分。

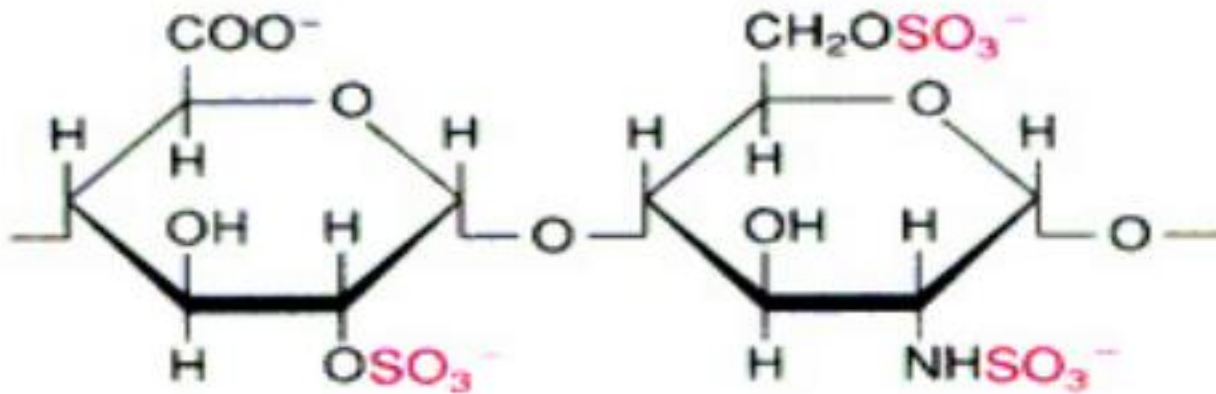




### 3) 肝素

由硫酸艾杜糖醛酸与二硫酸氨基葡萄糖以 $\beta$ -1,4和 $\alpha$ -1,4糖苷键交替连接而成。

- 抗血凝剂。



Heparin

透明质酸

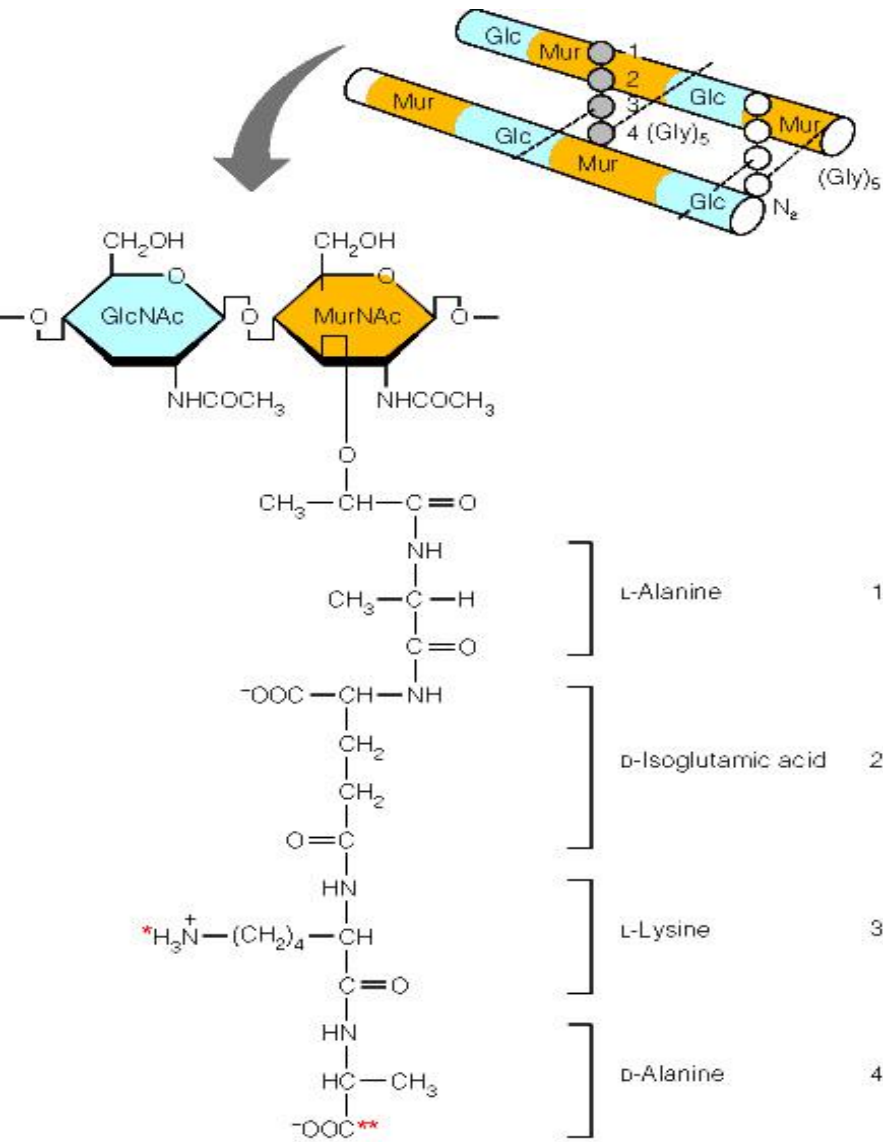
连接蛋白

核心蛋白

硫酸软骨素

硫酸角质素

## 4) 牛软骨中的蛋白聚糖



# 5) 细菌细胞壁

## ——肽聚糖

## (二) 糖脂类:

- 脂类与糖的缩合物。
- 种类：脑苷脂、神经节苷脂、脂多糖、
- 功能：主要在细胞膜表面，是细胞识别的分子基础。

