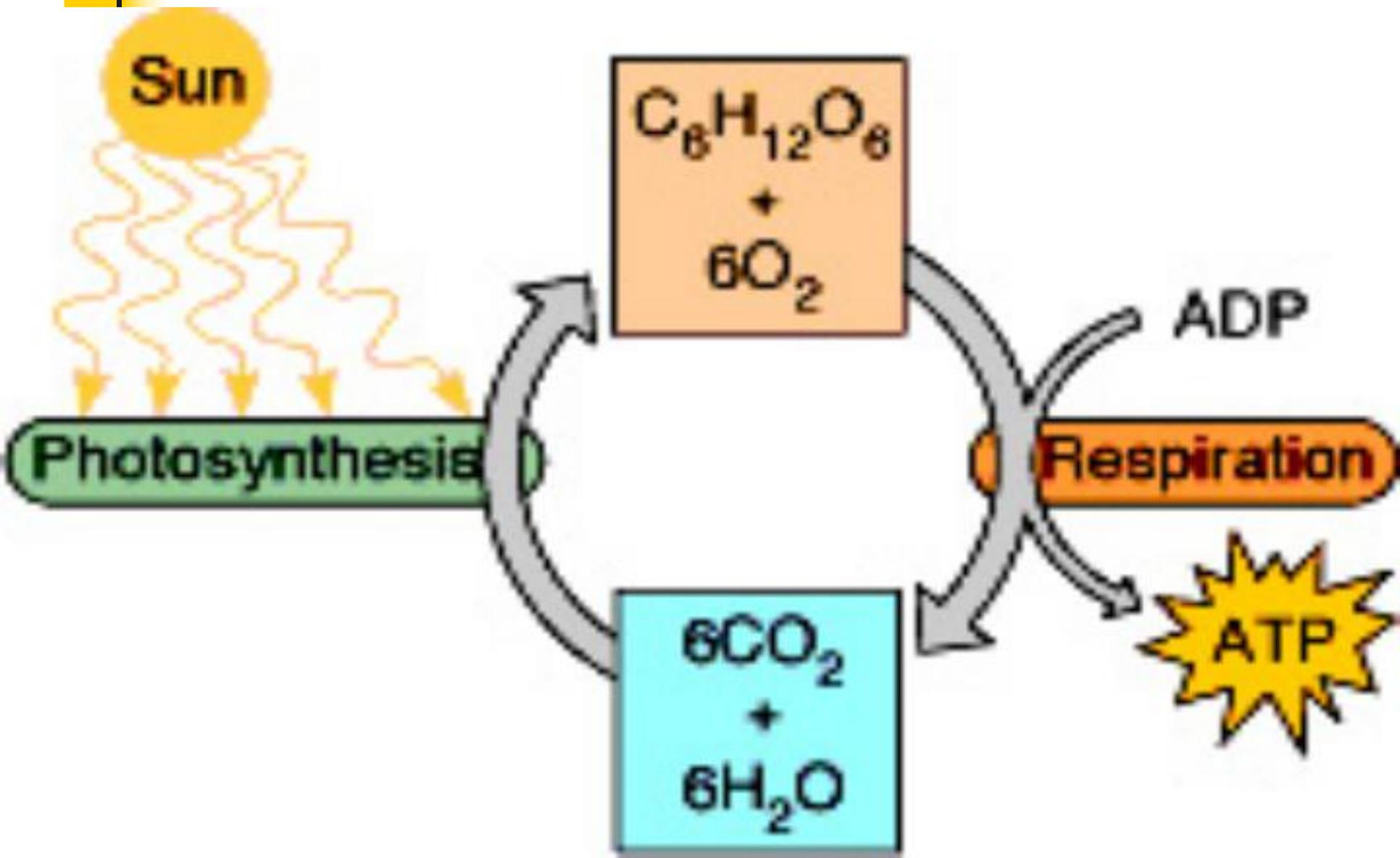


第5章 糖类的化学

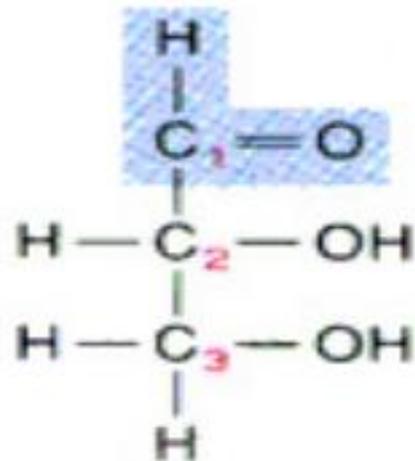
- 糖的一般概念
- 单糖
- 寡糖
- 多糖及其复合物

一、糖的一般概念

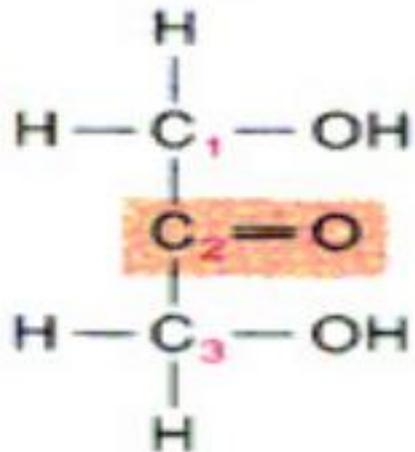


(一) 概念:

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:

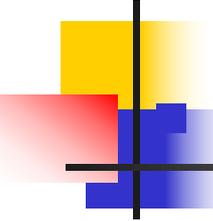
■ 按其水解情况分类:

■ **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。

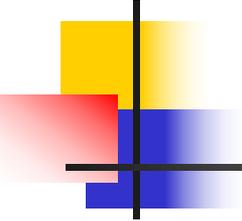
如：淀粉 \longrightarrow n葡萄糖

■ **复合糖：**与非糖物质结合的糖。

如：糖蛋白等。

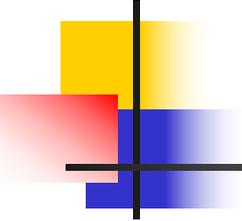
■ **衍生糖：**糖的衍生物。

■ 如：糖酸、糖胺等。



(四) 功能:

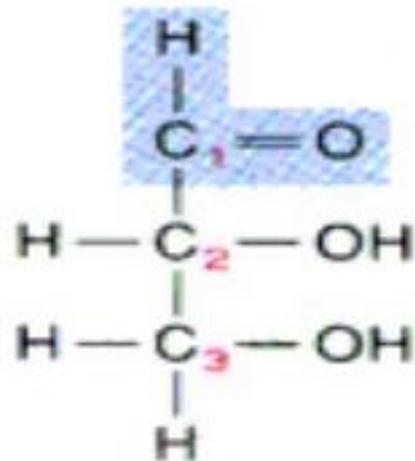
- 作为能源
- 作为碳源
- 作为结构性物质
- 细胞识别和信息传递的重要参与者。



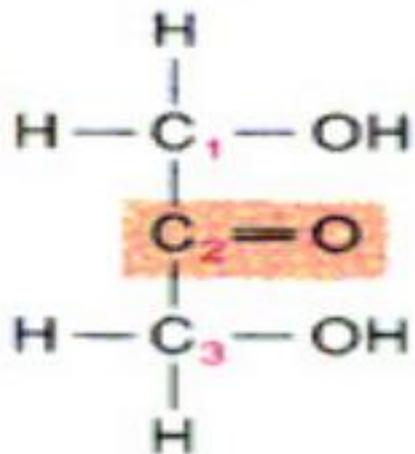
■ 第二节 单糖

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:

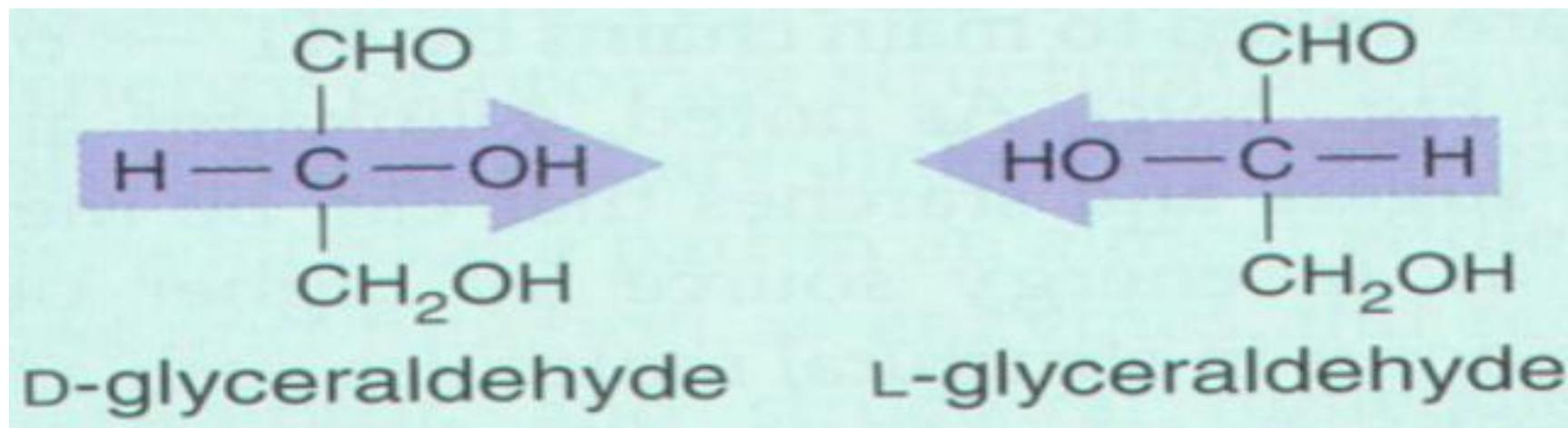
1) D & L 构型

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

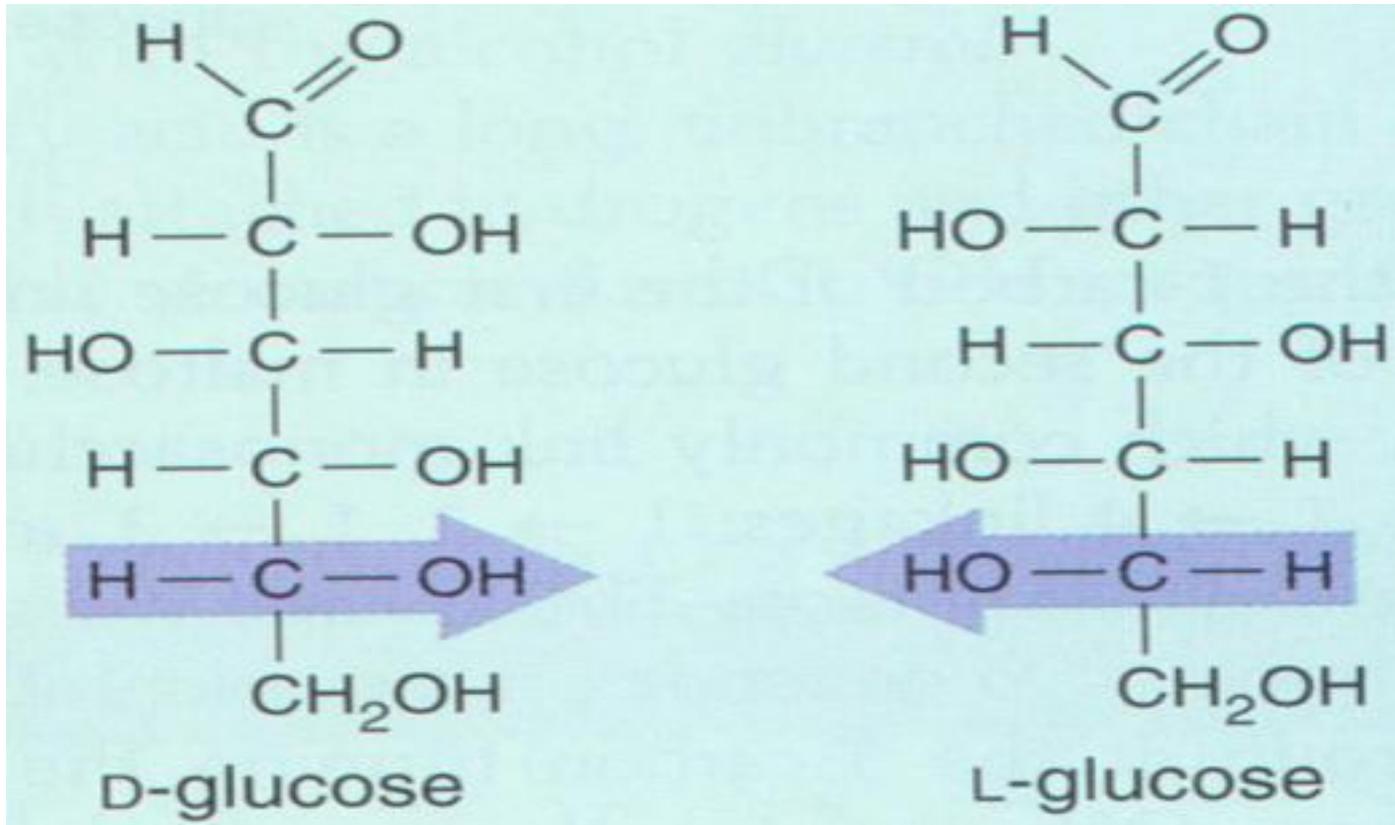
天然单糖大多数是 D-型糖。

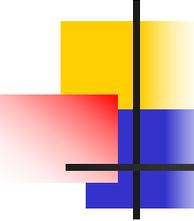
2) 旋光性: 右旋: +; 左: -;



2. 结构

1) 链式结构:

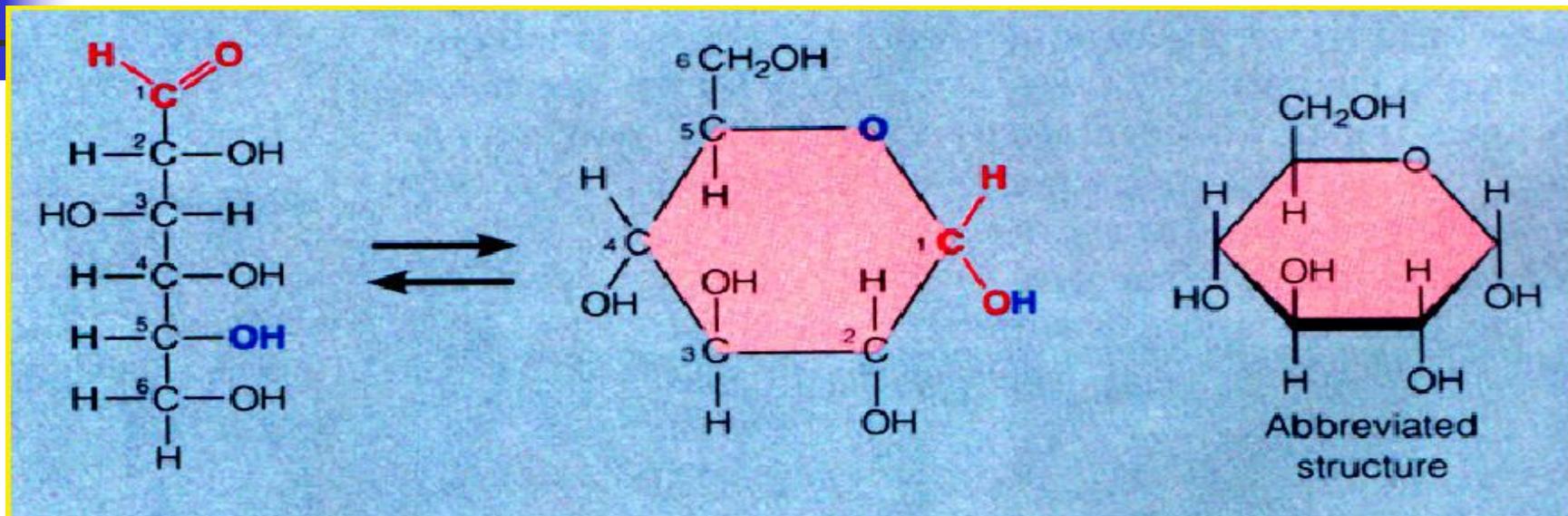




2) 环式结构

- 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



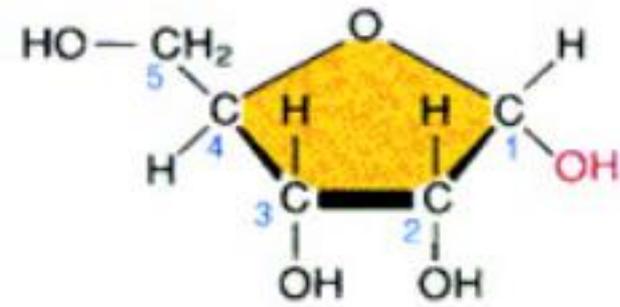
Furan

呋喃糖

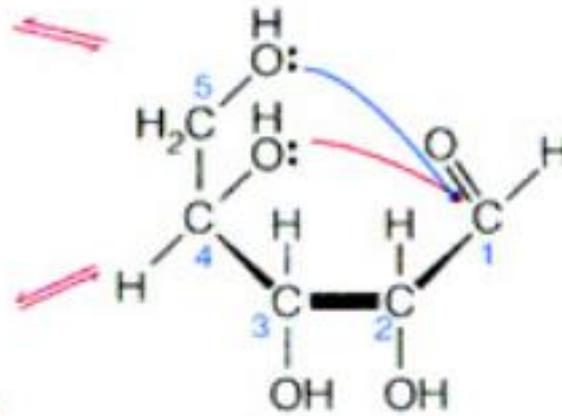


Pyran

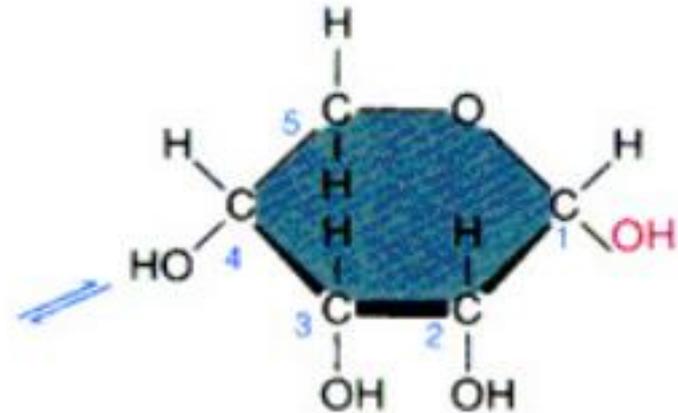
吡喃糖



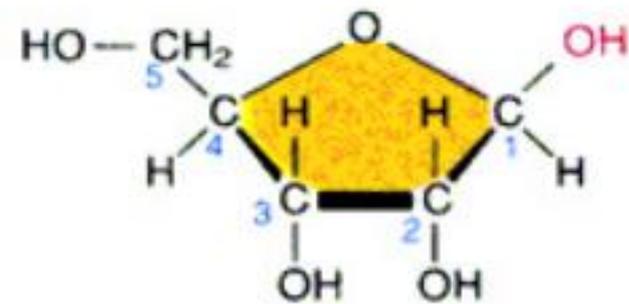
α -D-Ribofuranose



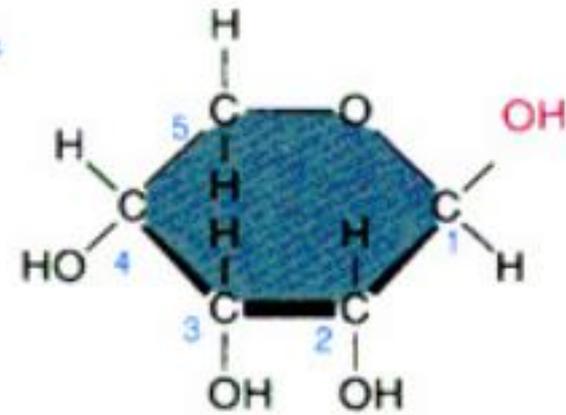
D-Ribose



α -D-Ribopyranose

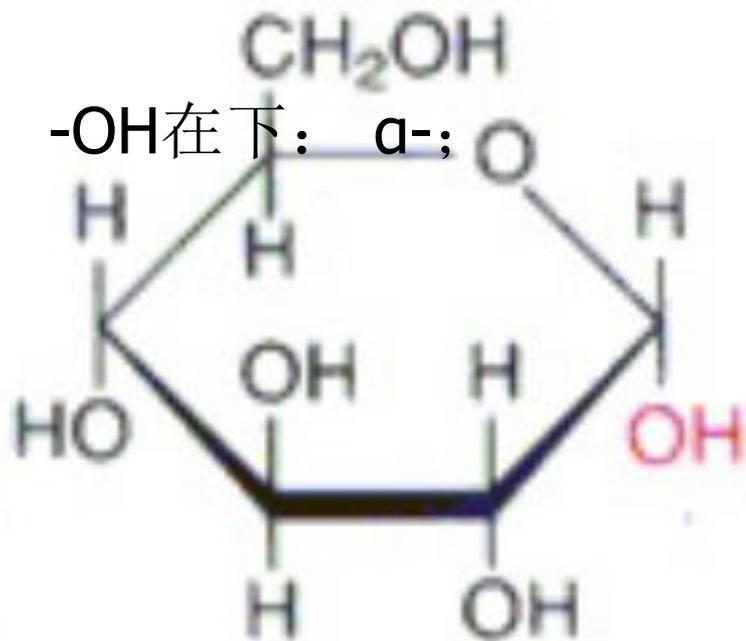


β -D-Ribofuranose

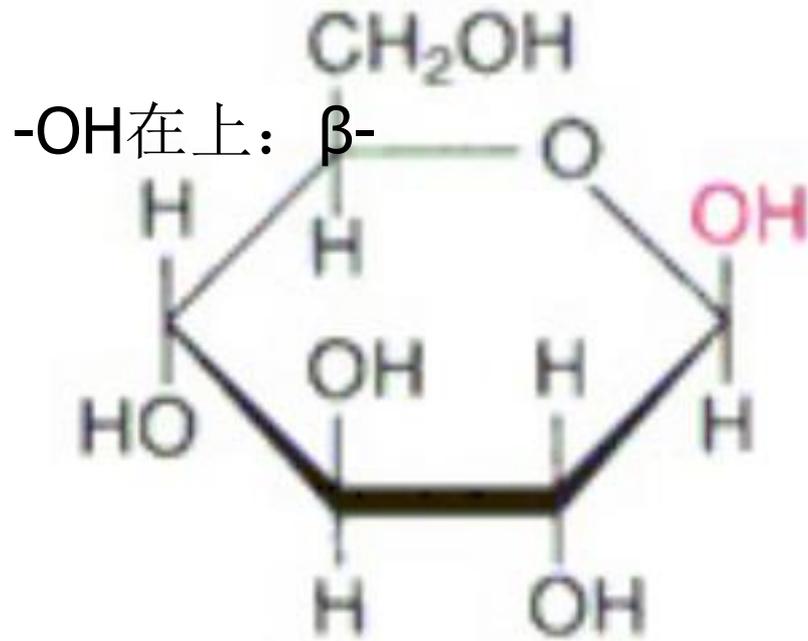


β -D-Ribopyranose

α 葡萄糖与 β 葡萄糖



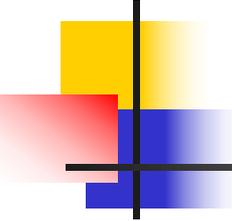
α -D-Glucopyranose



β -D-Glucopyranose

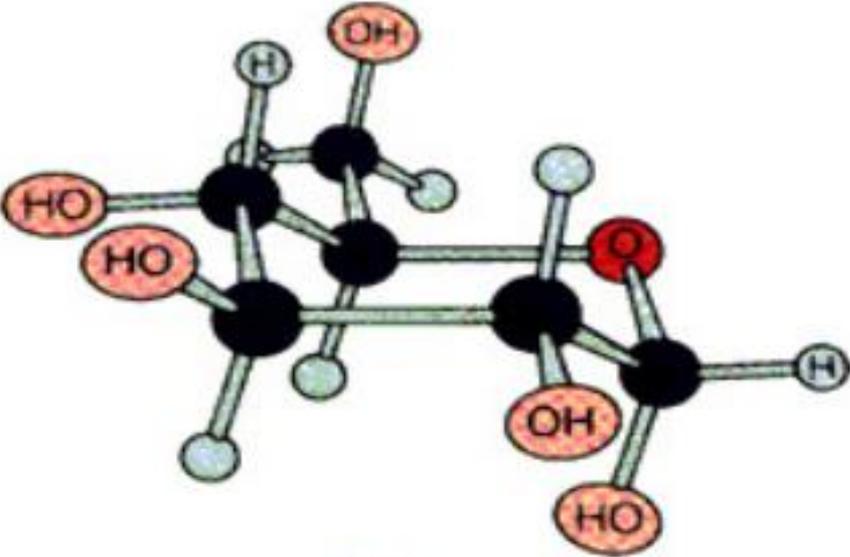
-OH在下: α -;

-OH在上: β -

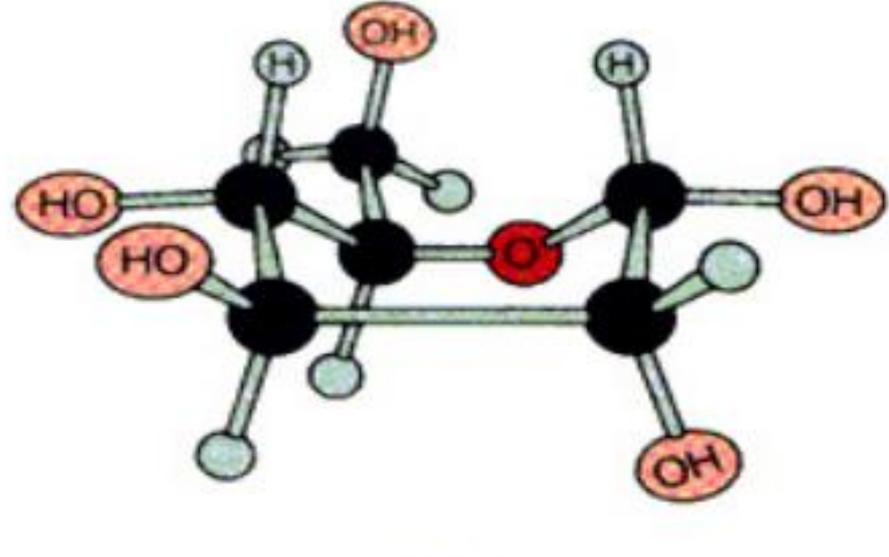


3. 构象-糖的立体结构

- 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。



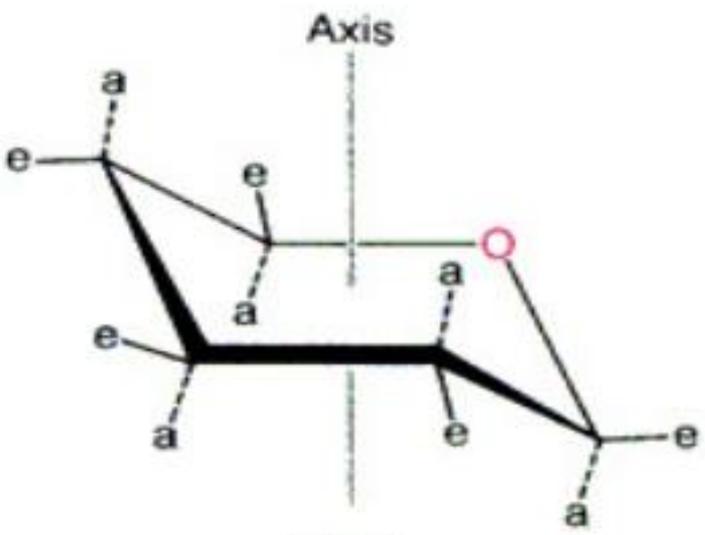
Chair



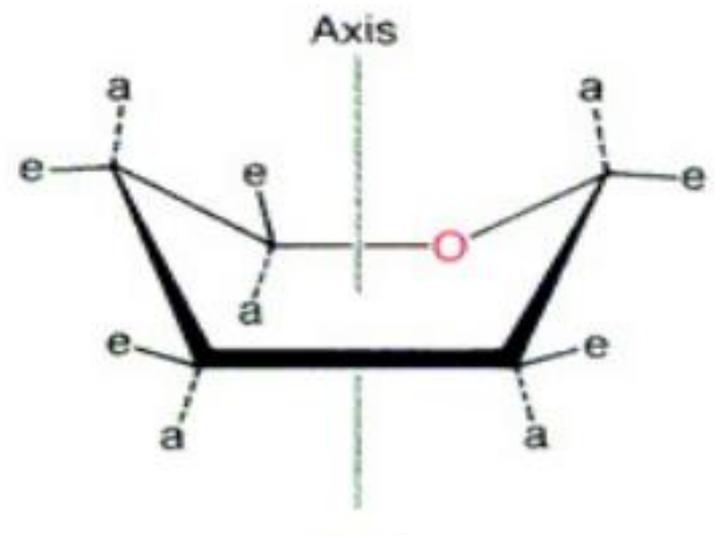
Boat

椅式
船式

(a)



Chair



Boat

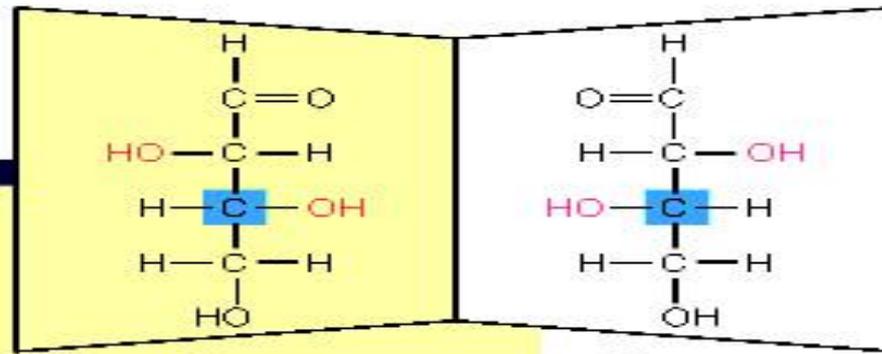
(b)

糖结构总结

Enantiomers

Stereoisomers that are mirror images of one another

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

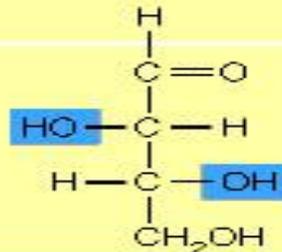


D-Threose

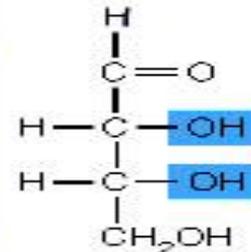
L-Threose

Diastereomers

Stereoisomers that are not mirror images of one another



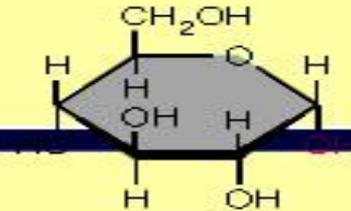
D-Threose



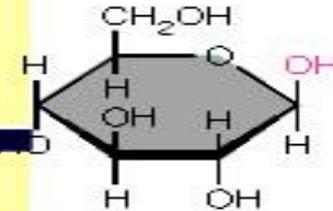
D-Erythrose

Anomers

Stereoisomers that differ in configuration at the anomeric carbon



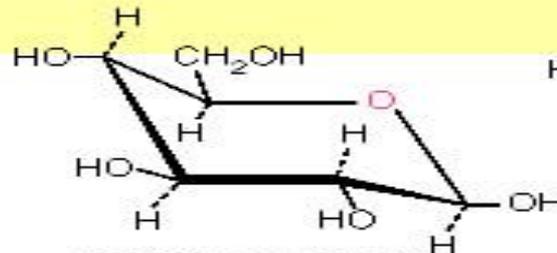
α -D-Glucopyranose



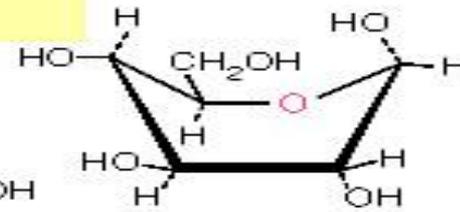
β -D-Glucopyranose

Conformational isomers

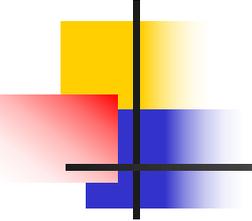
Molecules with the same stereochemical configuration, but differing in three-dimensional conformation



β -D-Glucopyranose chair form



β -D-Glucopyranose boat form



(二) 单糖的性质

1. 与强酸共热生成糠醛:

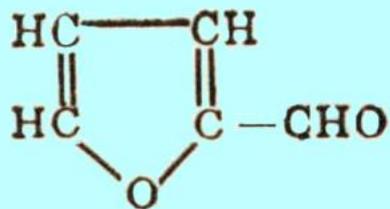
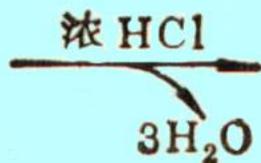
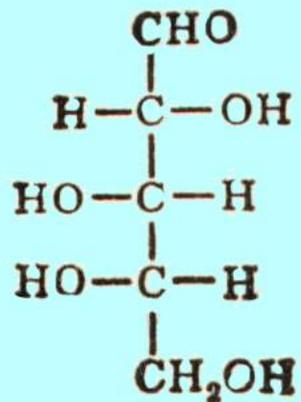
戊糖

糠醛

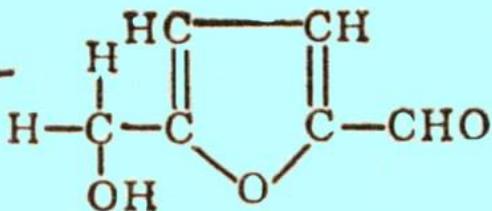
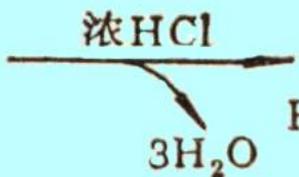
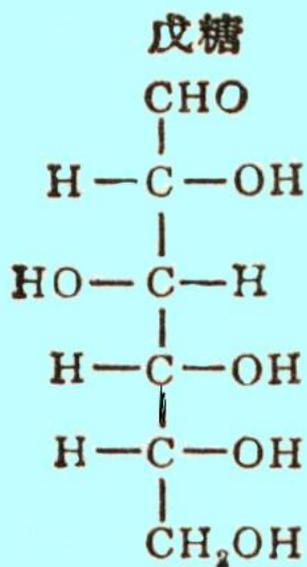
+浓HCl

己糖

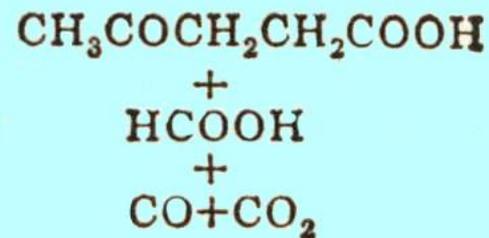
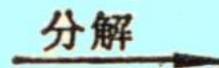
羟甲基糠醛



糠醛



羟甲基糠醛



己糖

生成糠醛

糠醛与酚有颜色反应

- α -萘酚

糠醛

紫红

羟甲基糠醛

紫红

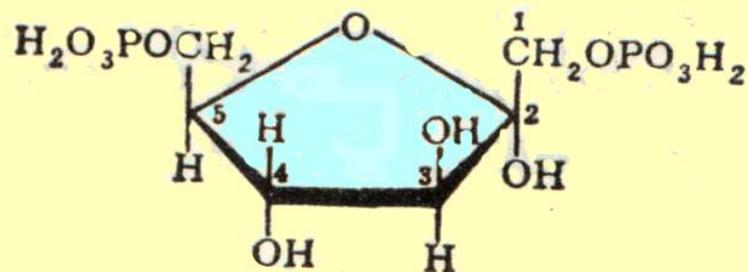
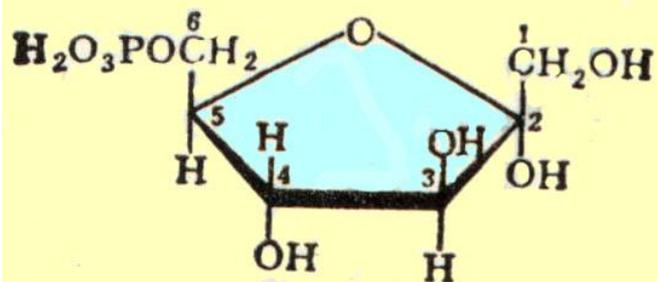
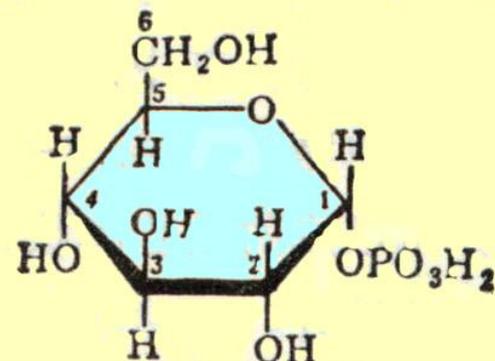
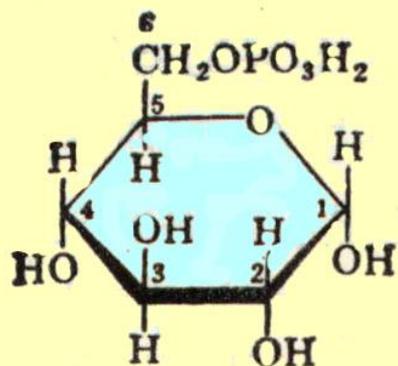
- 间苯二酚

酮糖 红

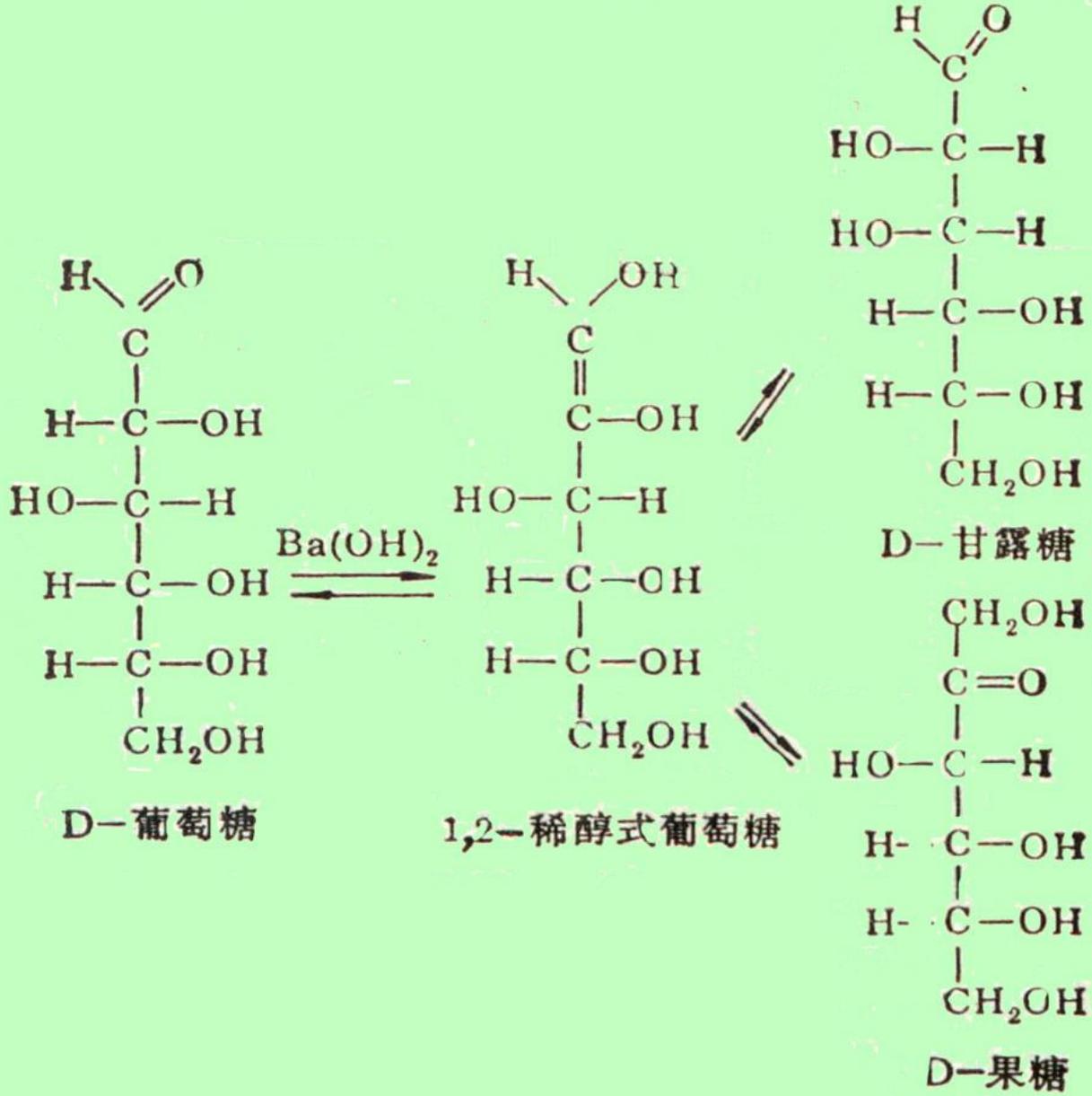
醛糖 浅红

- 用于鉴定。

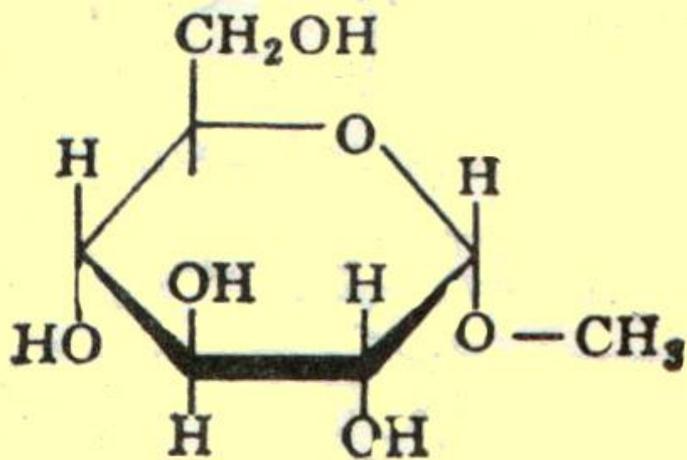
2. 与酸成酯——磷酸酯



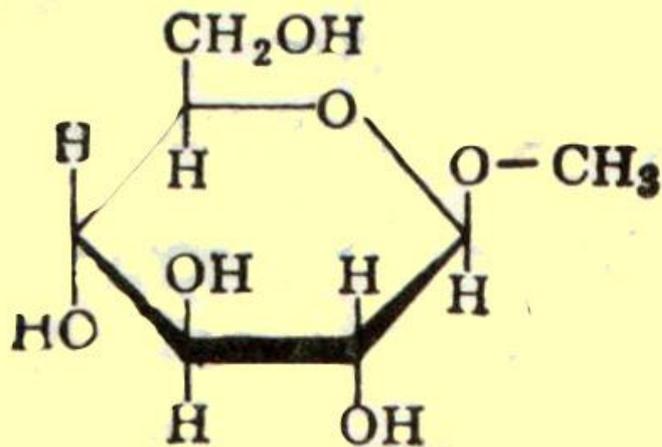
3. 遇碱分解成不同物质



4. 半缩醛羟基与醇、酚羟基脱水成苷



α -甲基-D-葡萄糖苷



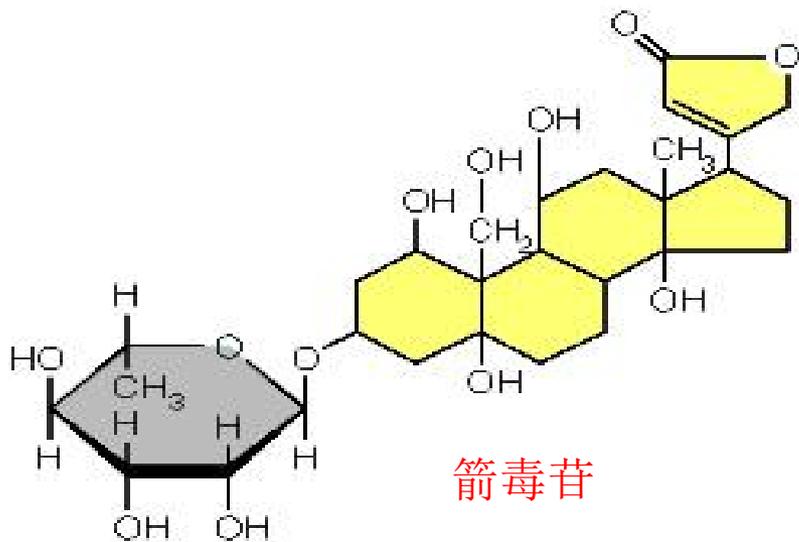
β -甲基-D-葡萄糖苷

1) 性质稳定，不氧化、不变旋、不成脎

2) 功能各异：

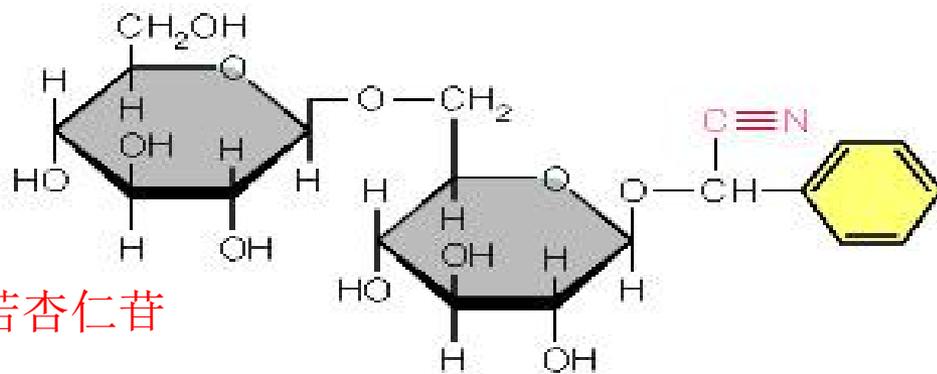
毛地黄苷、强心苷：有强心功能；

皂苷：溶血功能；



箭毒苷

Ouabain

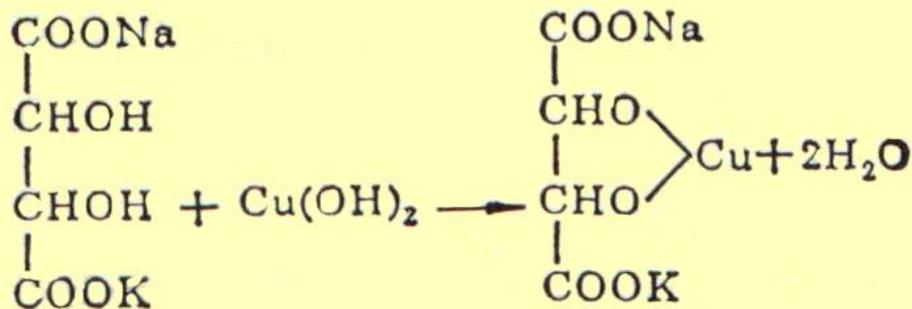
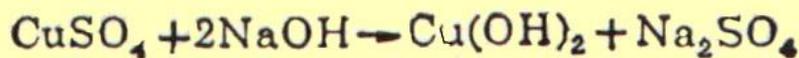


苦杏仁苷

Amygdalin

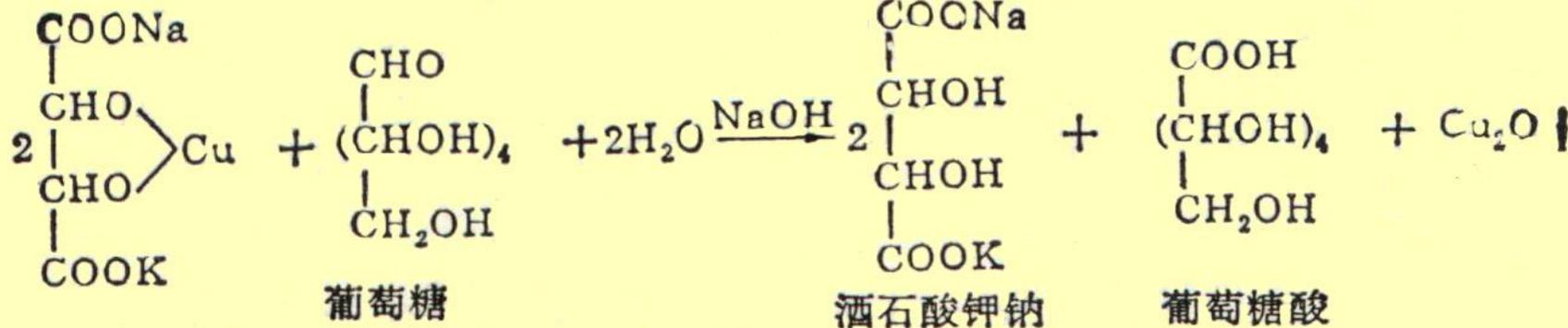
5. 氧化作用

斐林 (Fehling) 试剂定量



酒石酸钾钠

可溶性的氧化铜络合物



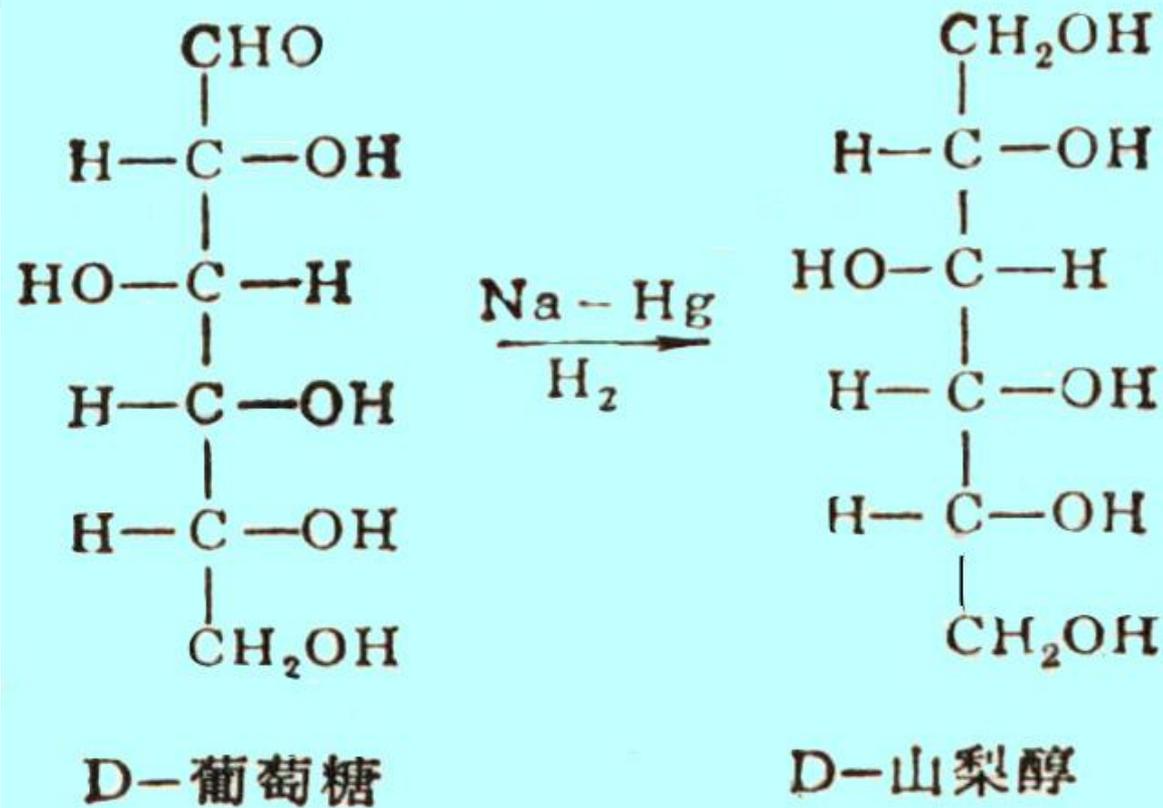
葡萄糖

酒石酸钾钠

葡萄糖酸

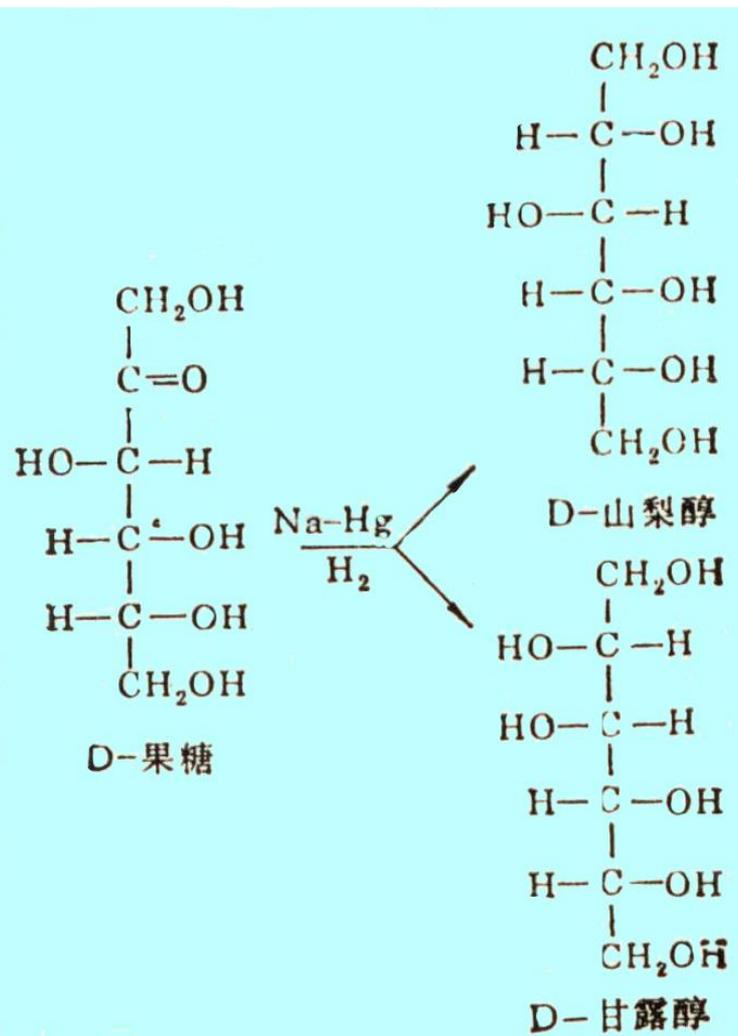
6. 还原作用

- 羰基还原成醇基：

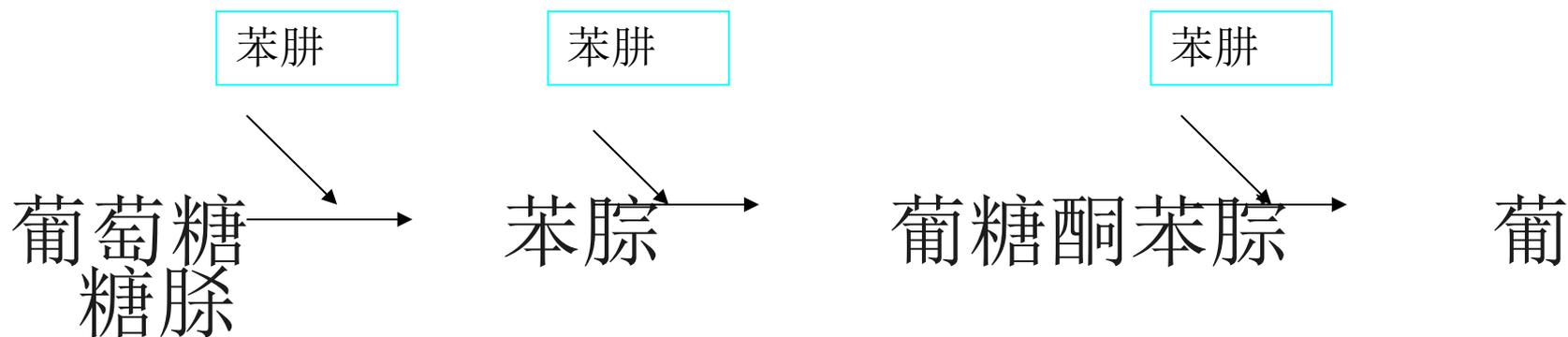


• 葡萄糖还原成—山梨醇

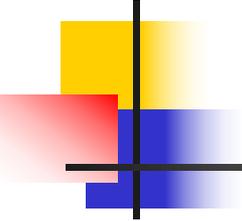
果糖还原—山梨醇、甘露醇



7. 游离羰基与3分子苯肼成糖脎作用



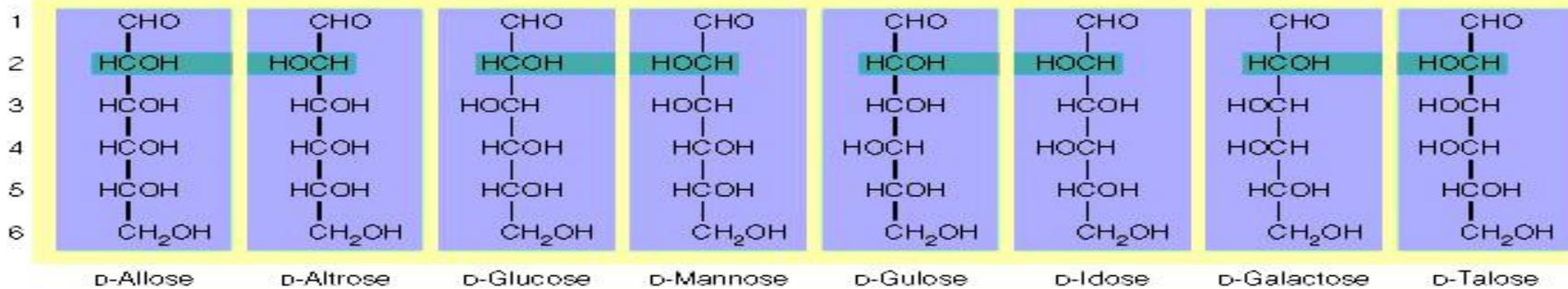
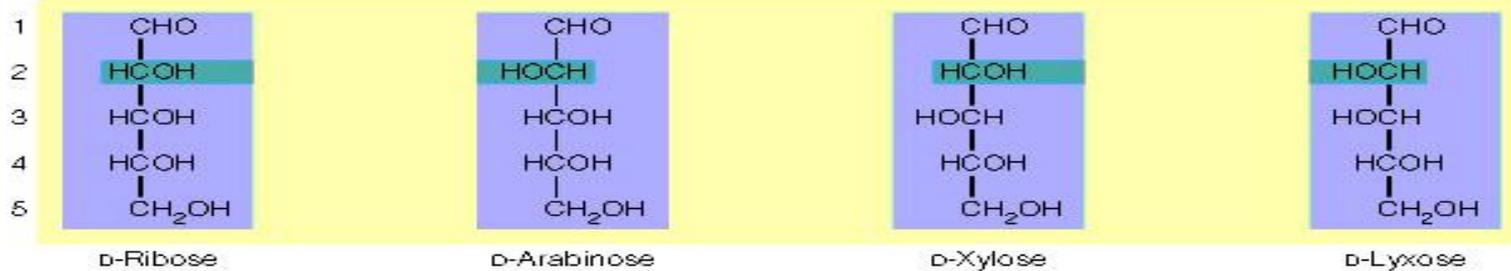
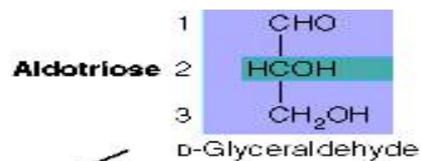
各种糖形成的糖脎结晶和熔点不同，可鉴别糖。

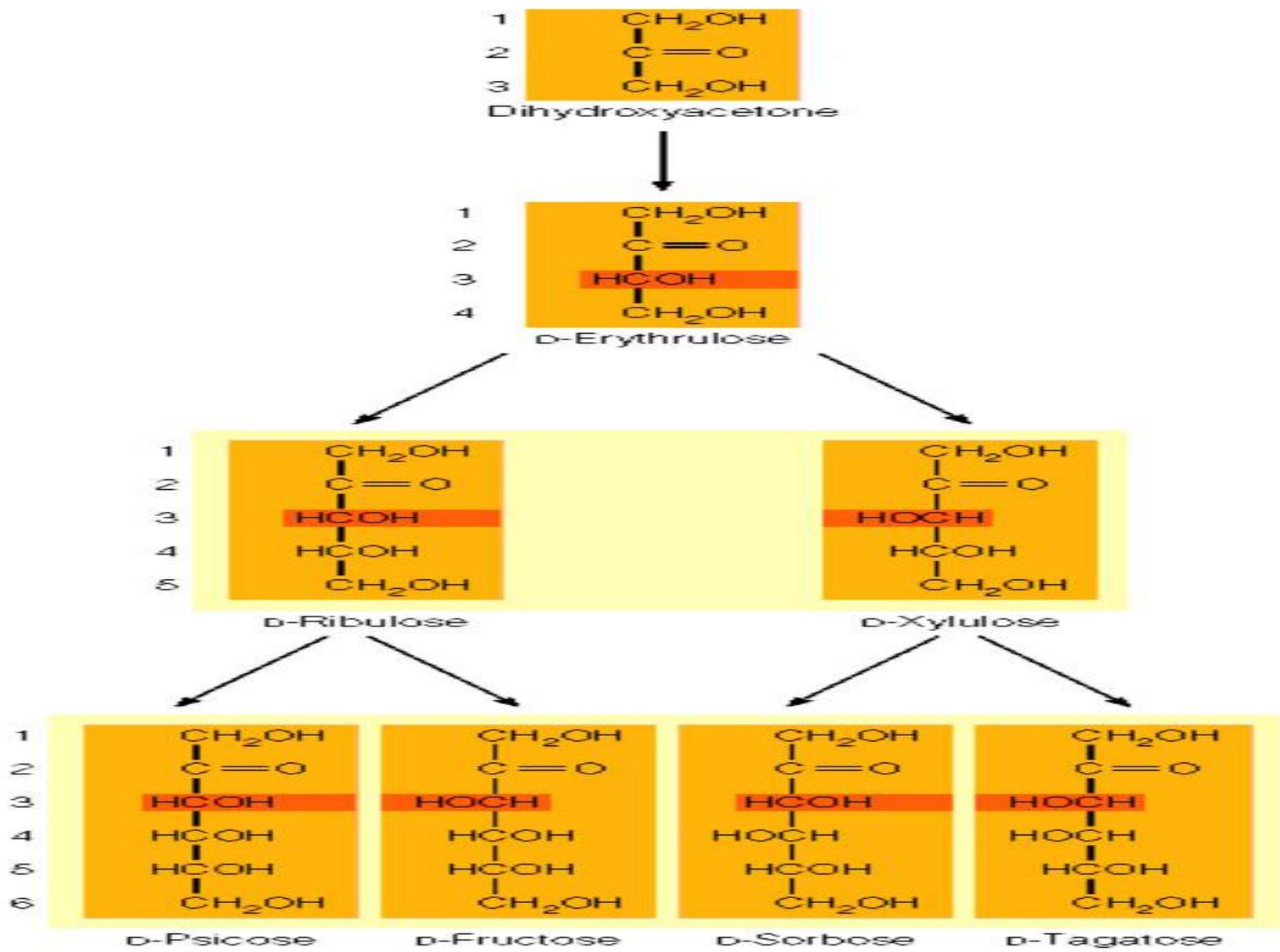
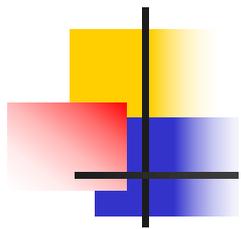


(三) 重要的单糖及其衍生物

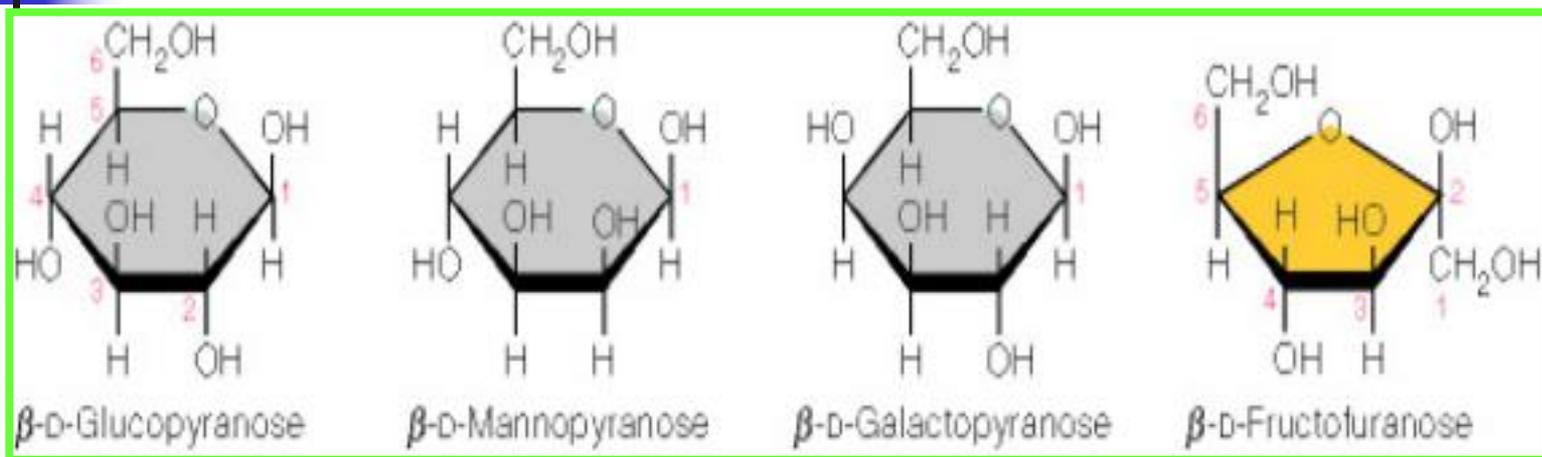
1. 单糖:

- 1) 醛糖: 有醛基的糖;
- 2) 酮糖: 有酮基的糖;





四种重要的己糖



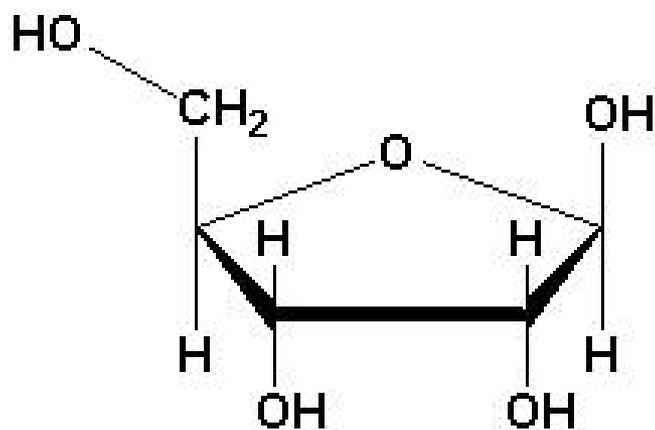
葡萄糖

甘露糖

半乳糖

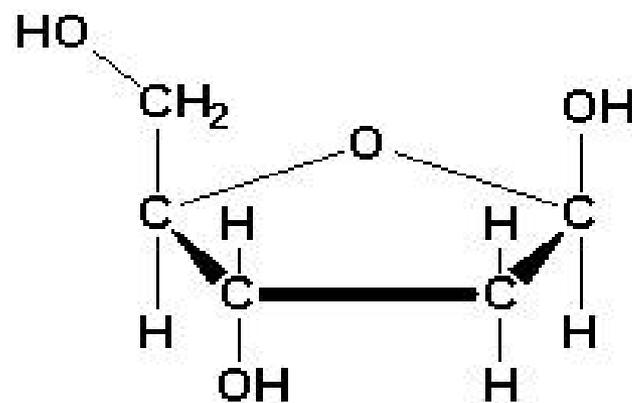
果糖

重要的戊糖



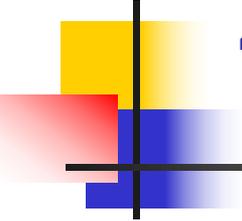
D-Ribose

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：

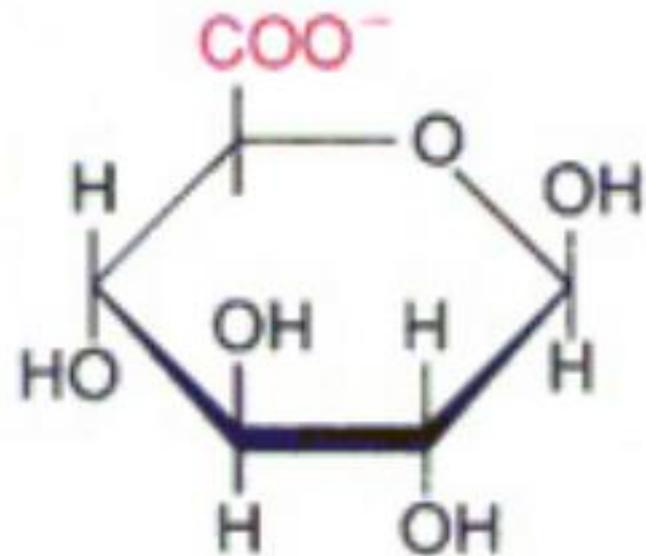
肌醇：对糖脂代谢有调节作用、B族Vit、
从玉米淀粉或微生物发酵制取。

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。



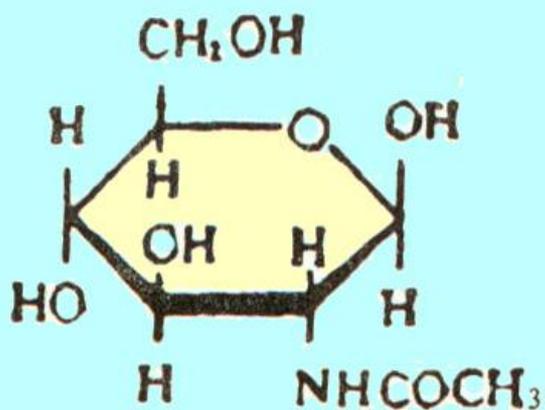
***β*-D-Glucuronic acid**

3) 糖胺：氨基葡萄糖

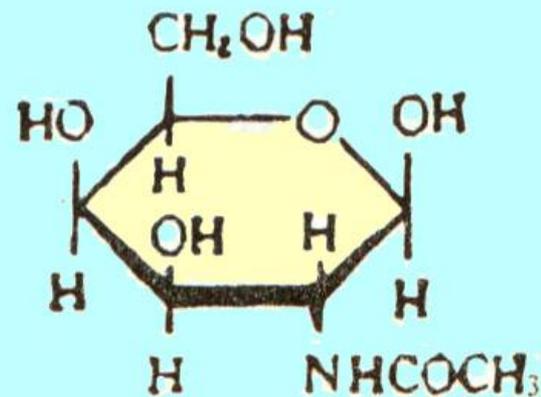
糖分子中的一个羟基被氨基取代。

如：**D-氨基葡萄糖**（几丁质）

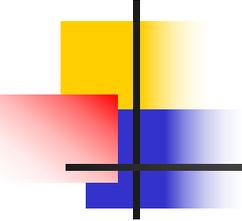
半乳糖胺（软骨素）



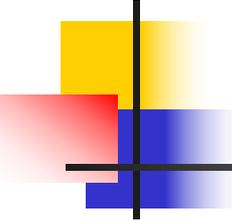
β -D-2-乙酰氨基葡萄糖



β -D-2-乙酰氨基半乳糖



■ 第三节 二 糖

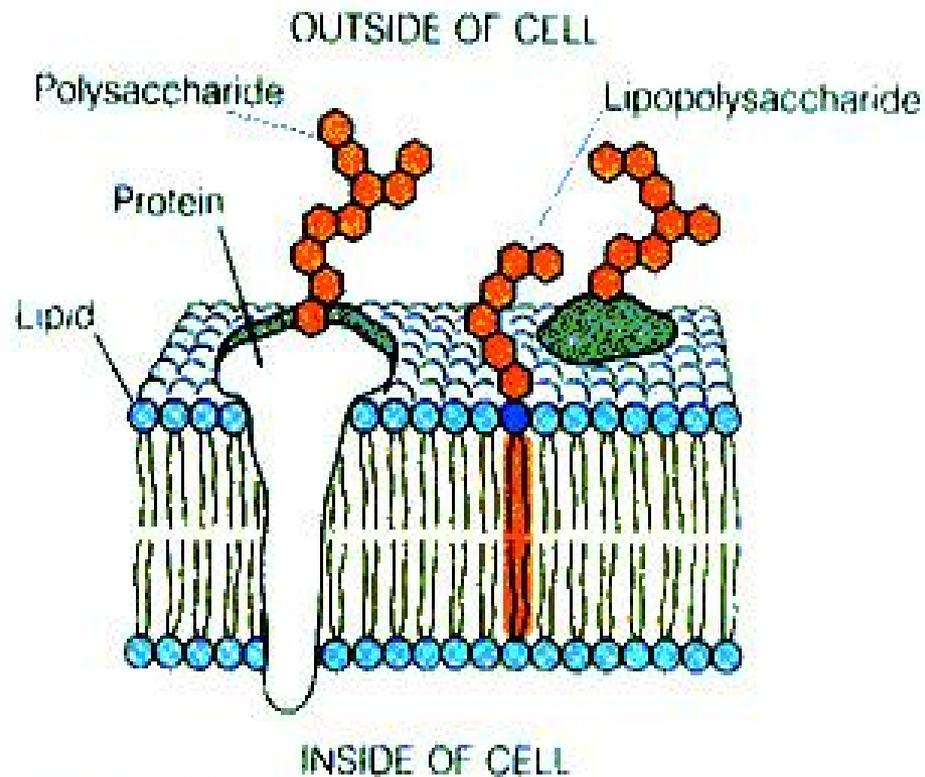


寡糖

- 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。

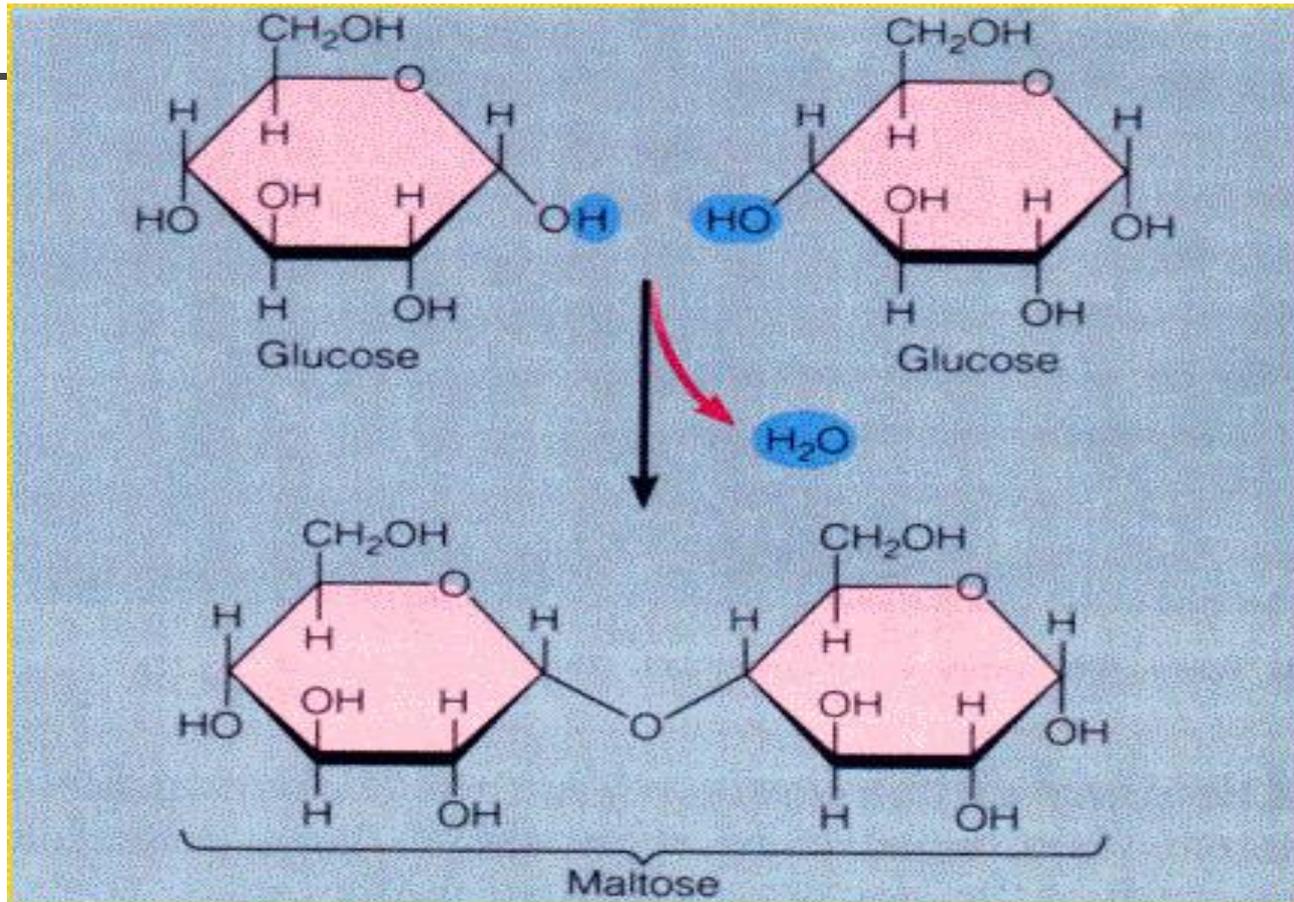
4. 生物学功能

- 重要生物分子的组分；
- 结构成分；
- 信号分子；

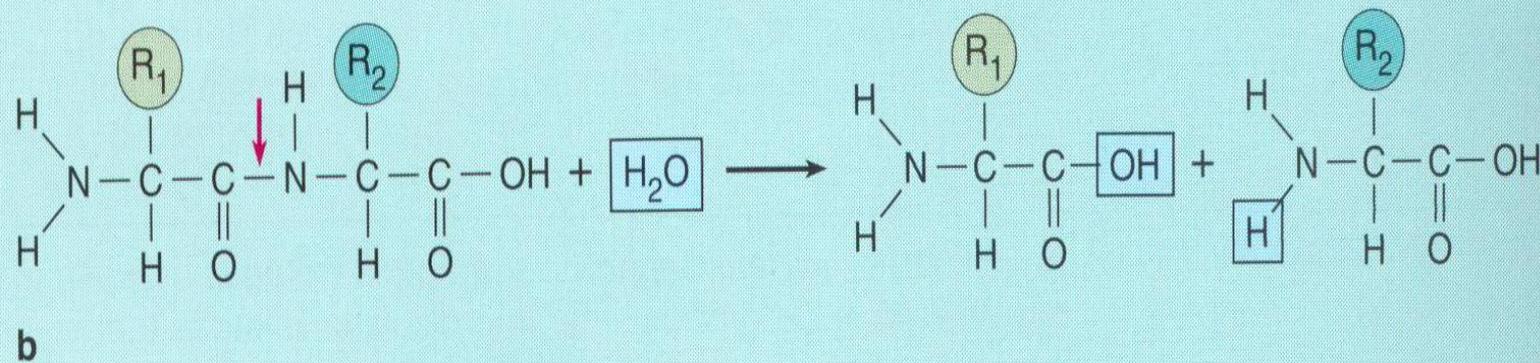
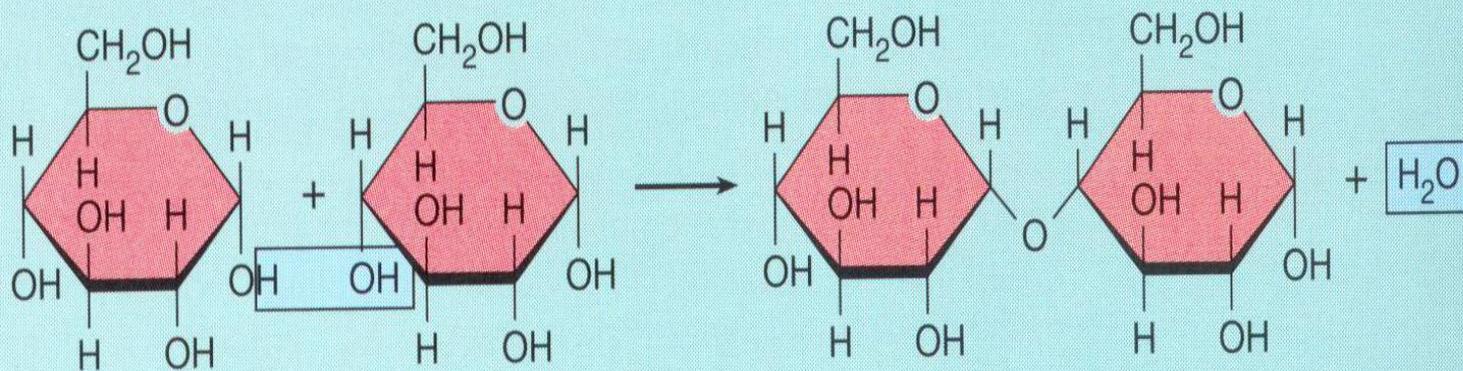


(a) Cell surface oligosaccharides

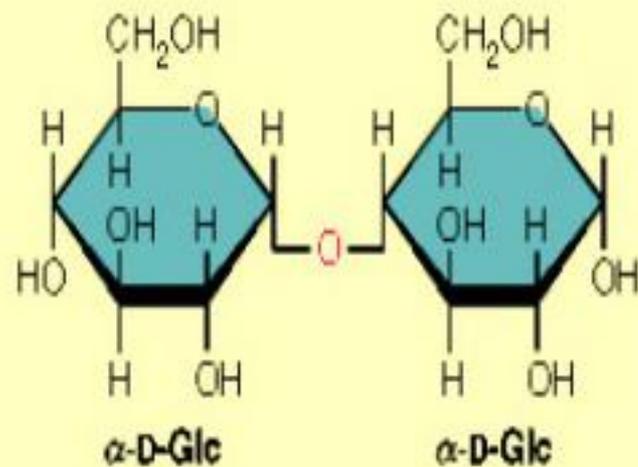
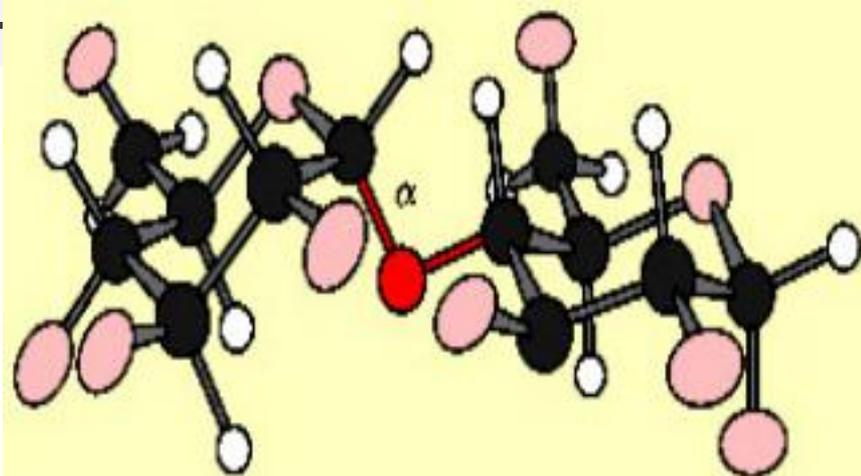
5.糖苷键的形成



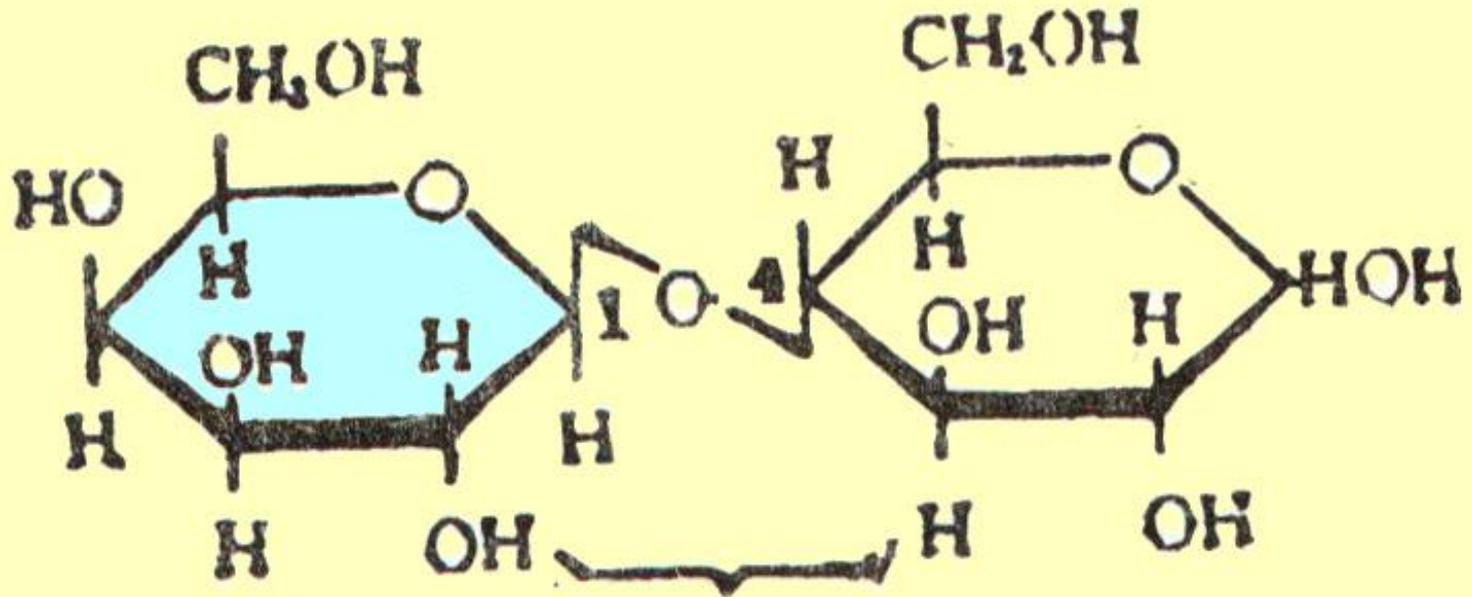
糖苷键与肽键



6.寡糖的种类



乳糖——半乳糖+葡萄糖



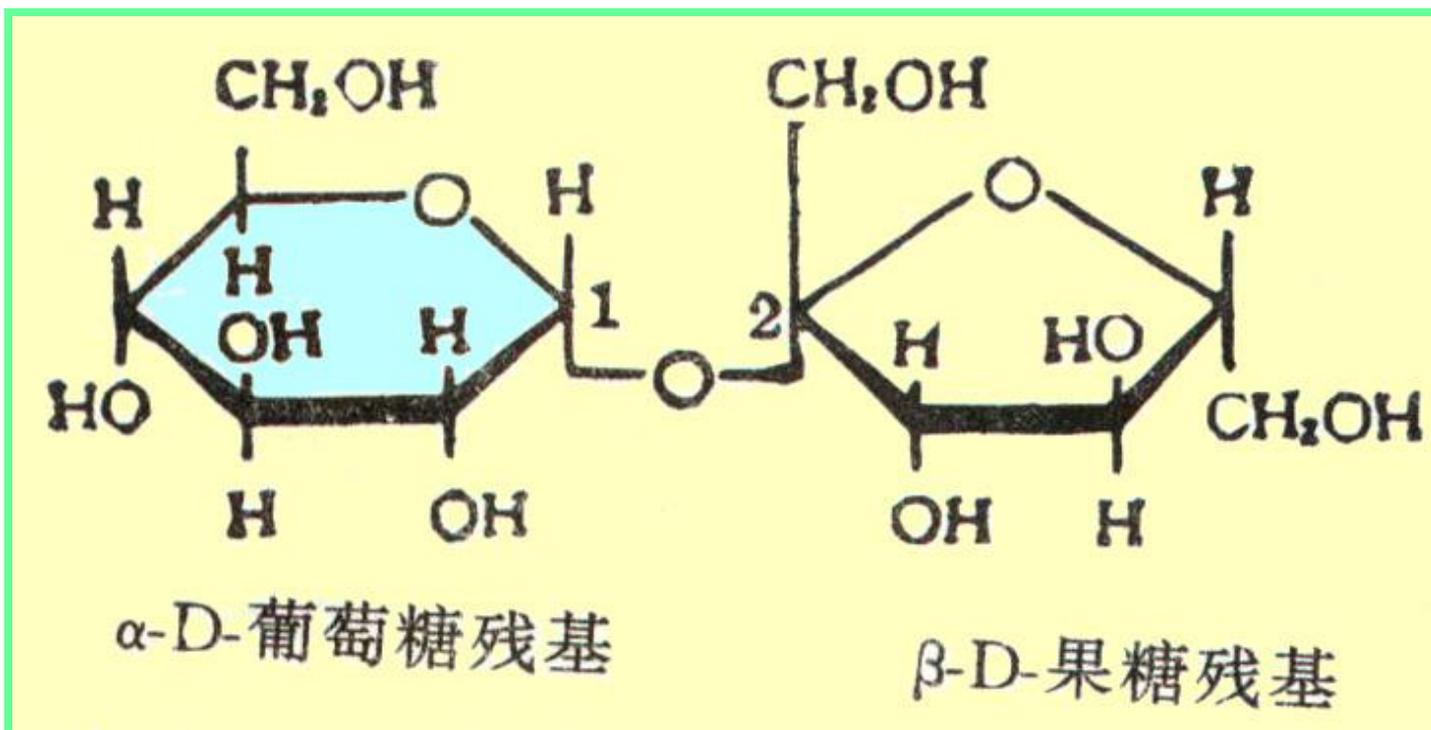
β -1,4糖苷键

β -D-半乳糖残基

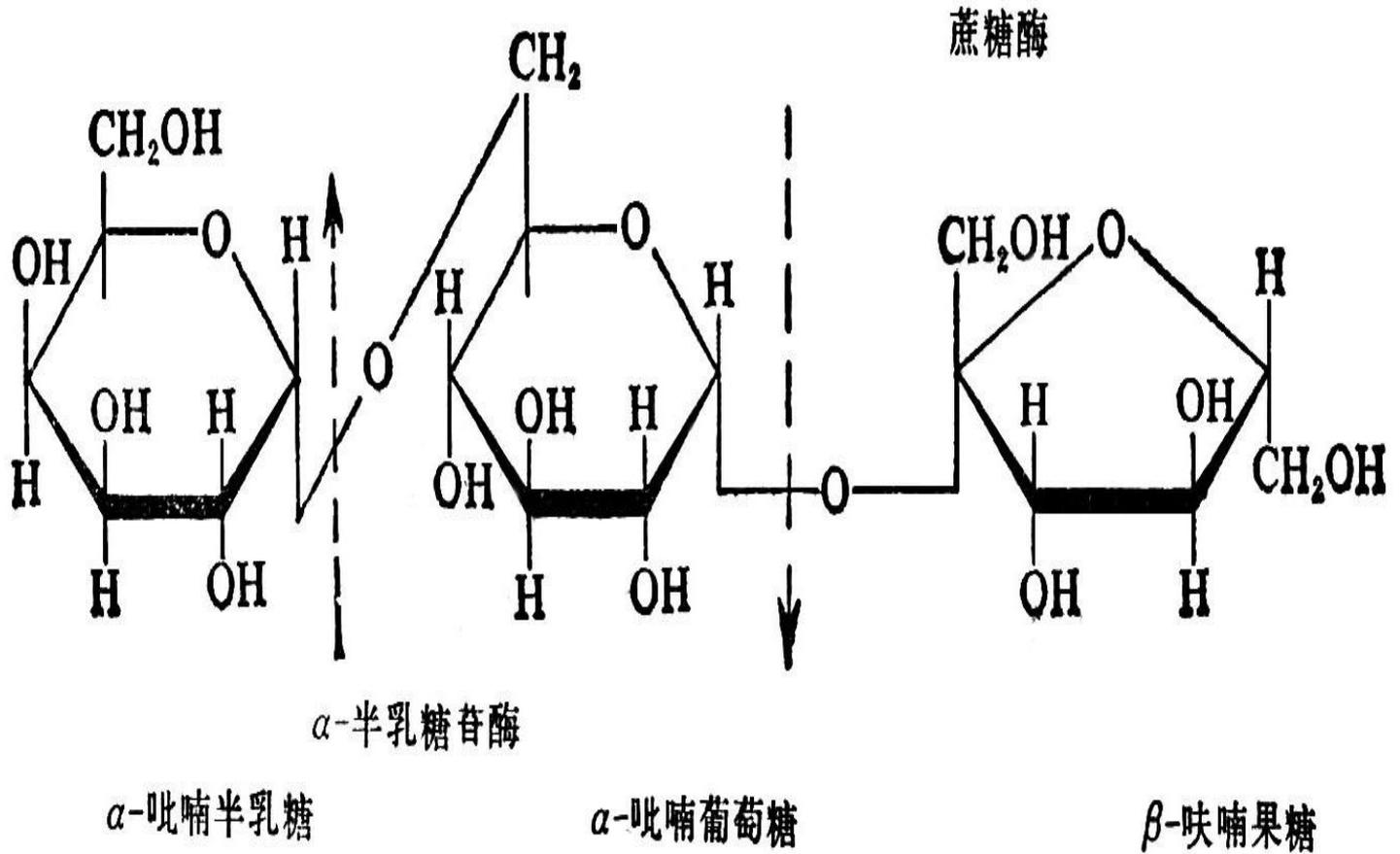
D-葡萄糖残基

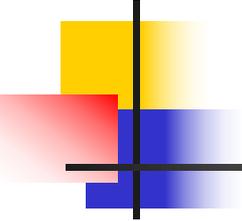
蔗糖——葡萄糖+果糖

$\alpha, \beta(1 \rightarrow 2)$ 糖苷键



棉籽糖





糖的相对甜度（以蔗糖为**100**计）

糖类名称	相对甜度
------	------

蔗糖	100
----	------------

果糖	115-150
----	----------------

葡萄糖	69
-----	-----------

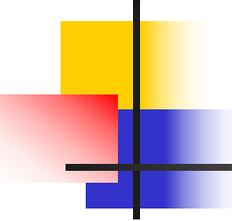
半乳糖	63
-----	-----------

甘露糖	59
-----	-----------

山梨糖	51
-----	-----------

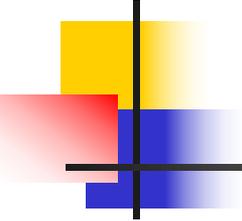
麦芽糖	46
-----	-----------

乳糖	33
----	-----------



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。



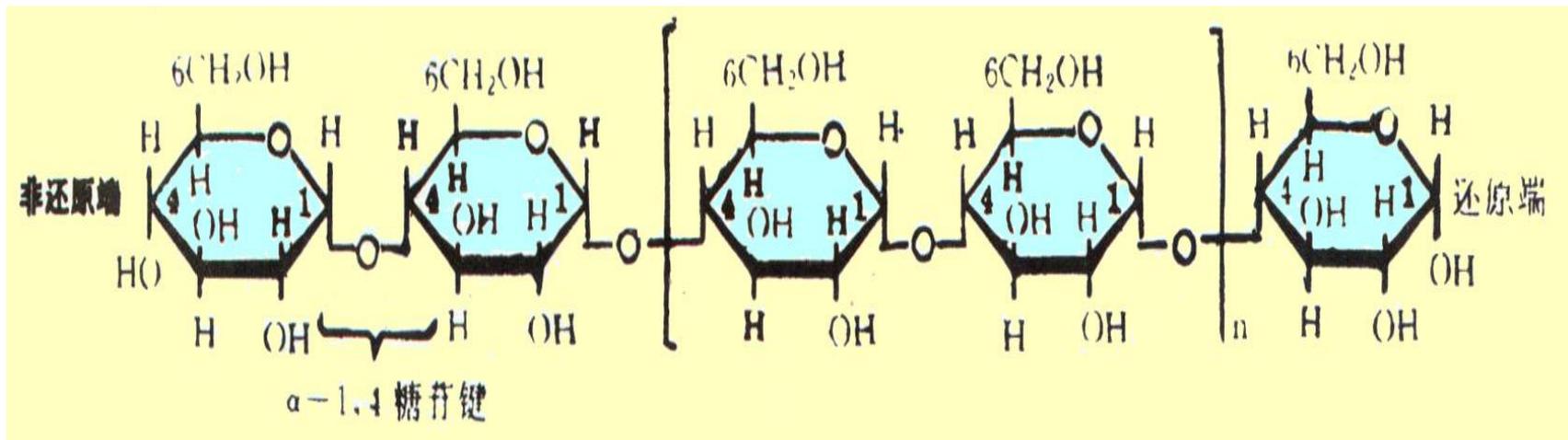
■ 第四节 多 糖

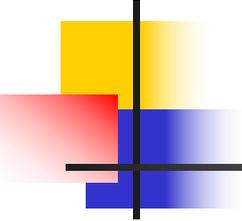
多糖

(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。

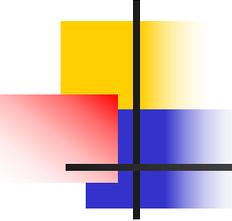
方向: 左: 非还原端;
右: 还原端。





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。

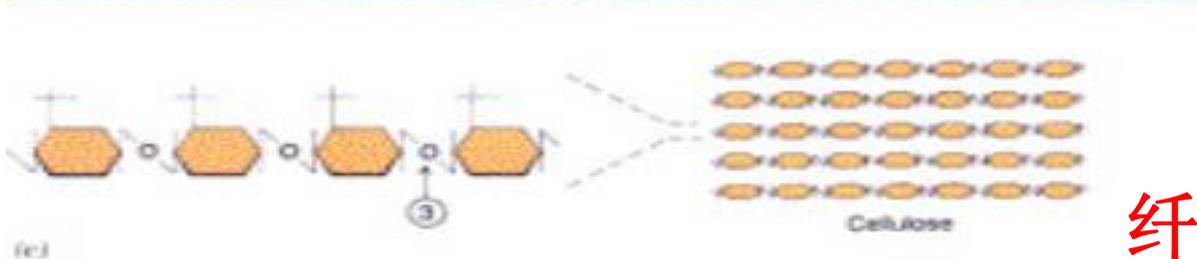
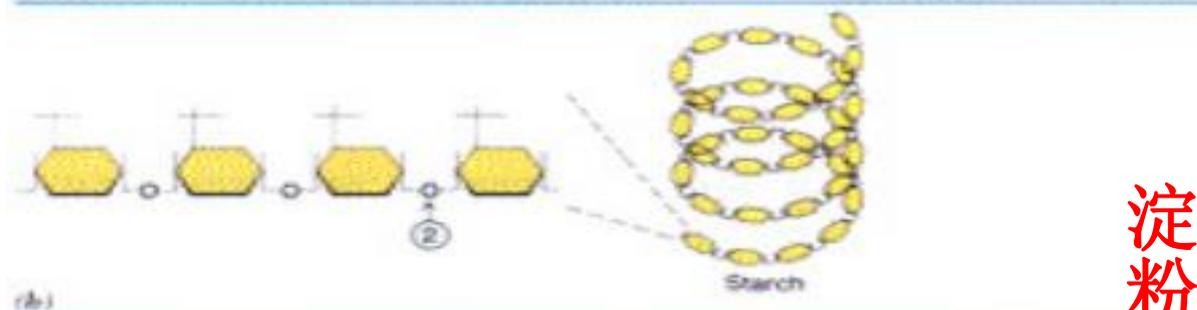
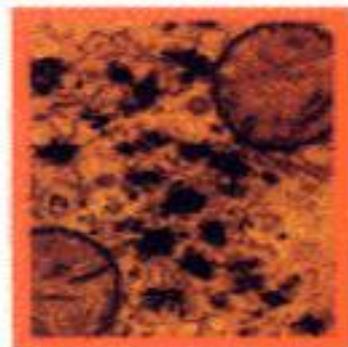
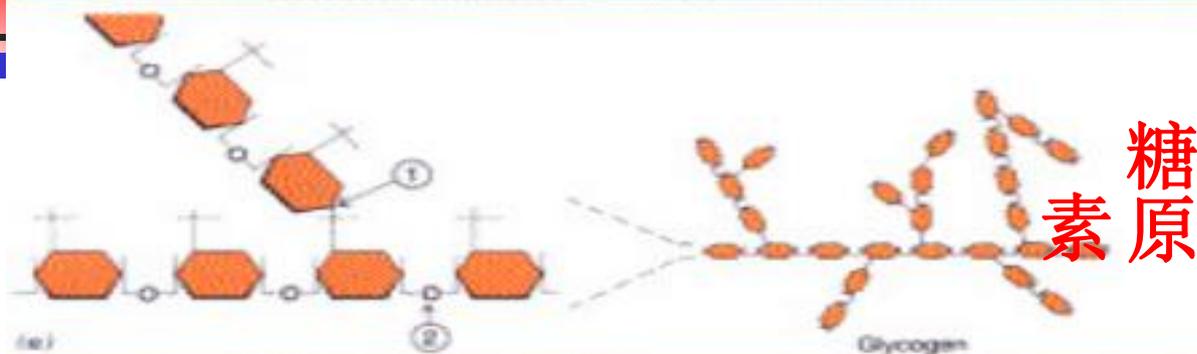


3. 多糖的结构:

- 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。

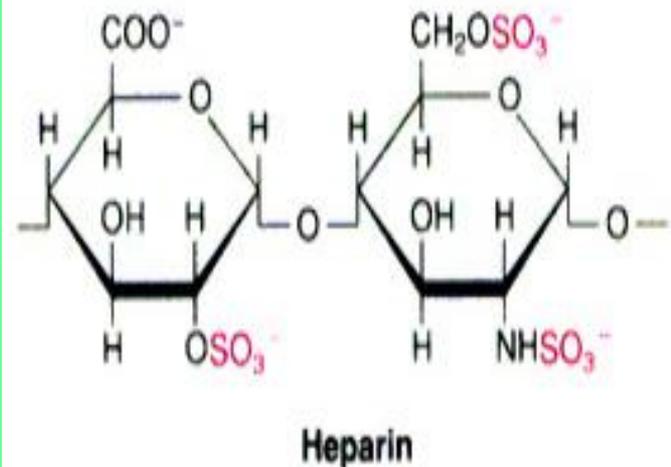
4.多糖的种类:

1) 均一多糖(同多糖): 由一种单糖缩合而成。

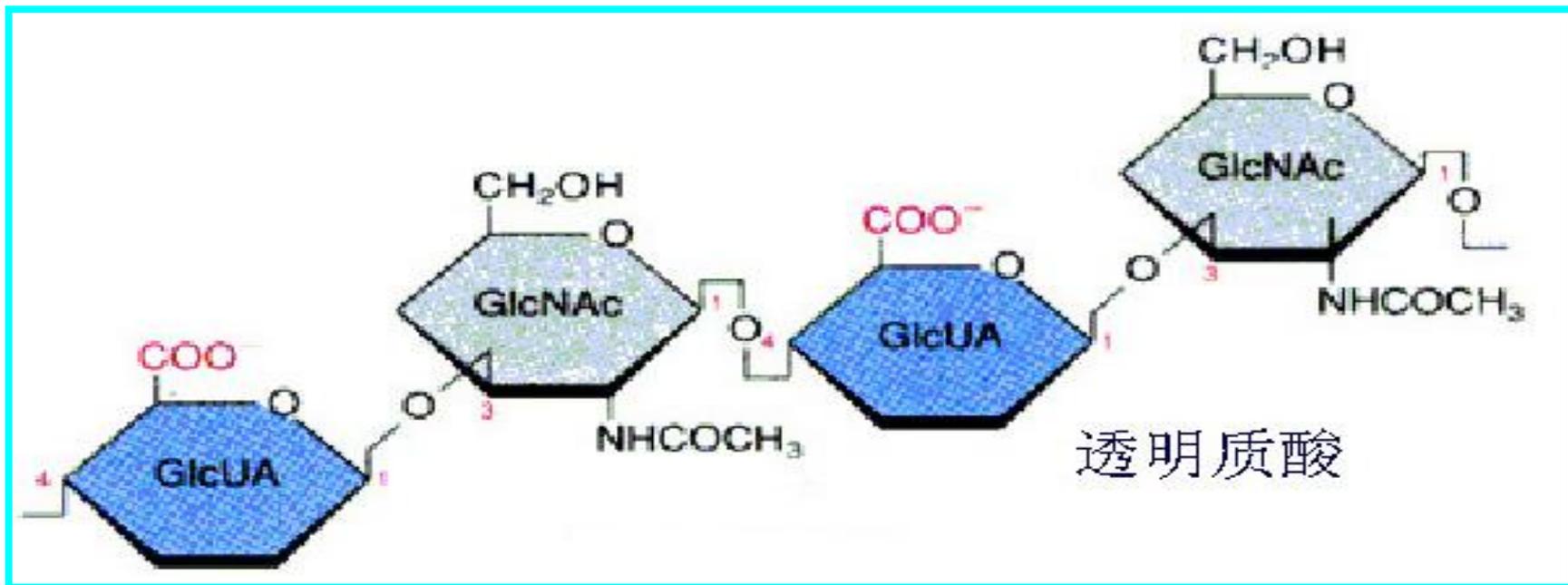


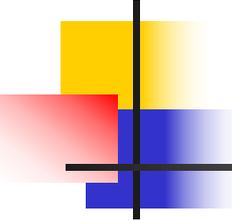
不均一多糖(杂多糖):

由不同类型单糖缩合而成。



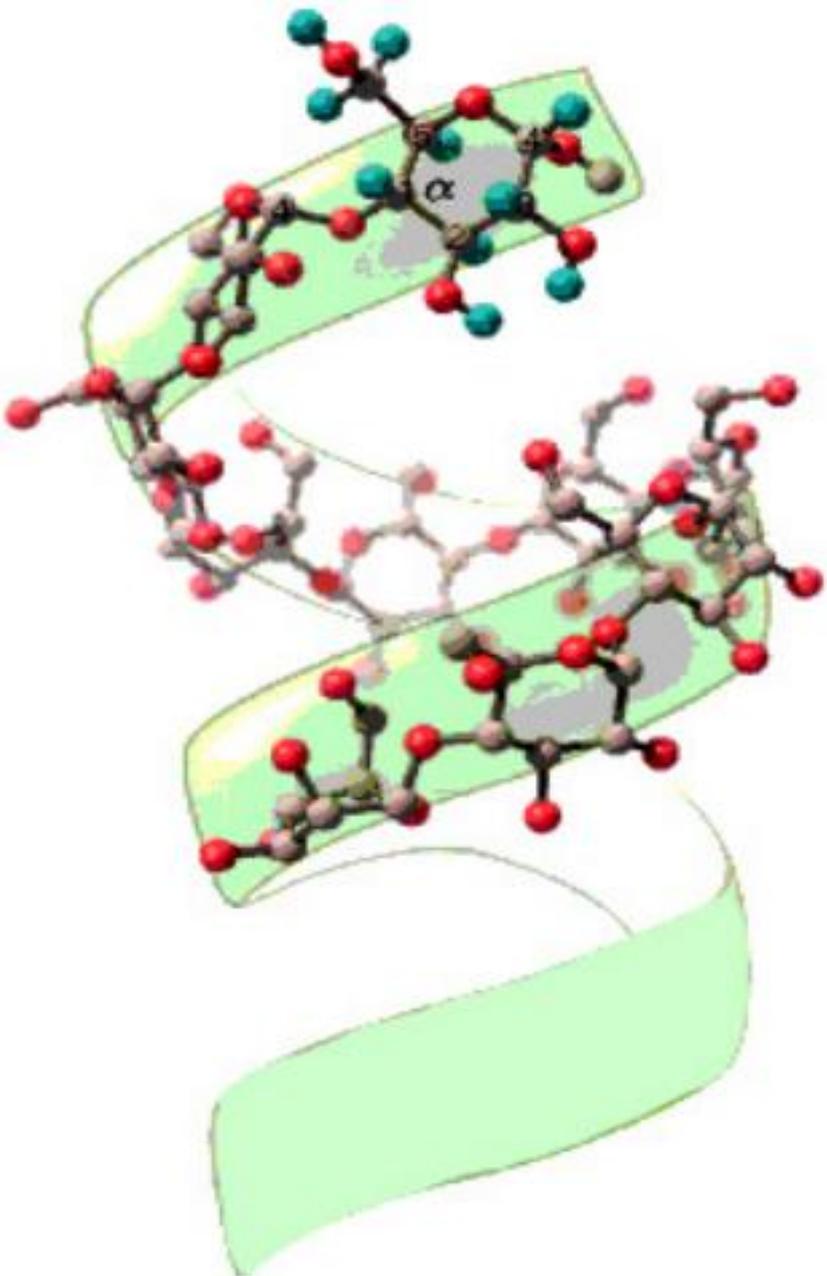
肝素





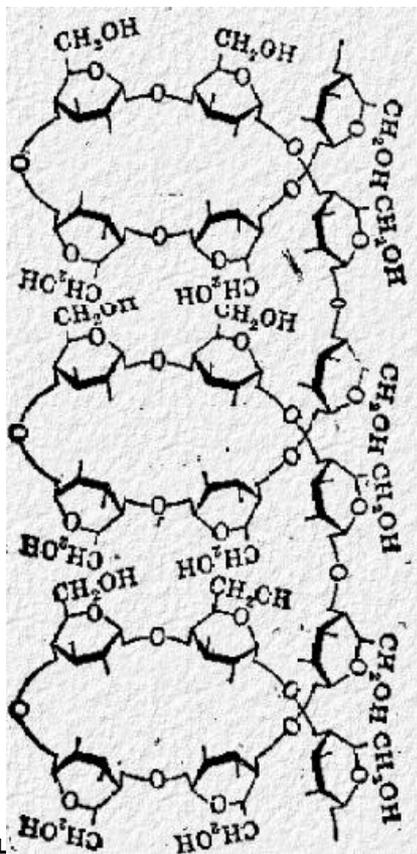
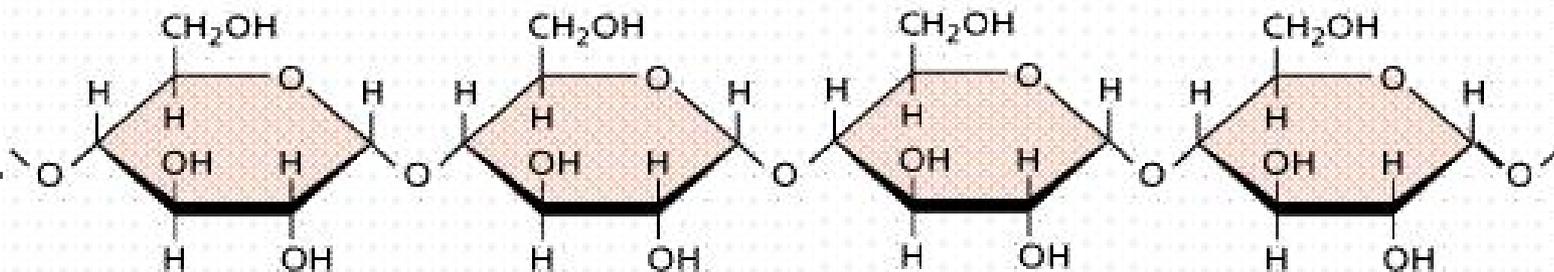
5.主要功能:

- 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。



直链淀粉的二级结构 呈螺旋形

直链淀粉



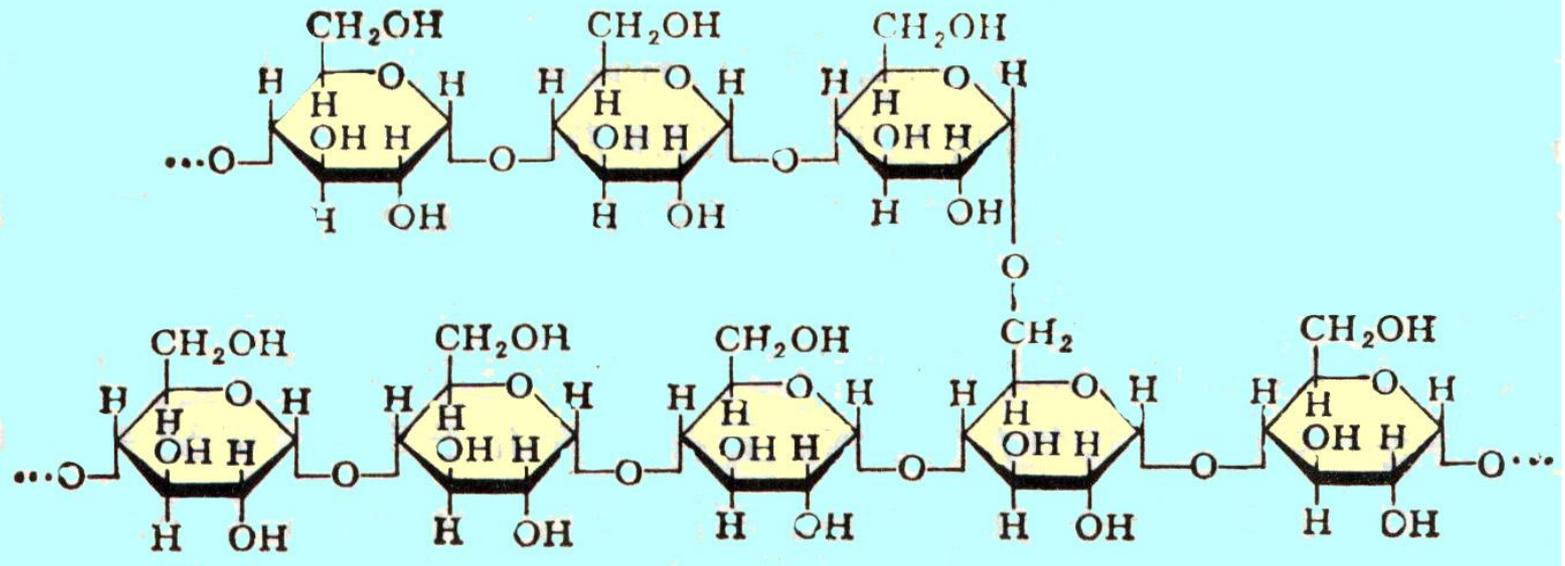
一级结构

$\alpha(1 \rightarrow 4)$ 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 α -1-4) 糖苷键 外, 还在分支点处有 α - (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。

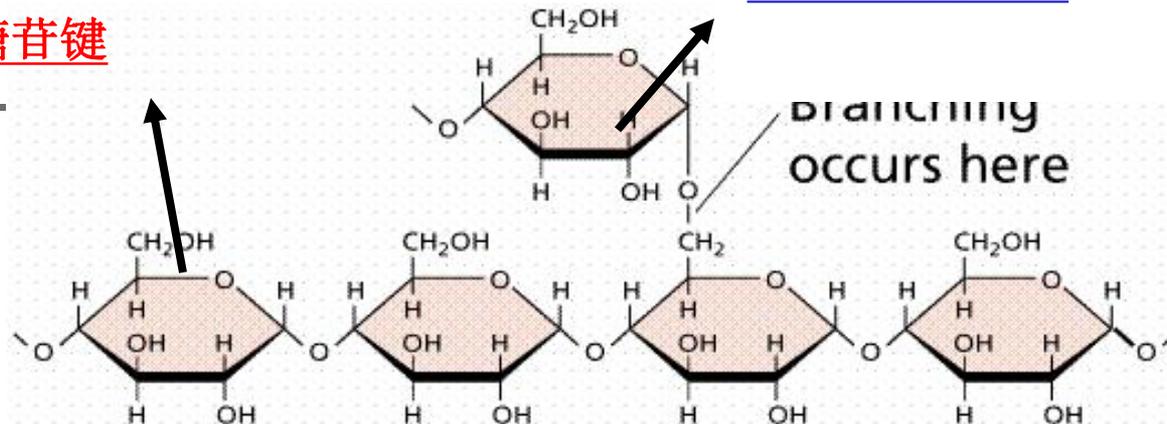


支链淀粉

$\alpha(1\rightarrow4)$ 糖苷键

$\alpha(1\rightarrow6)$ 糖苷键

空间结构

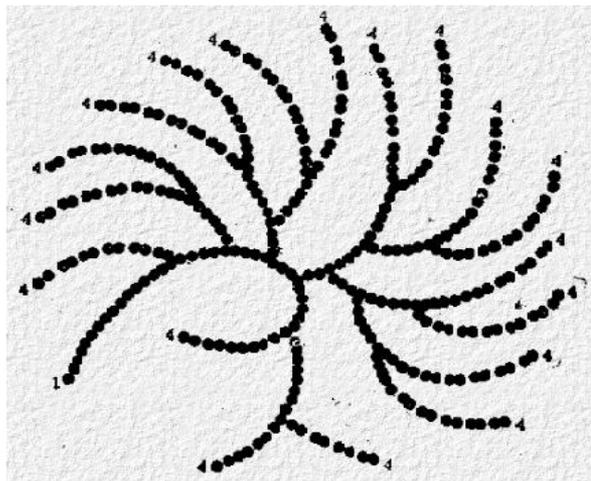


• 不易老化

• > 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

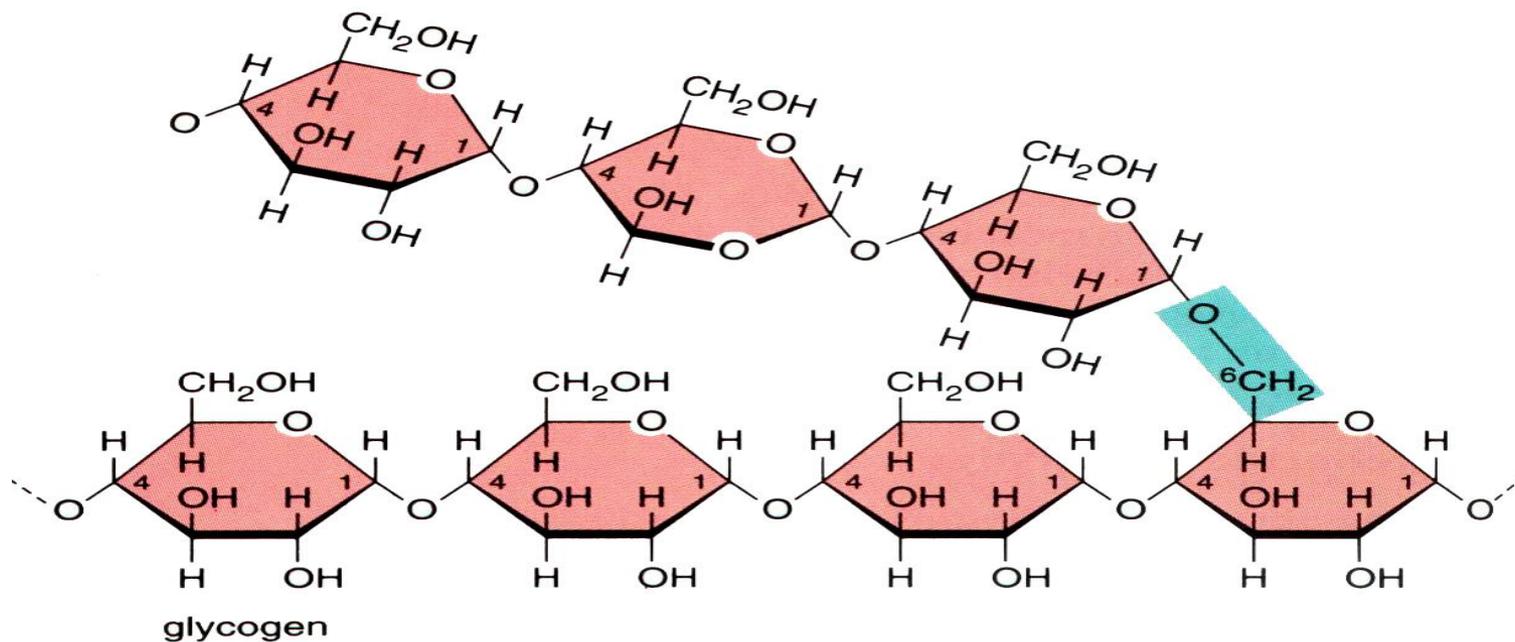
不显色

麦芽糖

葡萄糖

2. 糖原: α -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：

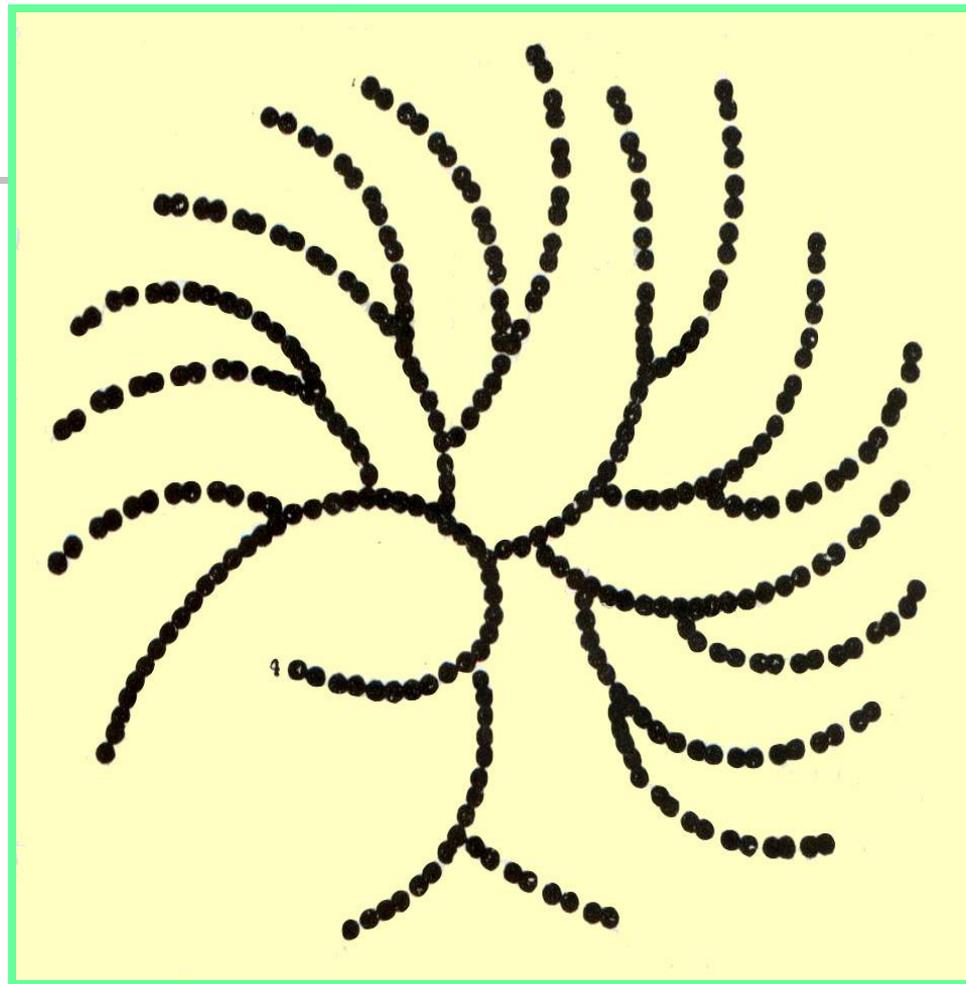
主要存在于动物肝、肌肉中。

■ 特点：

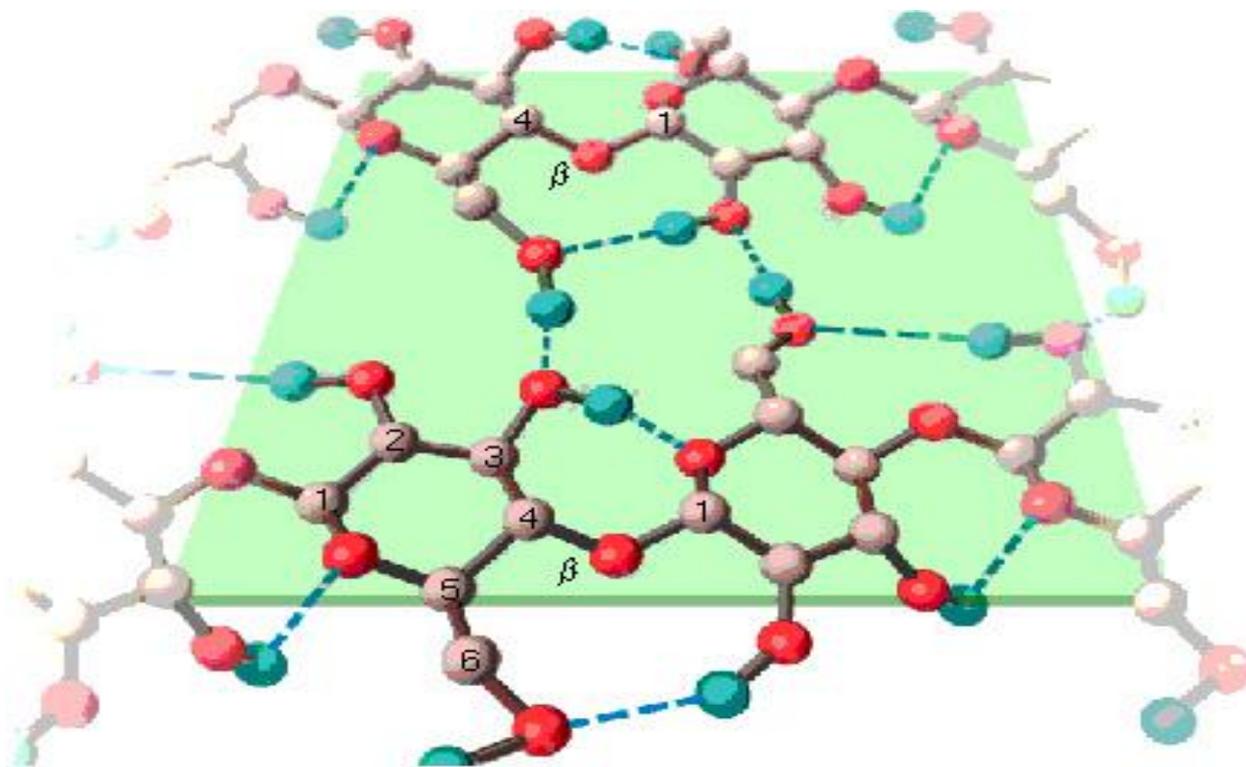
遇碘呈红色。

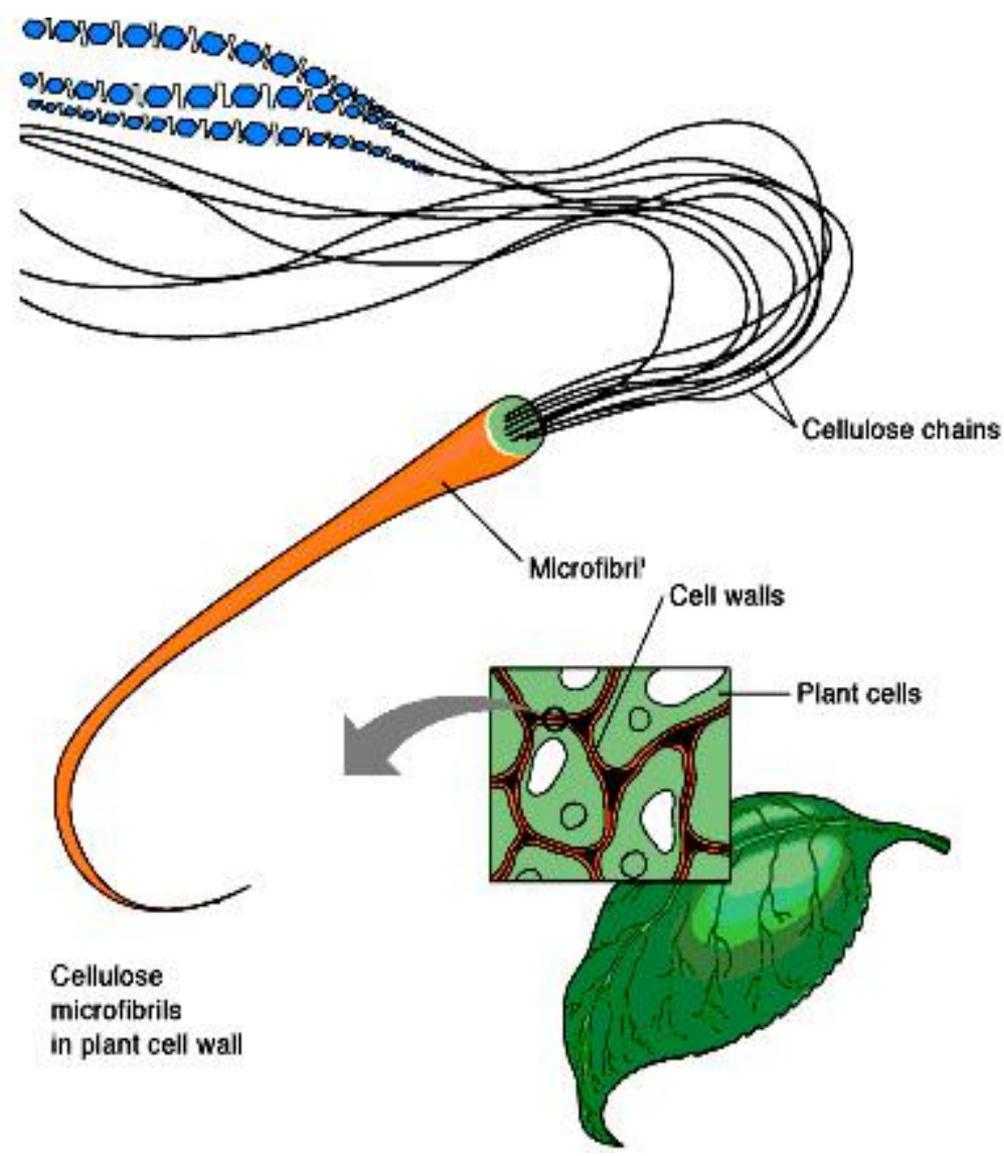
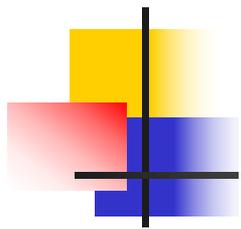
■ 功能：

同淀粉，亦称动物淀粉。
其合成与分解取决于血糖水平。

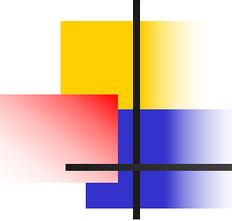


纤维中纤维素分子以氢键构成微晶束





植物细胞壁中的纤维素



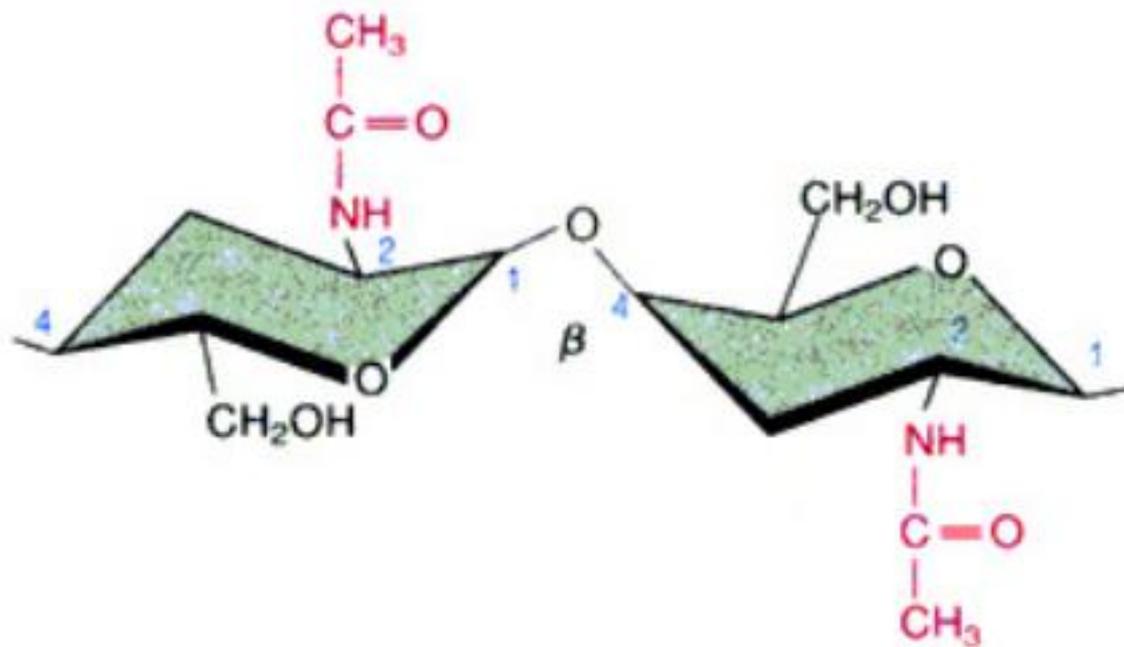
2) 性质:

- 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 β (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



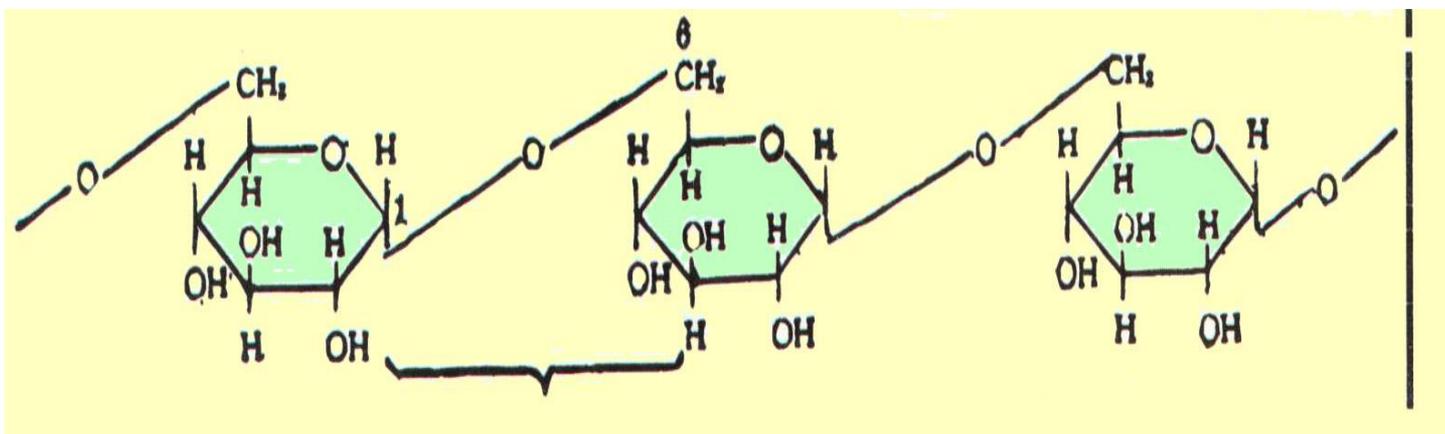
Chitin

5. 右旋糖昔——人工合成的葡聚糖

结构：主链： α -1,6糖苷键；

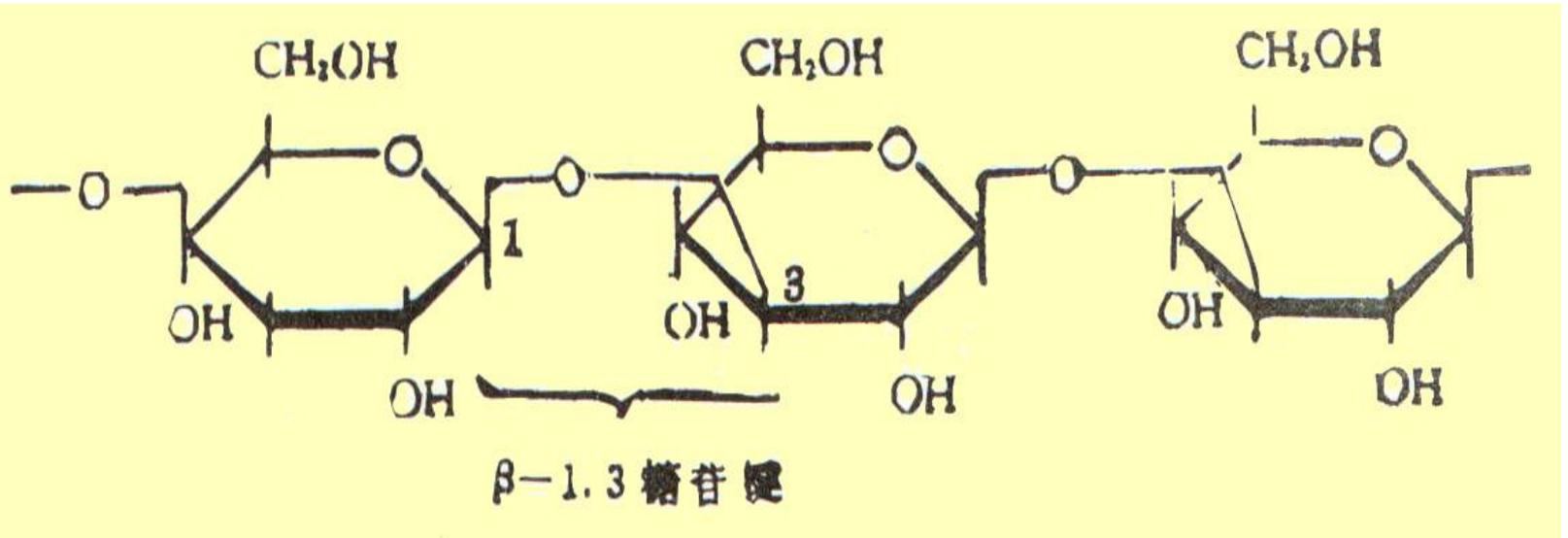
支链： α -1,3和 α -1,4糖苷键

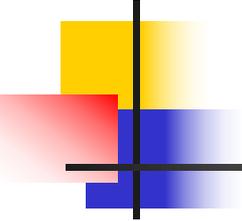
- 功能：降低血粘度、抗血栓、改善微循环、利尿



其它多糖:

- 香菇多糖: β -1,3葡聚糖, 对肉瘤有抑制
- 茯苓多糖: β -1,3葡聚糖, 对肉瘤有抑制
- 昆布多糖: β -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。

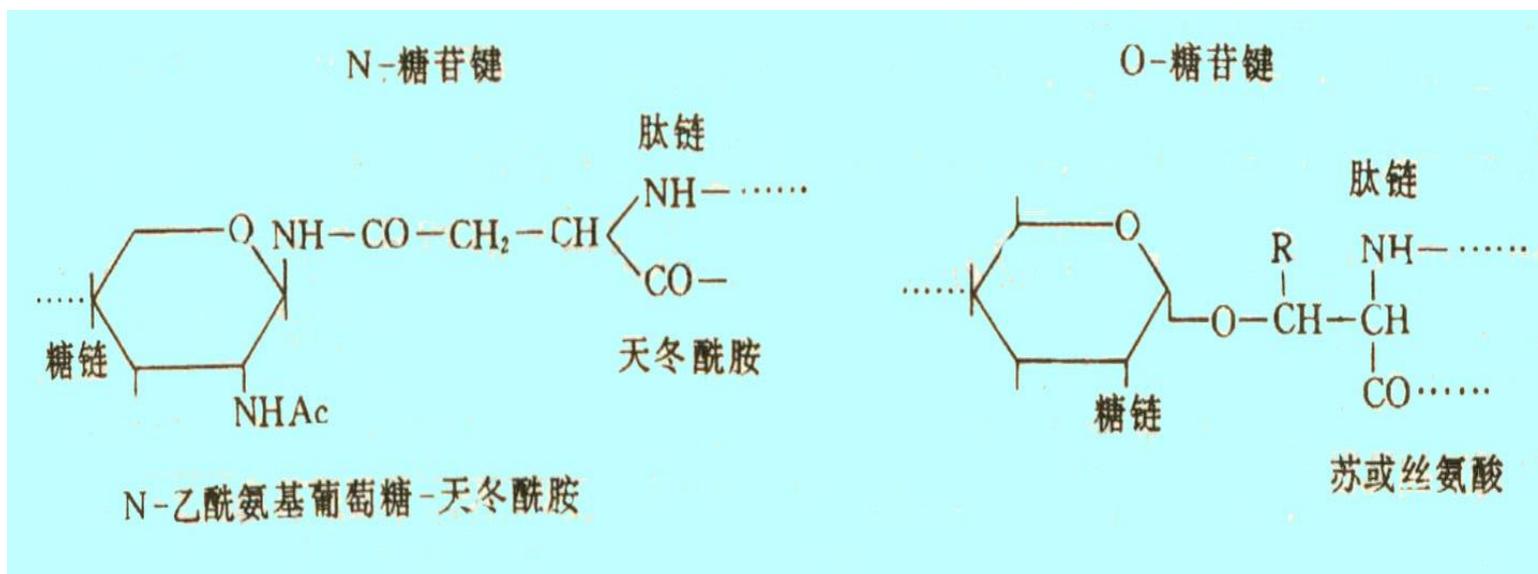
(一)、糖与蛋白质的复合物

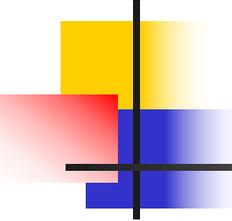
种类：**糖蛋白**：主要性质接近蛋白质；
蛋白多糖：性质以多糖为主。

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。

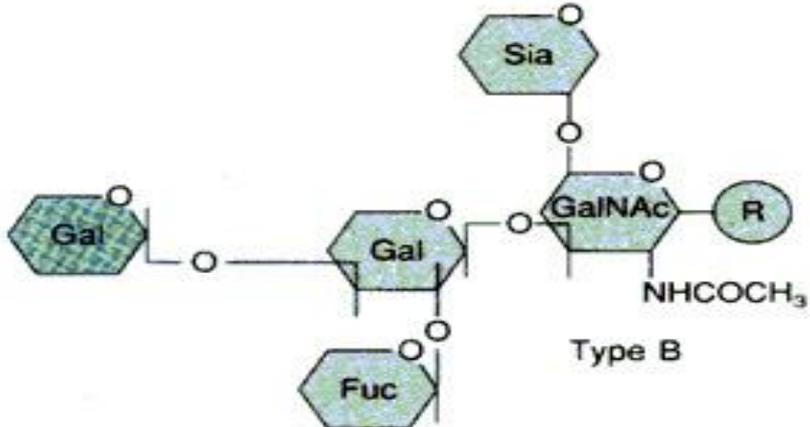
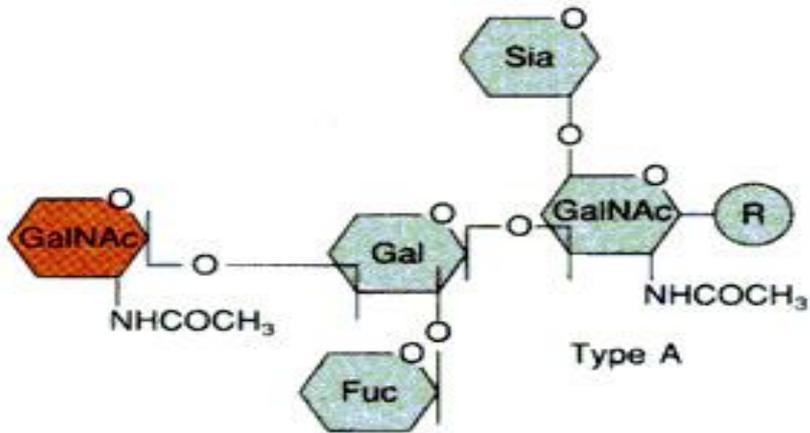
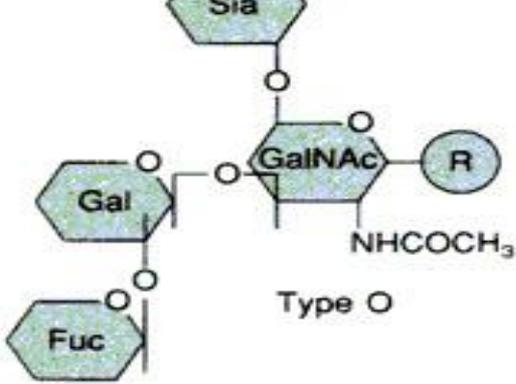
ABO血型物质

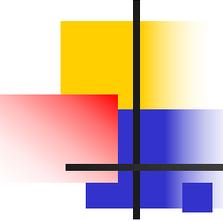
O型:糖链末端半乳糖
连接仅有岩藻糖;

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:

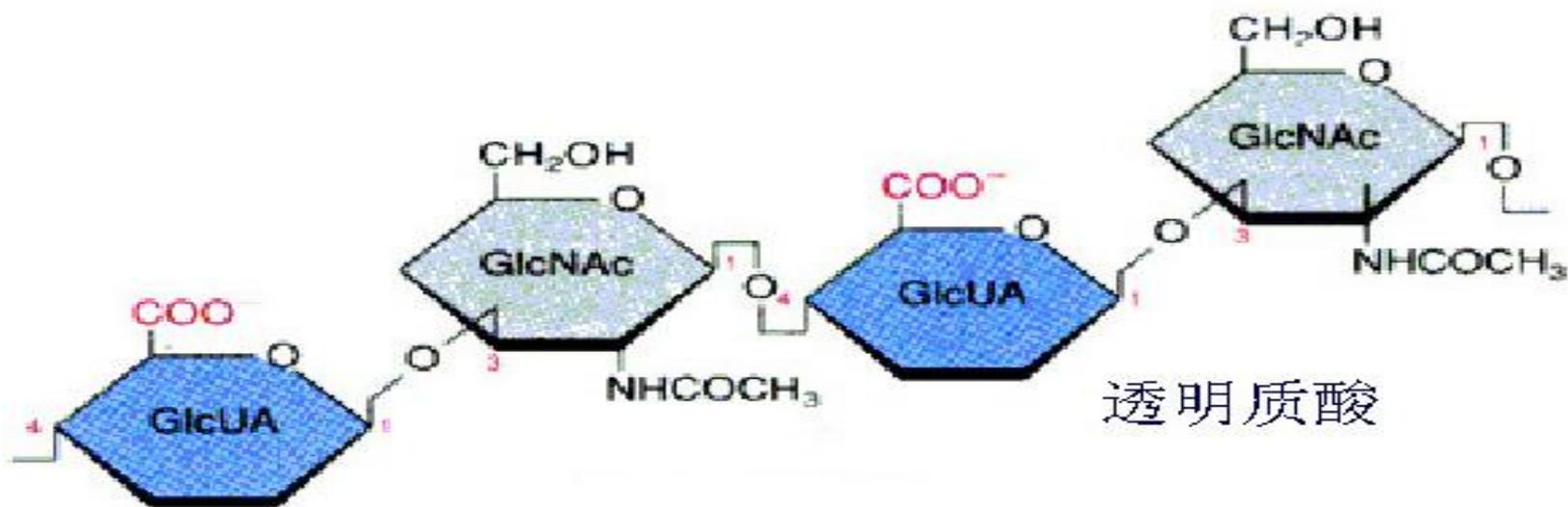
结缔组织的组分；硫酸软骨素**A**

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 β -1,3和 β -1,4糖苷键交替连接而成

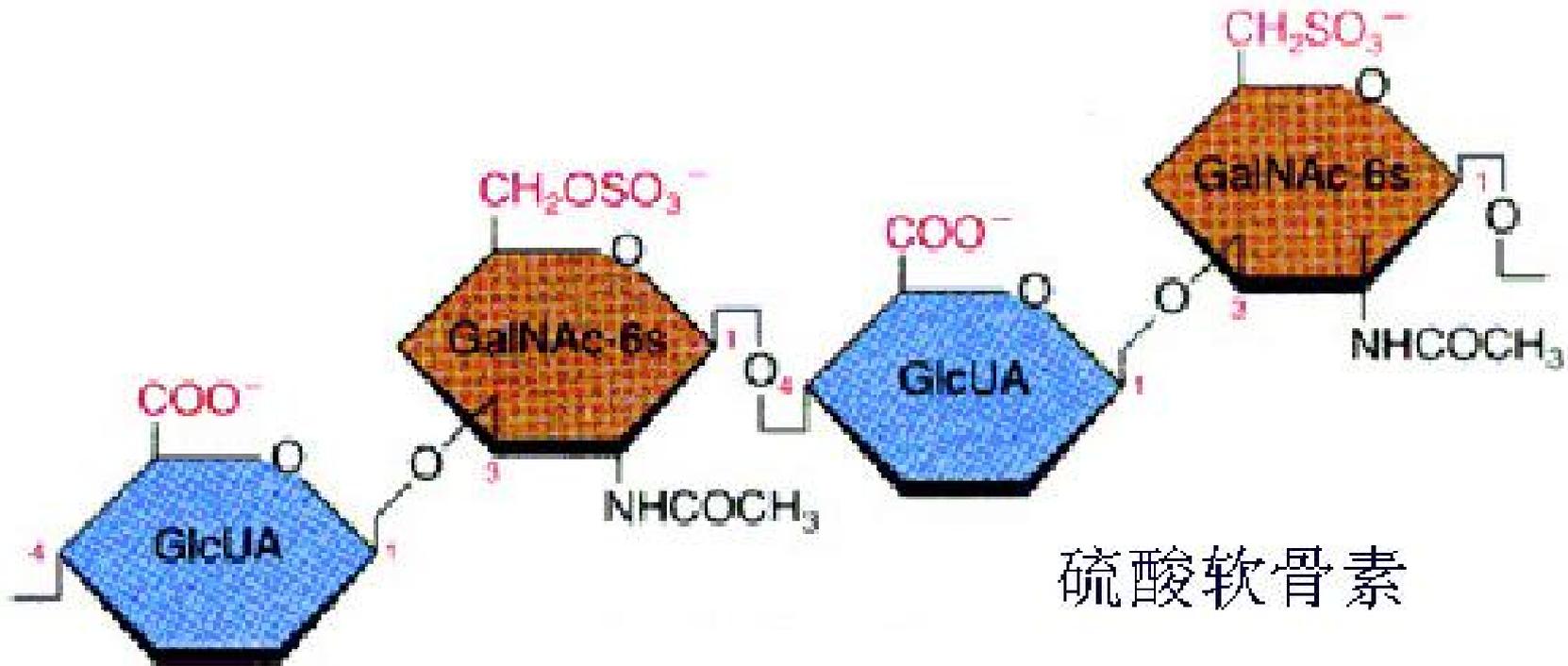


- 在皮肤、眼玻璃体、脐带等组织及卵子表面，起保护作用。

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。

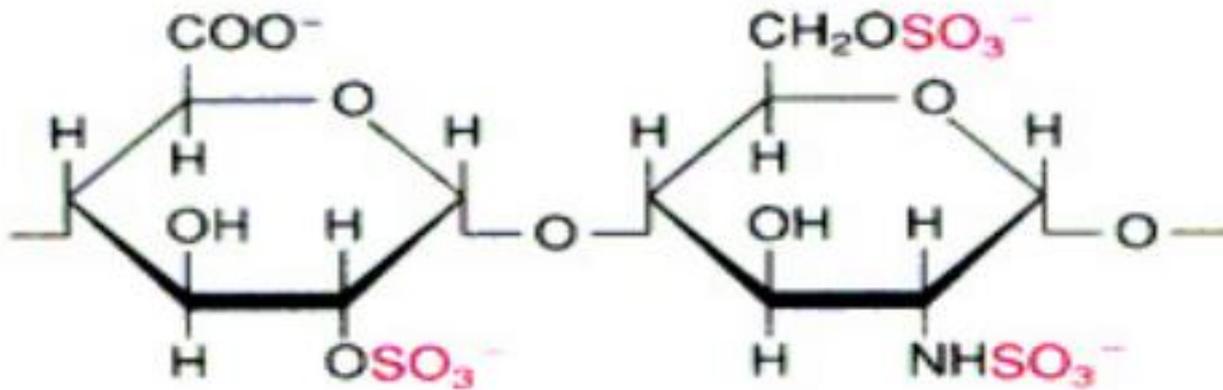
- 是软骨、腱和骨的主要结构成分。



3) 肝素

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

- 抗血凝剂。



Heparin

透明质酸

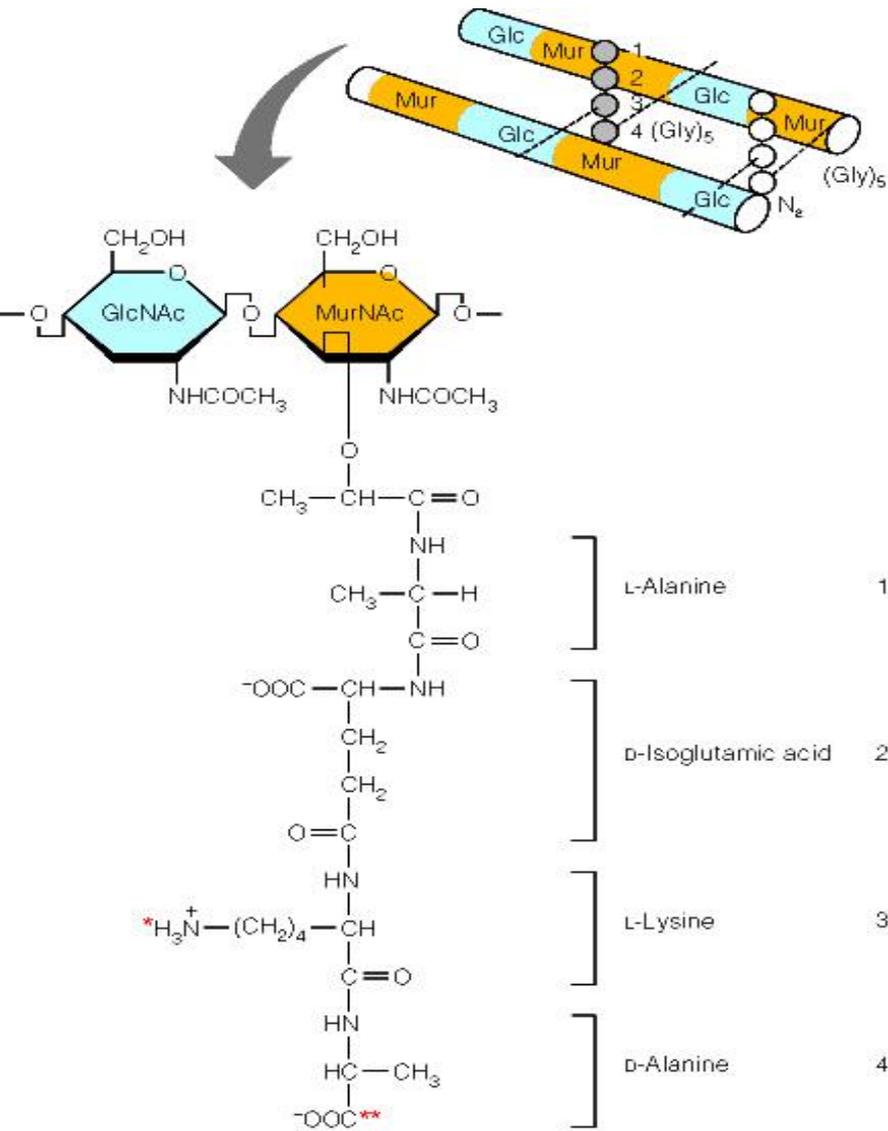
连接蛋白

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。

