

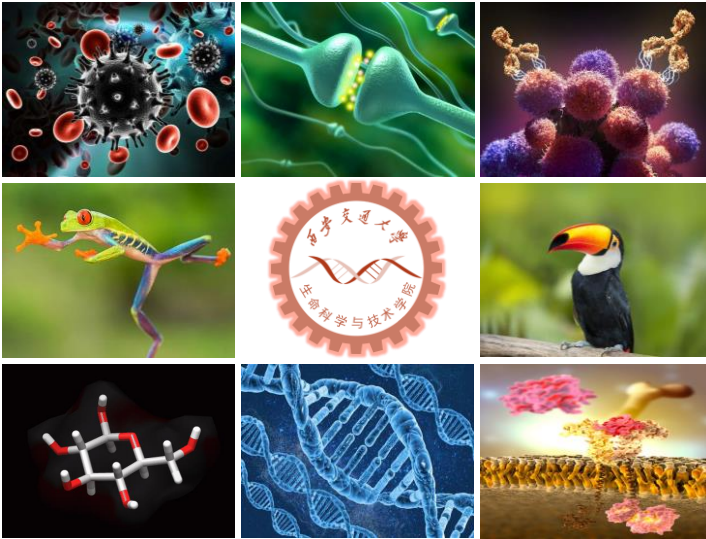
第二章 细胞的物质基础

第一部分 糖类

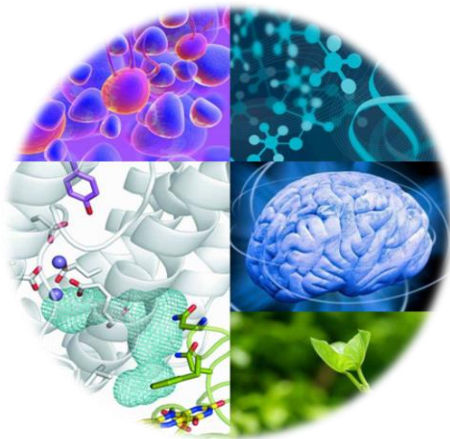
孔宇 教授

西安交通大学生命科学与技术学院

2021年9月18日



一、内容简介



1.1 糖的来源、作用和意义

1.2 糖类的定义及分类

1.3 糖的化学结构

1.4 单糖

1.5 二糖

1.6 多糖



1.1 糖的来源、作用和意义



❖ 每年约1千亿吨的二氧化碳转化为糖类



1.1 糖的来源、作用和意义

❖ **充当结构性物质**-竹、木、麻、棉，85-90%干重；

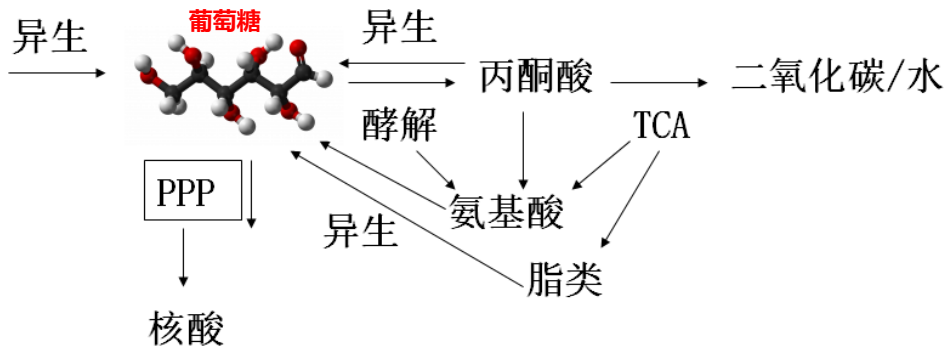
❖ **保护、润滑作用**-壳聚糖-螃蟹、粘多糖-蜗牛；





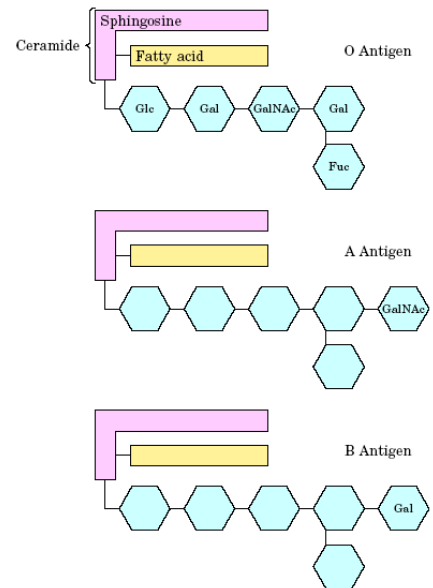
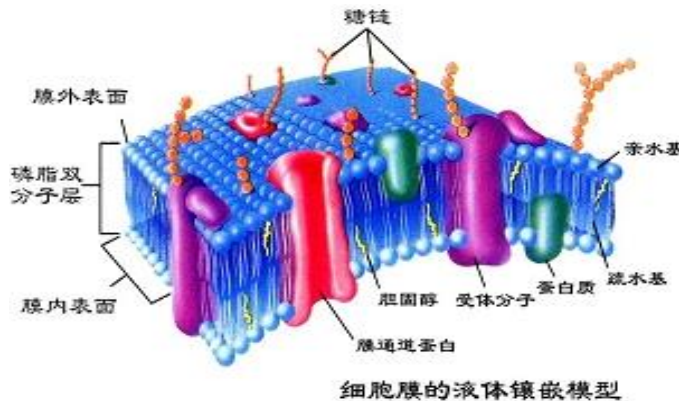
1.1糖的来源、作用和意义

- ❖ 生物体维持生命活动所需能量的主要来源(米、面、杂粮等)；以及血糖-葡萄糖(Glucose, Glu)等
- ❖ 是生物体合成其它化合物的基本原料(代谢相关、如氨基酸、脂肪、核酸等)；



1.1糖的来源、作用和意义

- ❖ 是高密度的信息载体(糖基化种类和位点等)，是参与神经活动的基本物质；
- ❖ 是细胞膜上受体分子的重要组成部分，是细胞识别(血型)和信息传递等功能的参与者。





1.1 糖的来源、作用和意义

- ❖ 提高免疫力、抗肿瘤...
- 食品开发 - 中草药开发

药物设计和医药开发热点!



1.2 糖类的定义及分类

❖ 糖类是多羟醛或多羟酮及其缩聚物及某些衍生物的总称。

单糖: $C_n(H_2O)_n$

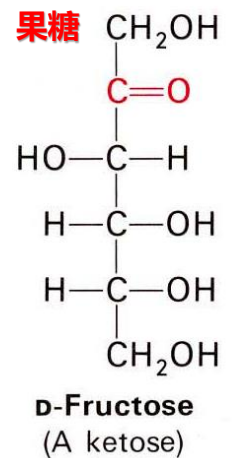
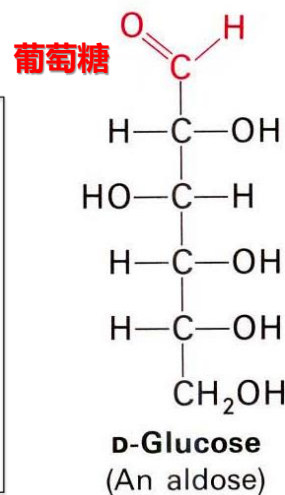
寡糖: ($m=1\sim 20$)

$m[C_n(H_2O)_n]-(m-1)H_2O$

多糖: ($s\rightarrow\infty$)

$s[C_n(H_2O)_n]-(s-1)H_2O$

$s[C_n(H_2O)_{n-1}]$





1.3 糖的化学结构(单糖为例)

❖ **单糖的结构** (结构确定相关内容见思源学堂)

❖ **A: 链状结构**

诺贝尔化学奖(1902年)

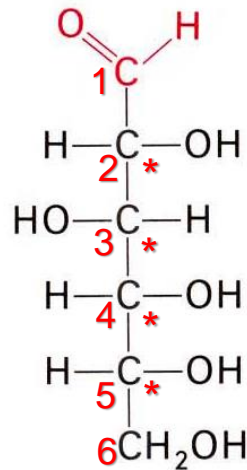


Fischer

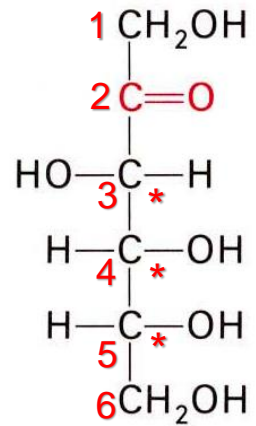


Haworth

糖化学之父-12/16



D-Glucose
(An aldose)
葡萄糖

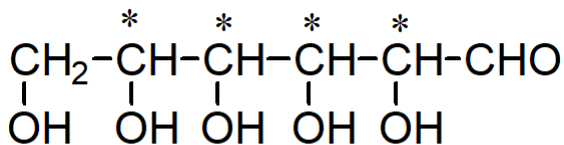


D-Fructose
(A ketose)
果糖

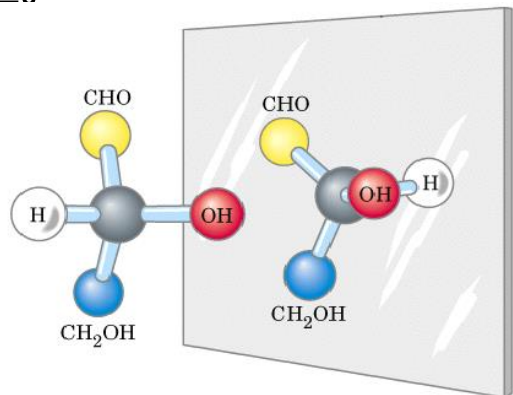


葡萄糖的构型(D、L分型)

❖ 葡萄糖有四个**手性碳**原子，有 $2^4=16$ 个**对映异构体**。因此还需确定它的构型。

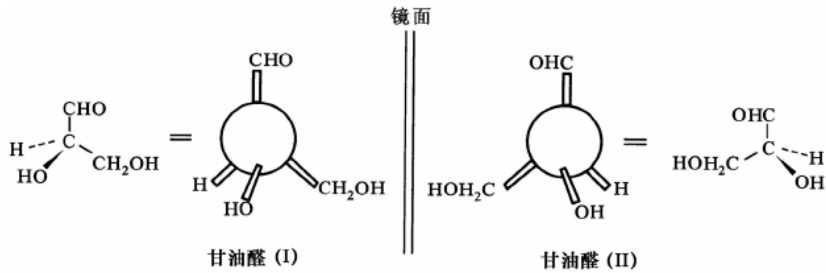


葡萄糖

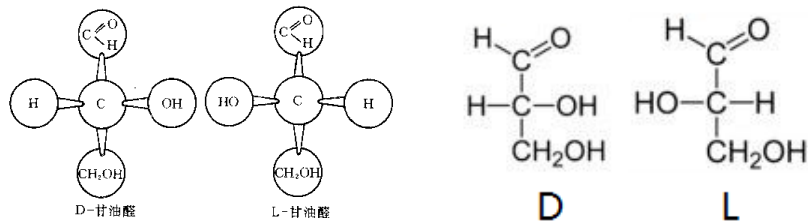




甘油醛的分型

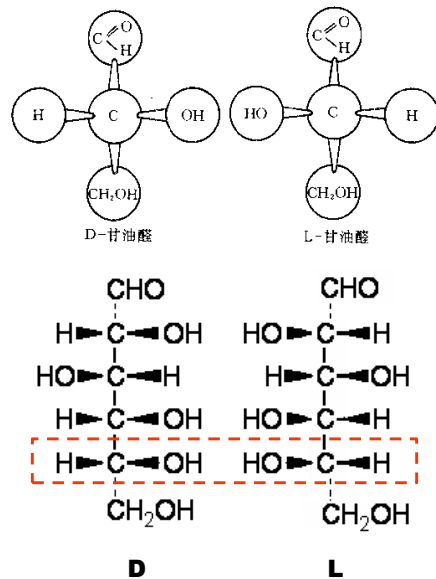


❖ 原则：手性碳(C*)相连的-**OH**在**右**的为**D**构型，在**左**的为**L**构型。



单糖D、L分型的规则

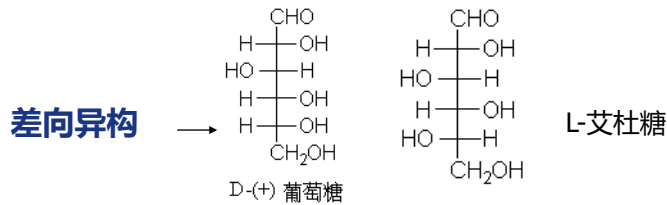
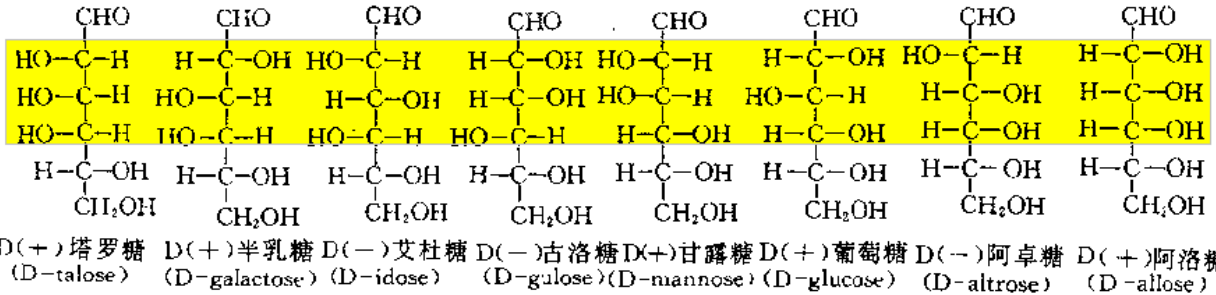
- ❖ 以D-(+)甘油醛和L-(-)甘油醛作为标准；
- ❖ 单糖分子中**离羰基最远的不对称碳原子**上羟基的空间排布与甘油醛比较，确定类型；
- ❖ 试判断图中糖为什么型？并写出对映体；





D、L之间是严格的对映体

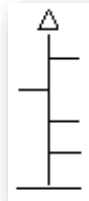
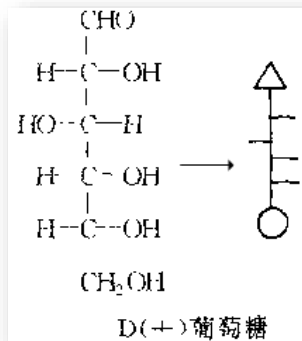
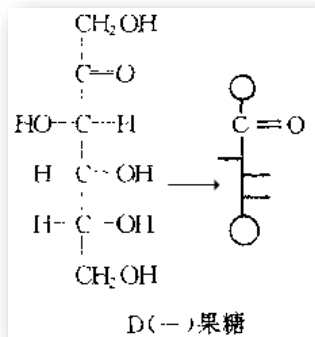
D型葡萄糖有多少种异构体?



糖的简单书写方法(Glc/Fru)-自学

- ❖ “⊥” 表示交叉点上的碳原子及对应羟基的位置；
 “Δ” 表示醛基；
 “○” 表示羟甲基；
 “—” 表示羟基；

Fischer式





单糖溶液有变旋现象

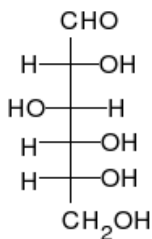
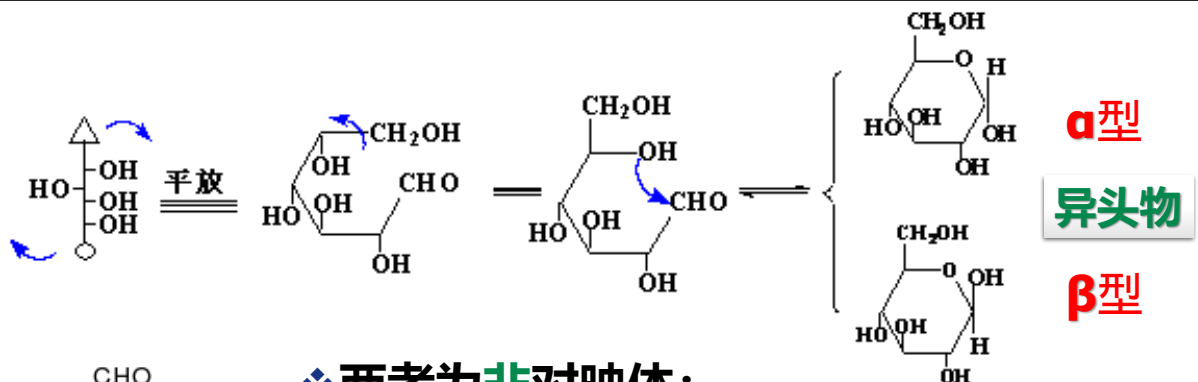
❖ 某物质放入溶液中，其旋光度随时间变化，最后趋于稳定的现象称为**变旋**。

❖ 单糖的溶液有变旋性！

❖ **存在多种构象…**



Glc形成六元环过程示意图

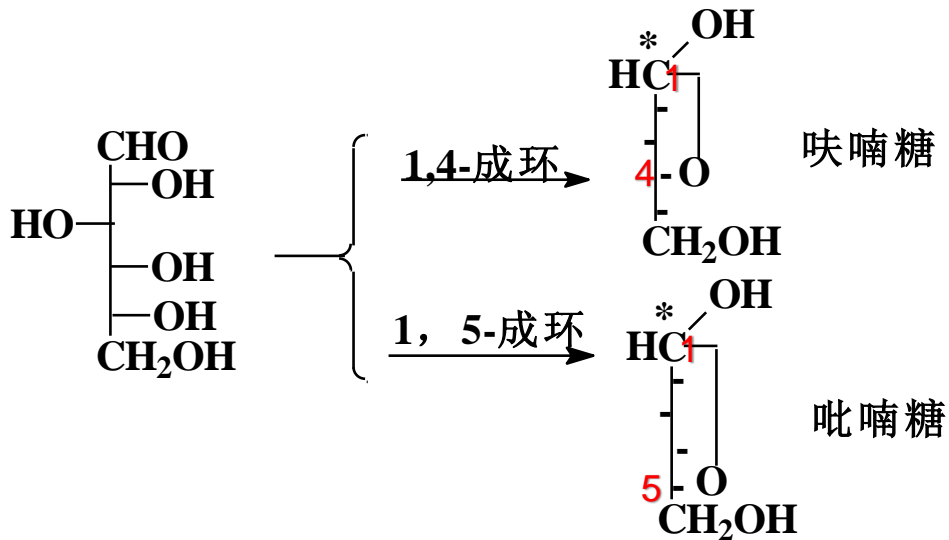


❖ 两者为**非**对映体；

❖ 新生成的羟基(**半缩醛羟基**)与分子末端羟甲基邻近的**不对称碳原子**的羟基的位置**相同为α型**；反之，**异侧为β型**；



Glc分子内成环的其他可能？



投票 最多可选1项

设置

血液中葡萄糖的存在形式？

- ☐ A 环状为主
- ☐ B 链状为主

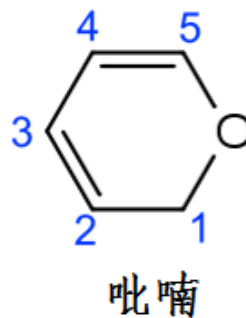
提交



环状糖分子的Haworth式

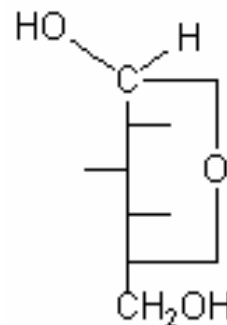
为了简化书写程序，制定一定的书写“规则”

- ❖ 基于环状结构的常见形式，选择了有机化学中的**吡喃**和**呋喃**作为参考模板；
- ❖ 吡喃结构较为常见和稳定；

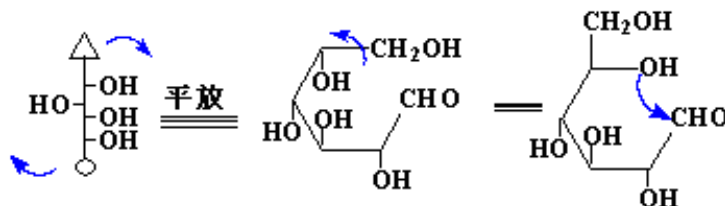
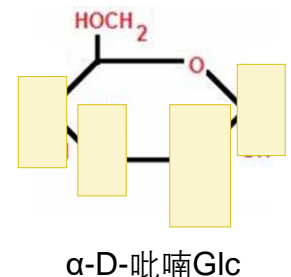


写出 β -D-Glc的Haworth式

- ❖ 顺时针书写；
- ❖ Fischer式**左**侧基团(羟基)书于环平面之**上**，**右**侧基团书于环平面之**下**；
- ❖ **D**型糖环外基团书于环平面之**上**，**L**型在平面之**下**；



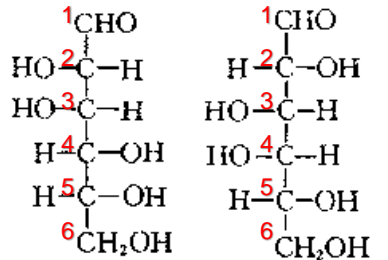
Haworth式



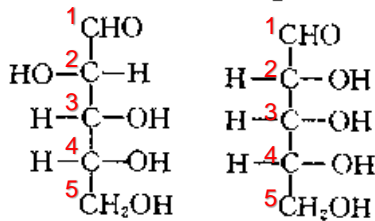
1上2X3X4X5X形式发送



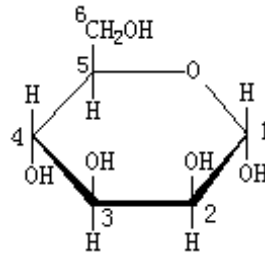
课后练习



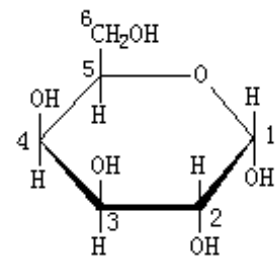
D(+)-甘露糖 (D-mannose) D(+)-半乳糖 (D-galactose)



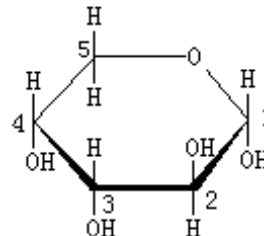
D(-)-阿拉伯糖 (D-arabinose) D(-)-核糖 (D-ribose)



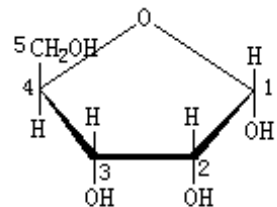
α -D-吡喃甘露糖



α -D-吡喃半乳糖



α -D-吡喃阿拉伯糖



α -D-呋喃核糖

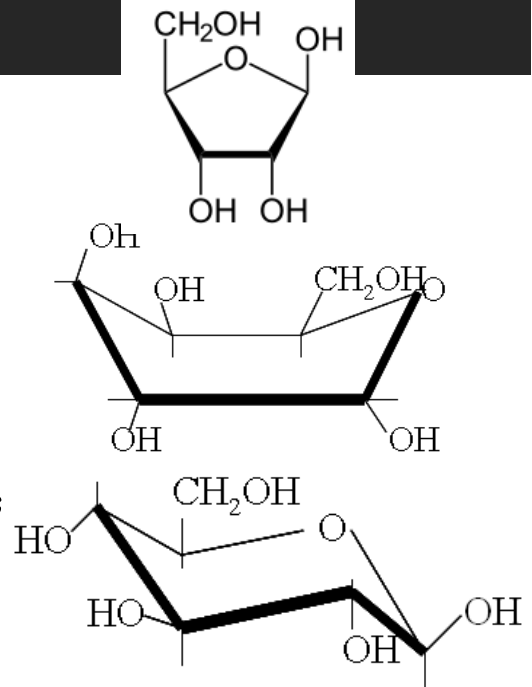


C: 单糖的构象

❖ X-射线分析证明：五元环形式的单糖分子中成环C和O基本共处于一个平面内；六元环形式的单糖分子中成环的C和O不在一个平面。

❖ 构象：因单键自由旋转，产生的所有分子空间排布的总称；

❖ 船式、椅式(有最稳定构象！)



吡喃六碳糖的构象可能详见思源学堂资料



1.4 单糖的性质

❖ 1.4.1 单糖的物理性质

❖ 1.4.2 单糖的化学性质



1.4.1 单糖的物理性质-自学

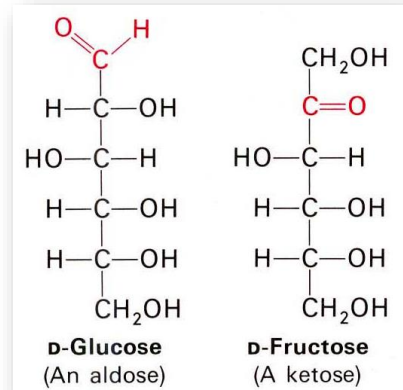
- ❖ 旋光性(已讲过)
- ❖ 甜度：以蔗糖的甜度为100，葡萄糖的甜度为74，果糖的甜度为173；
- ❖ 溶解性：**易溶于水**，难溶于乙醚、丙酮等有机溶剂)
- ❖ 紫外吸收：**没有强紫外吸收**的官能团，无特征紫外吸收；



1.4.2 单糖的化学性质

❖ 含有的官能团:[羰基(醛或酮)、醇羟基以及衍生物中所带的特殊基团]→主要具有**醇**和**醛、酮**的性质。

❖ 单糖在水溶液中是以**链式**和**氧环式(半缩醛羟基)**平衡混合物的形式存在,因此单糖的反应有的以环状结构进行,有的则以开链结构进行。



1.4.2 单糖的化学性质

❖ **掌握或了解**

❖ **差向异构**

❖ **成酯**

❖ **成苷**

❖ **脱氧**

❖ **氨基化**

❖ **思源学堂**

❖ **显色反应**

❖ **成脎**

❖ **脱水**

❖ **氧化**

❖ **还原**

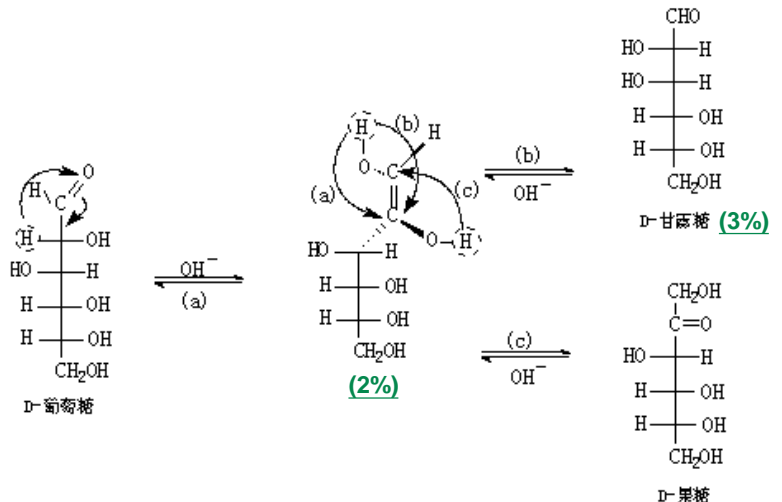
❖ **发酵**

❖ **糖的递升和递降**



糖的差向异构和相互转换

❖ **D-葡萄糖**分子中C2上的 α -H同时受羰基和羟基的影响很活泼，用**稀碱**处理可以互变为**烯二醇中间体**。烯二醇很不稳定，可逆互变得到新糖：**D-甘露糖**和**D-果糖**。



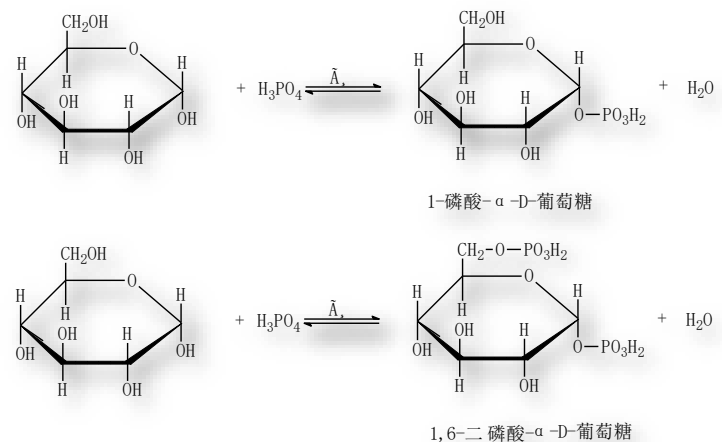
❖ 用稀碱处理D-甘露糖或D-果糖，也得到上述互变平衡混合物。



成酯

❖ **酯化**：醇羟基与酸反应。

单糖的磷酸酯是生物体糖代谢过程中的重要中间产物。

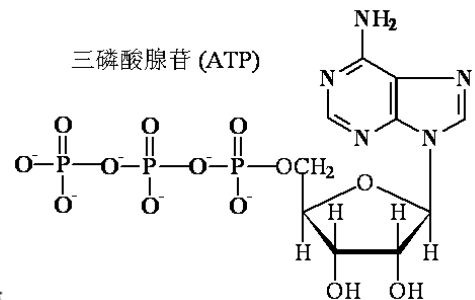
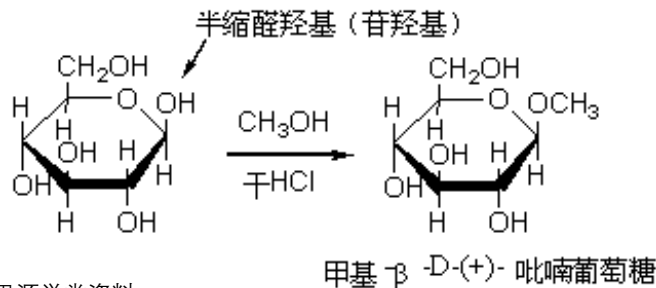


其他见思源学堂资料



成苷(成醚)

❖ 糖分子中的活泼半缩醛羟基与其它含羟基的化合物(如醇、酚), 含氮杂环化合物作用, 失水而生成缩醛的反应称为成苷反应。其产物称为配糖物, 简称为“**苷**”, 全名为**某糖某苷**。

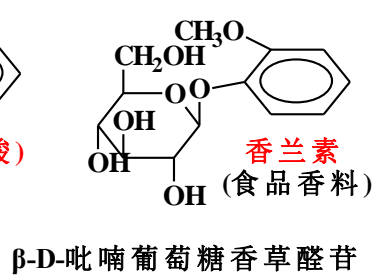
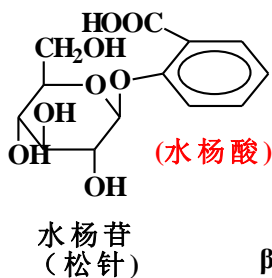


其他见思源学堂资料

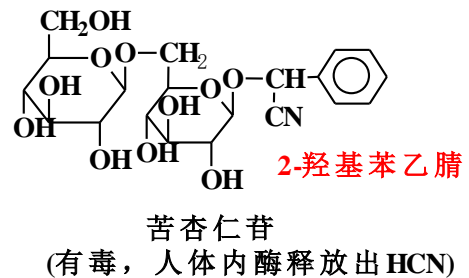


其他糖苷

❖ 自然界中存在许多糖苷, 大多以 β -葡萄糖形式, 如:



奶香味

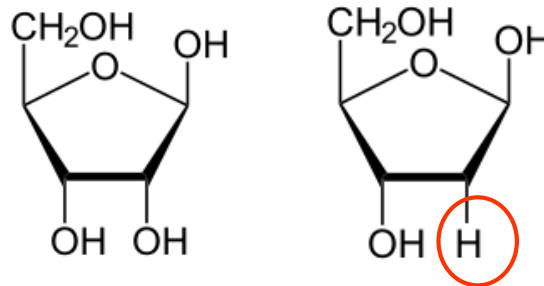


苯甲醛(苦味), 少量镇咳,
大量麻痹



脱氧

- ❖ 在酶催化下反应；
- ❖ 常见：D-2-脱氧核糖等。D-脱氧核糖是脱氧核糖核酸(DNA)的成分；

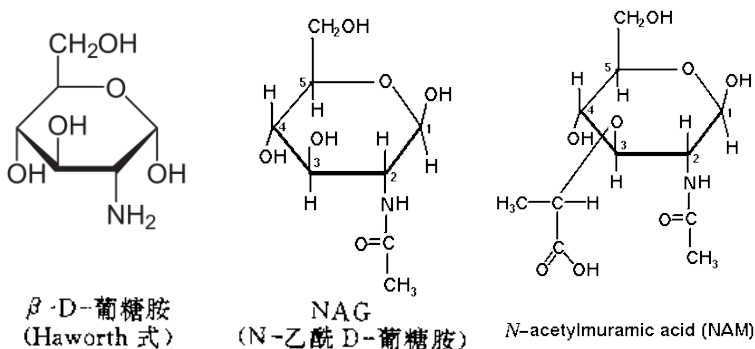


脱氧核糖生成机制见
思源学堂资料



氨基化

- ❖ 单糖分子中(主要是C2、C3上的)OH基可被 -NH_2 取代生成**氨基糖**，也称**糖胺 (glucosamine)**。
- ❖ 自然界的氨基糖多以**乙酰氨基糖**的形式存在





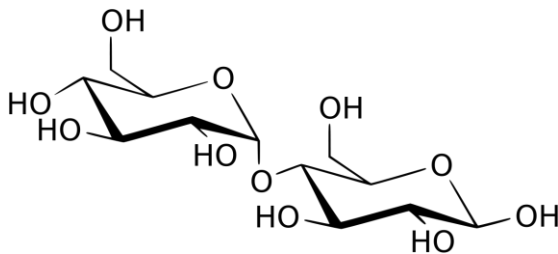
1.5 二糖的性质

- ❖ 单糖分子中的半缩醛羟基(苷羟基)与另一分子单糖中的羟基(不一定苷羟基)脱水而形成的糖苷称为二糖；
- ❖ 麦芽糖(maltose)
- ❖ 蔗糖(sucrose) -思源学堂自学
- ❖ 乳糖(Lactose)-思源学堂自学
- ❖ 其他二糖及衍生物)-思源学堂自学

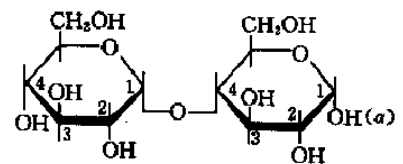


1.5.2 麦芽糖的结构

- ❖ 麦芽糖为淀粉水解产物，俗称饴糖。
- ❖ 有 α -及 β -两型(有变旋性)：C1的OH在 α 位的为 α 型，在 β 位的称 β 型。
- ❖ 有还原性



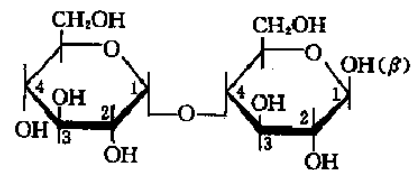
麦芽糖结构测定流程见思源学堂资料



(α -D-葡萄糖基) (α -D-葡萄糖基)

α -麦芽糖(六元环式)

(葡萄糖- α -(1 \rightarrow 4)葡萄糖苷)



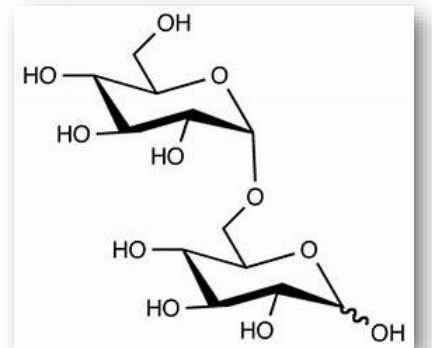
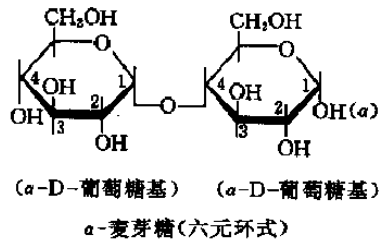
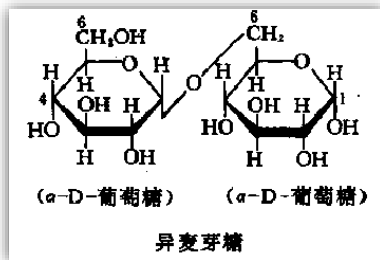
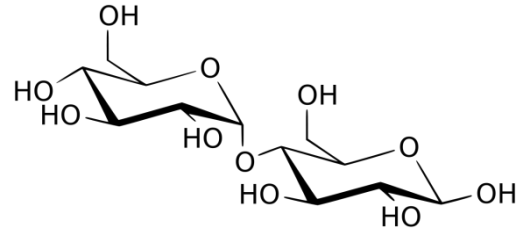
(α -D-葡萄糖基) (β -D-葡萄糖基)

β -麦芽糖



异麦芽糖的结构

- ❖ 2分子 α -D-葡萄糖按 $\alpha(1 \rightarrow 6)$ 糖苷键型相连生成
- ❖ 存在于**支链淀粉**和**糖原**中。



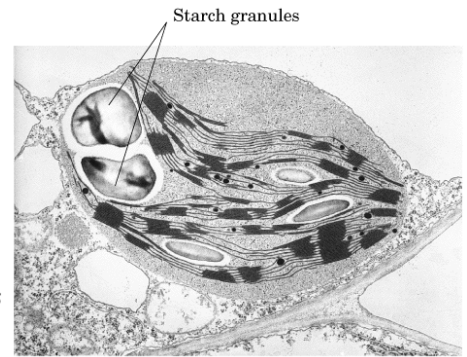
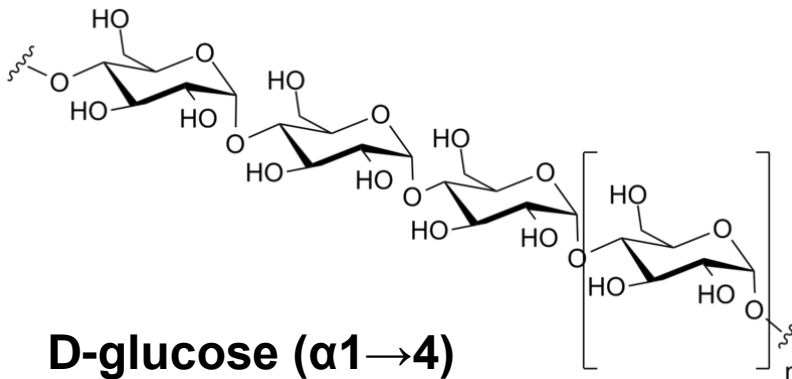
1.6 多糖的结构与性质

- ❖ 共性：以葡萄糖为基本结构单元，
无味，无还原性
- ❖ **淀粉(植物)、糖原(动物)**
- ❖ **纤维素**
- ❖ **其他多糖**



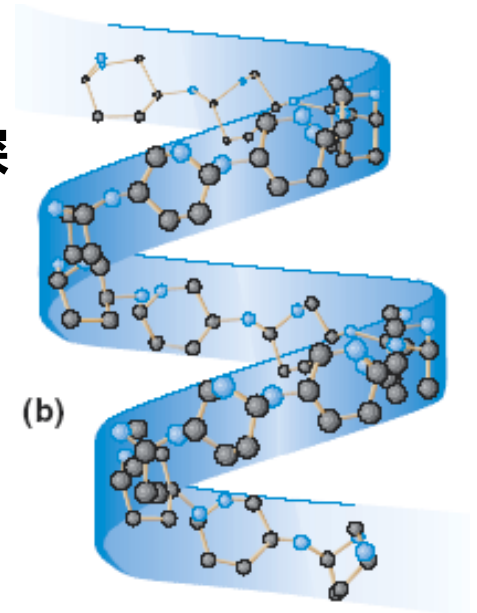
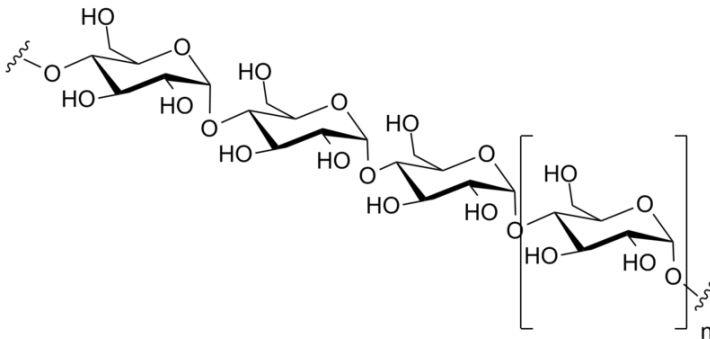
淀粉(starch)-直链淀粉Amylose

- ❖ 植物的根茎叶中
- ❖ 颗粒状，外层支链淀粉，内层直链淀粉



淀粉-直链淀粉

- ❖ 6个单糖构成一个螺旋单位；
- ❖ 与碘结合显色，链越长颜色越深
(红→蓝)：判断水解程度

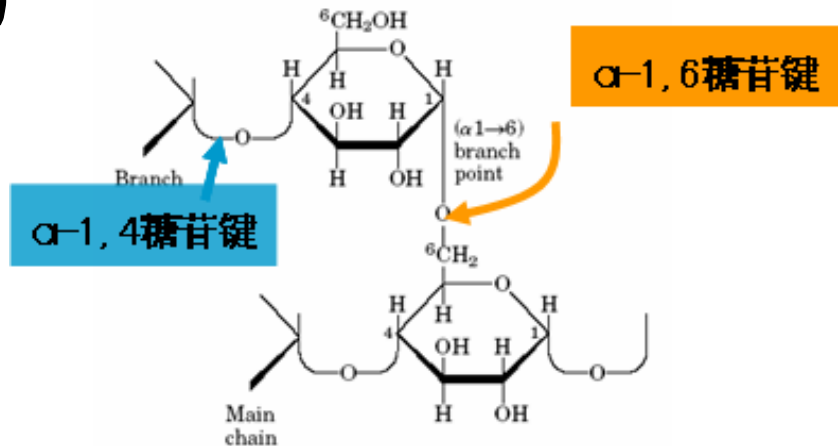




淀粉(starch)-支链淀粉amylopectin

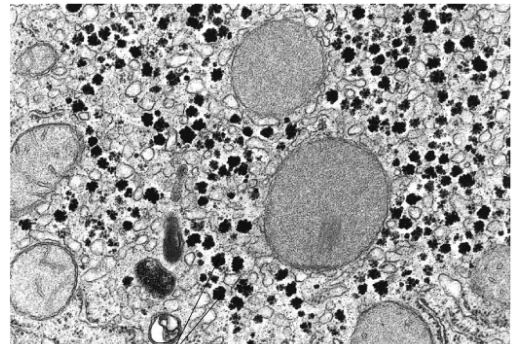
❖ D-glucose ($\alpha 1 \rightarrow 4$)和($\alpha 1 \rightarrow 6$)

❖ 异麦芽糖结构

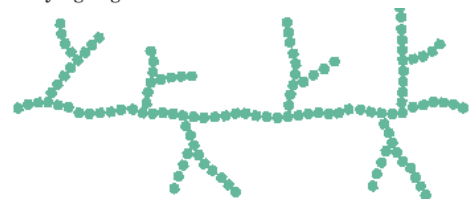


糖原(glycogen)

- ❖ 动物体内储藏的糖类
- ❖ 肝脏和肌肉中，肝糖原用以补充血糖等
- ❖ 遇碘为棕色 \rightarrow 紫色
- ❖ 结构与支链淀粉类似，但分支多(5~12)
- ❖ 高度分支既可增加分子的溶解度，水解速度；



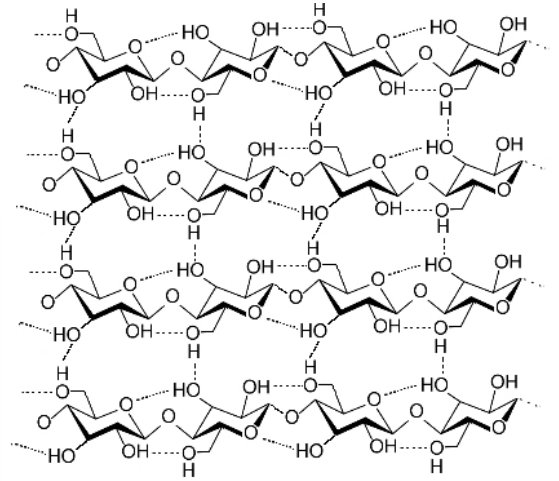
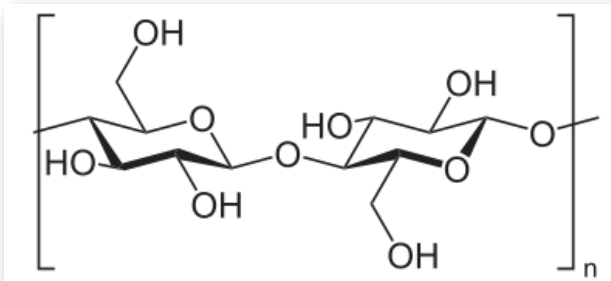
Glycogen granules





纤维素(cellulose)

- ❖ 含量最丰富的多糖，植物50%的成分
- ❖ 细胞壁的主要组成单元
- ❖ D-Glc(β -1,4)，无分支
- ❖ 人不能利用，但刺激肠道



本章内容小结

重点:

- ❖ D/L、 α/β 定义，环状结构书写
- ❖ 淀粉、糖原结构
- ❖ 了解一些常见单糖/多糖性质和作用
- ❖ 氧化，还原，糠醛
- ❖ NAG、NAM结构



作业-思源学堂中提交!!!

- ❖ 画出Glc溶液中可能的结构式(Haworth)
- ❖ 画出NAG、NAM结构
- ❖ **思考拔高：**请学习思源学堂资料，设计一个确定未知溶液中是否有单糖？若有，如何得知是否有五碳醛糖的实验方案？