

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第1章 糖类

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

一、引言

(一) 糖类的存在与来源

碳水化合物是地球上最丰富的有机化合物，每年全球植物和藻类光合作用可转换1000亿吨 CO_2 和 H_2O 成为纤维素和其他植物产物。植物体85-90%的干重是糖类。总的说来，糖类在生物体内所起的作用包括：能量物质、结构物质和活性物质。

(二) 糖类的生物学作用

绿色植物的皮、杆等的多糖（纤维素、半纤维素和果胶物质等）；昆虫、蟹、虾等外骨骼糖（几丁质）；结缔组织中的糖（肝素、透明质酸、硫酸软骨素、硫酸皮肤素等）；细菌细胞壁糖称作**结构多糖**；

粮食及块根、块茎中的多糖（淀粉）；动物体内的贮藏多糖（糖元）是重要的**能源物质**；

糖蛋白（蛋白聚糖）中的糖；细胞膜及其他细胞结构中的糖如血型糖；活性糖分子是重要的**信息分子**；

医疗用糖（葡萄糖及其衍生物，如葡萄糖酸的钠、钾、钙、锌盐等）；食用菌中的糖（香菇多糖、茯苓多糖、灵芝多糖、昆布多糖等）可以作为**药物**使用；

糖类是重要的**中间代谢物**，可以转化为氨基酸、核苷酸和脂类。

(三) 糖类的元素组成和化学本质

糖类主要由C、H、O三种元素组成，有些还有N、S、P等。

单糖多符合结构通式： $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ，但仅从通式上并不能判断某分子是否就是糖，即：符合通式的不一定是糖，如 CH_3COOH （乙酸）， CH_2O （甲醛）， $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ （乳酸）；是糖的不一定都符合通式，如 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ （脱氧核糖）， $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ （鼠李糖）。

糖类可以**定义**为：多羟基醛；多羟基酮；多羟基醛或多羟基酮的衍生物；可以水解为多羟基醛或多羟基酮或它们的衍生物的物质。

(四) 糖的命名与分类

高糖值的真题与答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

单糖 (monosaccharides) 不能水解为其他糖的糖，按碳原子数分为：
丙糖（甘油醛）；丁糖（赤藓糖）；戊糖（木酮糖、核酮糖、核糖、脱氧核糖等）；己糖（葡萄糖、果糖、半乳糖等）等。

寡糖 (oligosaccharides) 可以水解为几个至十几个单糖的糖，一般包括：

二糖 (disaccharides) 蔗糖、麦芽糖、乳糖；三糖 (trisaccharides) 棉籽糖和其他寡糖。

多糖 (polysaccharides) 可水解为多个单糖或其衍生物的糖，包括：同多糖 (homoglycans, homopolysaccharides) 水解为同一单糖的高分子聚合物，淀粉、糖元、纤维素、几丁质、糖苷等。异多糖 (heteroglycans, heteropolysaccharides) 水解产物不止一种单糖或单糖衍生物，透明质酸、肝素、硫酸软骨素、硫酸皮肤素等。

糖的衍生物 指糖的氧化产物、还原产物、氨基取代物及糖苷化合物等，如，D-氨基葡萄糖、N-乙酰氨基葡萄糖、糖的硫酸酯等；

多糖复合物 (polysaccharides complex) 糖与脂、蛋白等共价相连组成蛋白多糖 (protein polysaccharides)、糖蛋白 (glycanproteins)、糖脂 (glycanlipids)。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

1843年，Dumas测定糖的实验式为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ；

1870年，Colley；1883年，Tollens设想葡萄糖的结构式；

1881年，Emil Fischer分析了单糖的结构，人工合成了当时已知的所有的己糖和戊糖；

1846年，Dubrunfont提出葡萄糖溶液有变旋现象；

1893年，Fischer正式提出葡萄糖的环状结构；

1895年，Tanret发现三种葡萄糖，其旋光性不同；

1926年，W. N. Haworth提出葡萄糖的Haworth投影式；

1928年，Malaprada发明过碘酸氧化法测定糖的结构；

1932年，Fleury和Lange把这一方法完善化用于糖化学的研究；

1933年，N. A. Sphaeuson提出端基差向异构体，以表示还原糖及糖苷的 α 、 β 两种异构体；

1950年，R. E. Reeves证明己糖的椅式构象；

1950s后，把生物化学最新的理论和方法用于糖生物化学的研究，尤其在结构与功能关系的研究上取得了重要突破，发展或兴起了糖化学或糖生物化学的研究时代，特别是糖复合物的研究上发起了生命科学研究的又一个热点。

二、旋光异构

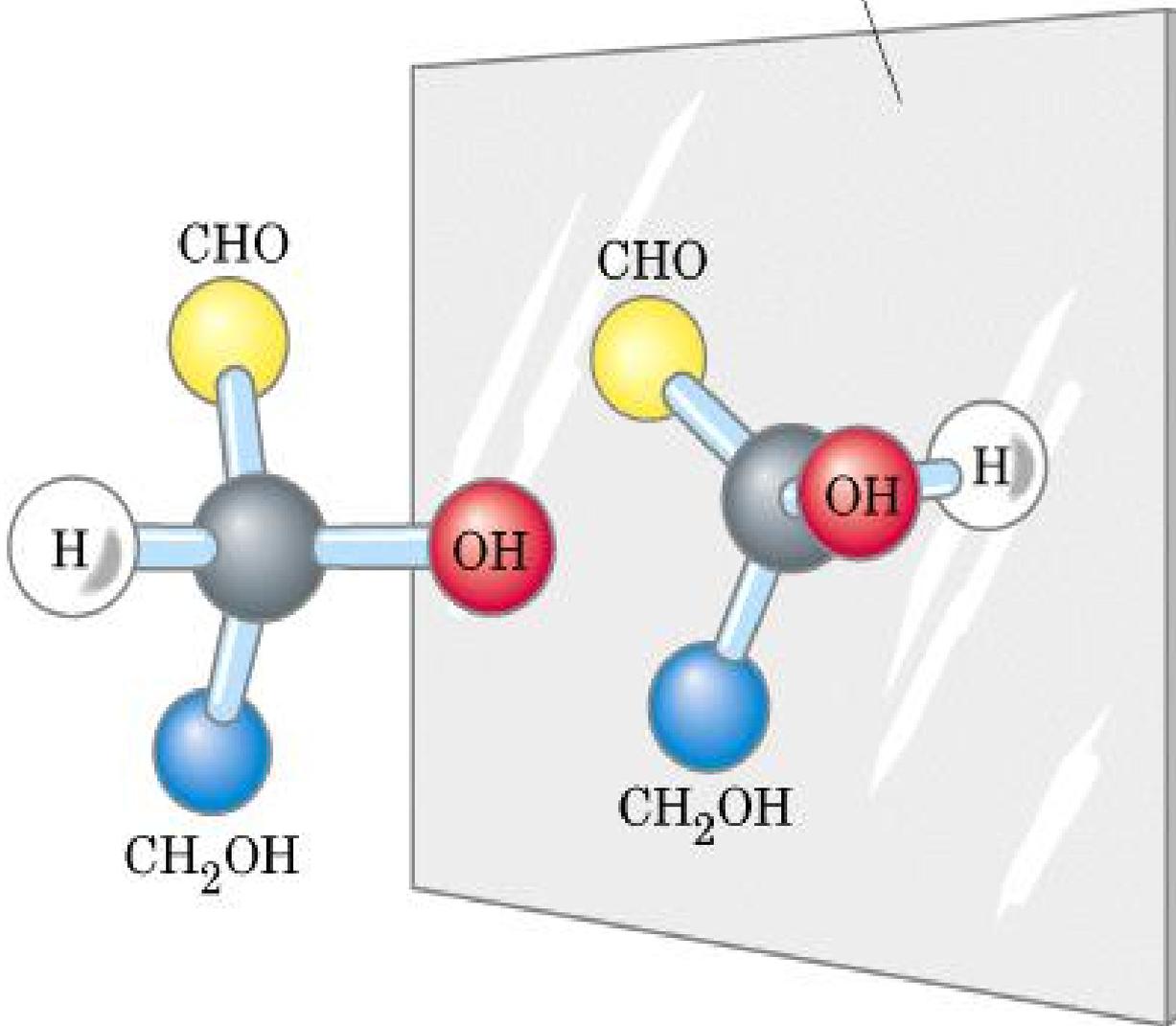
(一) 有关旋光异构的几个概念

葡萄糖及绝大多数糖都有使平面偏振光发生偏转的能力，即糖的旋光性，是因为糖都具有手性碳。糖的旋光性和旋光度由糖分子中的所有手性碳上的羟基方向所决定。糖的旋光性以**右旋**（以d或+表示）或**左旋**（以l或-表示）。

构型是指一个分子由于其各原子特有的空间排列而使该分子具有特定的立体化学结构。当一个物质由一种构型转变为另一种构型时，要求有共价键的断裂或重新形成。表明一个物质应有其特定的构型。

单糖的构型以**甘油醛为参照标准**，甘油醛 C_2 为手性碳，在投影式中与其相连的-OH在右边的为右旋（D型）、在左边的为左旋（L型），D型和L型互为立体异构体，是一对对映体（entipode），具有对映体的结构又称手性结构。单糖的构型由于手性碳往往不止一个，因而规定：**离羰基最远的不对称C上的-OH方向判定糖的构型，在右边的为D型、在左边的为L型。**

对映体结构的示意图

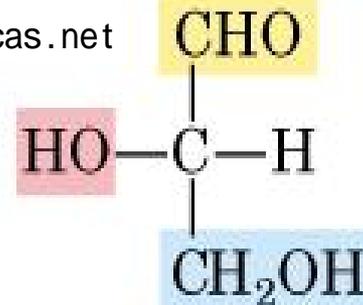


糖的构型与旋光性之间不一定相对应，即D型不一定代表右旋、L型也不一定代表左旋，因为两者的规定性不同。对于葡萄糖来说，D型正好是右旋，即D- (+) -Glc、L型正好是左旋，即L- (-) -Glc。天然葡萄糖为右旋，属于D型。

(二) Fischer 投影式

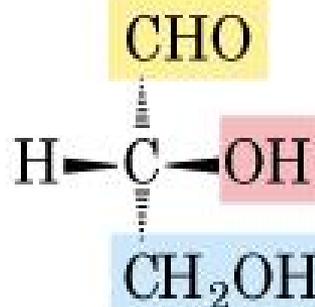


D-Glyceraldehyde

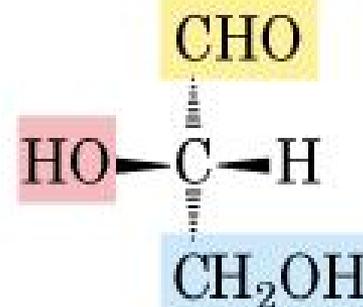


L-Glyceraldehyde

Fischer projection formulas



D-Glyceraldehyde



L-Glyceraldehyde

Perspective formulas

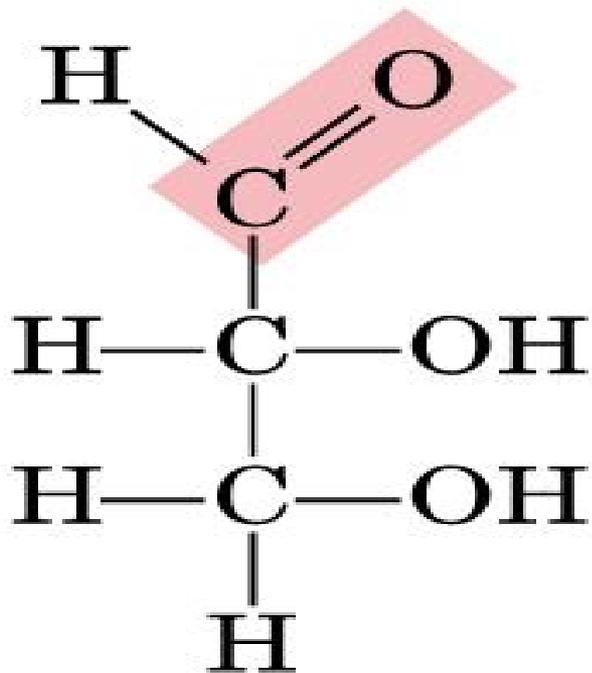
三、单糖的结构

(一) 单糖的链状结构

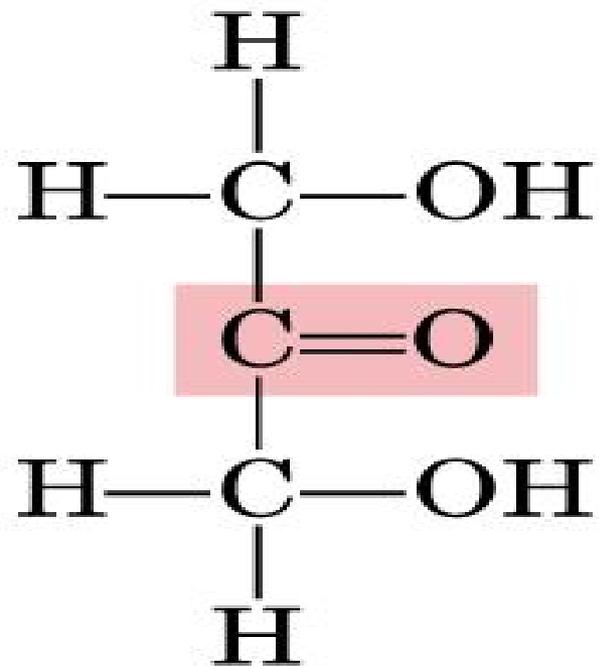
单糖链状结构的证据：

1. 葡萄糖可与Fehling试剂或其他醛试剂反应 \Rightarrow 醛基
2. 葡萄糖与乙酸酐结合，产生有5个乙酰基的衍生物 \Rightarrow 5个羟基存在
3. 葡萄糖与钠汞齐（Na、Hg的合金）作用，被还原为一种具有6个羟基的山梨醇（Sorbitol, glucitol），后者是一个6C构成的直链醇。

证明葡萄糖的结构是六个碳连成直链的分子。

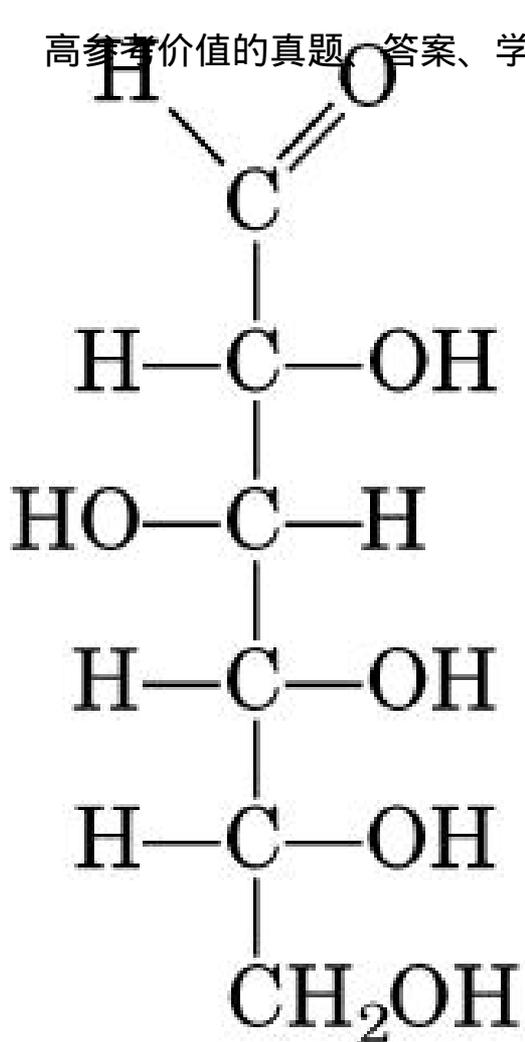


Glyceraldehyde,
an aldotriose

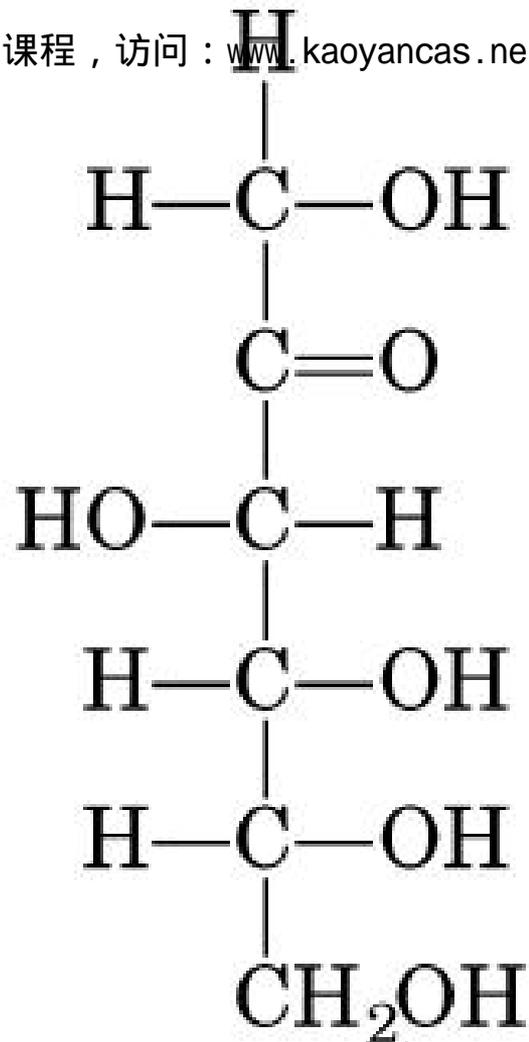


Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)



D-Glucose,
an aldohexose

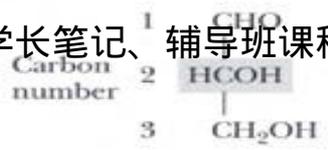


D-Fructose,
a ketohexose

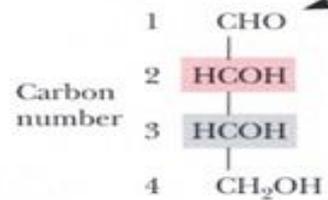
(二) D系单糖 和L系单糖

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

ALDOTRIOSE

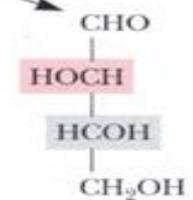


D-Glyceraldehyde

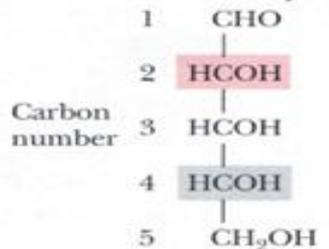


D-Erythrose

ALDOTETROSES



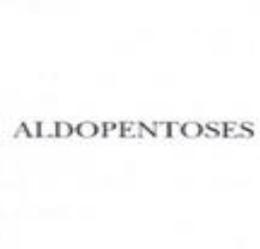
D-Threose



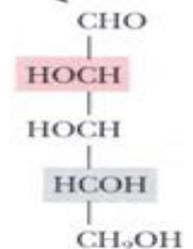
D-Ribose (Rib)



D-Arabinose (Ara)

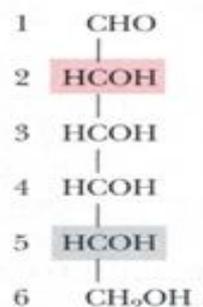


D-Xylose (Xyl)

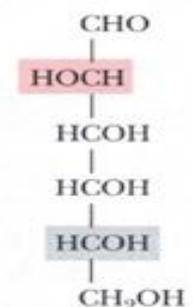


D-Lyxose (Lyx)

ALDOPENTOSES



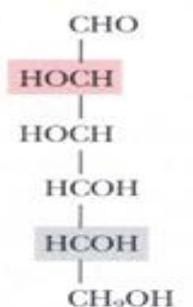
D-Allose



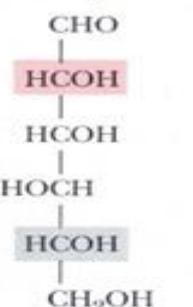
D-Altrose



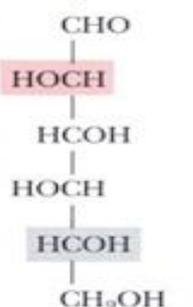
D-Glucose



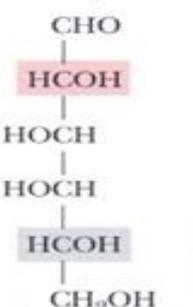
D-Mannose



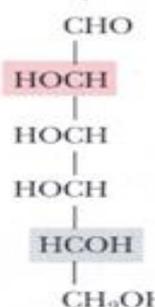
D-Gulose



D-Idose



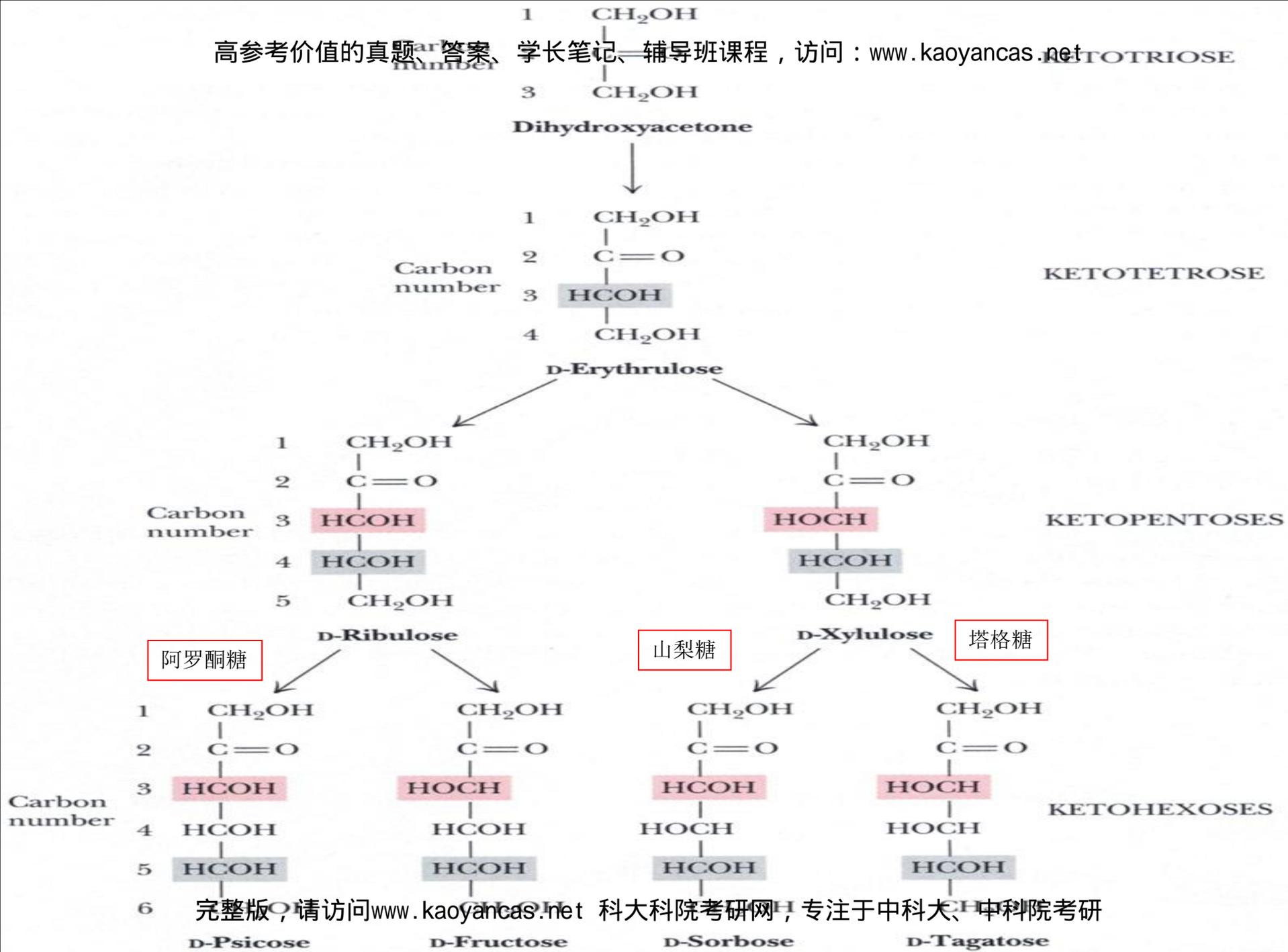
D-Galactose



D-Talose

ALDOHEXOSES

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



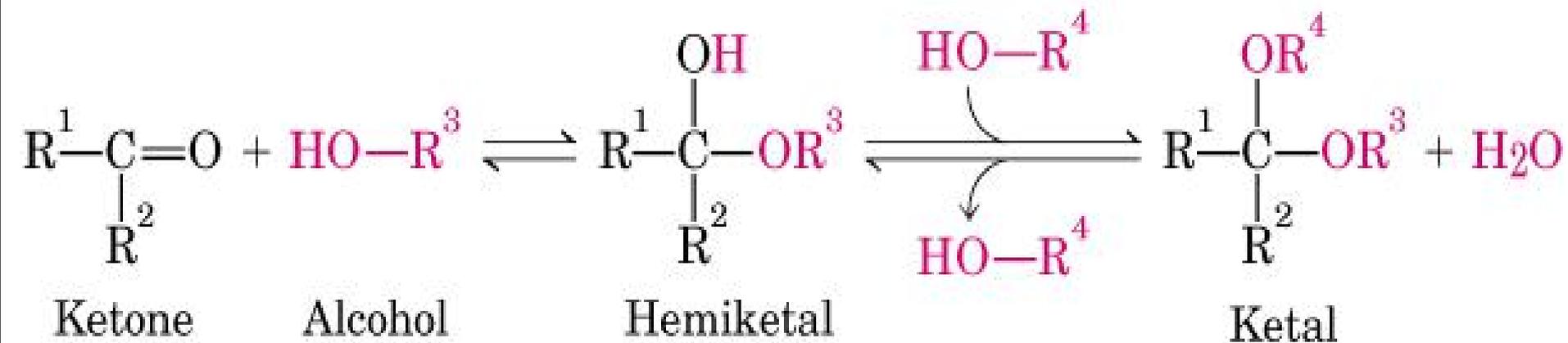
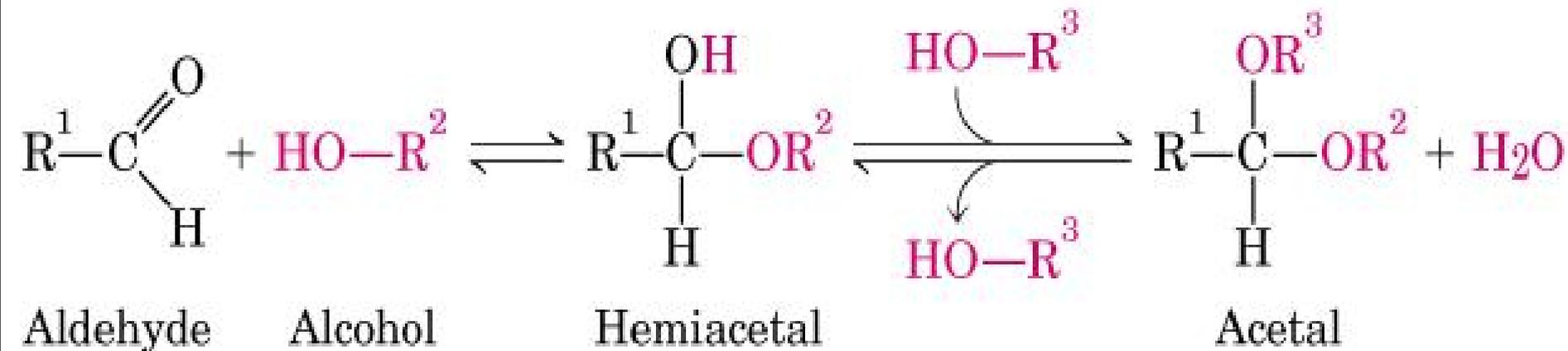
(三) 单糖的环状结构

葡萄糖的某些物理、化学性质不能用糖的链状结构解释，即不表现出典型的醛类特性，如：

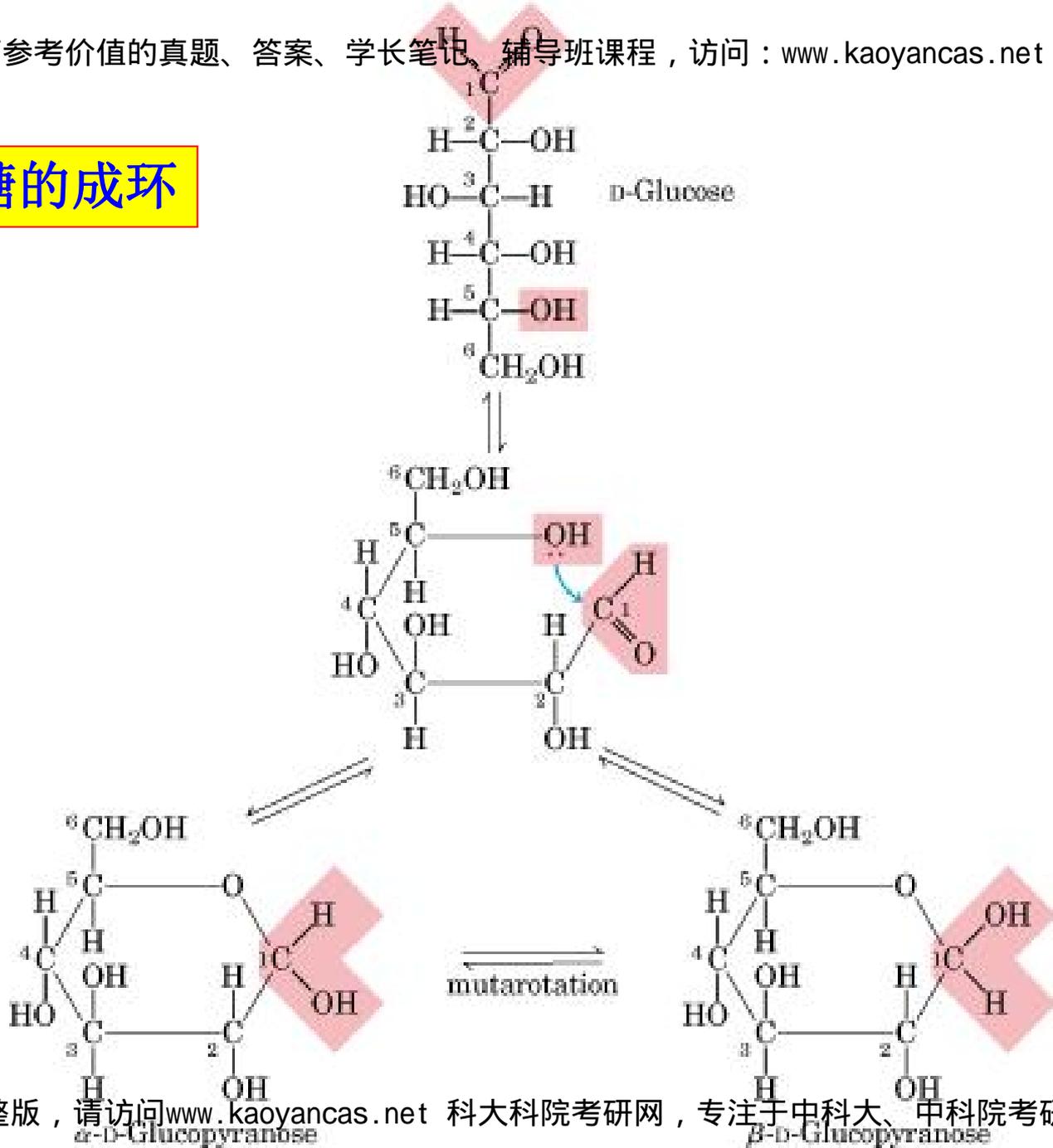
1. Schiff化反应不灵敏，不能使被 H_2SO_3 漂白的品红转呈红色；
2. 不能与 NaHSO_3 起加成反应
3. 葡萄糖水溶液有变旋现象

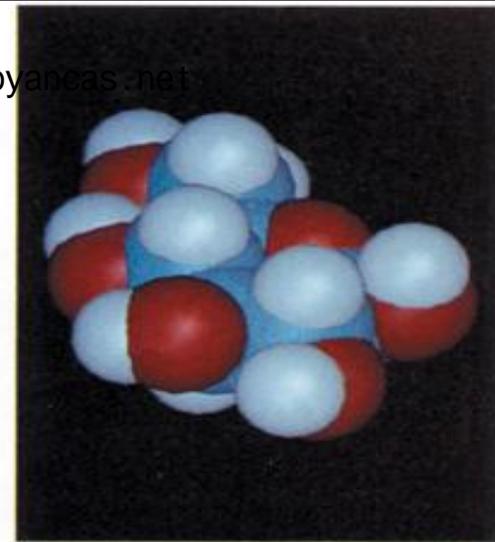
醛糖的 C_1 或酮糖的 C_2 能产生 α -和 β -一对差向异构体，在水溶液中很快互相转变为混合物，即溶解过程会发生旋光度的改变，即为变旋现象，这是 α 和 β 异头物自发互变所导致的。新配制的葡萄糖 $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$ ，平衡时为 $+52.7^\circ$ 。 α 型约占36.2%、 β 型约占63.8%、而醛式直链的比例极低，因此对Schiff反应不灵敏，但某些依赖于醛式分子的反应，如加成、氧化等则可通过平衡移动完成。

另外：葡萄糖与醛不一样，不能与2分子醇作用而只能与1分子醇反应，不生成缩醛 (acetals)，仅生成半缩醛 (hemiacetals)，意味着分子中已有半缩醛基存在。



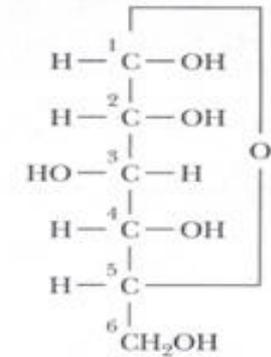
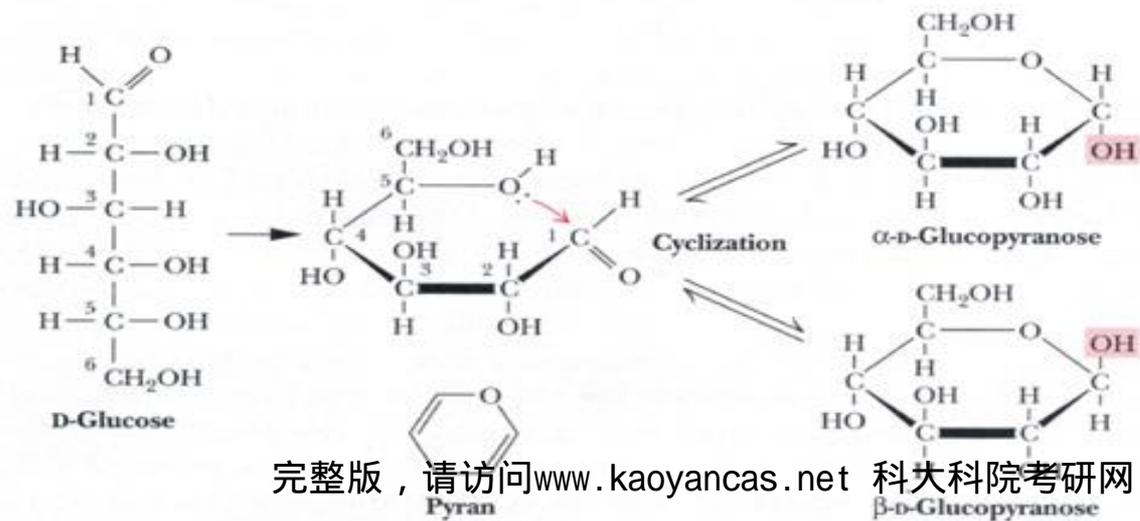
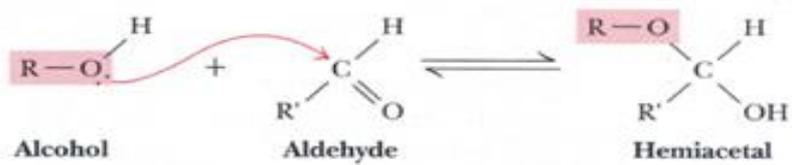
葡萄糖的成环



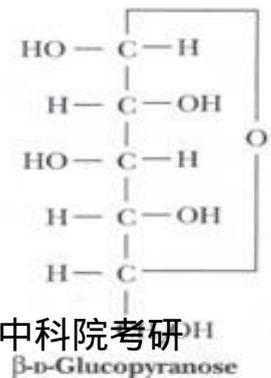


β -D-Glucopyranose

FIGURE 7.5



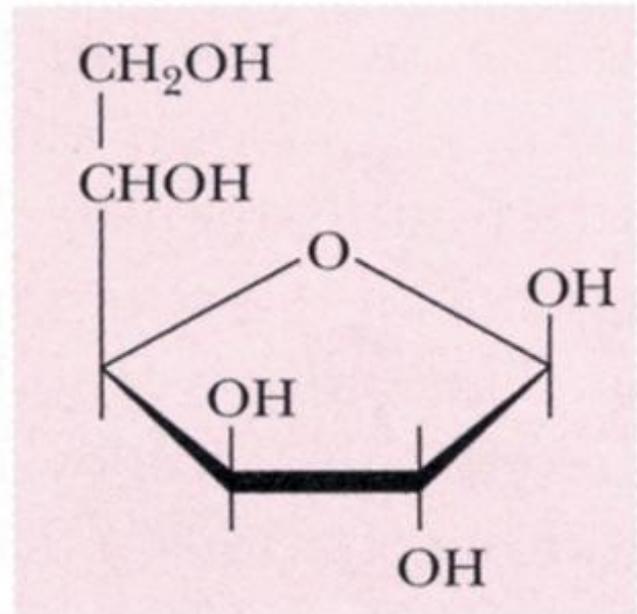
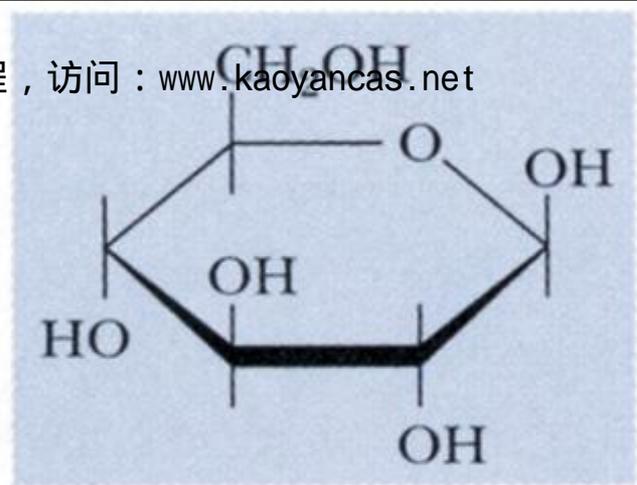
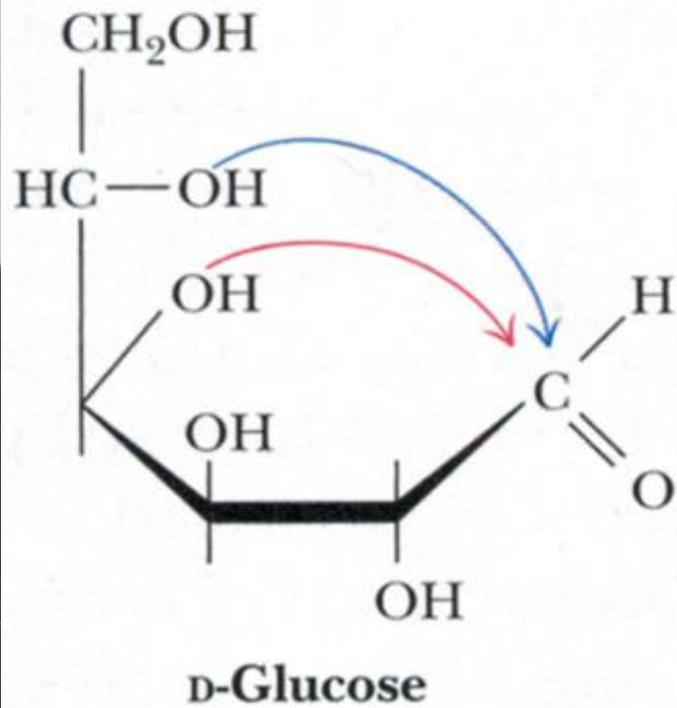
α -D-Glucopyranose

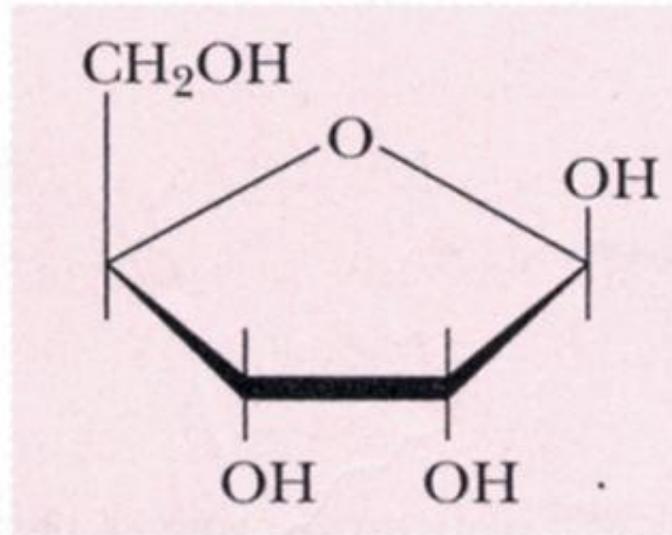
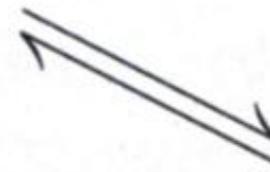
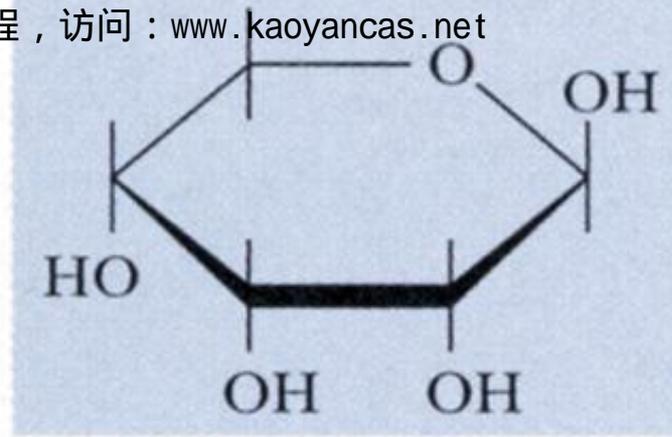
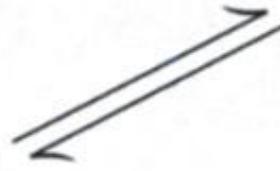
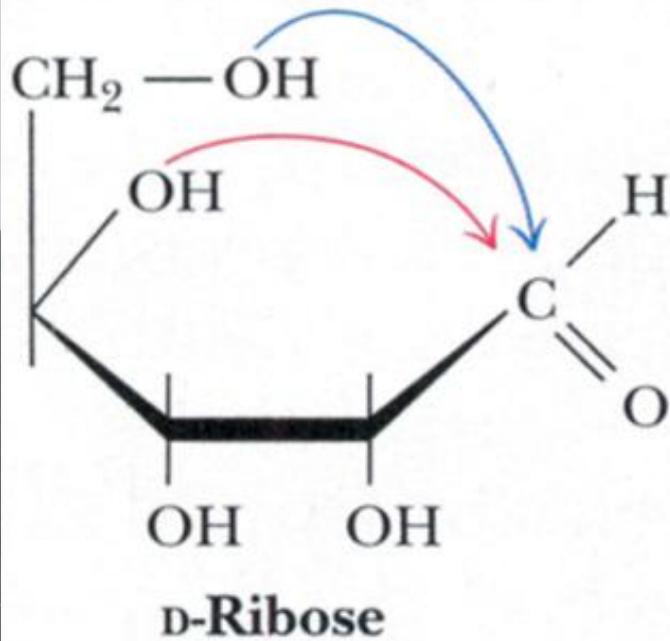


β -D-Glucopyranose

HAWORTH PROJECTION FORMULAS

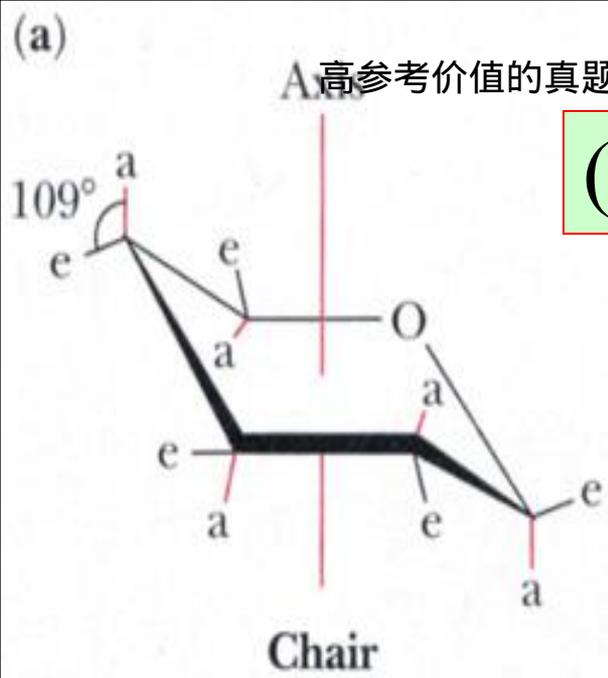
FISCHER PROJECTION FORMULAS



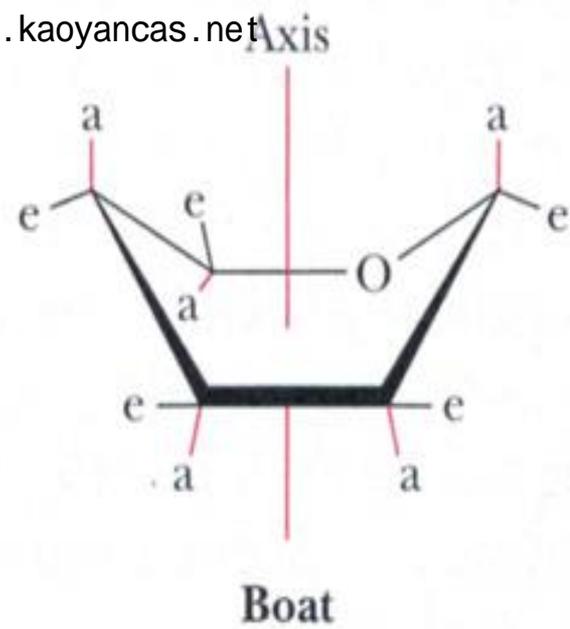


(四) 单糖的构象

构象指一个分子中，不改变共价键结构，仅靠单键的旋转或扭曲而改变分子中基团在空间的排布位置，而产生不同的排列方式。根据X-射线晶体分析，葡萄糖吡喃环与环己烷的椅式结构相似， β -葡萄糖的可能构象有2种椅式(A, B)和6种船式，主要是A椅式。



a = axial bond
e = equatorial bond



四、单糖的性质

(一) 单糖的物理性质

一切糖类都有不对称C，都具**旋光性**，旋光用于单糖的鉴定；各种糖甜度不一，**甜度**与单糖的使用价值有关；**溶解度**与单糖的制备有关。多羟基增加了单糖的溶解度，热水中更大，不溶于乙醚、丙酮等有机溶剂。

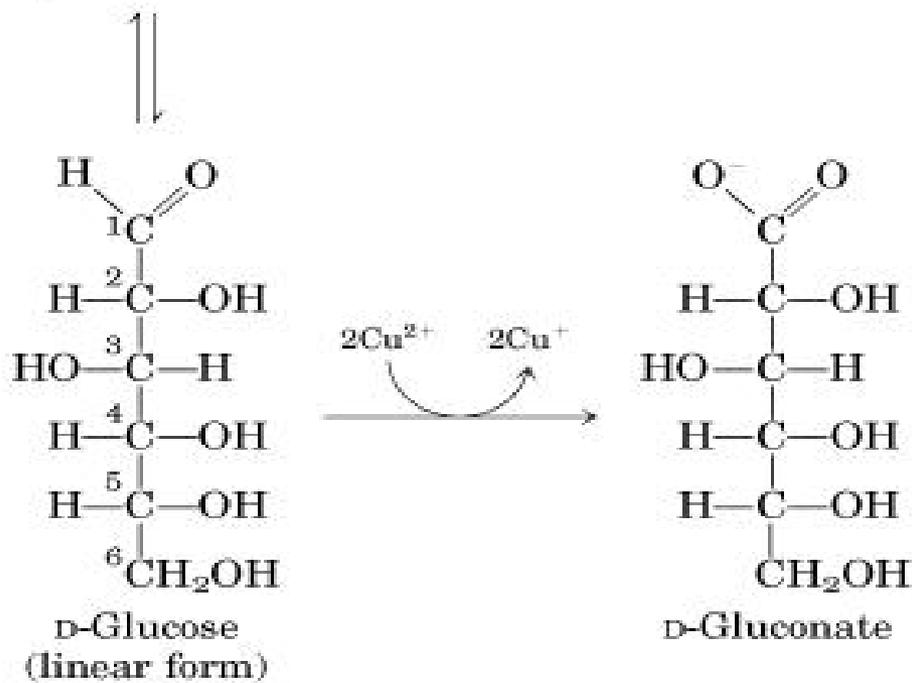
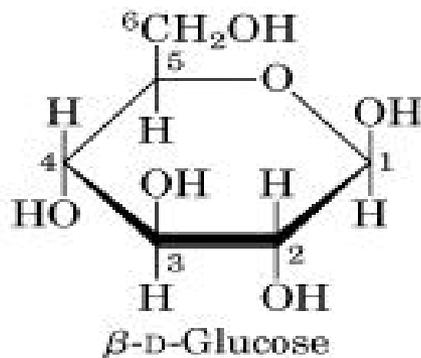
(二) 单糖的化学性质

单糖的化学性质主要体现在多羟基醛、或多羟基酮的化学结构特征上，具有一切羟基及多羟基的反应，如氧化、酯化、缩醛反应；也有醛基或羰基的反应；同时还有基团间相互影响而产生的一些特殊的反应。

1. 在弱碱溶液中可进行**酮-稀醇互变**

2. Fehling试剂或Benedict试剂使醛糖的醛基**氧化**成羧基，二价铜被还原成黄红色的一价铜，可用于糖的定性定量。

一定条件下，葡萄糖 C_1 上的 $-CHO$ 及 C_6 上的 $-OH$ 可分别氧化，形成葡萄糖酸 (gluconic acid)、葡萄糖醛酸 (glucuronic acid) 及葡萄糖二酸 (glucaric acid)，糖酸都有较强的酸性，能成盐并形成 γ 或 δ 内酯。



葡萄糖氧化为葡萄糖酸



(b)

4. 葡萄糖可在**葡萄糖氧化酶**的作用下生成糖醛酸，这一反应在代谢中有重要作用。

血糖(Blood sugar)的测定

葡萄糖含有醛基，具还原性，能被弱氧化剂（如碱性 CuSO_4 ）氧化，生成葡萄糖酸等各种氧化产物，蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 被还原为砖红色的 Cu_2O 。最常用的碱性 CuSO_4 溶液为Benedict试剂（检糖试剂），正常人尿液用班氏试剂检测为阴性，当血糖浓度高于160-180 mg/dL时为阳性反应。这一方法简单，但特异性差。

如改用对葡萄糖特异性的葡萄糖氧化酶、过氧化物酶及无色还原剂染料检测葡萄糖，则特异性和准确度明显提高。

5. 醛糖或酮糖可被硼氢化钠还原成糖醇，可用于化工生产；

葡萄糖C₁上的-CHO可被还原为-OH而成糖醇—山梨醇

(Sorbitol)，山梨醇聚积在糖尿病患者的晶状体可引起白内障。

甘露糖→甘露醇（用于治疗脑水肿的渗透性利尿剂）

核糖→核醇（Vit B₂的组成成分）

6. **酯化反应**：单糖分子中的-OH，特别是异头碳上的半缩醛羟基能与磷酸、硫酸、乙酸酐等脱水生成酯。

7. **脎 (Osazone) 的形成**：醛糖的醛基可与苯肼反应生成苯腙 (phenylhydrazone)，过量的苯肼可进一步作用生成脎 (osazone)，每个脎分子中含2分子苯肼，第三个苯肼被转化为苯胺和氨。脎的溶解度小，易成结晶，不同糖脎晶体形状不同、熔点不同，可作为糖的定性鉴定。

8. 在碱性条件下，糖的所有**羟基可被酰氯或酸酐酯化**，可用于糖的结构鉴定。

9. 糖的**甲基化反应**可用于糖的结构分析；

10. 糖的半缩醛或半缩酮羟基与另一化合物**生成**的缩醛或缩酮称为**糖苷**，糖苷的种类繁多，有一些有生理活性；

11. 单糖的**脱水**：戊糖与盐酸共热脱水生成**糠醛**，己糖则生成**羟甲基糠醛**，羟甲基糠醛与间苯二酚生成**红色缩合物**，糠醛与间苯二酚生成**朱红色物质**，糠醛与甲基间苯二酚生成**蓝绿色物质**，糖类物质脱水与萘酚生成**蓝绿色物质**，这些反应可用于糖的**定性和定量测定**；

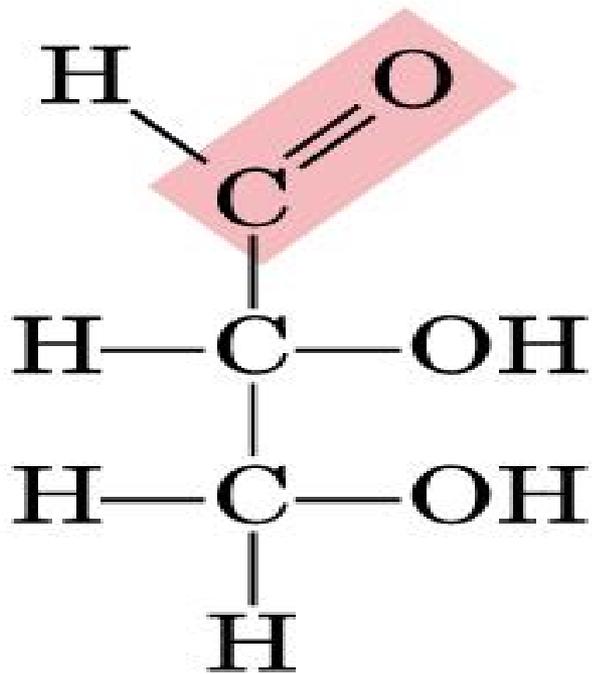
12. 糖的**高碘酸氧化**：高碘酸及其盐可以定量地氧化断裂邻二羟基、 α -羟基醛等的碳-碳键，生成相应的羰基化合物，**顺式邻二羟基化合物**比反式的氧化**速度快**，**高碘酸的消耗量或甲酸的生成量**可确定糖苷是呋喃型还是吡喃型，还可测定多糖的聚合度和分支数目；

13. 单糖链的**延长和缩短**：醛糖的醛可与**HCN反映**生成氰醇腈基，再转化为两种亚胺，最后形成多一个碳原子的醛糖（两种手性糖的混合物）。这一反应的逆反应可缩短糖链。

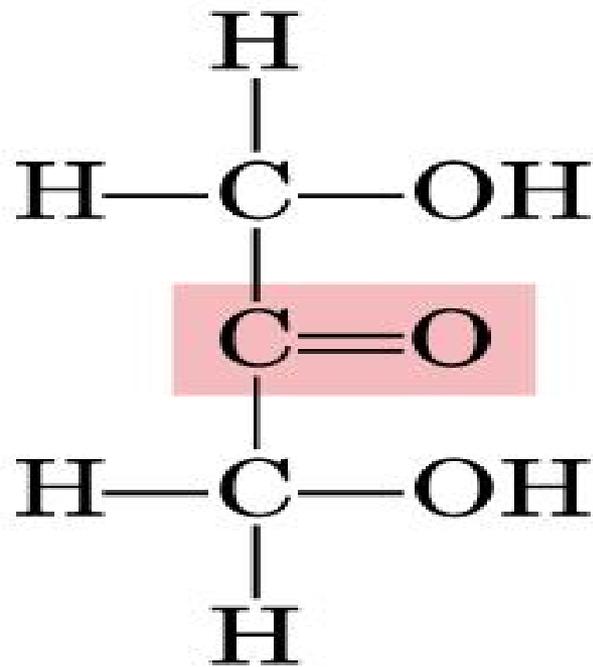
五、重要的单糖和单糖衍生物

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(一) 单糖



三碳糖



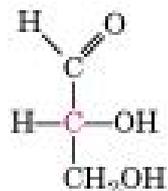
Glyceraldehyde,
an aldotriose

Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)

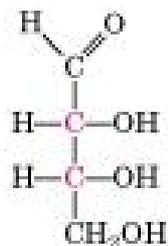
二、四、五、六碳糖（醛糖）

Three carbons

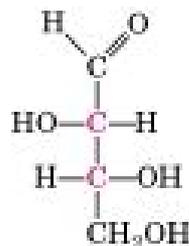


D-Glyceraldehyde

Four carbons

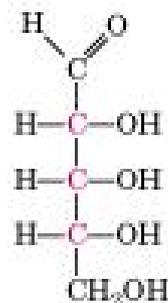


D-Erythrose

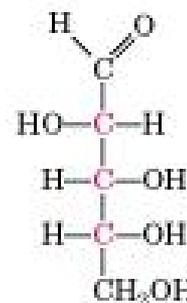


D-Threose

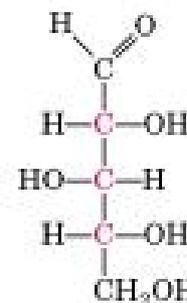
Five carbons



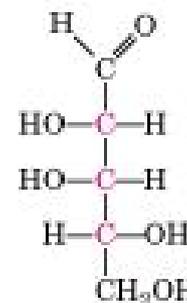
D-Ribose



D-Arabinose

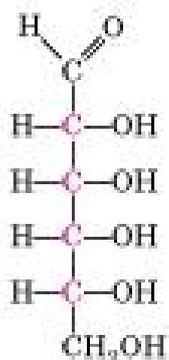


D-Xylose

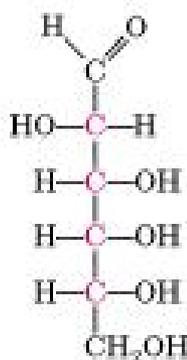


D-Lyxose

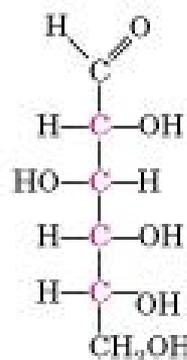
Six carbons



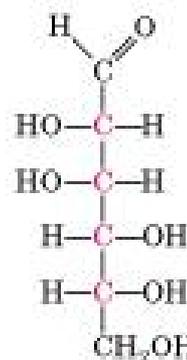
D-Allose



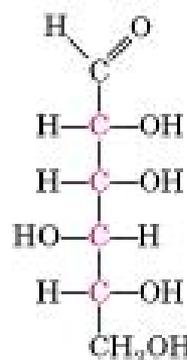
D-Altrose



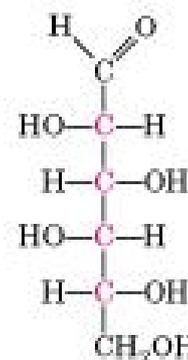
D-Glucose



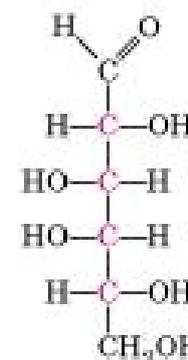
D-Mannose



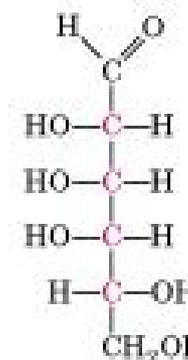
D-Gulose



D-Idose



D-Galactose

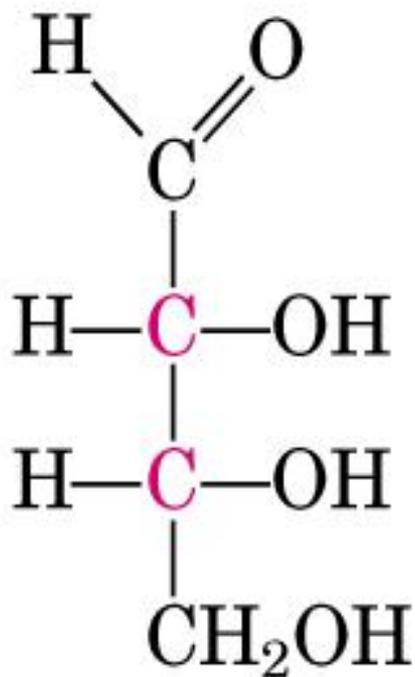


D-Talose

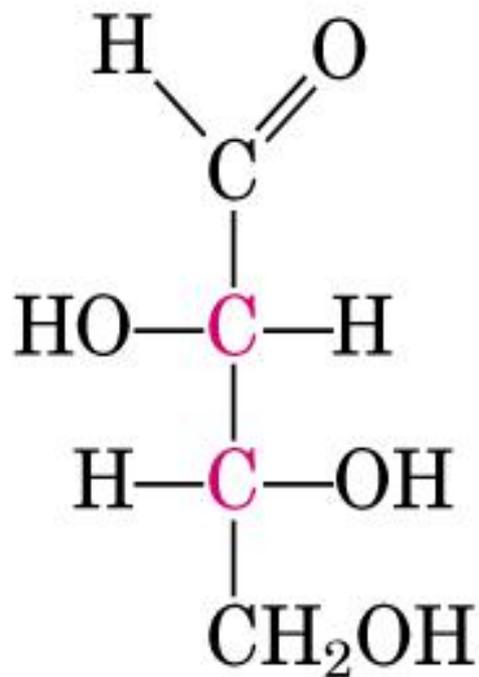
Four carbons

赤藓糖

苏糖



D-Erythrose



D-Threose

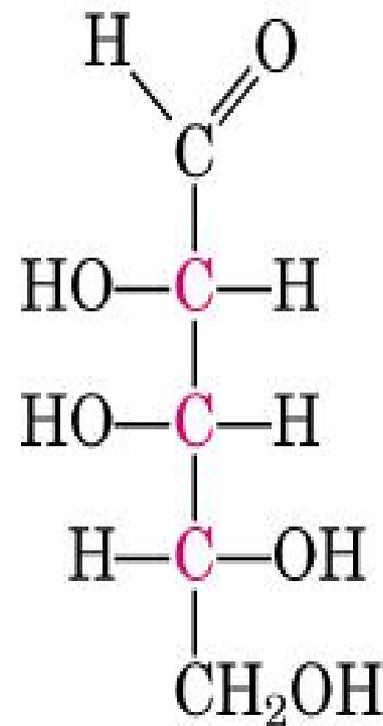
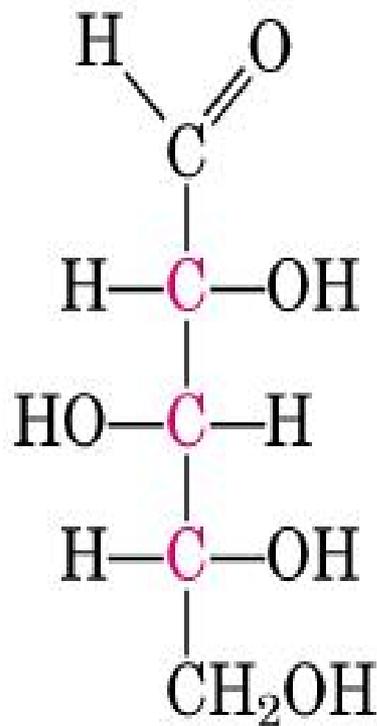
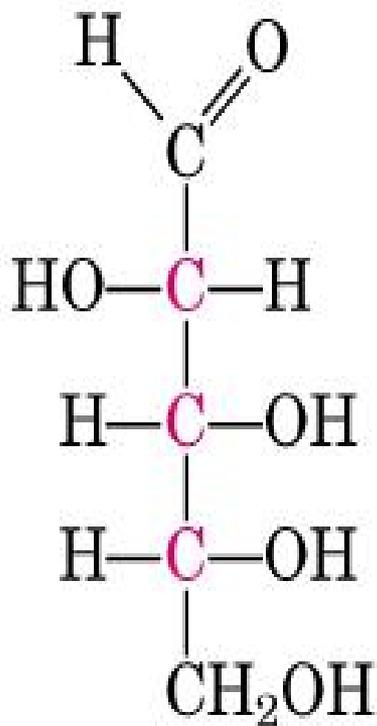
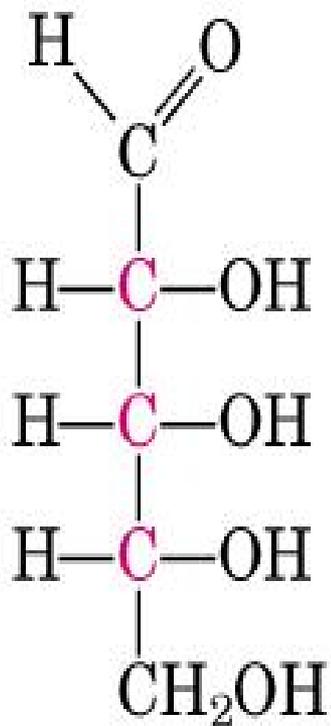
Five carbons

核糖

阿拉伯糖

木糖

来苏糖



D-Ribose

D-Arabinose

D-Xylose

D-Lyxose

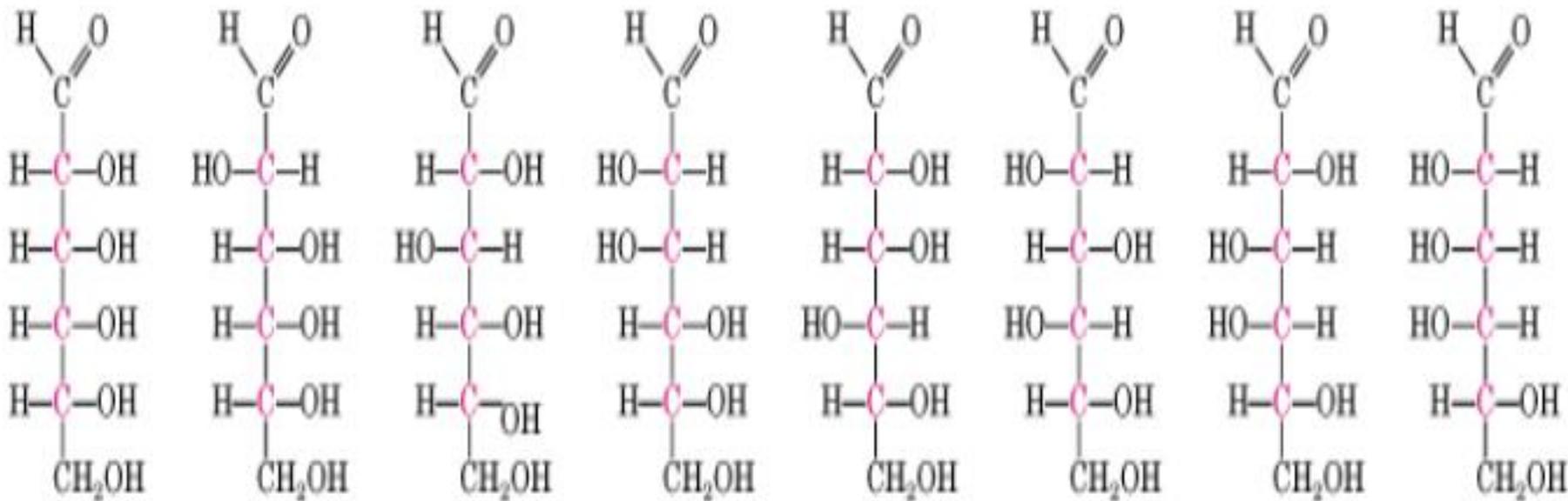
阿洛糖

葡萄糖

Six carbons

艾杜糖

塔罗糖



D-Allose

D-Altrose

D-Glucose

D-Mannose

D-Gulose

D-Idose

D-Galactose

D-Talose

阿卓糖

甘露糖

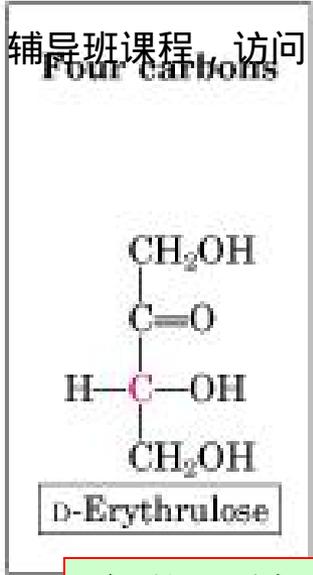
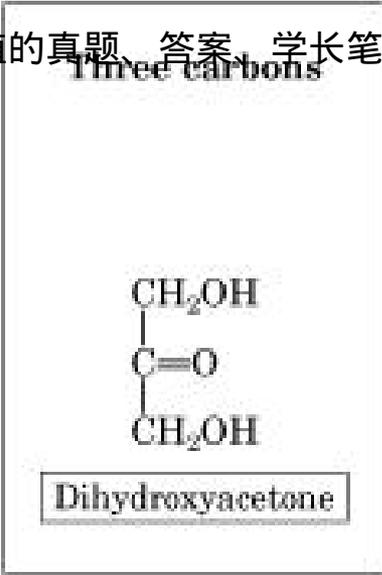
古洛糖

半乳糖

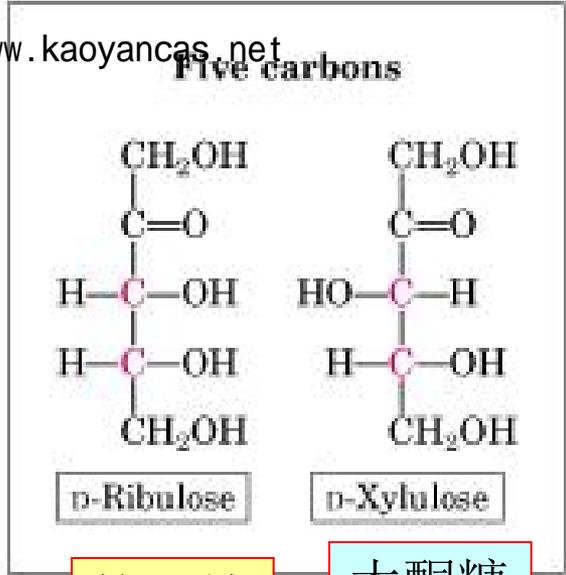
D-Aldoses

(a)

三、四、五、
六碳糖（酮糖）

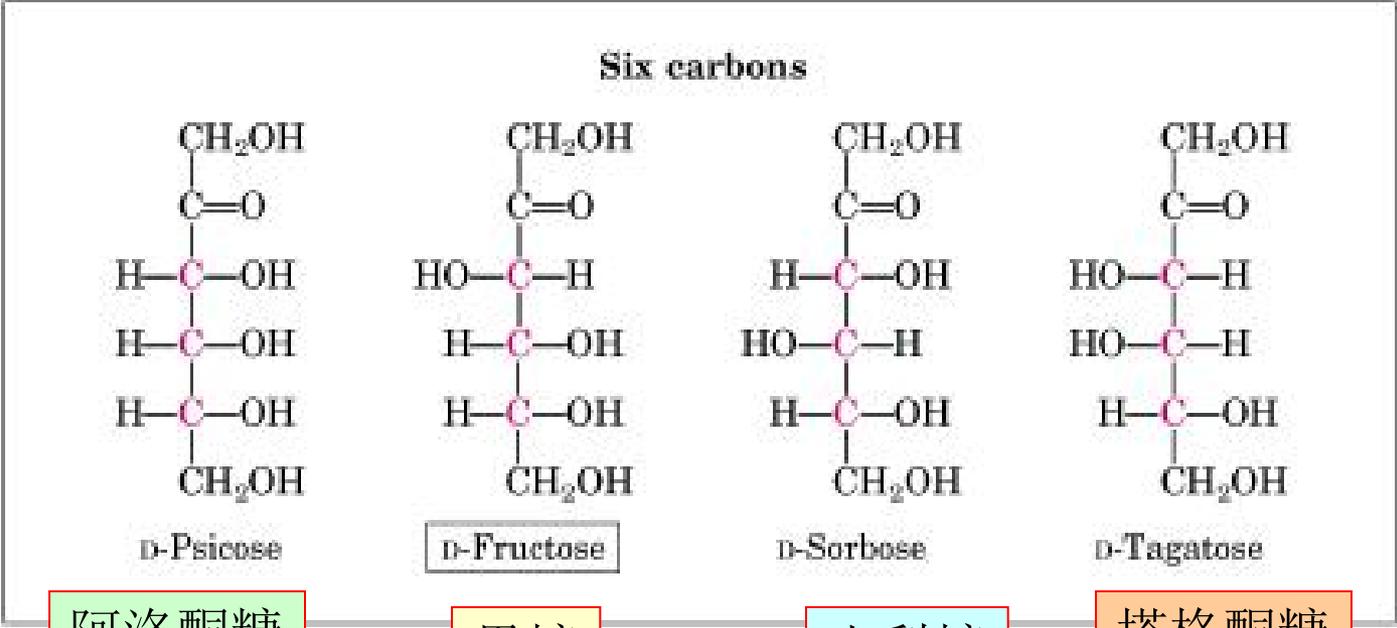


赤藓酮糖



核酮糖

木酮糖



阿洛酮糖

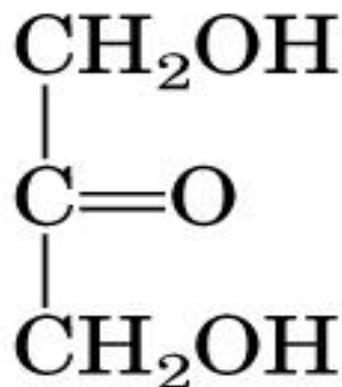
果糖

山梨糖

塔格酮糖

Three carbons

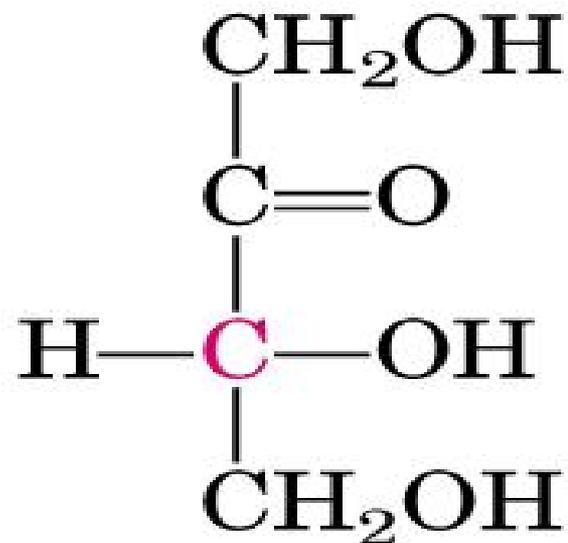
三碳酮糖（二羟丙酮）



Dihydroxyacetone

Four carbons

四碳酮糖（赤藓糖）

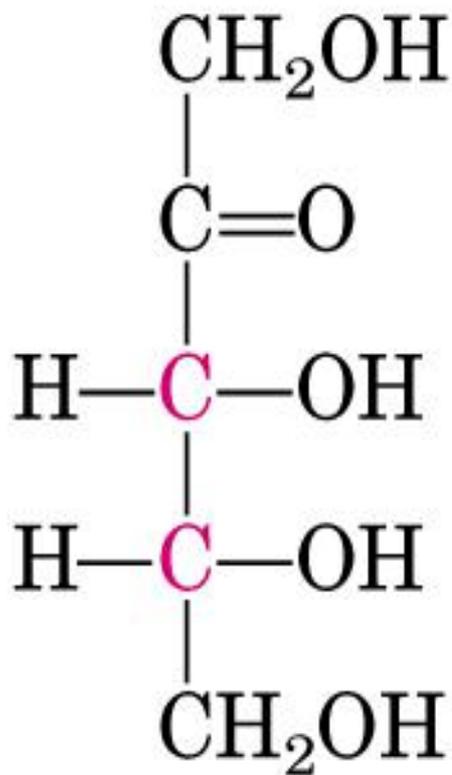


D-Erythrulose

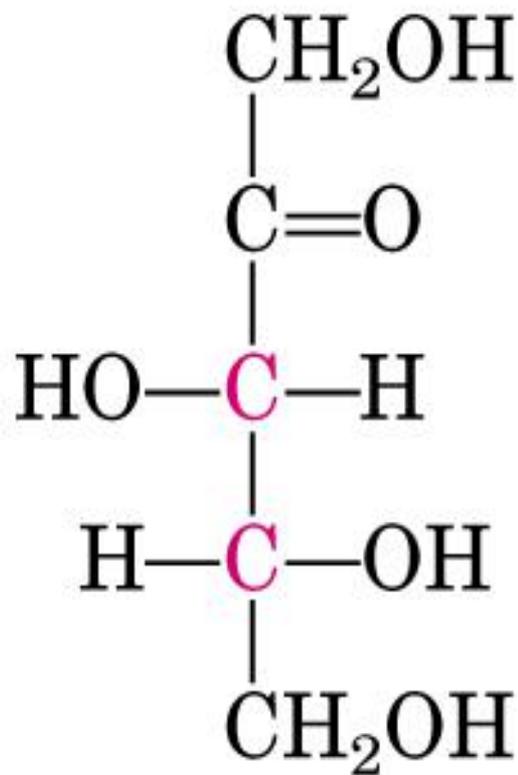
Five carbons

核酮糖

木酮糖

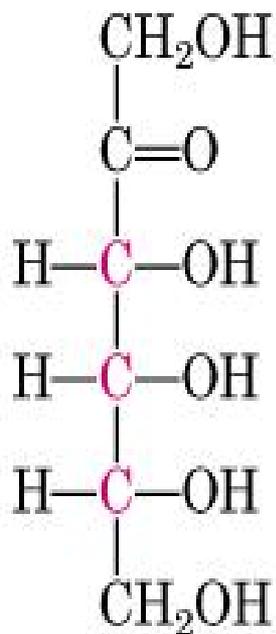


D-Ribulose



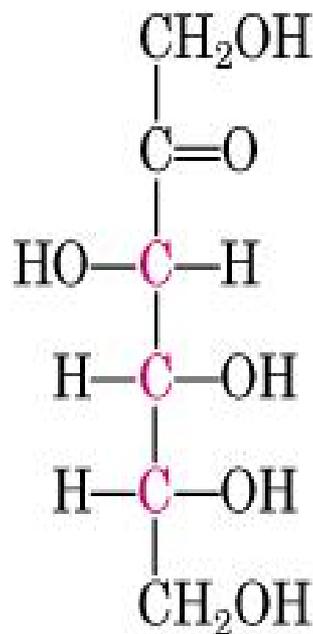
D-Xylulose

Six carbons



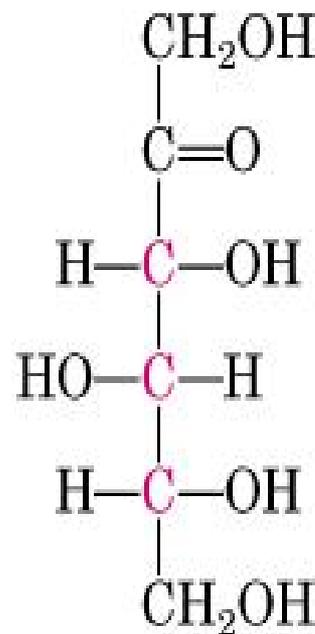
D- Psicose

阿洛酮糖



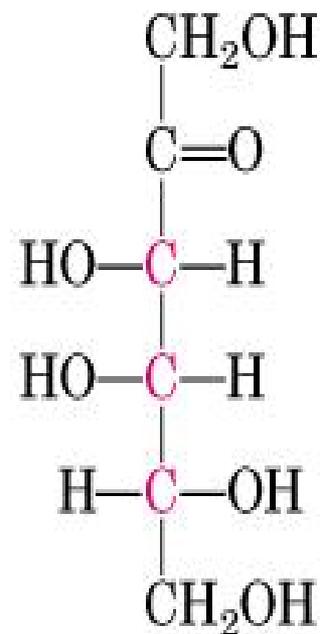
D-Fructose

果糖



D-Sorbose

山梨糖



D-Tagatose

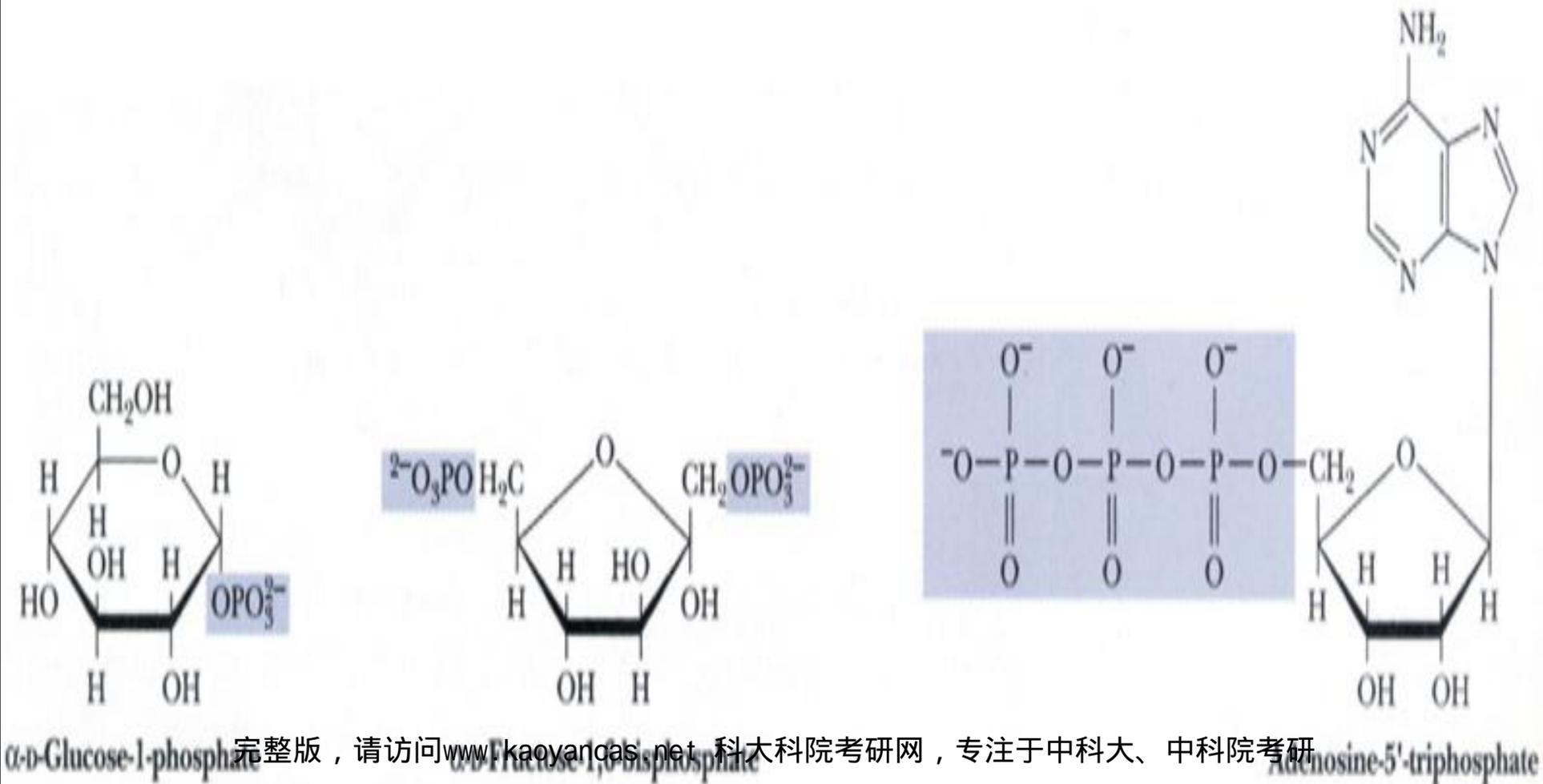
塔格糖

D-Ketoses

(b)

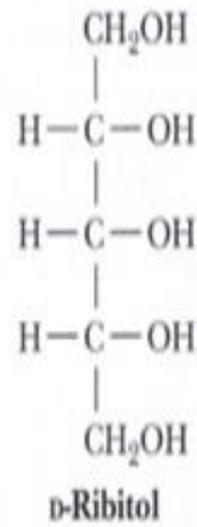
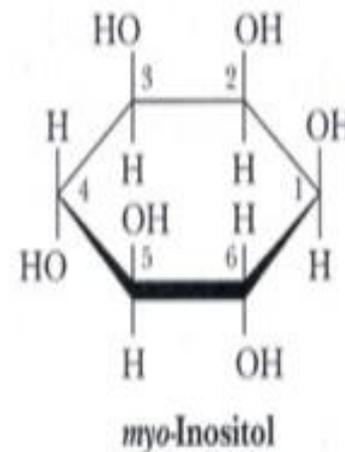
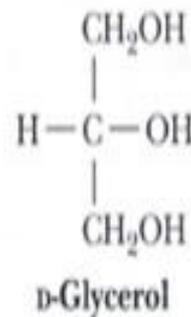
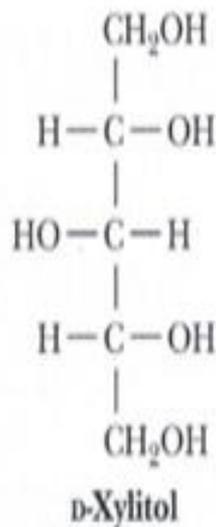
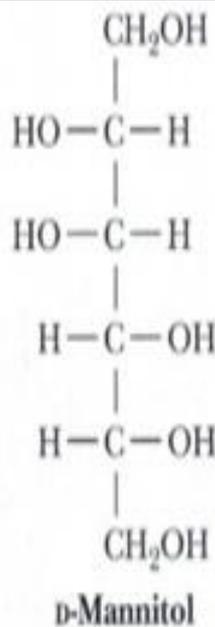
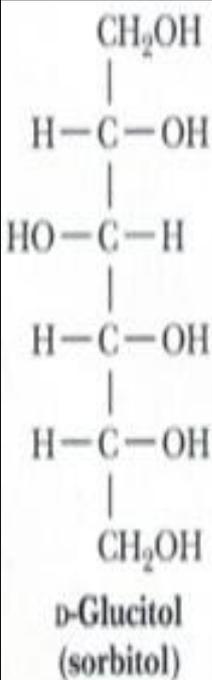
(二) 单糖磷酸酯 请参看价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

存在广泛，在代谢途径中起重要作用；水解时P-O键断裂，加成-消去呈线性机制（图1-17）。



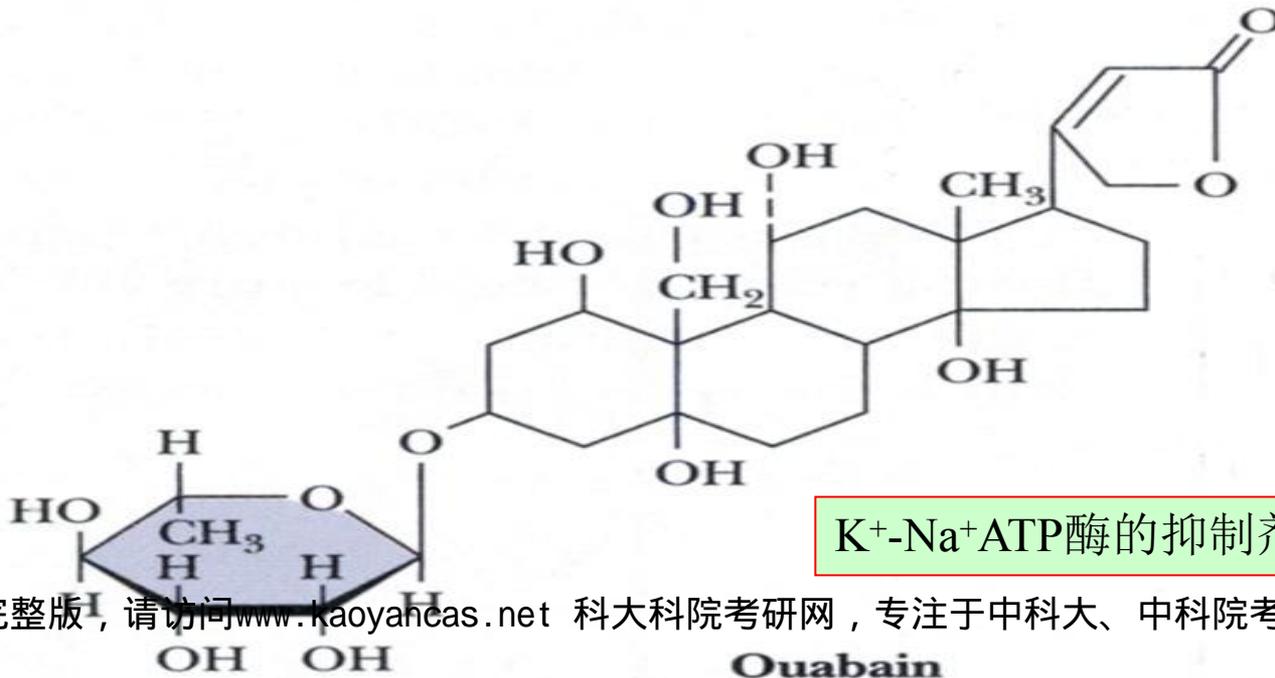
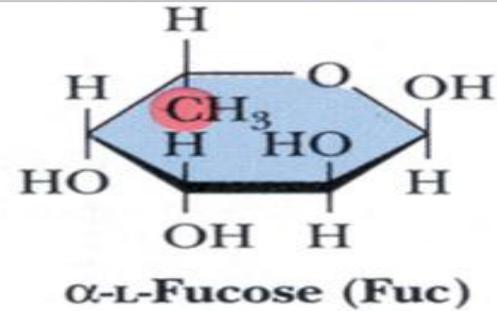
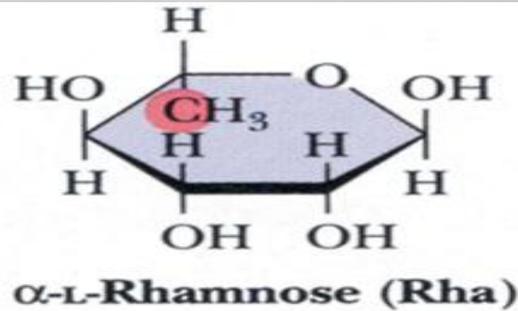
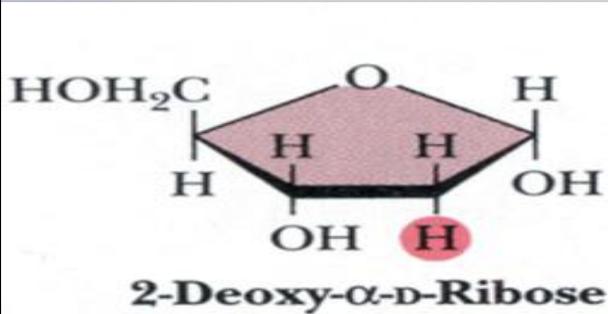
(三) 糖醇

- ***山梨醇**用于合成维生素C；
- ***甘露醇**在临床上用于降低颅内压和治疗肾衰；
- ***核糖醇**参与核黄素的合成；
- ***木糖醇**是糖醛酸途径的中间物；
- ***肌醇**存在于多种组织，是一些磷脂的组成部分，**肌醇三磷酸**是细胞的第二信使，**肌醇六磷酸（植酸）**是重要的化工原料。



(四) 糖酸(见糖的氧化反应)

(五) 脱氧糖:**2-脱氧核糖**是DNA的组成成分；植物和微生物含有**鼠李糖、岩藻糖**等脱氧糖。

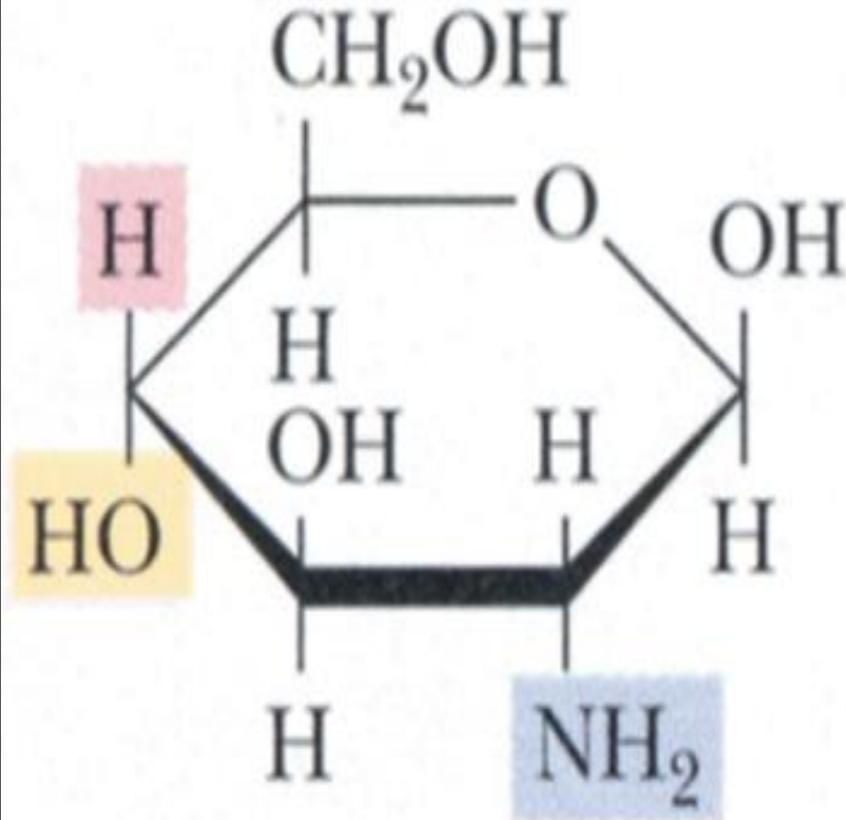


K⁺-Na⁺ATP酶的抑制剂

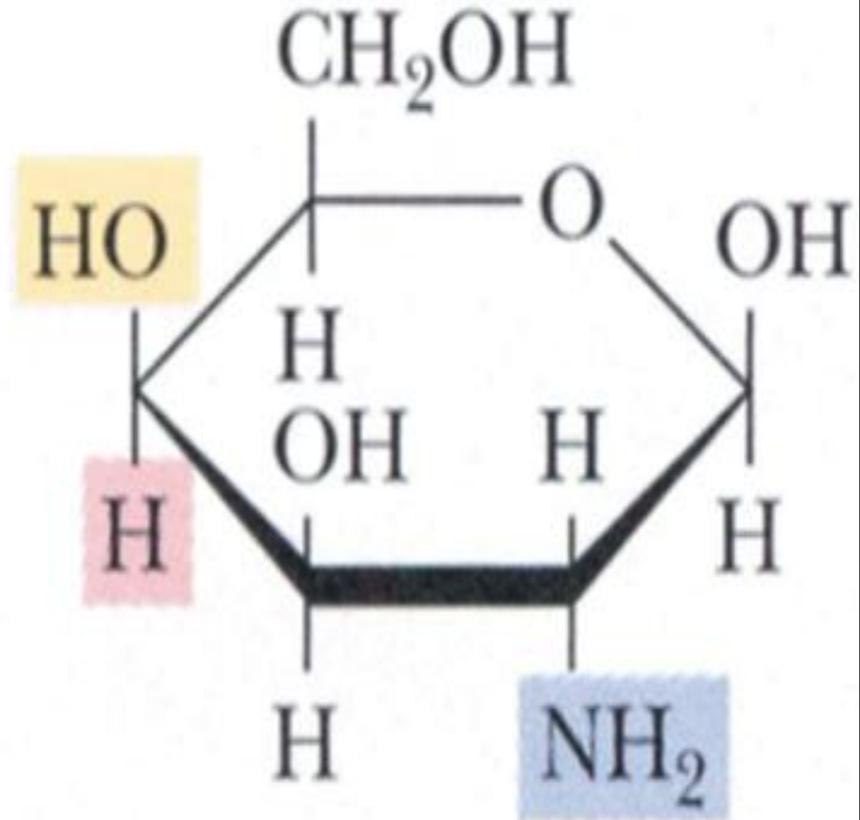
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(六) 氨基糖

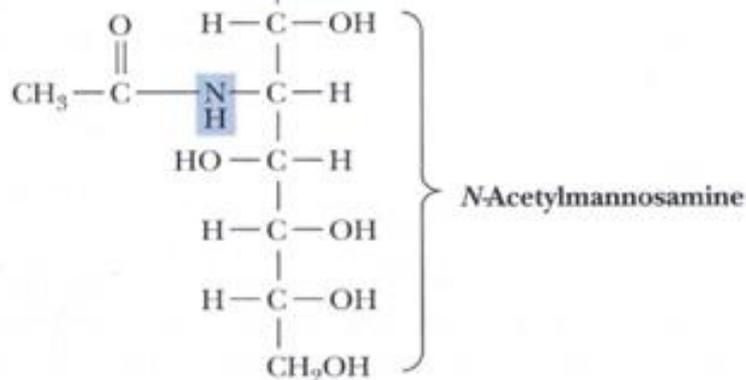
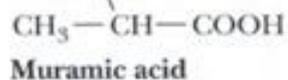
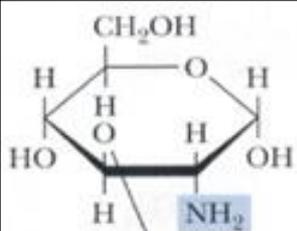
氨基糖是胞壁酸和神经酰胺的组成成分，在一些其他多糖中少量存在。



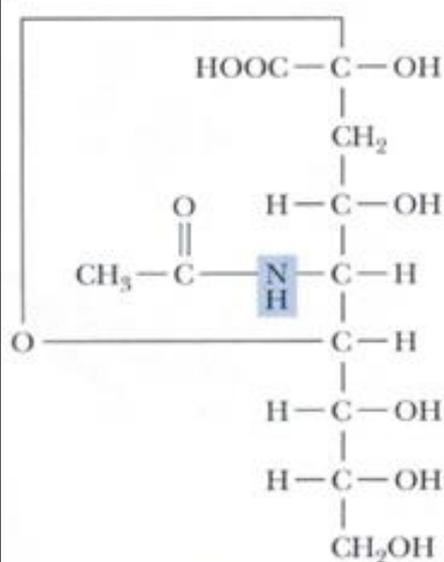
β -D-Glucosamine



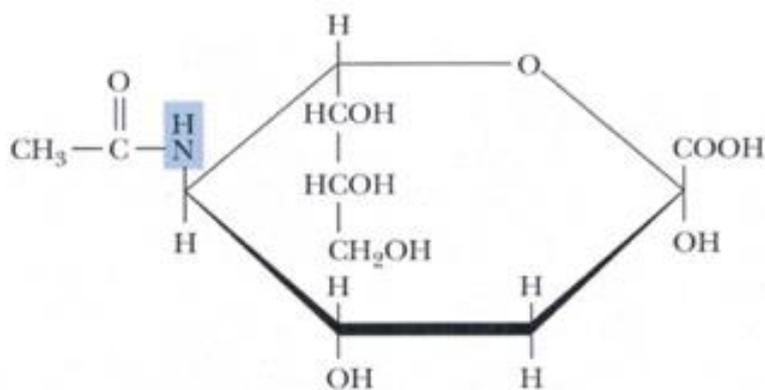
β -D-Galactosamine



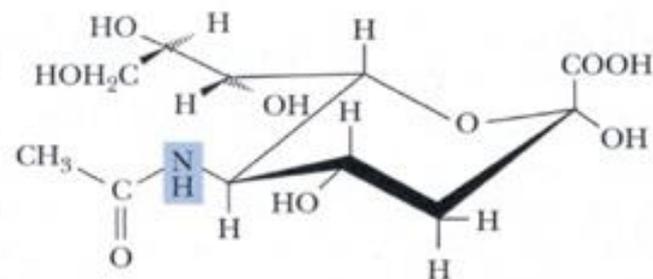
N-Acetyl-D-neuraminic acid (NeuNAc)



Fischer projection



Haworth projection



Chair conformation

table 9-1

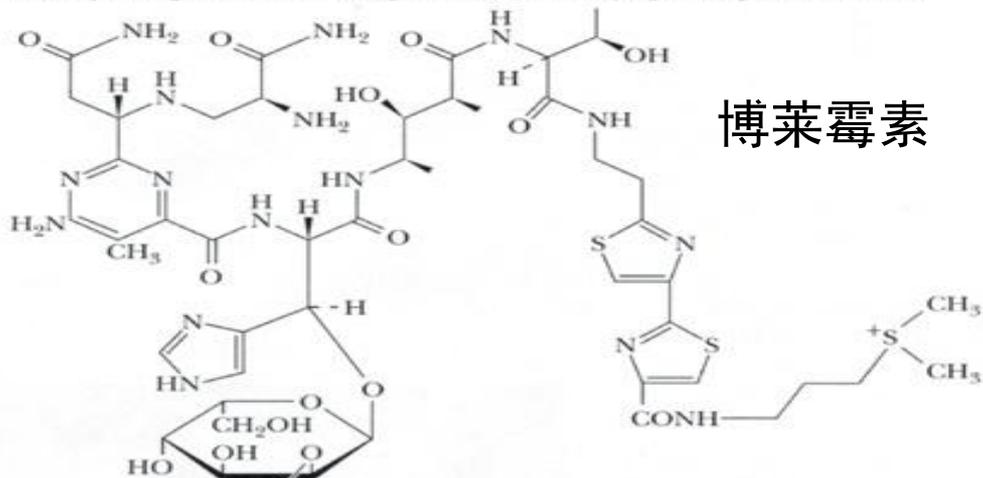
Abbreviations for Common Monosaccharides and Some of Their Derivatives

Abequose	Abe	Glucuronic acid	GlcA
Arabinose	Ara	Galactosamine	GalN
Fructose	Fru	Glucosamine	GlcN
Fucose	Fuc	<i>N</i> -Acetylgalactosamine	GalNAc
Galactose	Gal	<i>N</i> -Acetylglucosamine	GlcNAc
Glucose	Glc	Muramic acid	Mur
Mannose	Man	<i>N</i> -Acetylmuramic acid	Mur2Ac
Rhamnose	Rha	<i>N</i> -Acetylneuraminic acid (sialic acid)	Neu5Ac
Ribose	Rib		
Xylose	Xyl		

(七) 糖苷

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Bleomycin A₂ (an antitumor agent used clinically against specific tumors)



Aburamycin C (an antibiotic and antitumor agent)

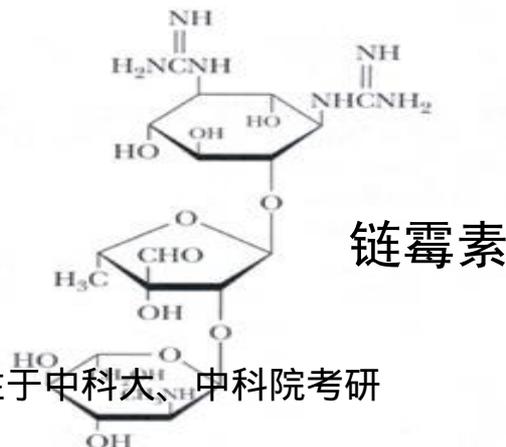


糖苷是以酚类，固醇类，含氮碱等为配基的单糖或寡糖衍生物，大多有苦味或香气，不少有毒，但少量使用有药理作用。

Sulfurmycin B (active against Gram-positive bacteria, mycobacteria, and tumors)



Streptomycin (a broad spectrum antibiotic)

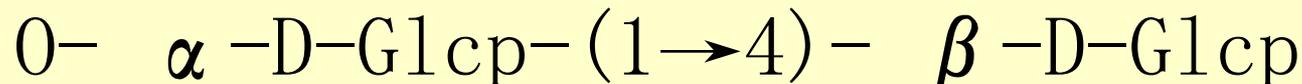


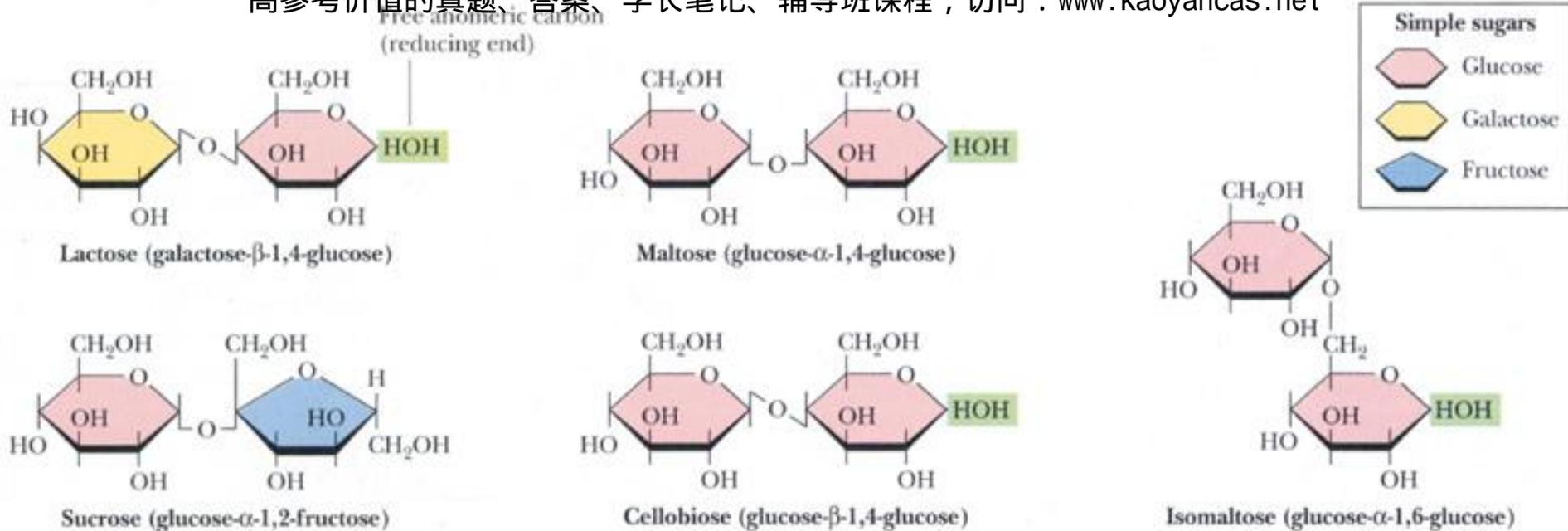
六、寡糖

(一)寡糖的结构与性质：

寡糖的结构要注意参与组成的单糖单位；形成糖苷键的碳原子位置；异头碳的构型；糖单位的次序。

寡糖的结构可用符号表示，如麦芽糖为：





(二)常见的二糖

常见的有乳糖、蔗糖、麦芽糖、纤维二糖、海藻糖、龙胆二糖等。

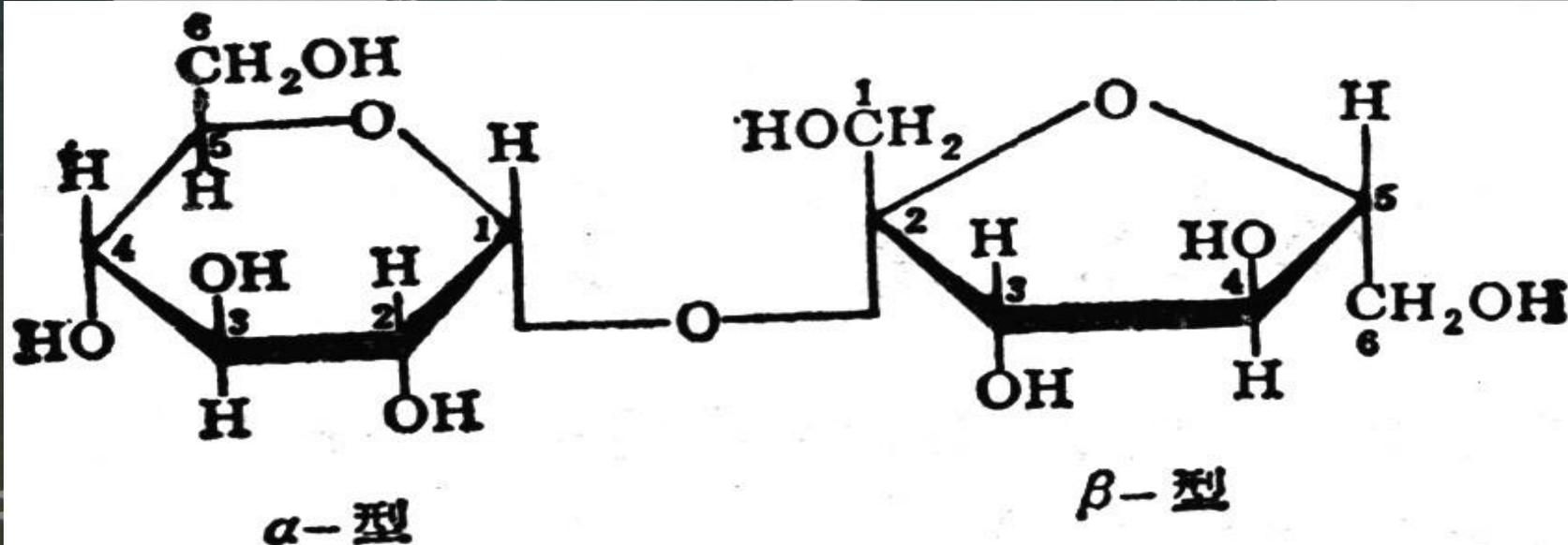


Sucrose

1. 蔗糖：常用食糖，甜度大，易结晶，易溶于水，甘蔗、甜菜中丰富，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，不能还原Tollens或Fehling试剂（无还原性），不能成脎（无异头物形式），不变旋，

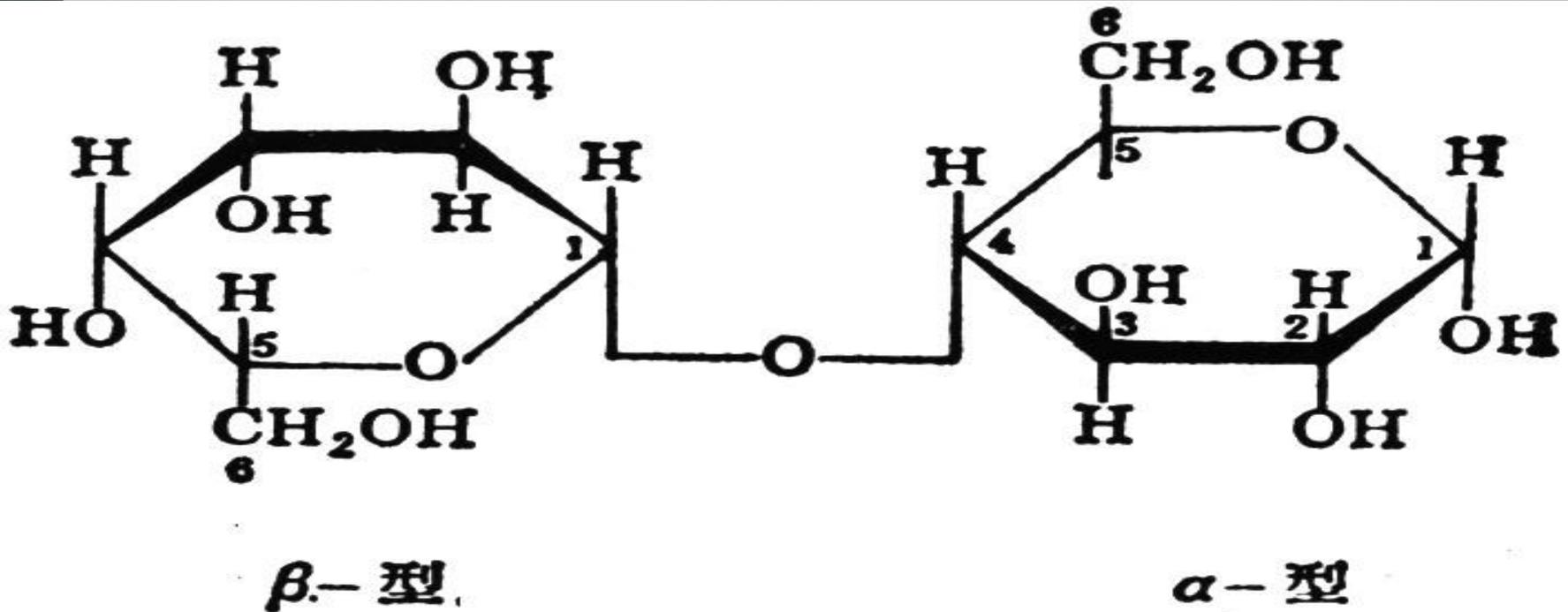
由一分子 α -D-Glc和一分子 β -D-Fru组成，既是葡萄糖苷，又是果糖苷，结构为： α -D-Glc- β -D-Fru[β -1, 2]，

蔗糖水解反应中伴随有从+到-的旋光符号的变化，这种水解称为（+）蔗糖的转化。

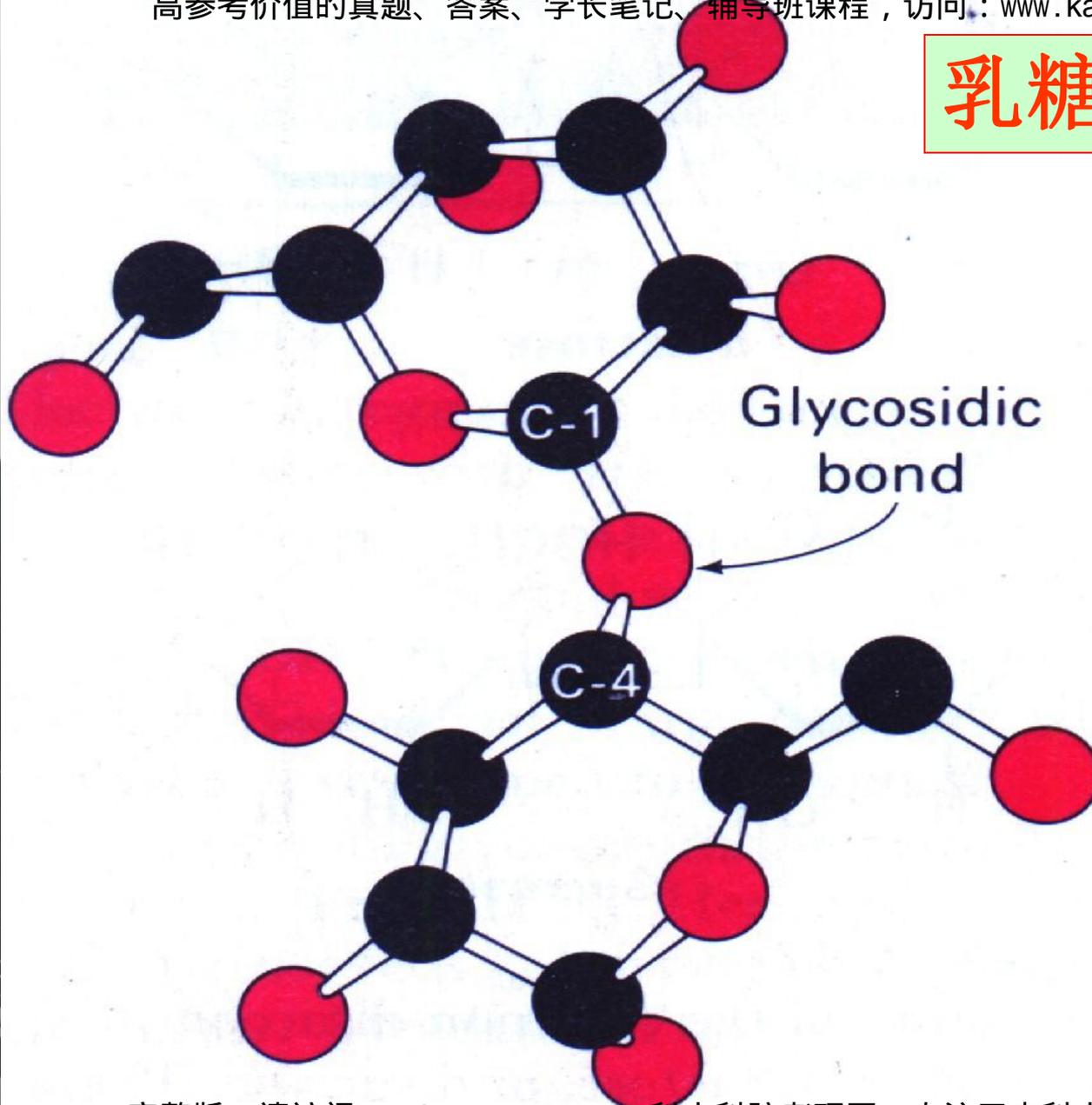


2. 乳糖：存在于人乳（5-7%）和牛乳（4%）中，分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，还原糖，能成糖脎，糖脎水解产物是D(+)-Gal和D-葡萄糖脎，可变旋（有 α 、 β 形式），酸或酶（苦杏仁酶，只水解 β 连接糖苷键）水解得到D(+)-Glc及Gal，结构为4-O-（ β -D-吡喃半乳糖基）D-吡喃葡萄糖[β -1, 4]。

乳糖酶缺乏，小肠乳糖升高引起渗透性腹泻，肠道细菌使乳糖发酵产生大量气体。



乳糖结构模型



答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3. 麦芽糖

糖，分子式： $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，

可变旋（存在 α 、 β 形式），能还原Tollens

和Fehling试剂（具还原性），与苯肼成脎

$C_{12}H_{20}O_9C=NNH(C_6H_5)_2$

（一个半缩醛羟基），

被溴水氧化为一元羧酸

（一个半缩醛羟基

基），稀酸、麦芽糖

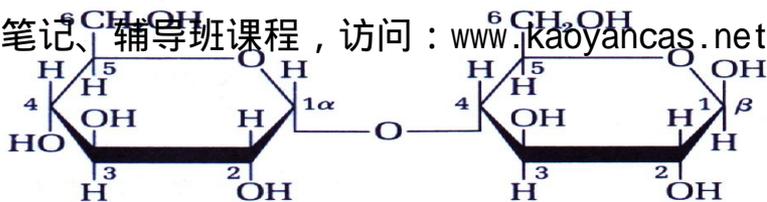
酶水解，产物为D-

(+)-Glc，结构为4-O-

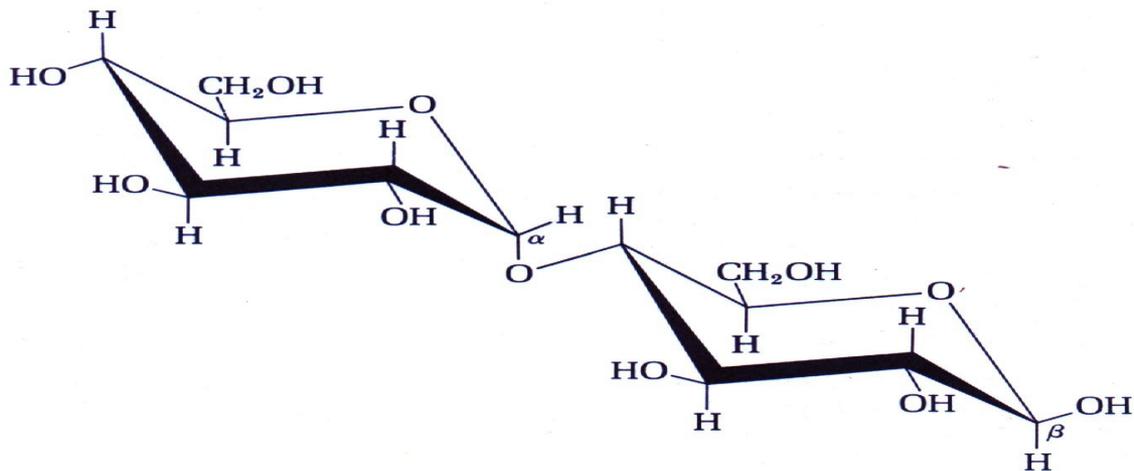
(α -D-吡喃葡萄糖基)-

D-吡喃葡萄糖 [α -1,

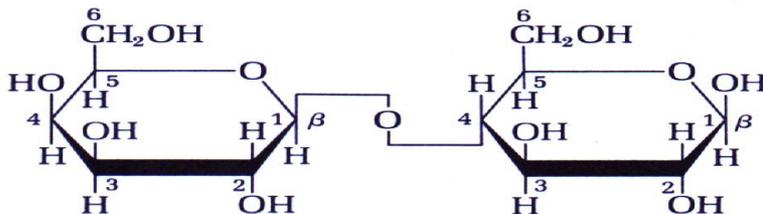
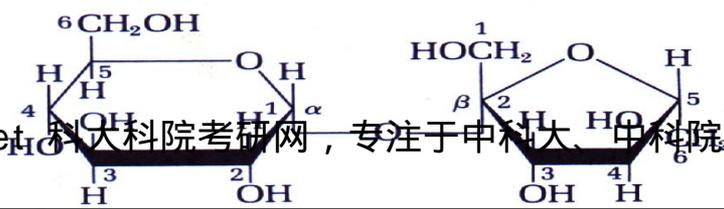
4]。

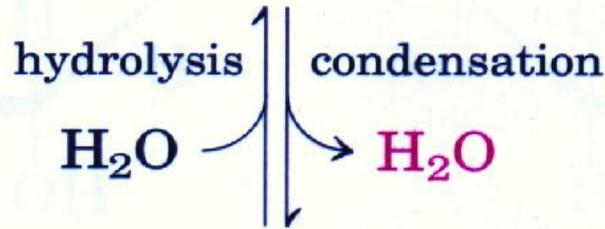
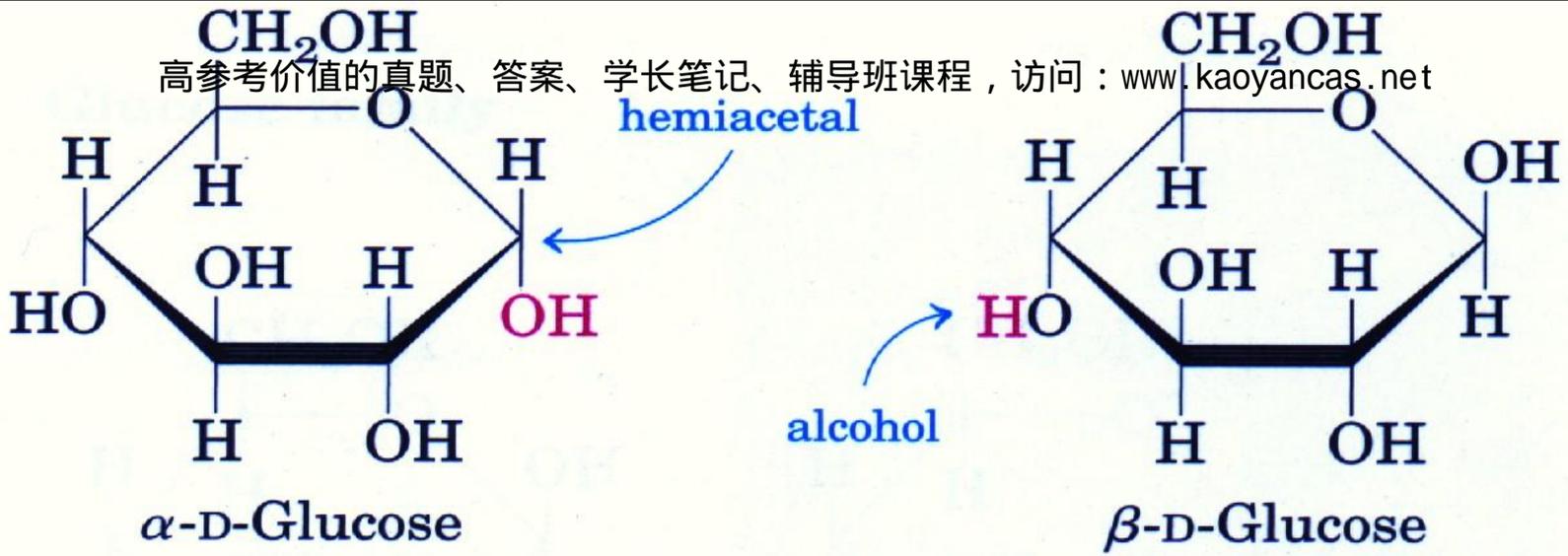


Haworth projection

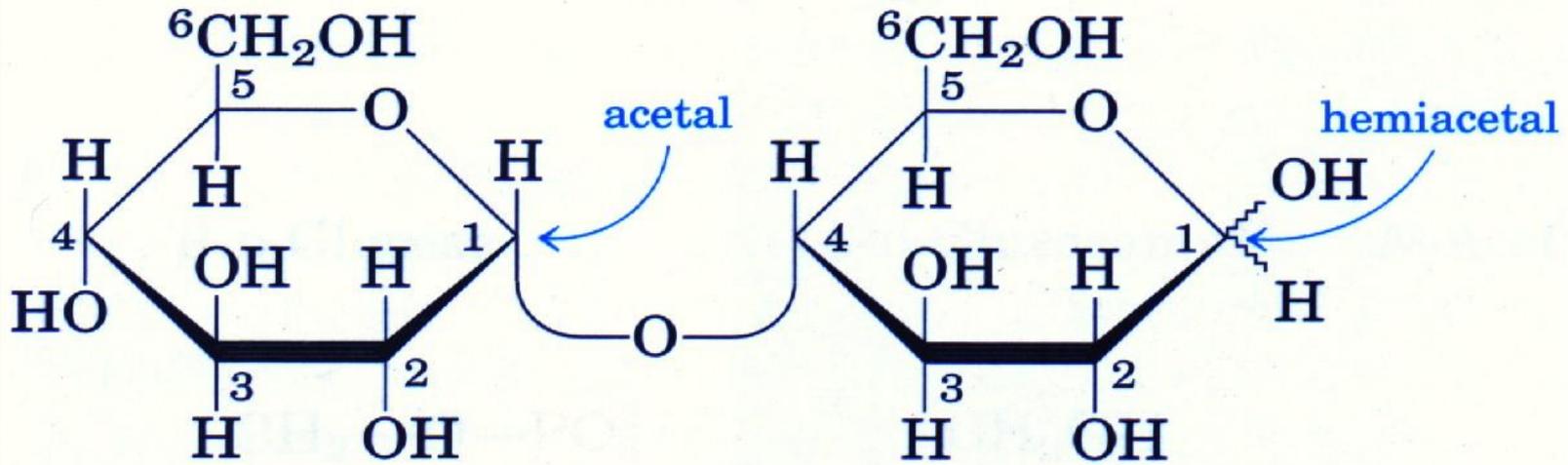


Conformational formula

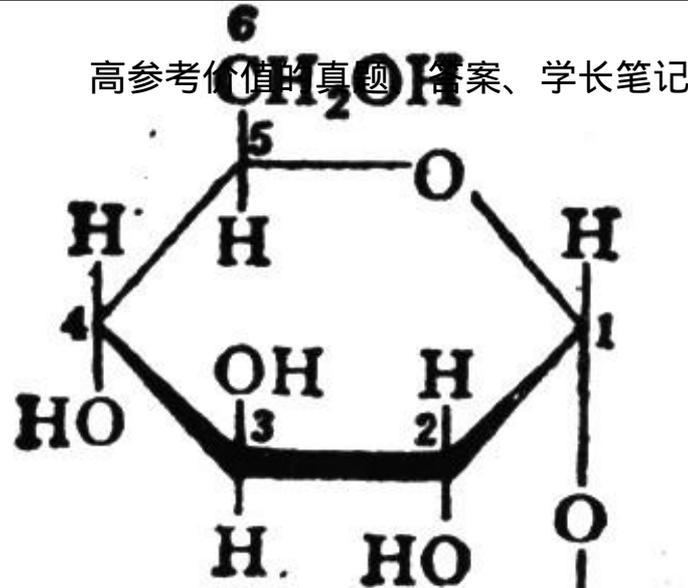
Lactose (β form) [$O-\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose]Sucrose [$O-\beta$ -D-fructofuranosyl-(2 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranoside]



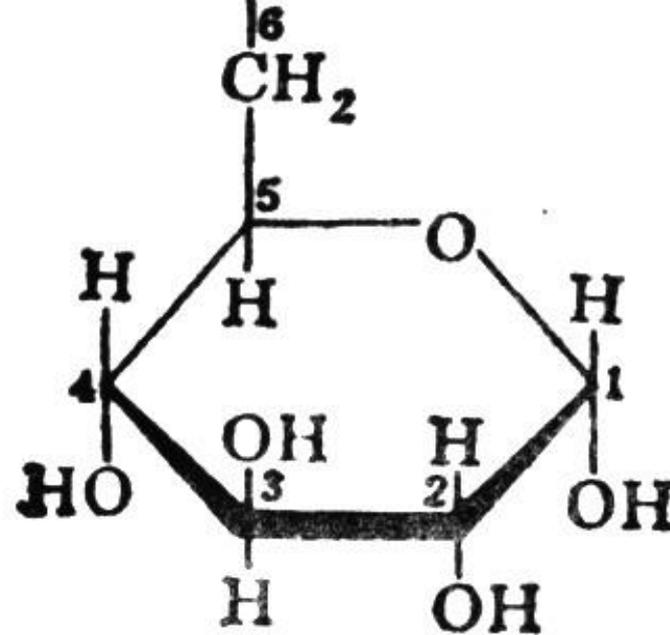
麦芽糖的生成与水解



Maltose

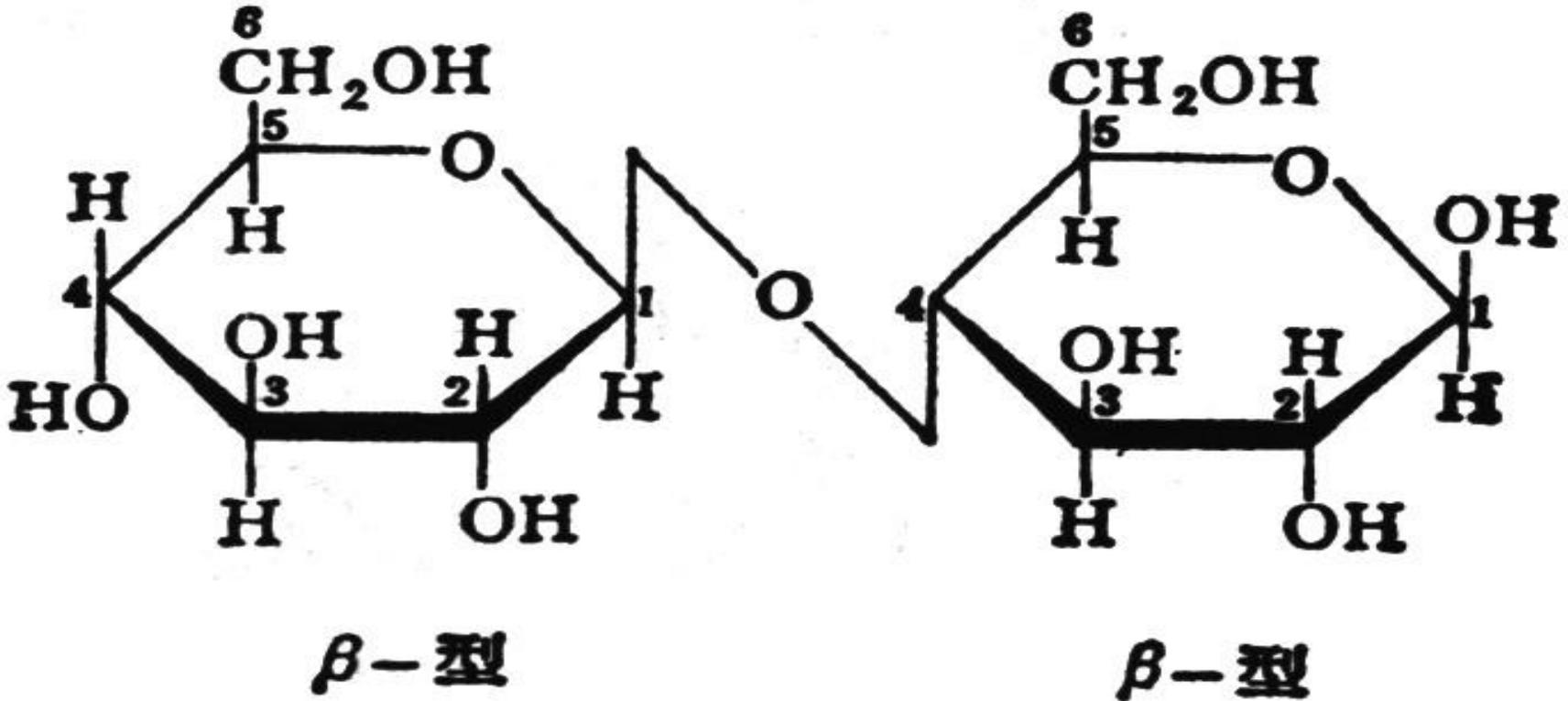


$\alpha(1 \rightarrow 6)$ 键型



3. 纤维二糖 (Cellobiose) 纤维素的 结构单位, 分子式

$C_{12}H_{22}O_{11}$, 还原糖, 能成脎, 有变旋, 水解为2分子 β -D-(+)-葡萄糖, 可被苦杏仁酶水解 (β 连接), 结构为4-O-(β -吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖 [β -1, 4]。



纤维二糖 [葡萄糖- β (1 \rightarrow 4)-葡萄糖苷]
完整版, 请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网, 专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

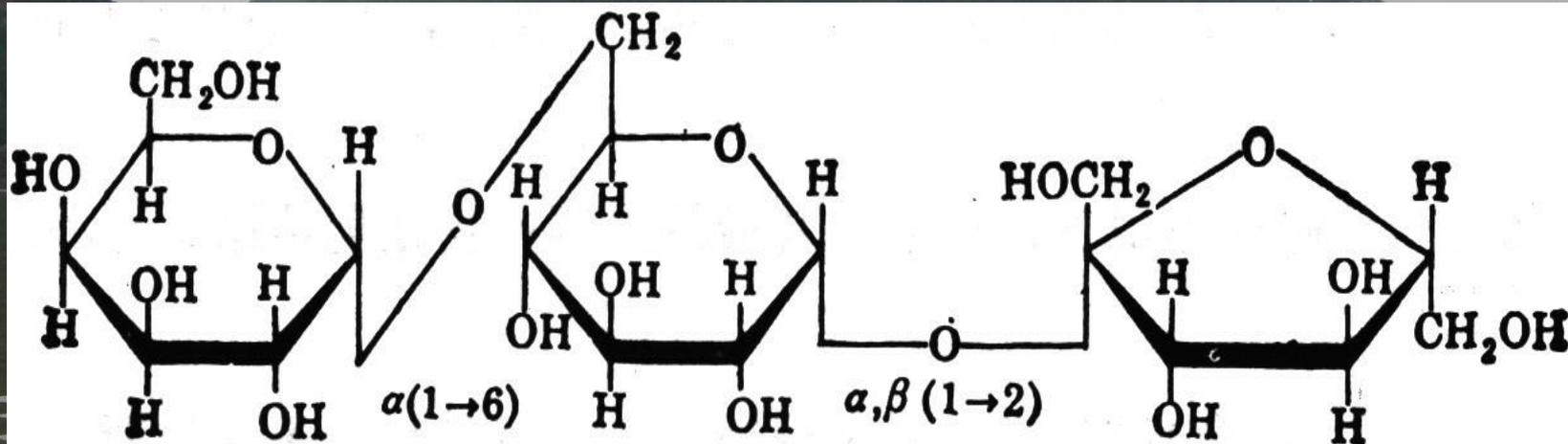
(三) 其他简单寡糖

棉子糖(raffinose): 分子式 $C_{18}H_{32}O_{16}$ ，许多植物中存在，棉籽与桉树分泌物中尤多。 $[\alpha]_D^{25} = 105.2^\circ$ ，不能还原Fehling试剂，与酸共热水解生成Glc、Fru及Gal，结构为：

蔗糖酶



α -半乳糖苷酶

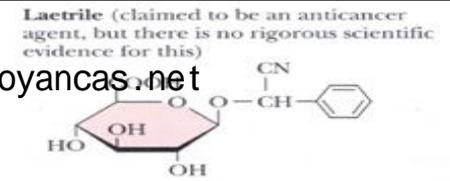
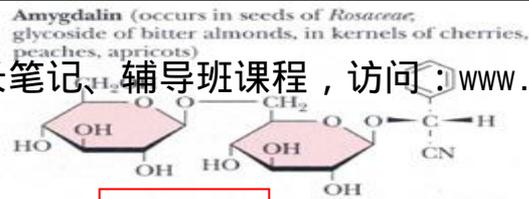
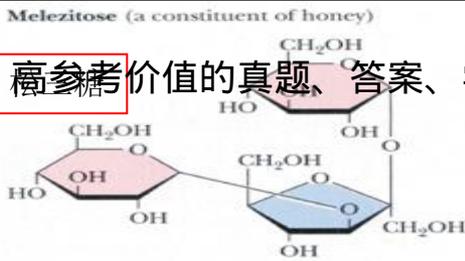


α -半乳糖

α -葡萄糖

β -果糖

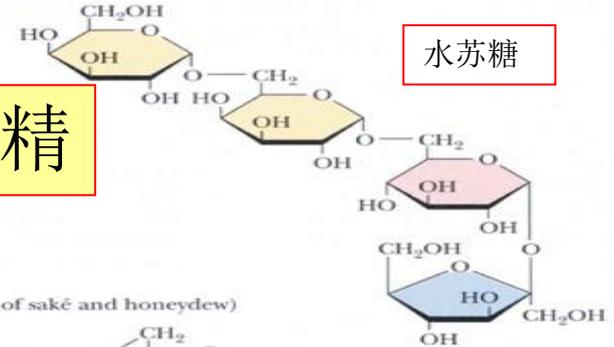
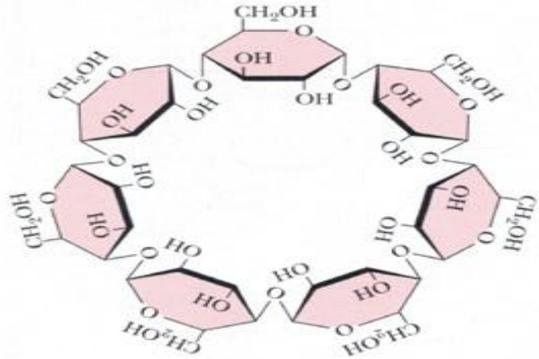
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



苦杏仁苷

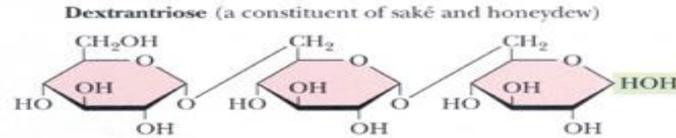
Stachyose (a constituent of many plants: white jasmine, yellow lupine, soybeans, lentils, etc.; causes flatulence since humans cannot digest it)

Cycloheptaamylose (a breakdown product of starch; useful in chromatographic separations)

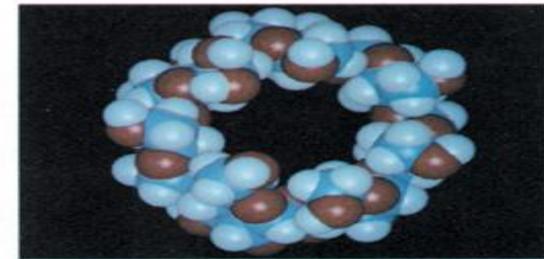


水苏糖

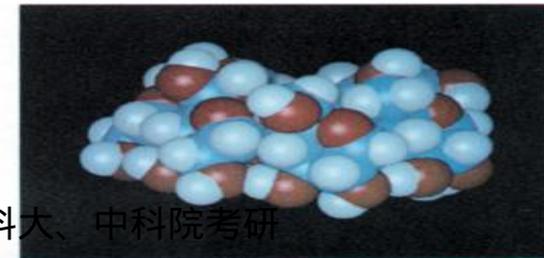
(四)环糊精



环糊精由6、7或8个葡萄糖单位通过 α -1,4糖苷键连接成环状，分别称 α -， β -， γ -环糊精。环糊精形成轮胎状结构，内侧疏水，外侧亲水，可以使疏水物质形成水溶性的包含络合物，增加被包含物质的稳定性。因此在医药、食品、化工等领域被用作稳定剂、抗氧化剂、抗光解剂、乳化剂和增溶剂。



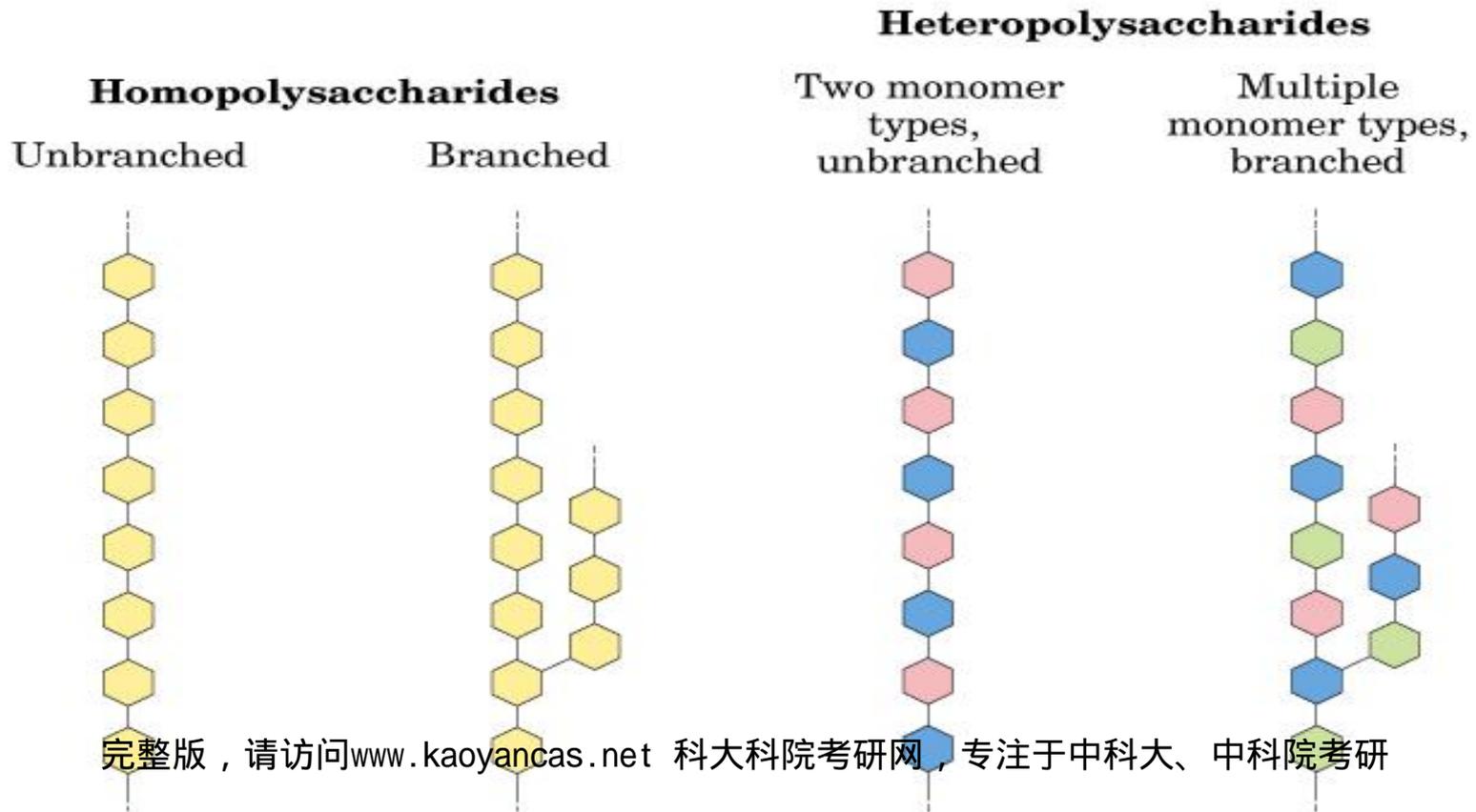
Cycloheptaamylose



Cycloheptaamylose (side view)

七.多糖 (Polysaccharides)

由许多单糖或单糖衍生物聚合而成，缩合时单糖分子以糖苷键相连，一般无甜味、无还原性、酸或酶的作用下可水解为双糖、寡糖或多糖，重要的有淀粉、糖元、纤维素、几丁质、粘多糖等。可分为同多糖和杂多糖。



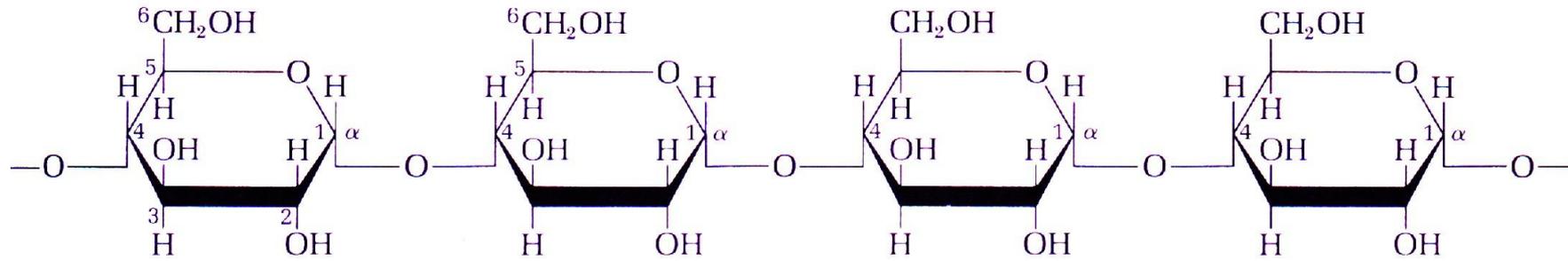
(一)同多糖

掌握各种同多糖的基本结构在生产和科研中的意义，注意掌握淀粉 (starch)、糖原 (glycogen)、右旋糖苷 (dextran)、纤维素 (cellulose)、壳多糖 (chitin) 的结构特点和开发意义。

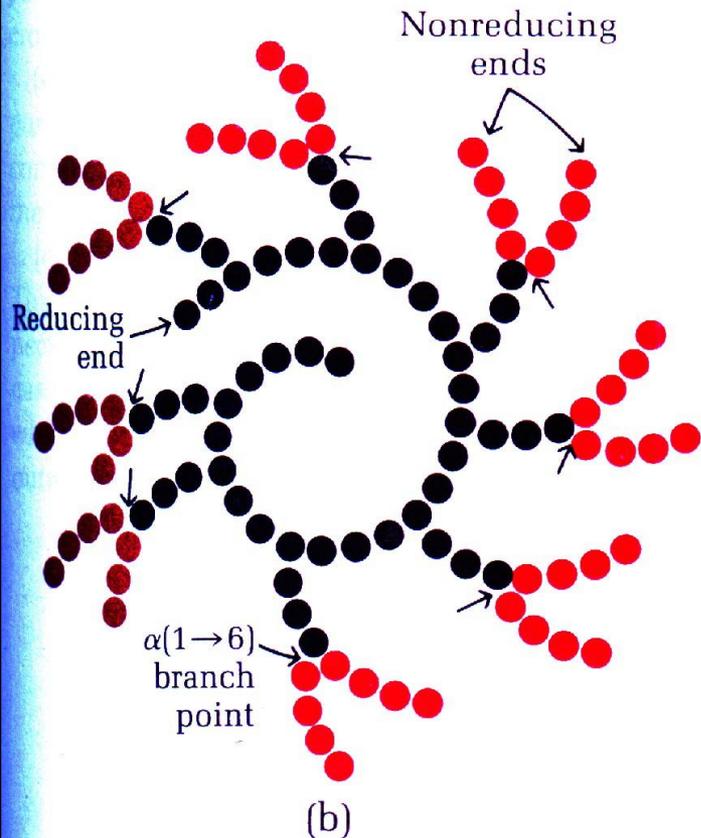
1. 淀粉 (Starch)

直链淀粉平均250-300个 α -D-Glc通过 α -1, 4糖苷键相连，旋转卷曲成螺旋状，每6个Glc残基盘旋一圈，与 $KI-I_2$ 呈（深）兰色。水解的唯一双糖为麦芽糖、唯一单糖为葡萄糖。

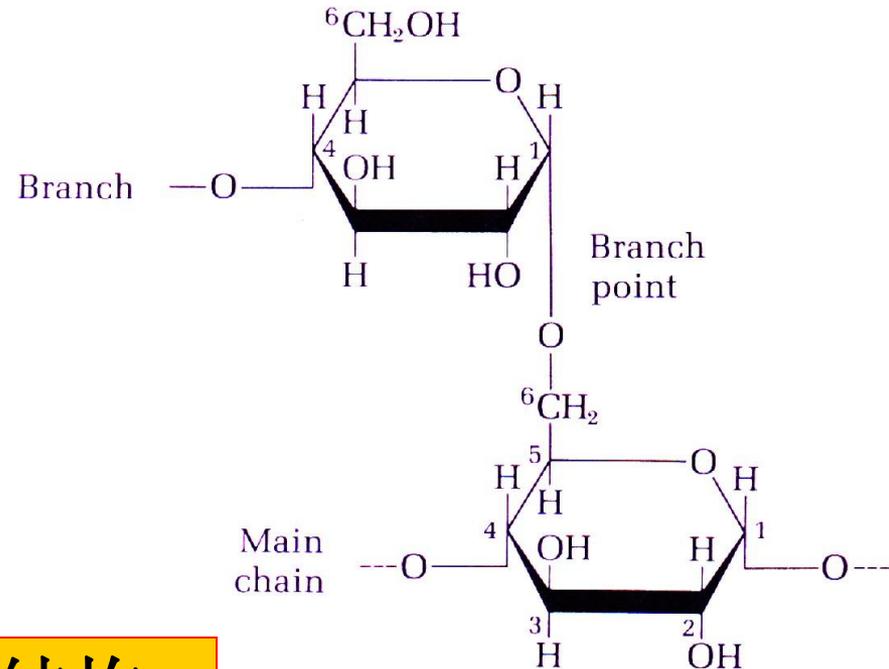
支链淀粉由2000-22000个Glc残基组成，大约每24-30个Glc就有一个 α -1, 6糖苷键的分支，与 $KI-I_2$ 呈紫（红）色。水解时只生成一种双糖（+）麦芽糖。



(a)

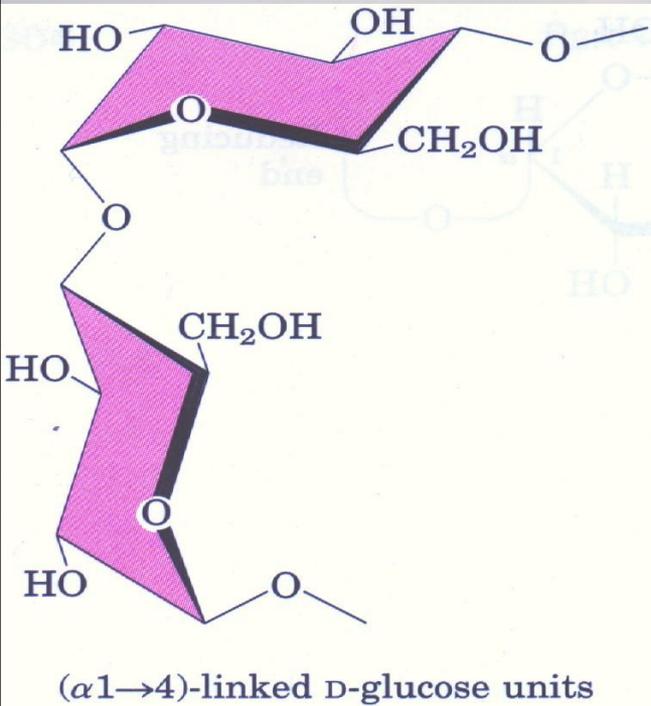


(b)

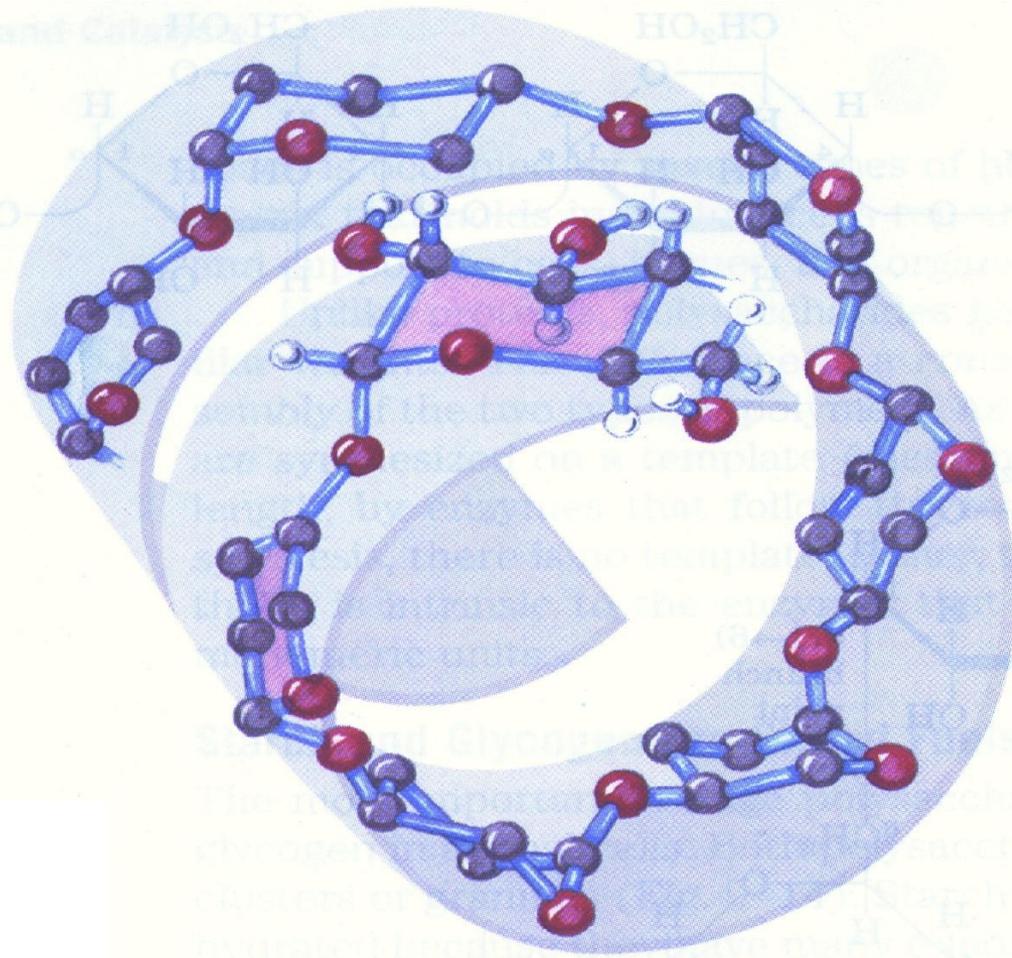


(c)

淀粉的结构



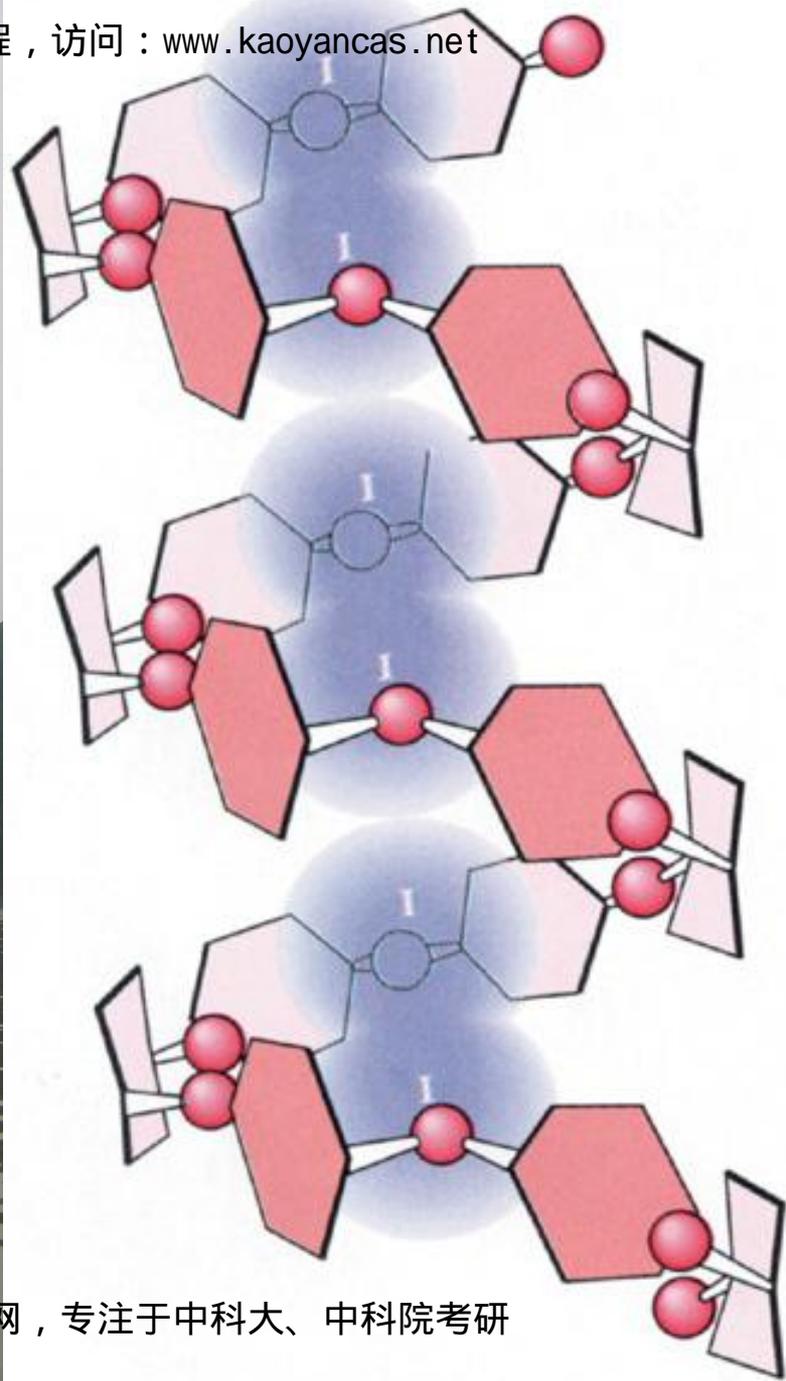
(a)



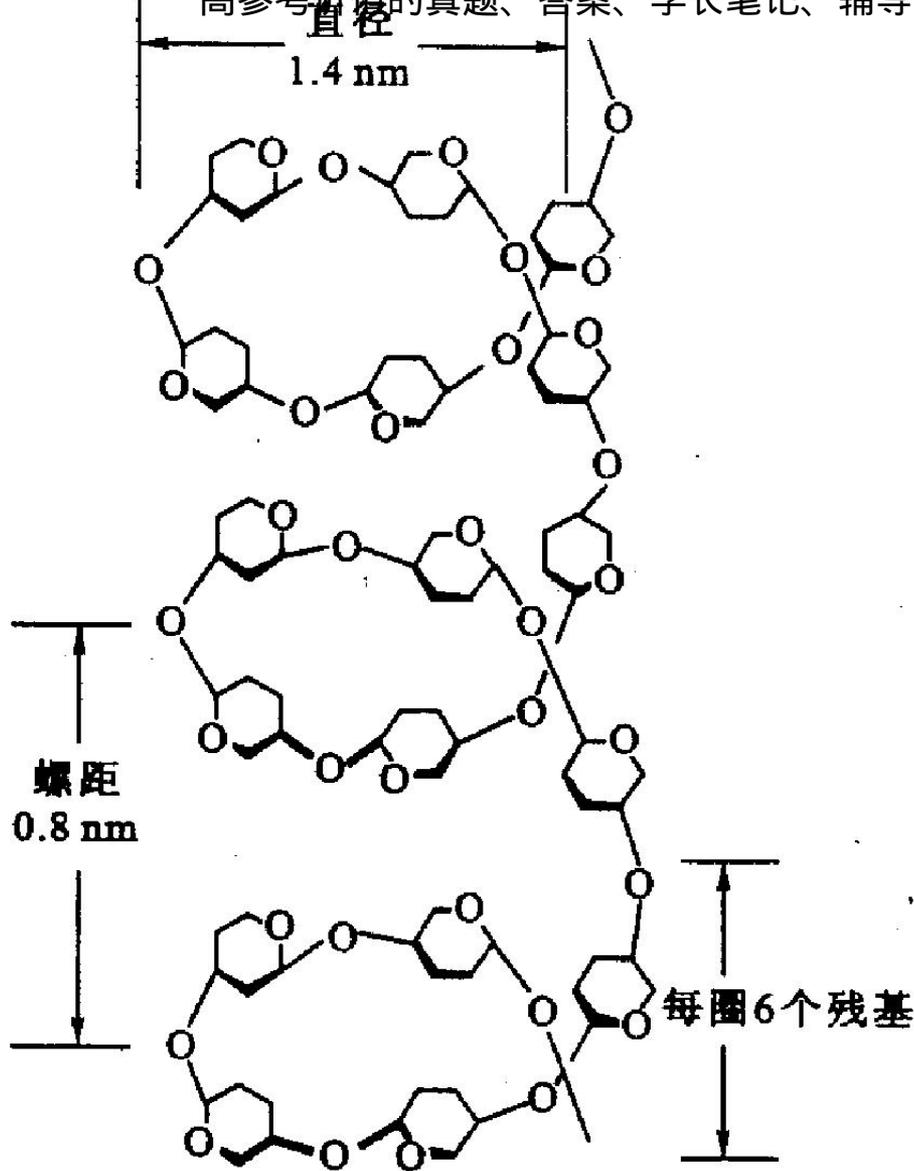
(b)

淀粉显色

淀粉 $\xrightarrow{\text{遇碘显(紫蓝色)}}$ 红色糊精 $\xrightarrow{\text{(红色)}}$ 无色糊精 $\xrightarrow{\text{(不显色)}}$ 麦芽糖 $\xrightarrow{\text{(不显色)}}$ 葡萄糖



A



B

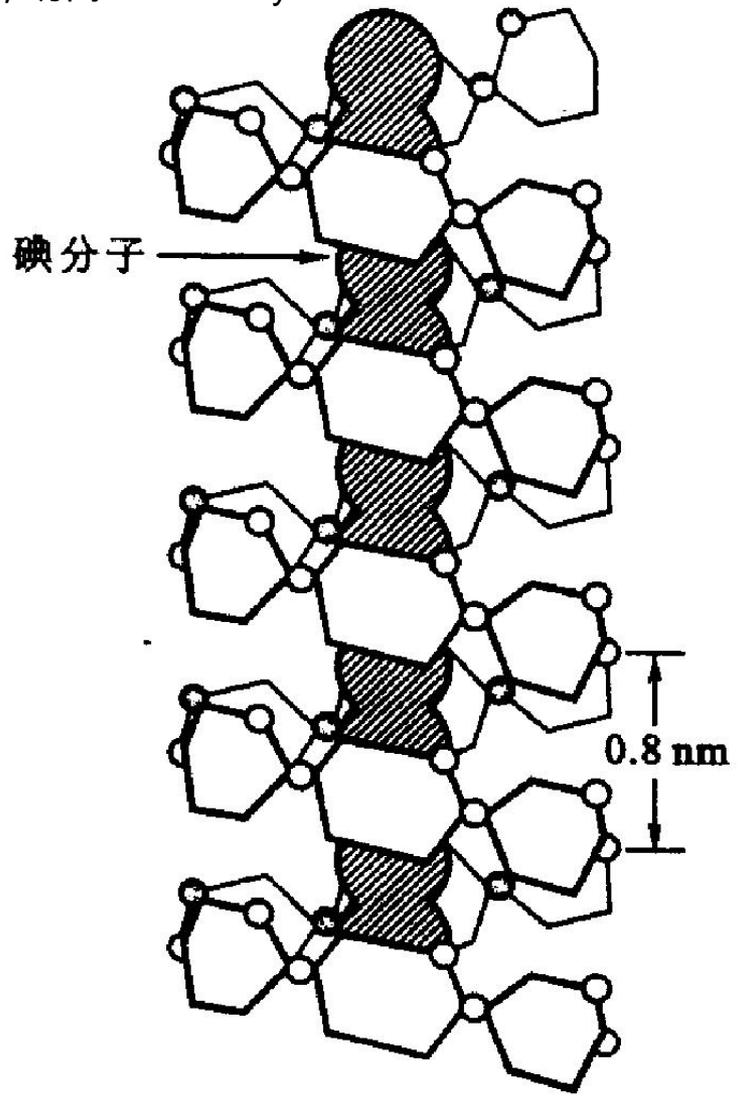
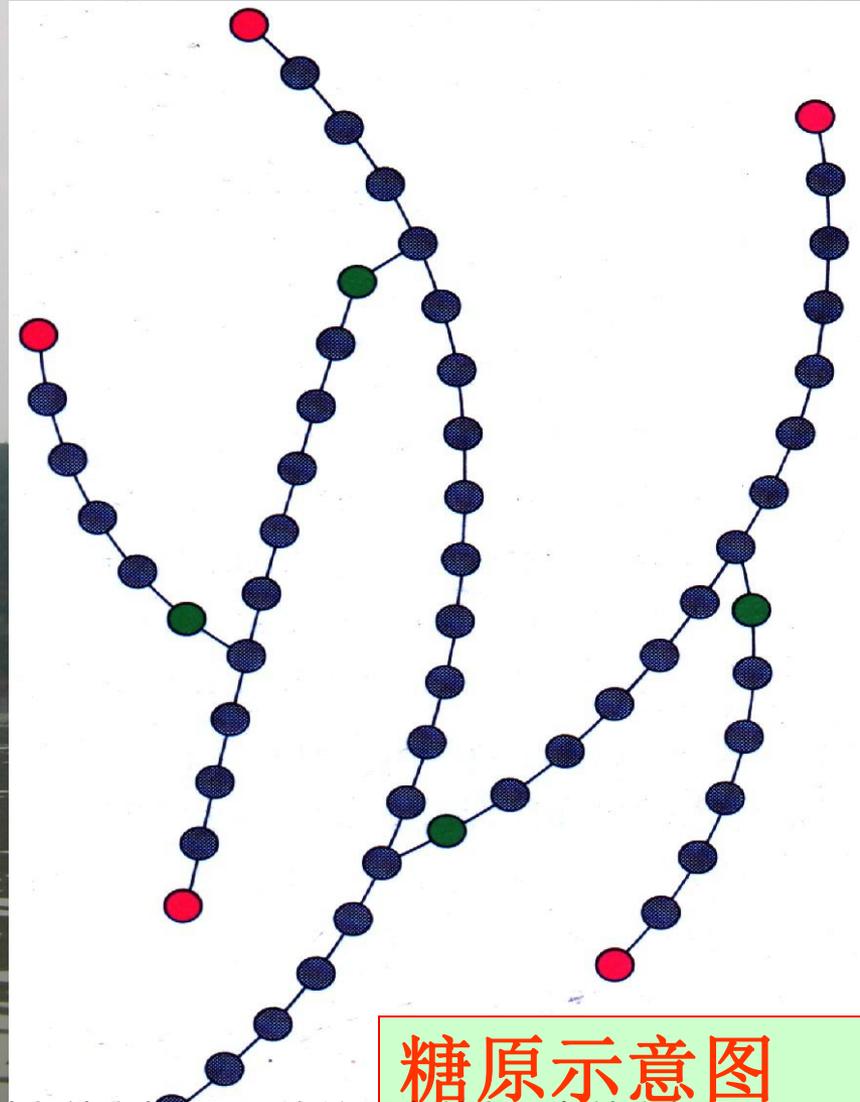


图 1-24 直链淀粉的螺旋结构(A)、直链淀粉-碘络合物(B)
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

2. 糖原 (Glycogen)

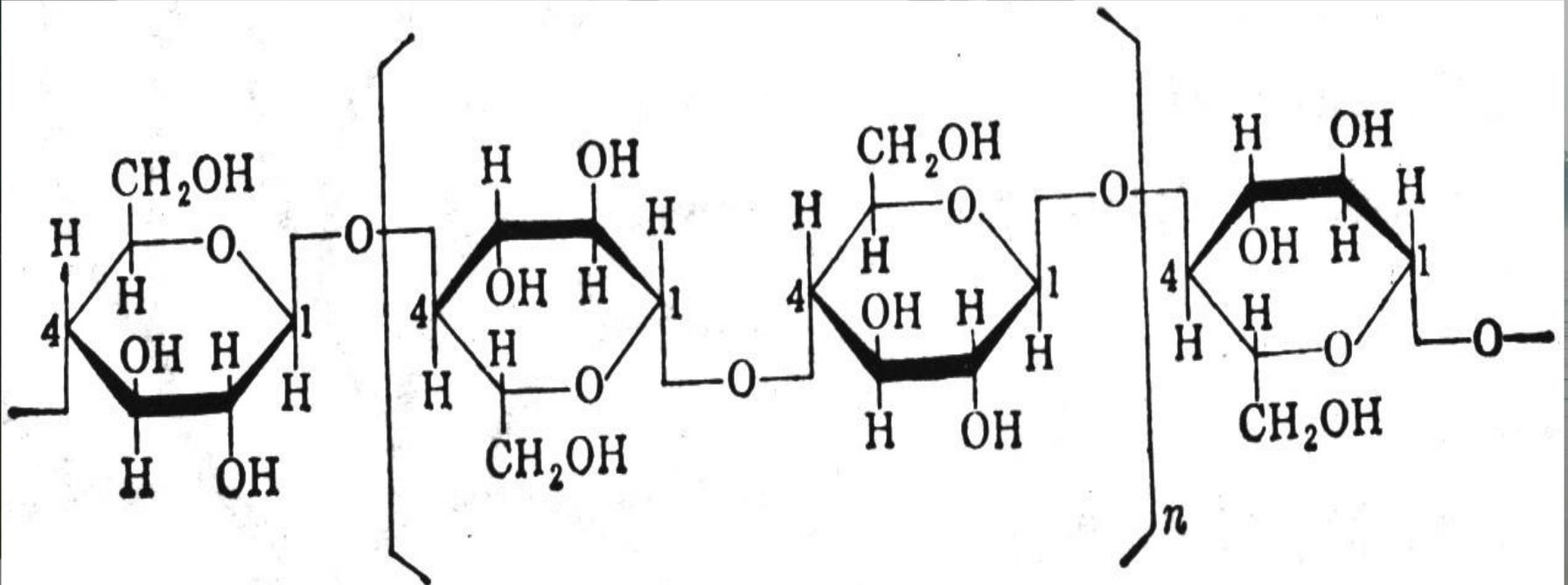
有动物淀粉之称，细菌细胞中也有存在，动物组织内主要的贮藏多糖。肝脏、肌肉中含量多，分别称为肝糖元、肌糖元。结构与支链淀粉相似，但分支长度较短，一般由8-12个Glc残基组成，分支多，分子量高达 10^6-10^8 。与KI- I_2 呈红褐色或棕红色。水解终产物是葡萄糖。

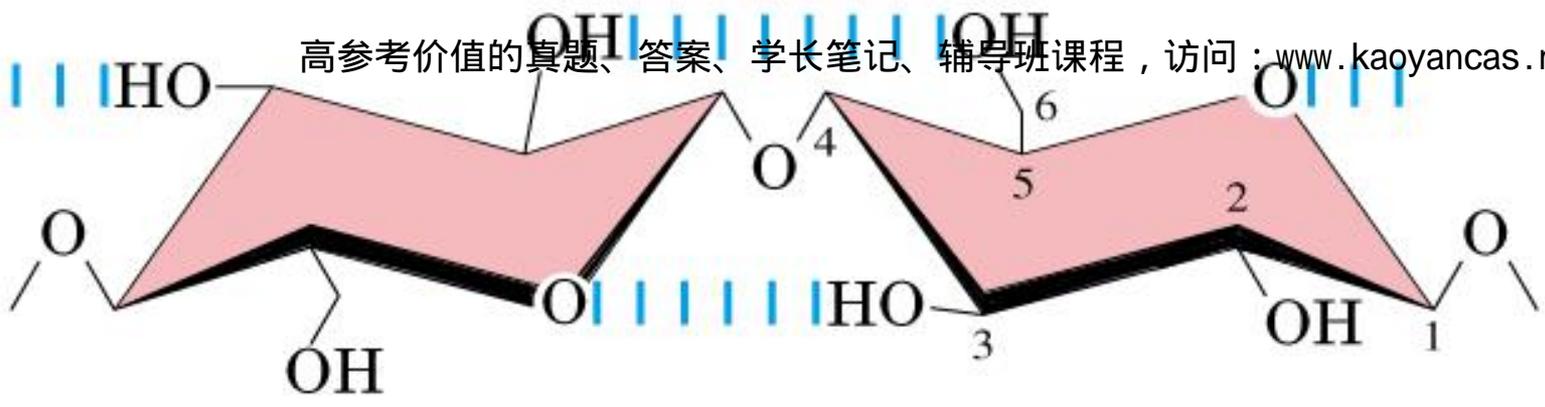


糖原示意图

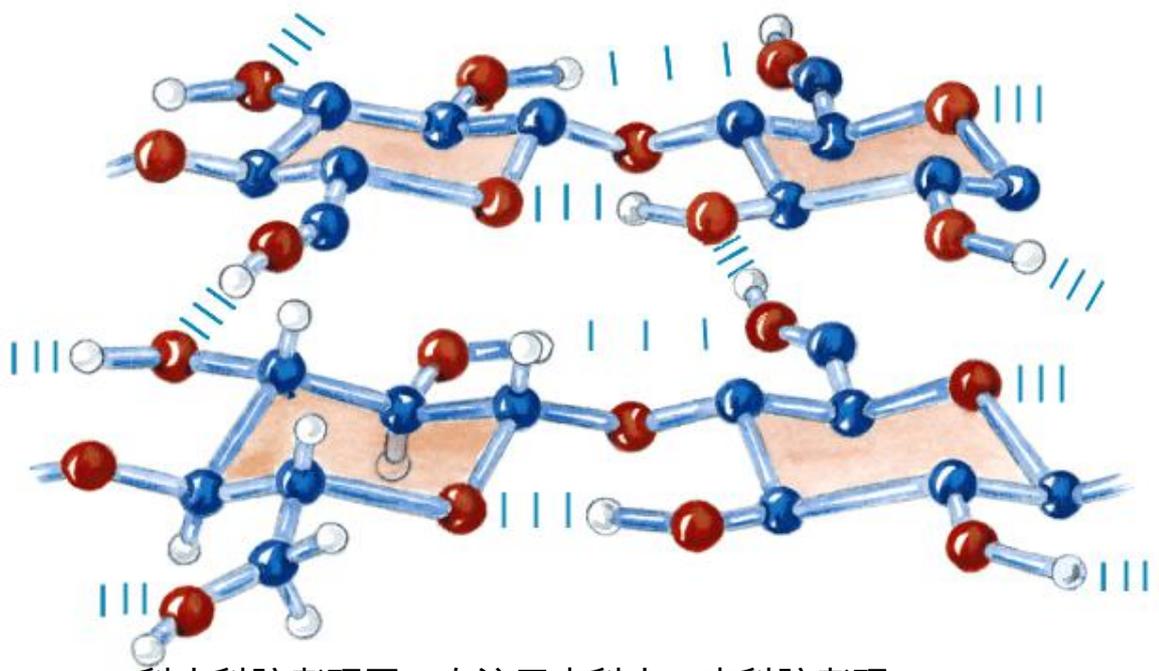
3. 纤维素 (Cellulose)

自然界中分布最广的糖，以纤维二糖 (cellobiose) 为基本单位缩合而成，纤维状、僵硬、不溶于水的分子，分子不分支，约由10000-15000个 β -D-Glc残基组成。水解需高温、高压和酸，人体消化酶不能水解纤维素，食草动物利用肠道寄生菌分泌的纤维素酶 (cellulase) 将部分纤维素水解为葡萄糖。



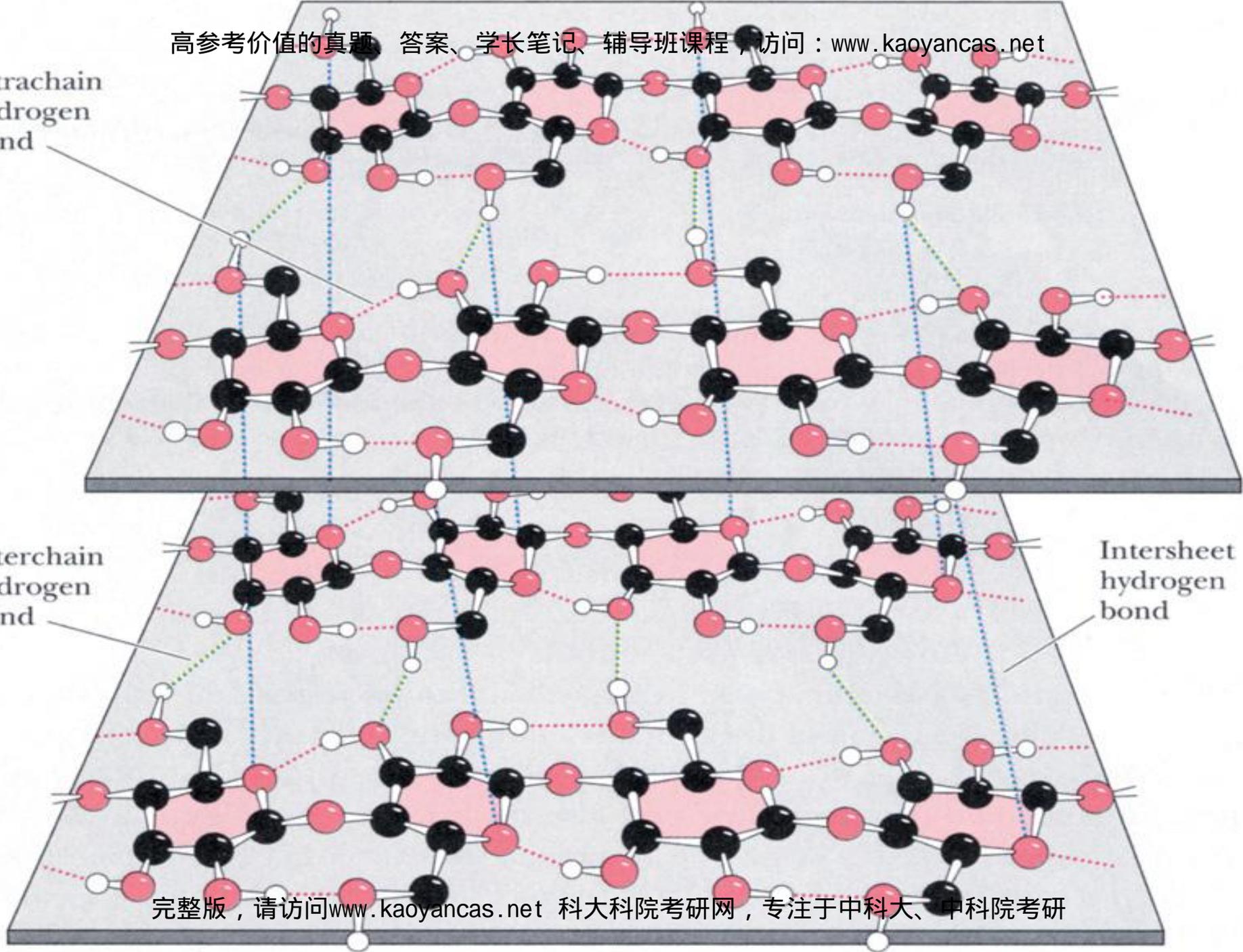


(a)



(b)

Intrachain
hydrogen
bond



Interchain
hydrogen
bond

Intersheet
hydrogen
bond

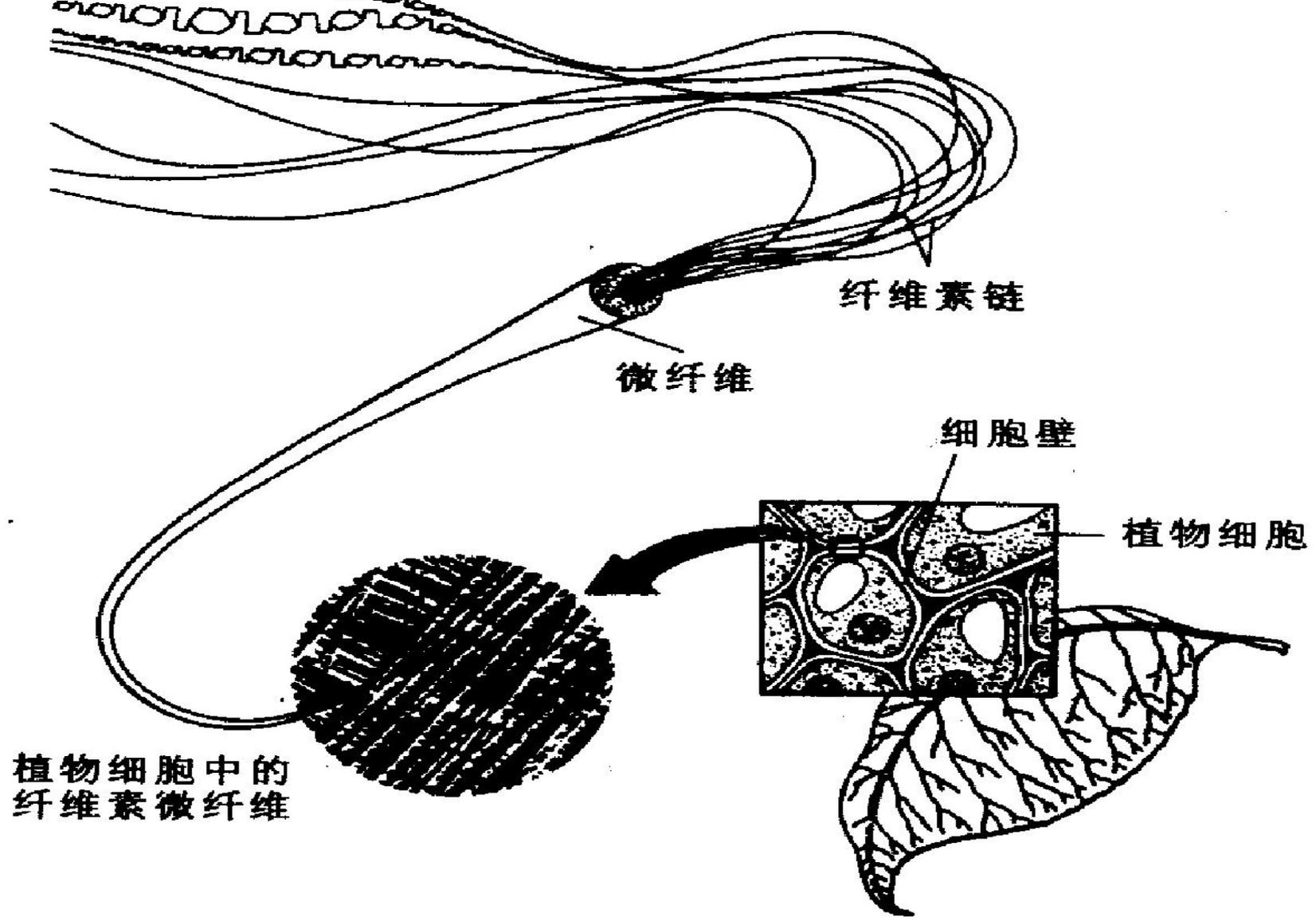


图 1-28 植物细胞壁与纤维素的结构

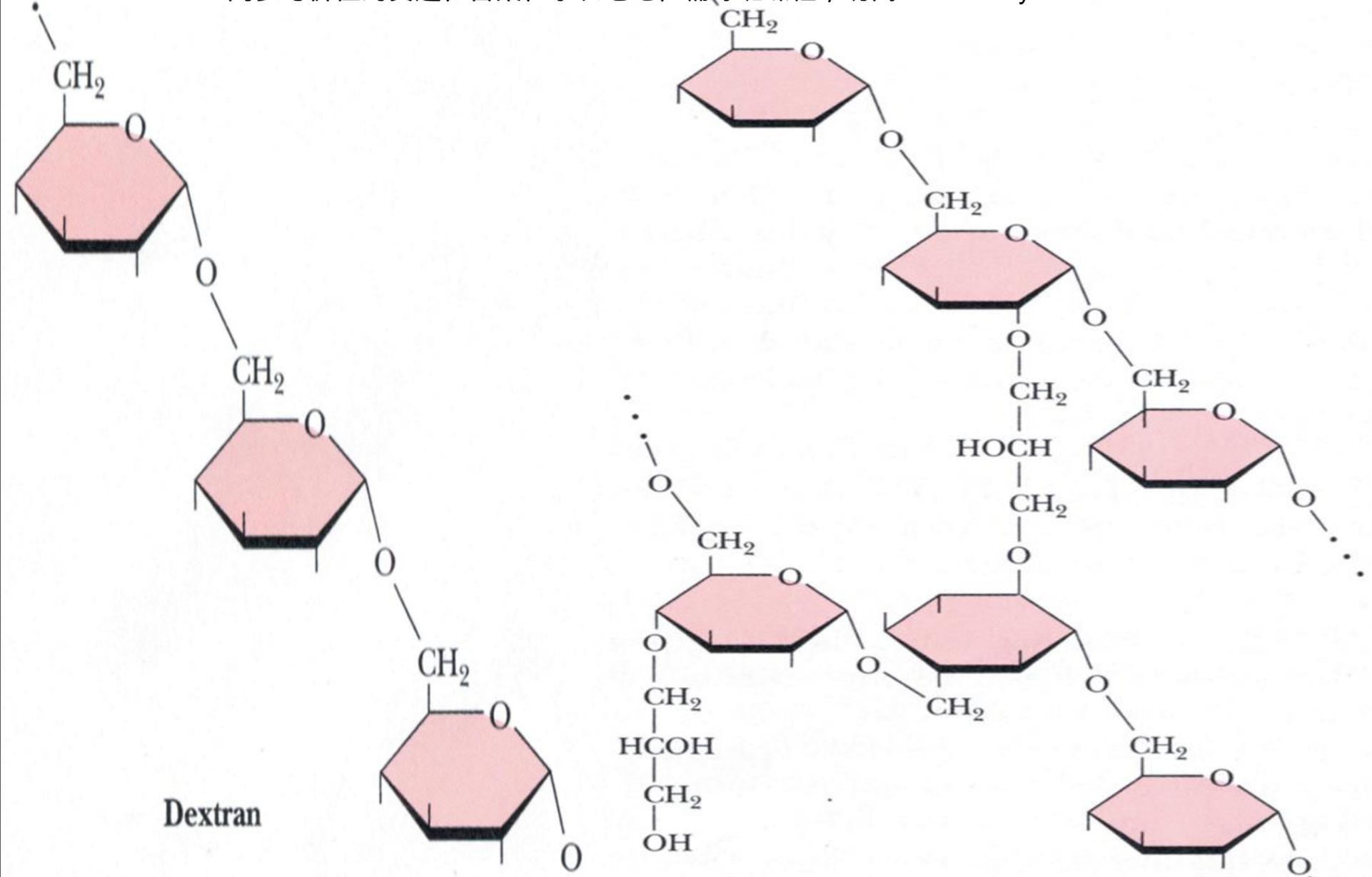
4.右旋糖酐（dextran）

利用微生物制造的右旋糖酐，是由许多Glc通过 α -1, 6、 α -1, 4、 α -1, 3糖苷键组成的多糖，相对分子质量平均在75000左右的为高分子右旋糖酐。

高分子右旋糖酐是一种血浆代用品，用于提高血浆胶体渗透压，能将组织的水分渗透到血中，维持血容量，临床用于出血性休克和创伤性休克。

相对分子质量在20000-40000的为低分子量右旋糖酐，主要用于降低血液粘滞度，防止血栓形成，并有助改善微循环，兼有利尿作用。

右旋糖酐在交联剂3-氯-1, 2-环氧丙烷作用下交联成网状结构，形成颗粒状的层析填料，商品名为Sphadex，曾广泛地用于蛋白质和糖类的分离脱盐。



Dextran

The structure of Sephadex

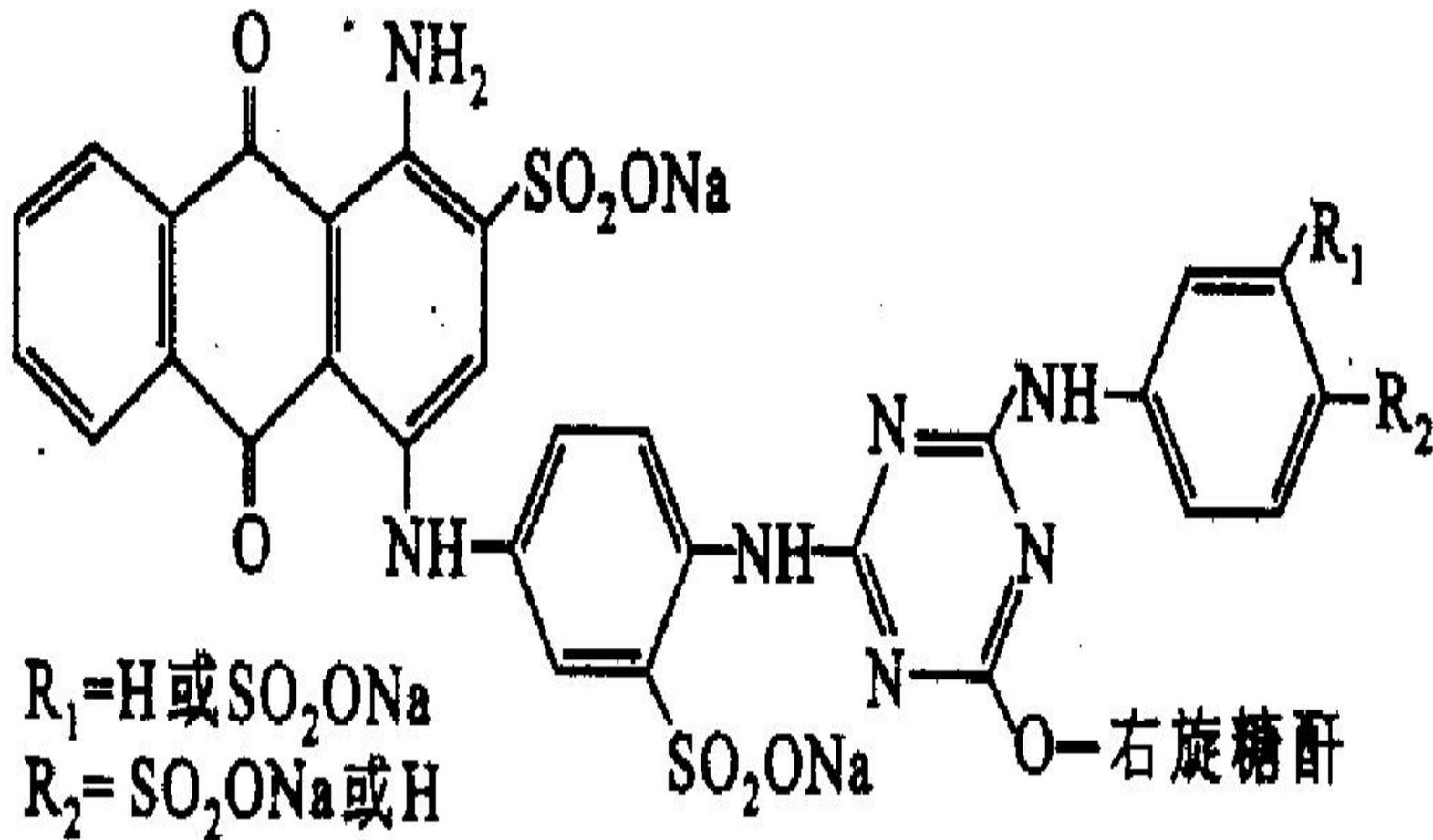
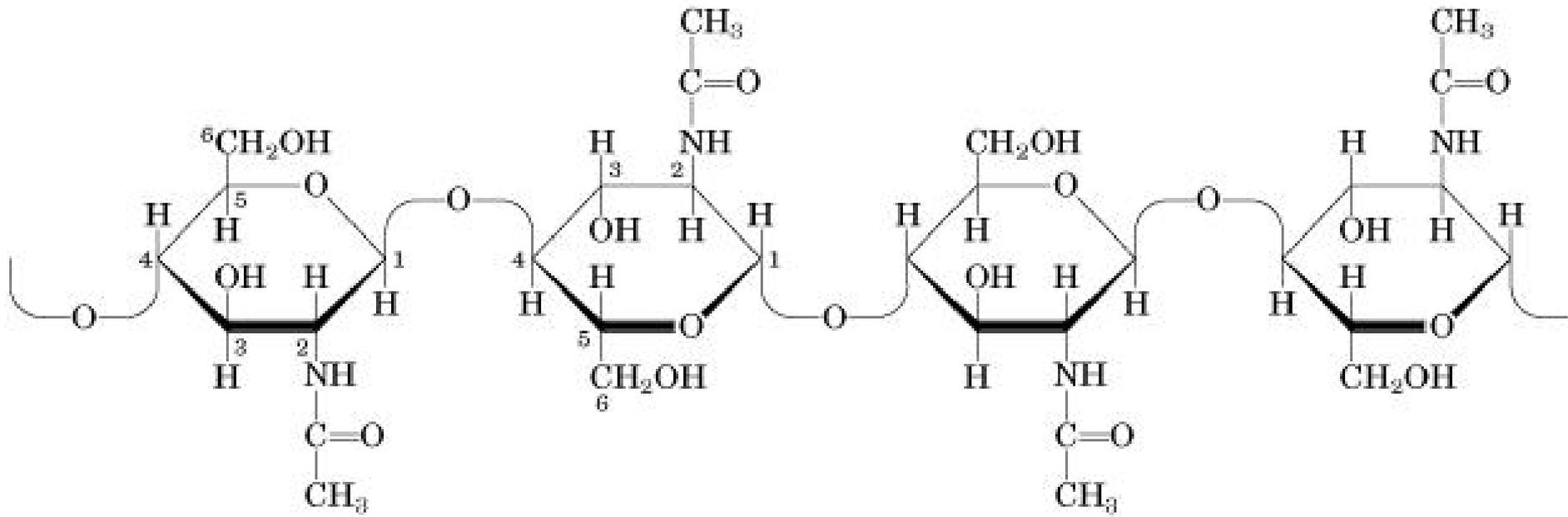


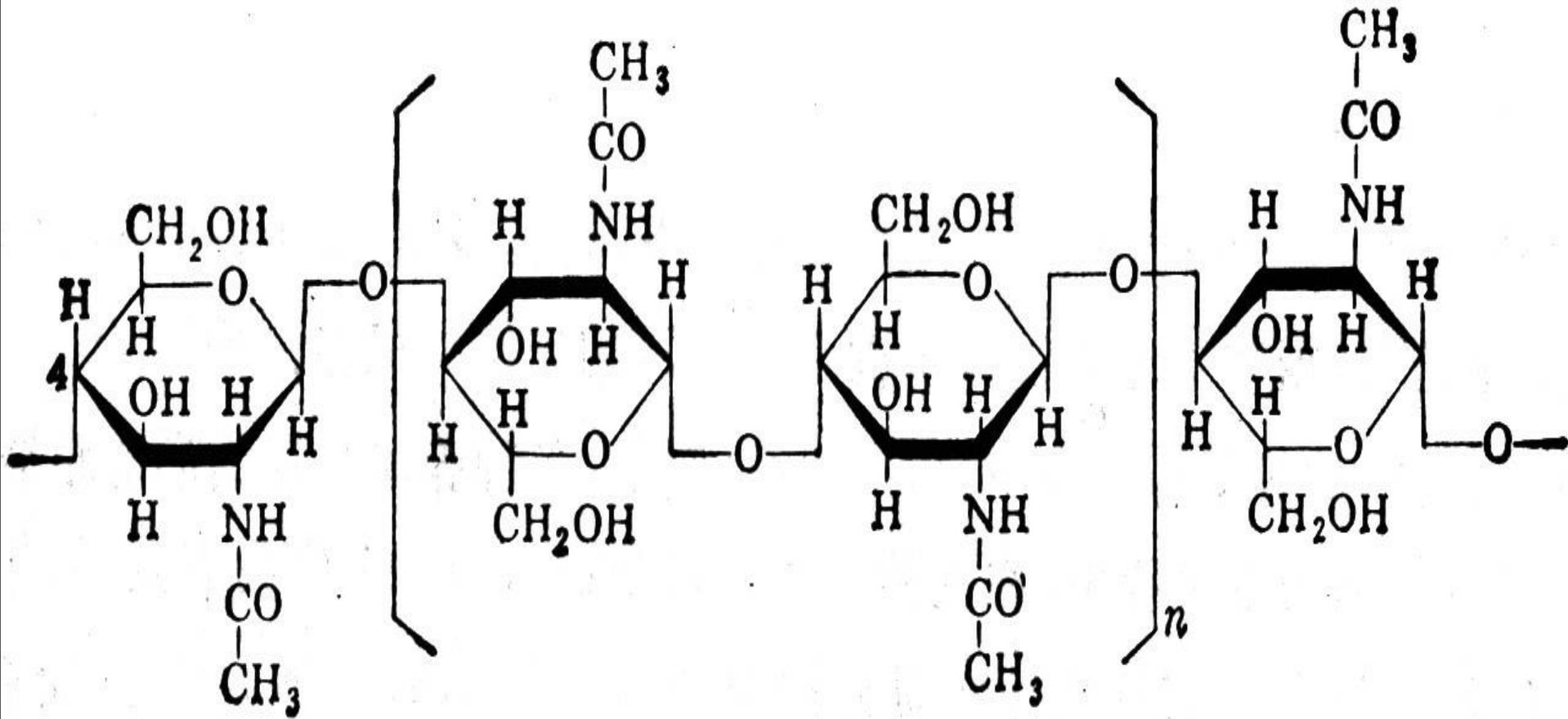
图 1-26 蓝色葡聚糖的发色团

5. 几丁质（壳多糖, Chitin）

存在于节肢动物、昆虫、甲壳类动物外骨骼及真菌细胞壁，地球上仅次于纤维素的第二大类糖。由**N-乙酰-D-葡萄糖胺以 β (1 \rightarrow 4) 糖苷键缩合而成**，分子线状不分支。

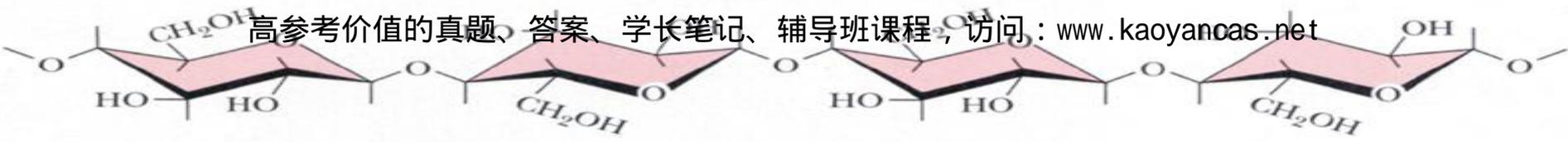
几丁多糖的应用：良好的絮凝剂；络合阴离子；降胆固醇；去毒素；人造皮肤；食品及饮料加工；药品和化妆品制造等。



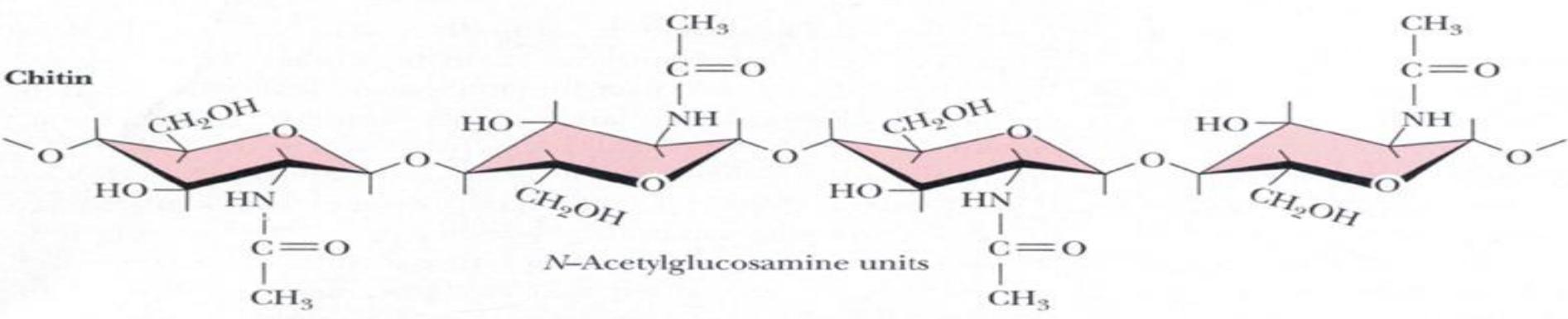


几丁质个体链

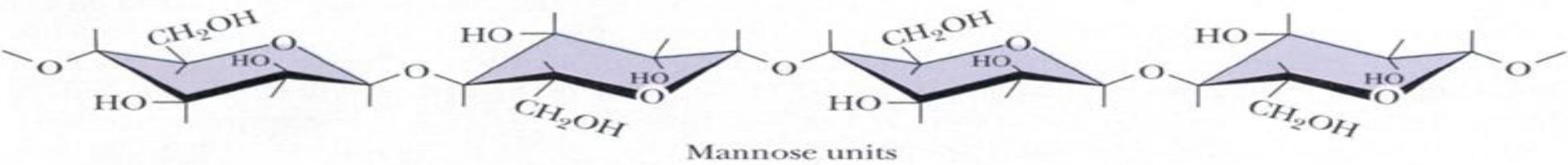
Cellulose



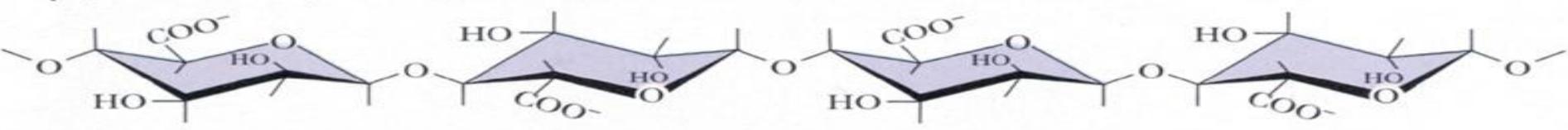
Chitin



Mannan



Poly (D-Mannuronate)



Poly (L-Guluronate)



香菇多糖、茯苓多糖和昆布素

均为 β -1, 3葡聚糖。

香菇多糖存在于香菇中，对动物肉瘤180有明显抑制作用；

茯苓多糖是茯苓中的多糖，也被用于抗肿瘤治疗；

昆布素是昆布中的葡聚糖，用于治疗动脉粥样硬化。

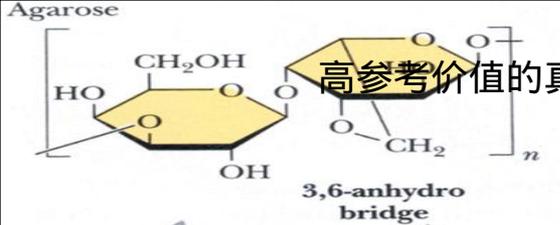
(二) 杂多糖

1. 果胶物质 (pectic substance) 植物细胞壁的基质多糖，可由植物材料经乙醇-苯脱脂，亚氯酸去木质素后，用螯合剂如草酸铵水溶液提取获得。果胶物质通常由聚半乳糖醛酸或聚鼠李糖半乳糖醛酸构成主链，阿拉伯聚糖、半乳聚糖和阿拉伯半乳聚糖等构成侧链；羧基的甲基化大于45%称高甲氧基果胶，小于45%称低甲氧基果胶，羧基大部分被甲基化的为果胶酯酸，与纤维素半纤维素等结合成水不溶的原果胶，经稀酸或果胶酶（聚半乳糖醛酸酶）去甲基化后，水溶性增强，果实变软。可用于食品加工。控制果胶酶可延长果品蔬菜的保藏期。

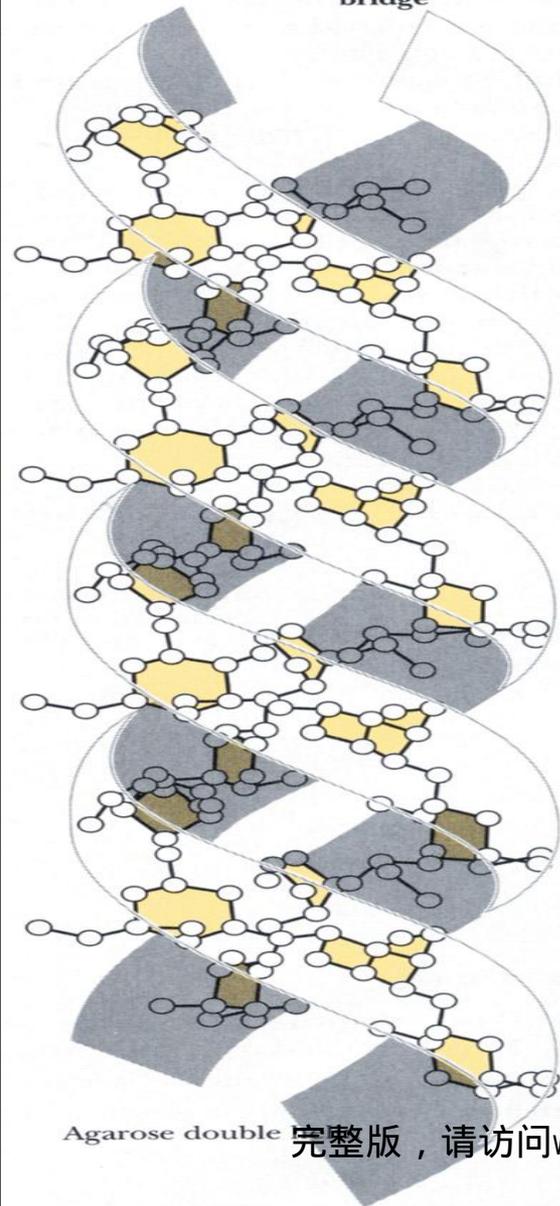
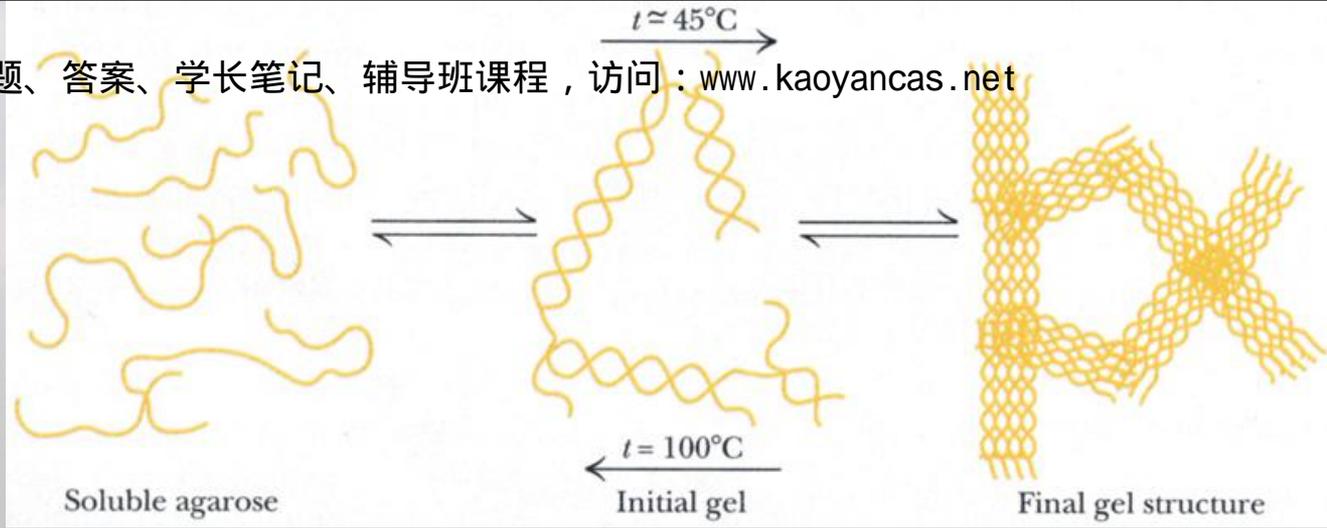
2. 半纤维素 (hemicellulose) 碱溶性的植物细胞壁多糖，是木聚糖、葡甘露聚糖、半乳葡甘露聚糖、木葡聚糖的总称。常有侧链和修饰基团。木质素是酚类形成的聚合物，不属于糖类。

3. 琼脂 (agar) 从石花菜等海藻中提取的多糖混合物，主要成分琼脂糖是由D-吡喃半乳糖和3,6-脱水-L-吡喃半乳糖交替组成的线形链。琼脂可用于食品工业，琼脂胶的糖基不同程度地被硫酸基、甲氧基、丙酮酸等修饰。琼脂糖可形成左手双螺旋，再聚集成束，形成刚性的交联凝胶网，可用做电泳和层析的支持物。

4. 其他杂多糖 角叉聚糖、褐藻酸（固定化酶；人造海蜇）、树胶等主要在食品、制药、印染等领域用作黏合剂、增稠剂、悬浮剂和成型剂。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



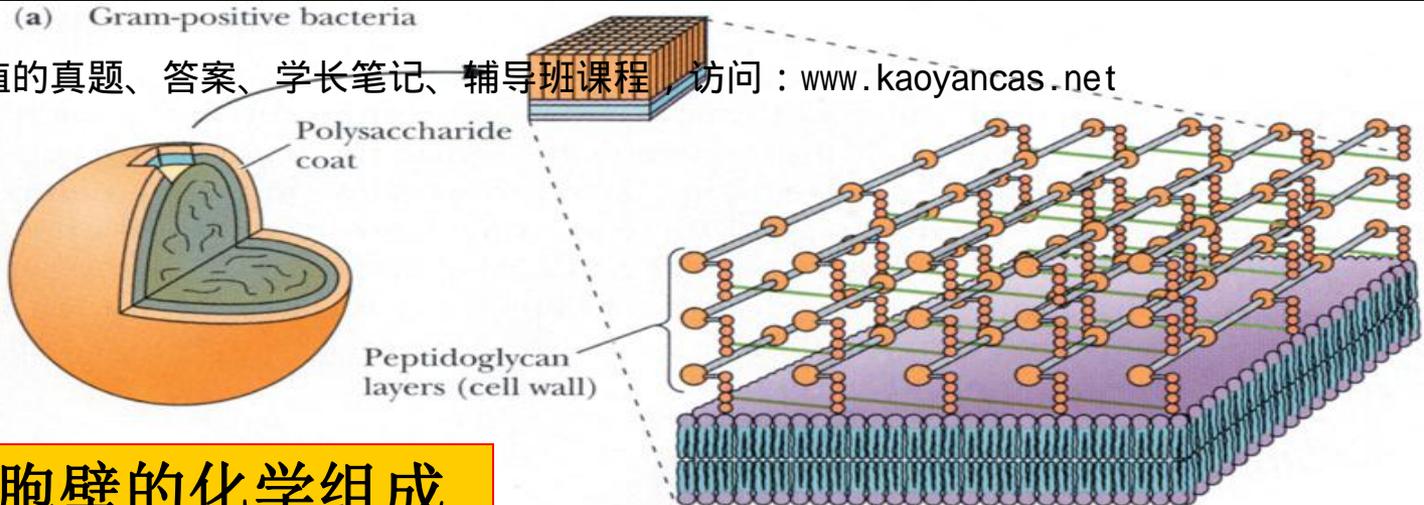
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



(a) Gram-positive bacteria

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

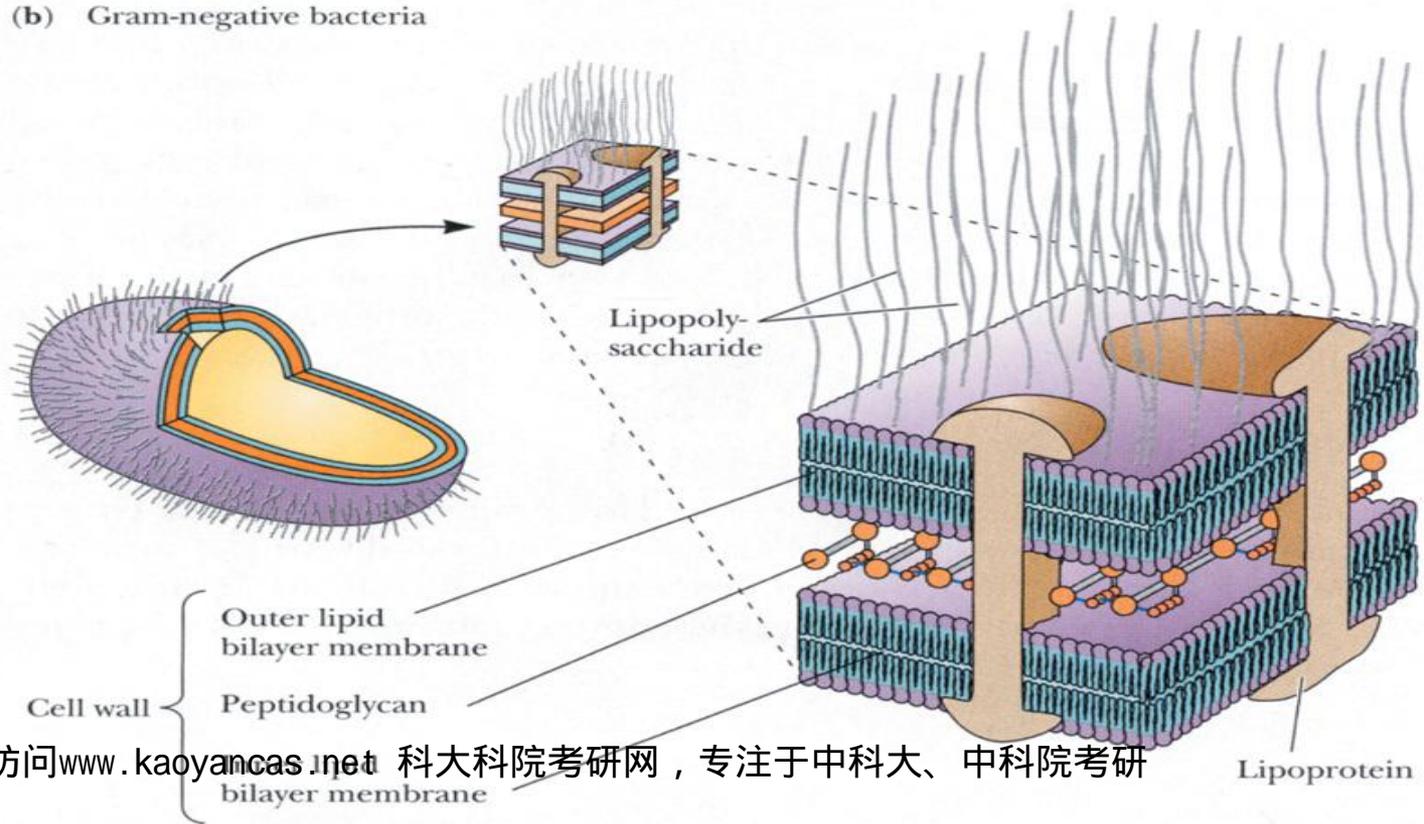
八、细菌 杂多糖



(一) 细菌细胞壁的化学组成

革兰氏阳性菌的细胞壁由多层网状的肽聚糖和磷壁酸组成，**革兰氏阴性菌**的细胞壁由单层肽聚糖和脂双层外膜构成，后者含有脂多糖、脂蛋白、膜孔蛋白和磷脂。

(b) Gram-negative bacteria



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

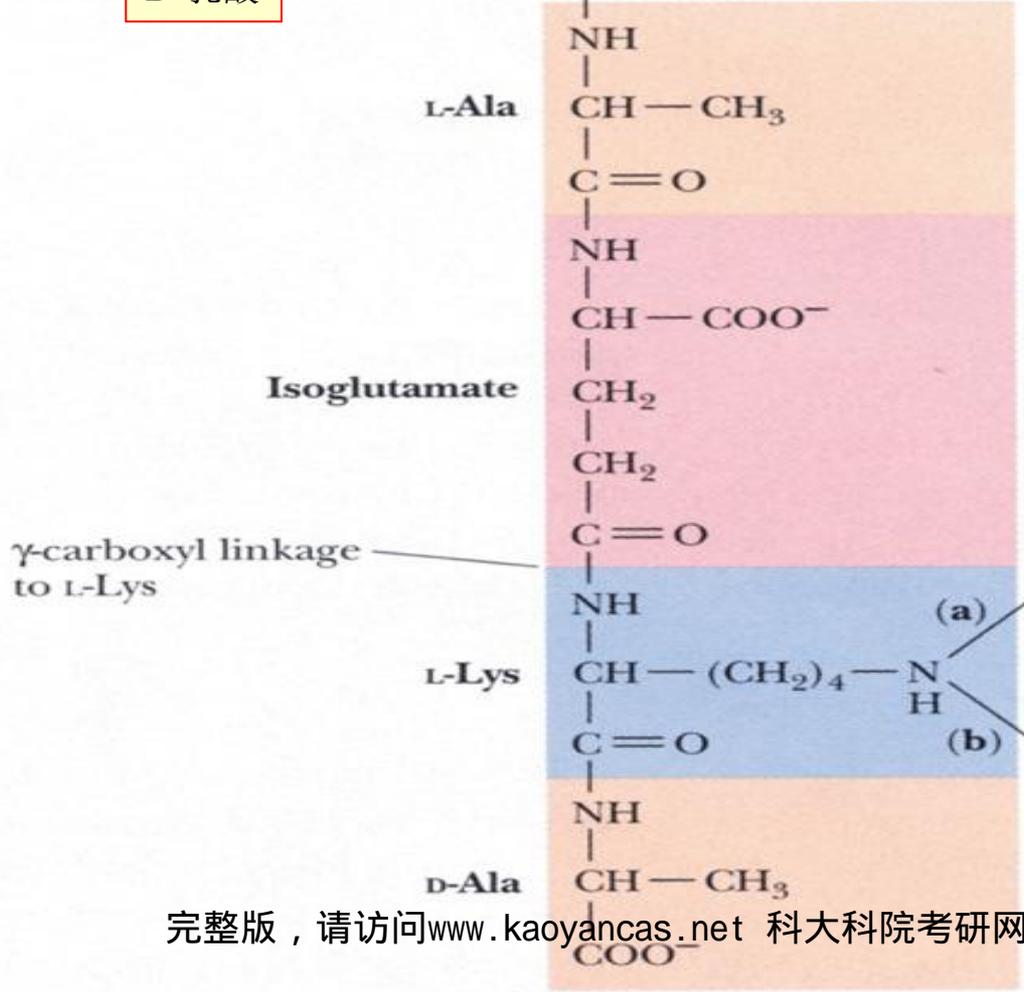
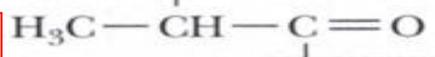
(二) 肽聚糖 (peptidoglycan) 的结构



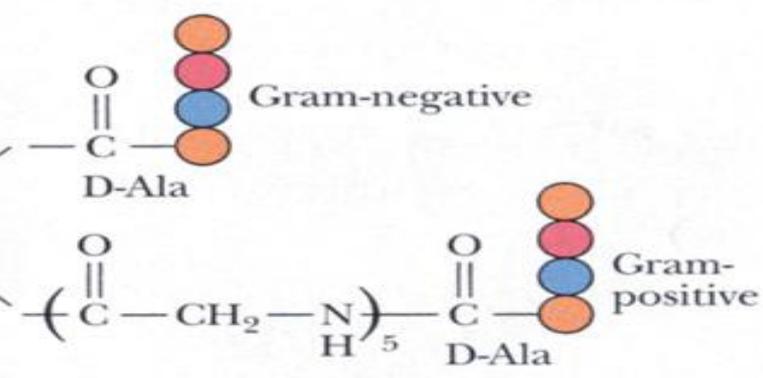
N-乙酰葡萄糖胺

N-乙酰胞壁酸

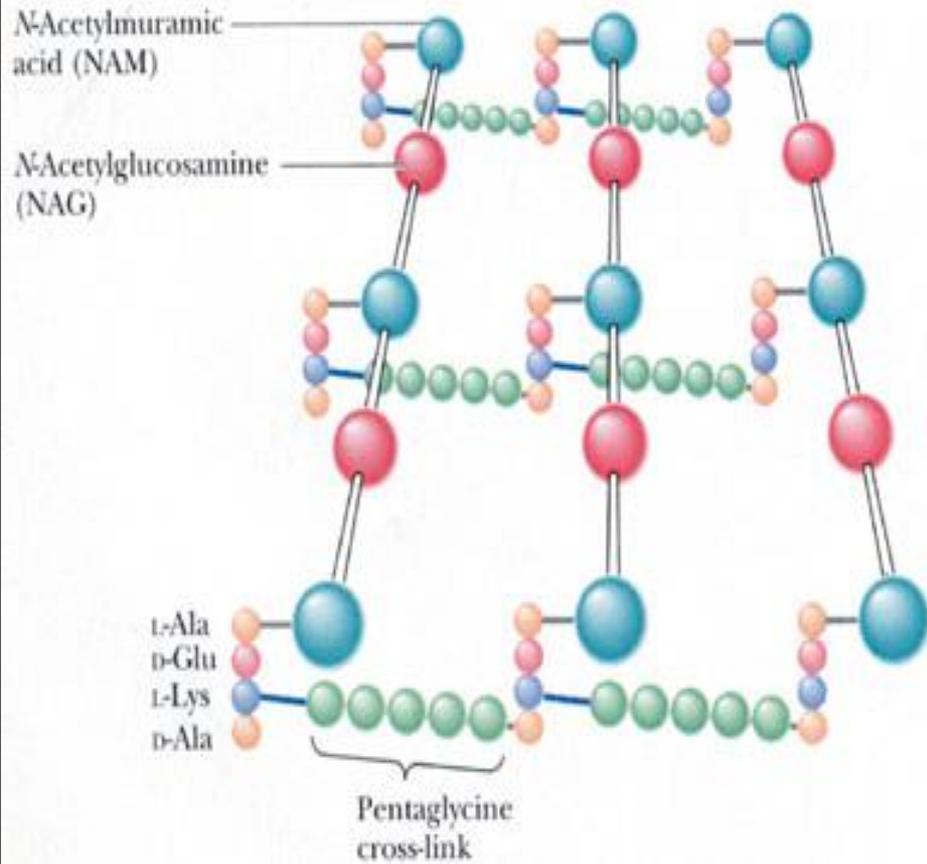
D-乳酸



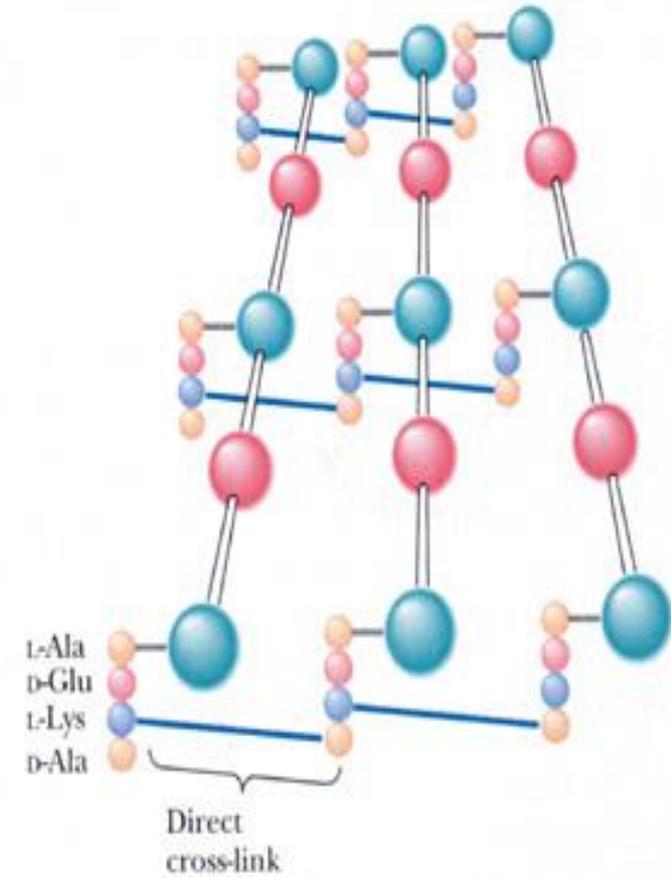
肽聚糖是由二糖四肽重复单位连接成的网状的囊形结构。也可看成壳多糖的单糖残基交替地被乳酸取代，并通过它连接四肽形成的网状结构。



(a) Gram-positive cell wall

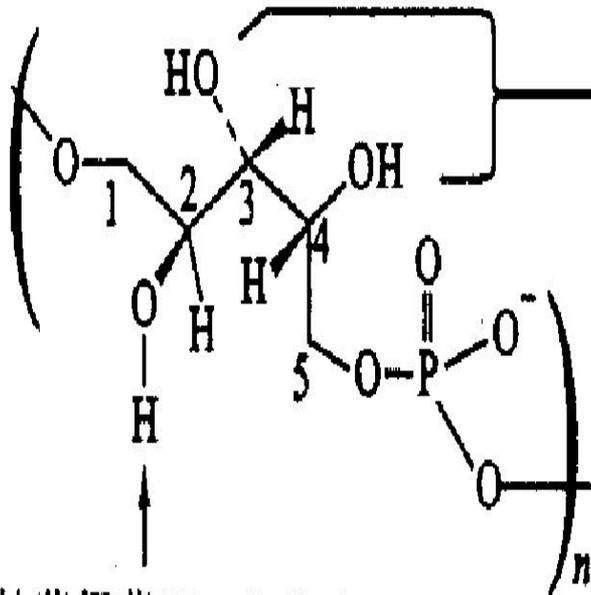


(b) Gram-negative cell wall



(三) 磷壁酸(teichoic acid)

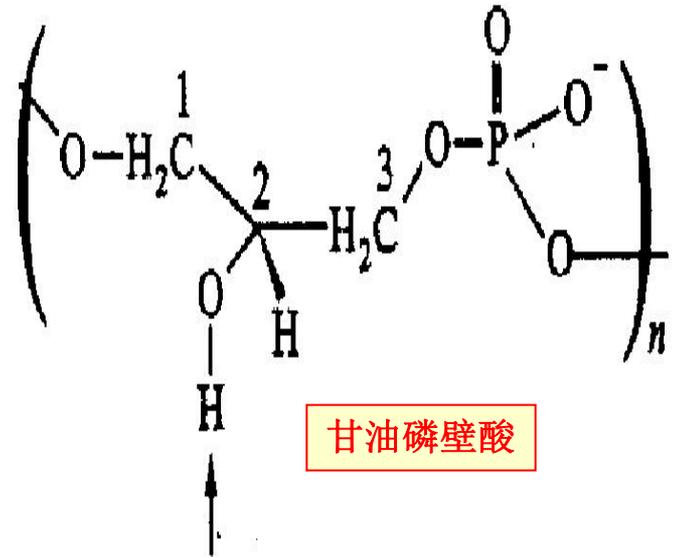
A



核糖醇磷壁酸

在枯草杆菌(*B.subtilis*)中此处连接 β -D-O-葡萄糖

B



在乳酸杆菌(*L.arabinosus*)中此OH以酯键与D-Ala相连,但9个单位中约有1个是被 β -D-葡萄糖所取代

革兰氏阳性菌的磷壁酸主链由醇和磷酸交替排列而成,可分为**核糖醇磷壁酸**和**甘油磷壁酸**。跨过肽聚糖连接于质膜寡糖基的称**脂磷壁酸**,与肽聚糖的N-乙酰胞壁酸连接的称**壁磷壁酸**,与细胞的生长和抗原性有关。

(四) 脂多糖(Lipopolysaccharide) 是构成革兰氏阴性菌细胞壁外膜外表面的主要物质, 包含三个部分。

是构成革兰氏阴性菌细胞壁外膜外表面的主要物质, 包含三个部分。

O-特异链(O-specific chain):是脂多糖的最外层部分, 由聚合度不同的寡糖单位构成, 具有抗原性, 故可称为O-抗原, 含有O-特异链脂多糖的细菌在琼脂板上可长成光滑菌落, 称作S-型细菌, 一般有致病性。

核心寡糖(Core oligosaccharide):通过酸性八碳糖(KDO)连接于脂质A, 酸性八碳糖内核心的非还原端通过中性七碳糖与中性糖构成的外核心相连, 核心寡糖可作为噬菌体的受体, 还与细菌的抗原性有关。

脂质A:两端C1和C4各有一个磷酸基, 重复单位通过C1和C4间的焦磷酸桥连接, 二糖单位的C3或C6与多糖链的核心部分相连, 其他碳位被脂肪酸(多数是羟脂肪酸)酯化, 有些脂肪酸的羟基进一步被非羟基化脂肪酸酯化, 生成特有的酰氧酰基结构。

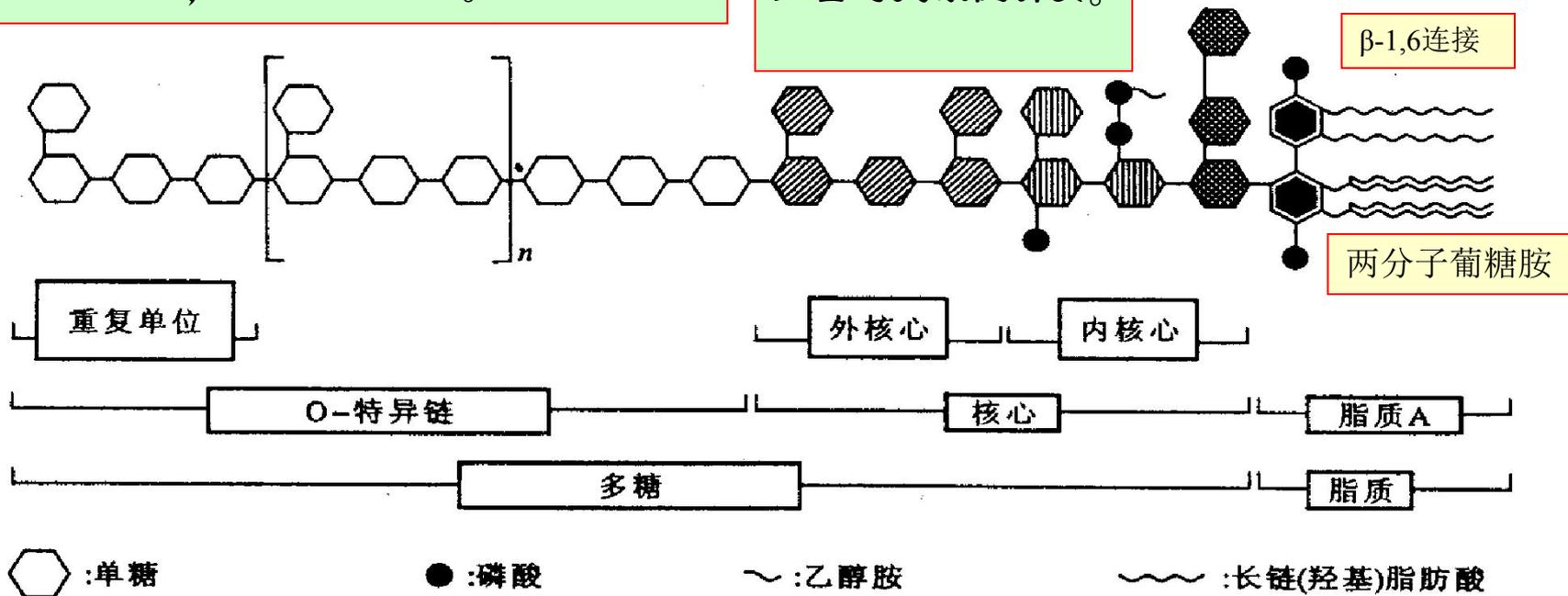


图 1-32 沙门氏杆菌脂多糖的化学结构示意图解

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

脂质A进入动物
血液或消化道可
诱导宿主发烧、
血压升高、血凝、
补体系统活化、
甚至休克。

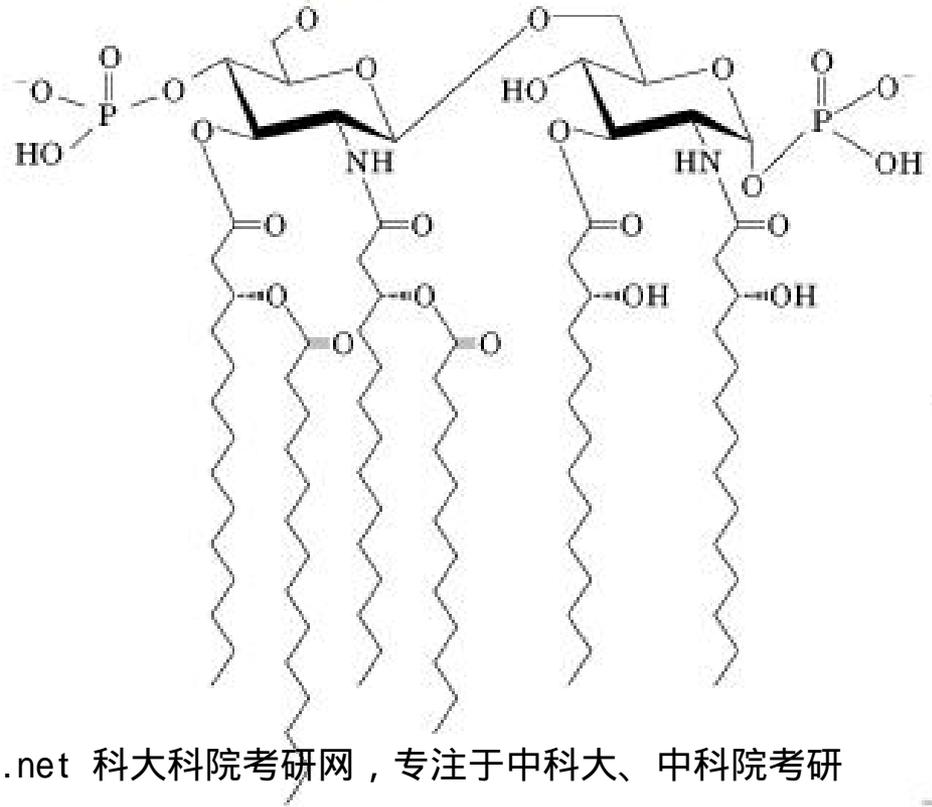
- GlcNAc
- Man
- Glc
- Gal
- ▲ AbeOAc
- ▲ Rha
- Kdo
- Hep

$n \geq 10$

O-Specific chain

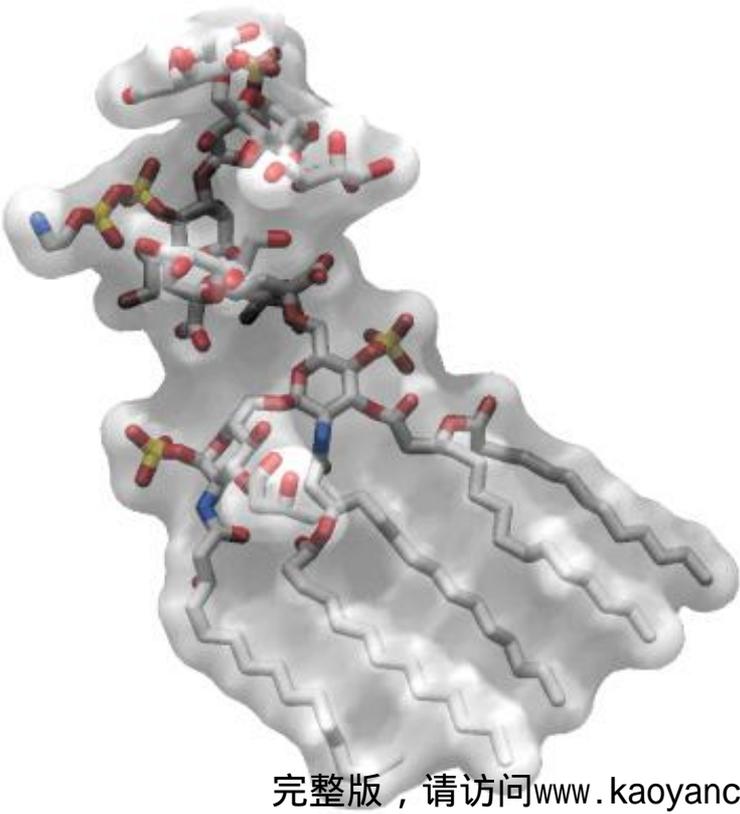
Core

Lipid A



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

(b)



(五) 荚膜多糖(capsular polysaccharide)

由几百个寡糖重复单位构成，寡糖重复单位一般为个单糖残基，少数为同多糖，多数为杂多糖，细菌可有数百种线形或分支形荚膜多糖，形成不同的血清型。

(一) 糖蛋白的存在和含糖量

许多膜蛋白和分泌蛋白都是糖蛋白，糖成分的含量在1%-80%之间变动。

(二) 糖链结构的多样性

糖链可因残基的种类、数量、连接方式、构型不同而形成不同的结构，其种类数可构成天文学数字，由4种不同的单糖可形成36864种不同的4聚糖异构体。

(三) 糖肽键的类型

1. N-糖肽键

即 β -构型的**N-乙酰葡萄糖胺异头碳与天冬酰胺的 γ -酰胺N原子**形成的糖苷键，在血浆蛋白和糖蛋白中分布广泛。

2. O-糖肽键

即单糖的异头碳与羟基氨基酸的羟基氧原子形成的共价键。包括：

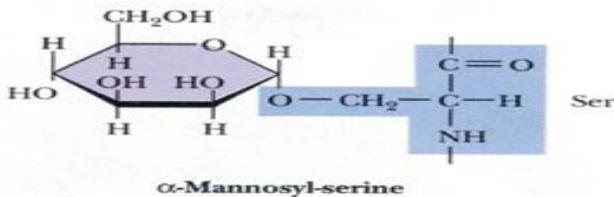
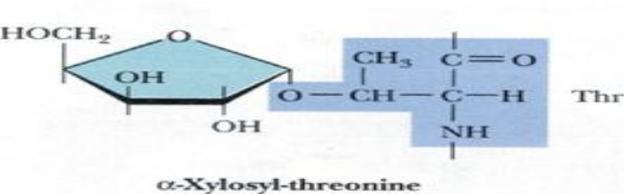
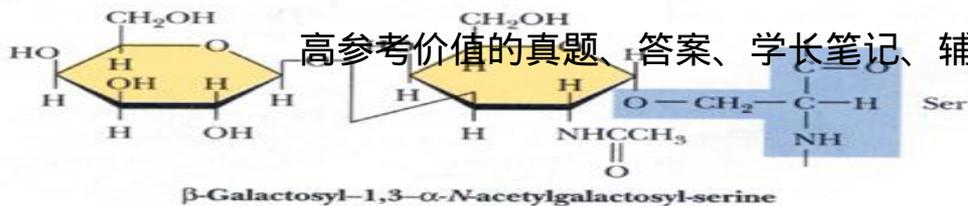
***乙酰半乳糖胺与丝氨酸或苏氨酸形成的糖肽键**，主要存在于黏液蛋白和某些球蛋白。

***半乳糖胺与羟赖氨酸形成的糖肽键**，主要存在于胶原蛋白。

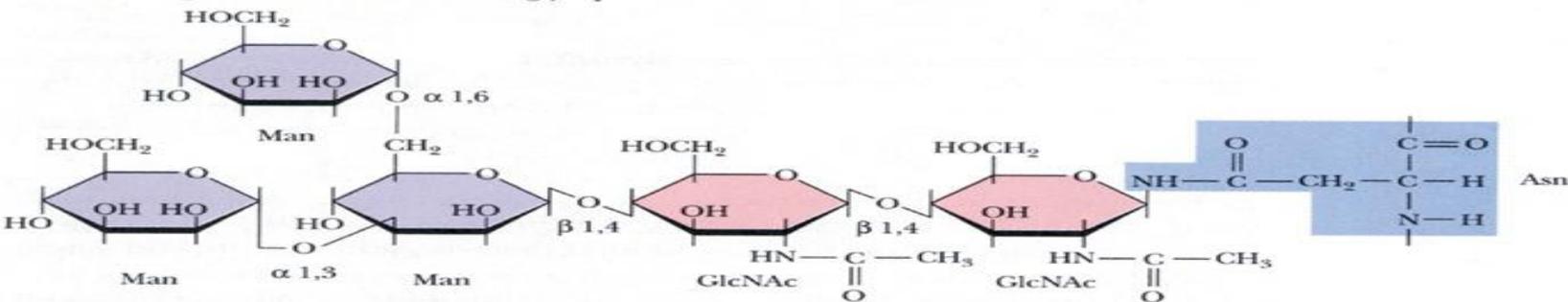
***呋喃阿拉伯糖与羟脯氨酸形成的糖肽键**，主要存在于植物，包括细胞壁的伸展蛋白和凝集素等。

(四) 糖链的分类

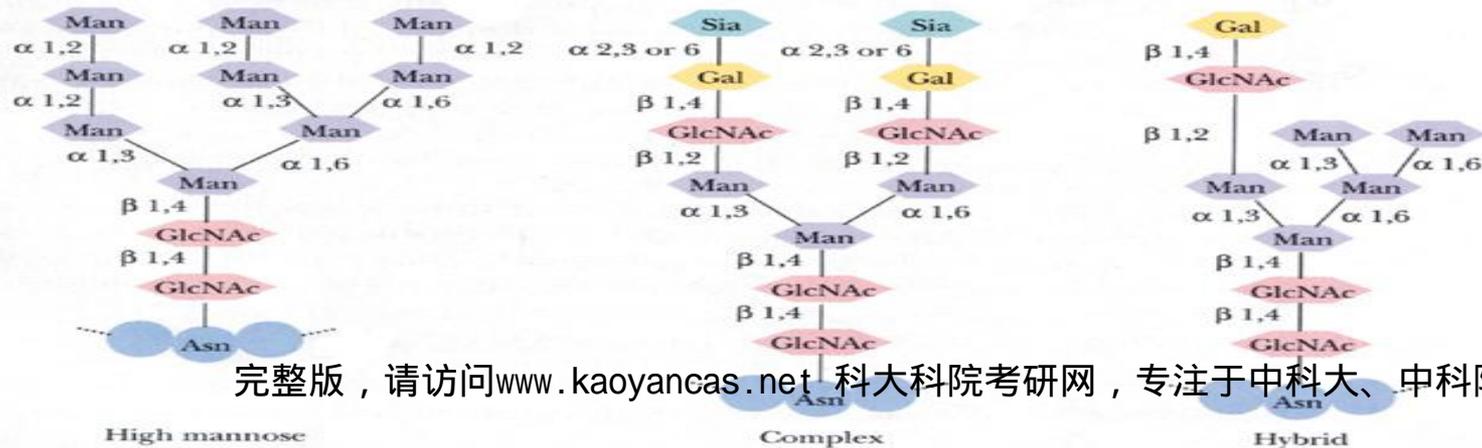
(a) O-linked saccharides



(b) Core oligosaccharides in N-linked glycoproteins



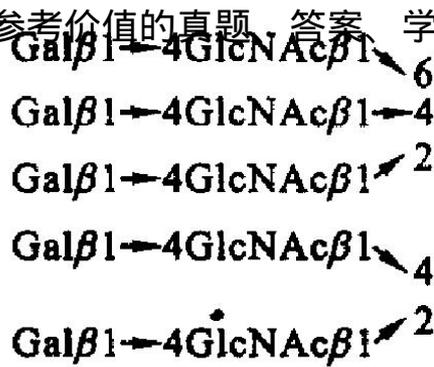
(c) N-linked glycoproteins



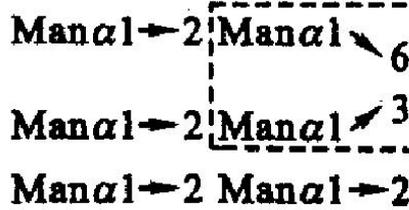
1.N-糖链

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. 复杂型



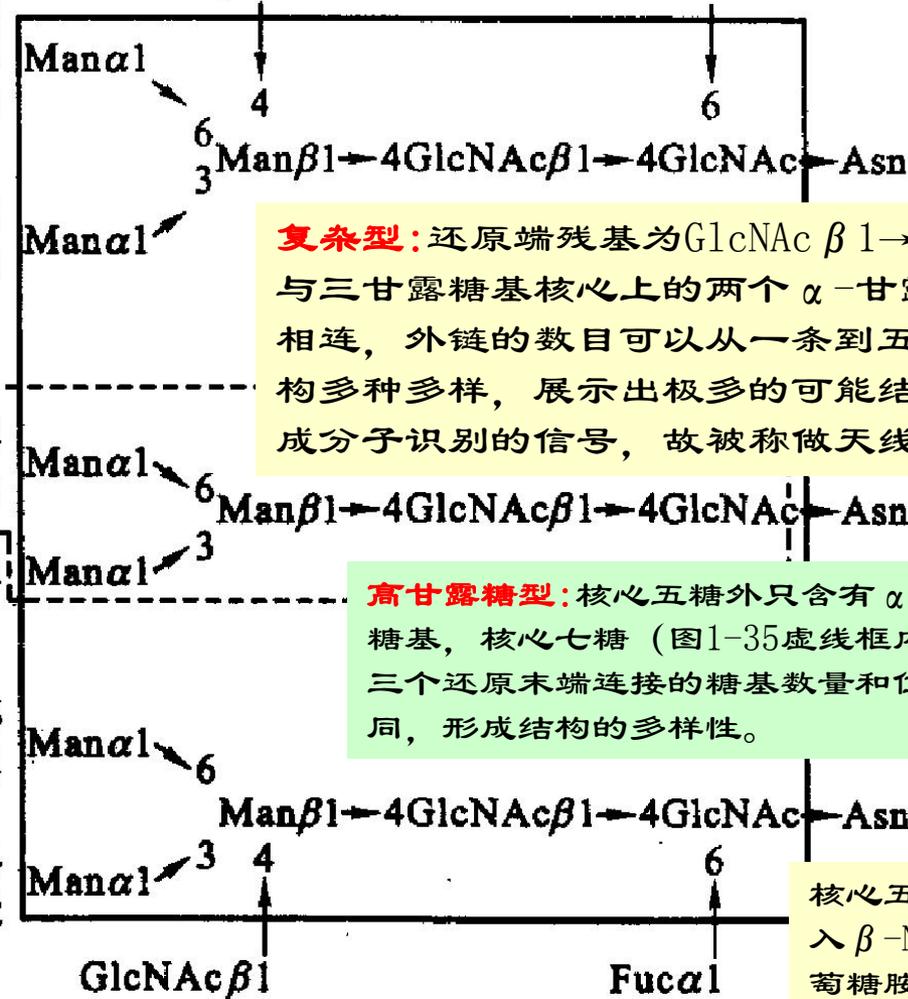
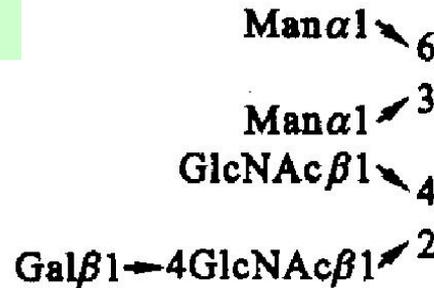
2. 高甘露糖型



有时复杂型和高甘露糖型可连接于同一肽链上不同的天冬酰胺残基上。

3. 杂合型

杂合型：具有复杂型和高甘露糖型两类结构元件，有一到两个 α -甘露糖与核心五糖连接，



复杂型：还原端残基为GlcNAc β 1 \rightarrow 的外链与三甘露糖基核心上的两个 α -甘露糖残基相连，外链的数目可以从一条到五条，结构多种多样，展示出极多的可能结构，形成分子识别的信号，故被称做天线。

高甘露糖型：核心五糖外只含有 α -甘露糖基，核心七糖（图1-35虚线框内）的三个还原末端连接的糖基数量和位置不同，形成结构的多样性。

核心五糖常被插入 β -N-乙酰葡萄糖胺，近侧的GlcNAc C6位被岩藻糖基化。

图 1-35 三类 N-连接的糖链

1. 复杂型；2. 高甘露糖型；3. 杂合型。实线框内结构为所有 N-糖链共同的三甘露糖基核心。虚线框内结构为高甘露糖型链共同的核心七糖。框外的结构随糖链而变化。

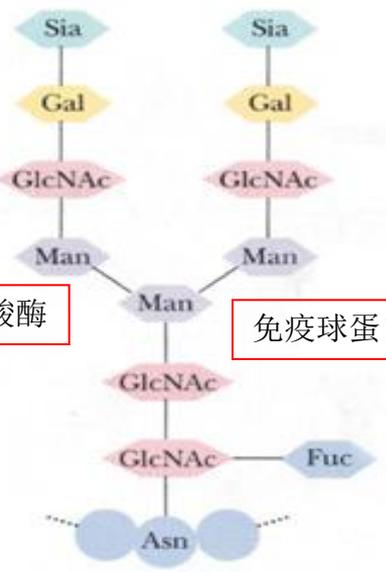
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Ribonuclease B



核糖核酸酶

Human IgG



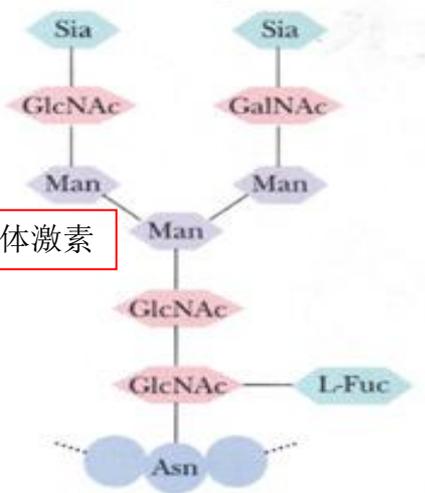
免疫球蛋白G

Mannose-6-P groups in certain glycosylating enzymes



溶酶体酶

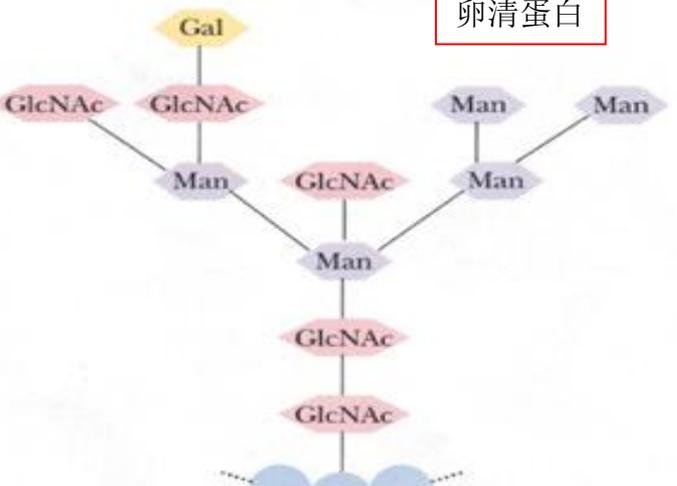
Sulfated oligosaccharide from bovine luteinizing hormone



小牛黄体激素

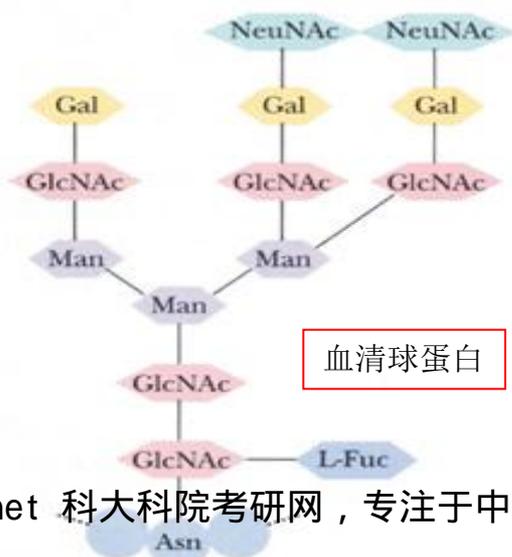
猪甲状腺球蛋白
大豆凝集素

One of several from ovalbumin



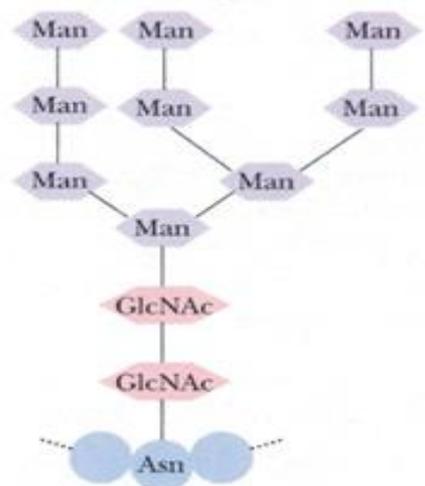
卵清蛋白

Various serum glycoproteins



血清球蛋白

Porcine thyroglobulin
Soybean agglutinin



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

2.O-糖链

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

比N-糖链的结构简单，但连接方式远比N-糖链多。

表 1-7 几种糖蛋白的寡糖链

糖蛋白	糖链与连接位点	糖链数目 (每一蛋白分子中)
鱼抗冻蛋白	Gal β 1 \rightarrow 3GalNAc α 1 \rightarrow Thr	4~50 条(不同的抗冻蛋白中)
羊颌下腺粘蛋白	Sia α 2 \rightarrow 6GalNAc α 1 \rightarrow Ser/Thr	>800 条
鸡卵清蛋白	<p>4GlcNAc β1\rightarrowAsn(许多变异体中的一种)</p>	1 条
人免疫球蛋白 G (IgG)	<p>Fuc α1\rightarrow6</p>	~3 条

(五) 糖链的生物学功能

1. 在新生肽链折叠、缔合和分泌中的作用：

基因定点突变法获得的一些去糖基化糖蛋白不能正常折叠，也不能形成正常的聚合体，基因工程中真核细胞表达的糖蛋白因含有糖链而不发生聚集，可分泌到胞外，原核生物的表达产物不能糖基化而聚集成**包含体**。

2. 参与分子识别和细胞识别

(1) 分子识别的含义

分子识别指生物分子的选择性相互作用，通过两个分子各自的结合部位来实现。

(2) 受体和配体

存在于细胞膜、细胞壁或细胞核中，能与胞外分子专一结合，并将其信息传递给效应器，引起生物学效应的大分子称**受体** (receptor)，受体多数为糖蛋白，少数为糖脂、蛋白聚糖或核酸。

被受体结合的生物活性分子称**配体** (ligand)，配体可以是小分子，也可以是大分子。在细胞识别中，受体和配体很难区分。

(3) 血浆中老蛋白质的清除

不少血清糖蛋白含有以唾液酸残基为末端的N-糖链糖蛋白，当末端的唾液酸残基被血管壁上的**唾液酸酶**切除，**暴露出半乳糖残基**后，可被肝细胞膜上的受体识别，通过胞吞被肝细胞内溶酶体降解。受体由三条跨膜多肽链组成，每条链有一个半乳糖结合位点，配体糖链上有三个半乳糖残基者结合牢固，两个者次之，一个者最弱。末端唾液酸残基被切除的速率与蛋白质本身结构有关，决定着蛋白质的寿命。

(4) 精子和卵子的识别

哺乳动物**卵子外层的糖蛋白透明带上的糖链**能与**精子表面的凝集素受体**识别，引发精子头部的顶体释放蛋白酶和透明质酸酶使透明带水解，精子核进入卵内。

(5) 糖链与细胞黏着

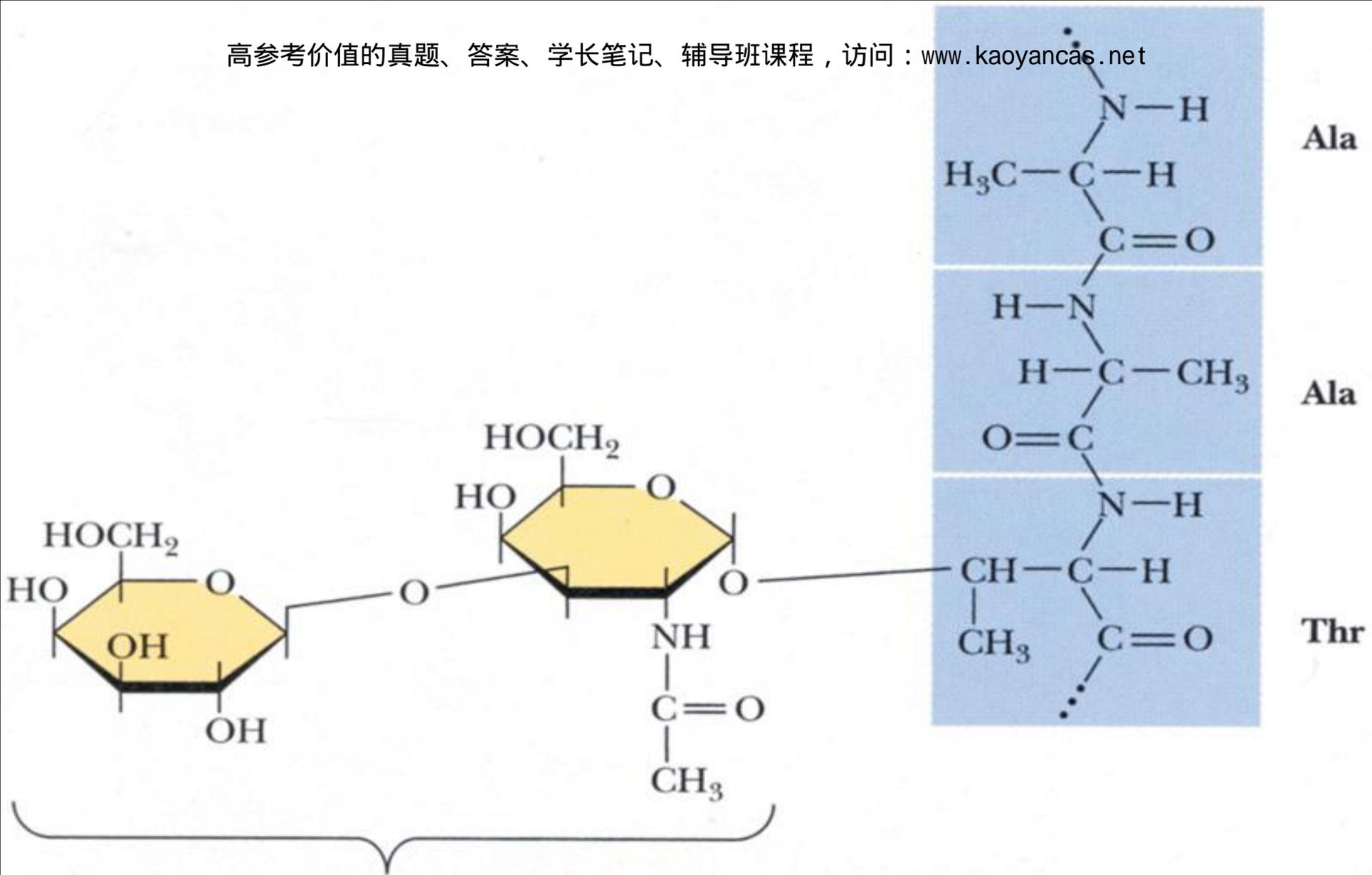
组织中细胞与细胞之间充满由糖蛋白、蛋白聚糖和透明质酸组成的胞外基质(extracellular matrix, ECM)，细胞交织在网状基质中，细胞与细胞，细胞与基质之间的黏着靠**黏着蛋白**或**细胞黏着分子**(cell adhesion molecule)，黏着蛋白多数是含N-糖链的糖蛋白。**淋巴细胞归巢**有相似的机制，**肿瘤细胞的转移和归巢**与黏着蛋白介导的黏着行为有关。

(六) 糖链与糖蛋白的生物活性

有些酶是糖蛋白，糖基对酶的活性的影响因酶而异。

一些激素如促卵泡激素 (FSH)、促黄体激素 (LH)、促甲状腺激素 (TSH)、红细胞生成素 (EPO) 等均为糖蛋白，糖蛋白对激素的活性及寿命的影响因激素而异。

N-糖链多达三十多种，N-糖链缺失外链糖基可成为自身抗原，引起类风湿关节炎、红斑狼疮等自身免疫病。



β -Galactosyl-1,3- α -N-acetylgalactosamine

1. 凝集原

红细胞表面的血型抗原称**凝集原**，A型血红细胞具有凝集原A，B型血红细胞具有凝集原B，AB型血红细胞具有凝集原A和B，O型血红细胞既无凝集原A，又无凝集原B。

2. 血清中的凝集素

血清中含有凝集原的抗体称**凝集素**，A型血含有抗B凝集素，B型血含有抗A凝集素，O型血含有抗A和抗B凝集素，AB型血不含凝集素。故交叉输血会引起血球凝集。凝集原与血清中凝集素的关系见表1-8。

3. 凝集原的基因

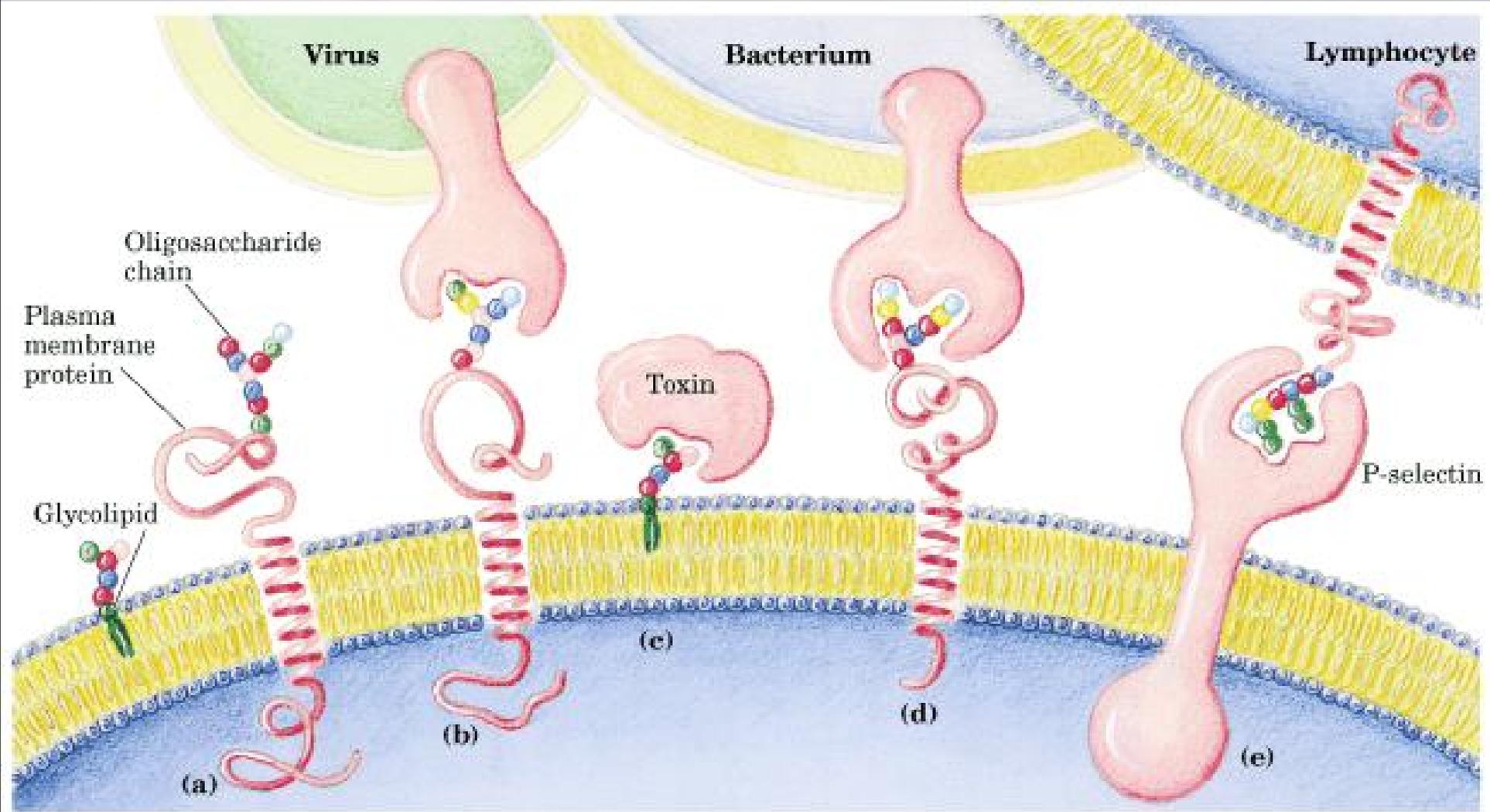
凝集原的血型决定族是寡糖（表1-9），岩藻糖基转移酶使血型前体糖链转化为**H物质**，**I^A基因表达的乙酰半乳糖氨基转移酶使H物质转化为凝集原A**，**I^B基因表达的半乳糖基转移酶使H物质转化为凝集原B**，**I基因产生无糖基转移酶活性的蛋白质**，**AB型血含有I^A基因和I^B基因**。**I^A基因和I^B基因有4个碱基的差别，造成表达产物有4个氨基酸的差别**。O型的基因5'缺失1个碱基，造成**移码突变**，**H物质即为O抗原**。

凝集素是在生命早期由肠道微生物凝集素原A样和凝集素原B样抗原决定簇诱导产生的。

(八)凝集素(lectin)

凝集素可定义为**能与糖类专一性非共价结合**，并能够**凝集细胞和沉淀寡糖及其复合物的非抗体蛋白质或糖蛋白**。

凝集素可分为很多类，豆类根瘤菌与宿主之间的选择性是由凝集素介导的。微生物对宿主的感染也是由凝集素介导的，**细菌凝集素**存在于细菌表面的菌毛上，与靶细胞的黏着具有物种和器官的专一性。**动物凝集素**的结构复杂，种类繁多，与炎症、肿瘤转移、血栓形成等有关。其中的**C型凝集素**参与细胞与细胞，细胞与分子，分子与分子之间的识别。**C型凝集素**中的**选择蛋白家族**有N端的糖类识别域-表皮生长因子域-补体调节域-跨膜域-细胞质侧的C末端域5个结构域组成，**L选择蛋白**存在于淋巴细胞，可以和归巢受体结合；**E选择蛋白**存在于内皮细胞，参与炎症反应和癌细胞扩散；**P选择蛋白**存在于血小板，参与白细胞在内皮细胞的黏着，与炎症反应和癌细胞扩散有关。



十、糖胺聚糖和蛋白聚糖

(一) 糖胺聚糖 (glycosaminoglycan, GAG) :

是胞外基质的重要成分，由**己糖醛酸和己糖胺**重复二糖单位构成，二糖单位常被带负电荷的羧基或硫酸基修饰，因此呈酸性。

糖胺聚糖的主要作用有：保持结缔组织的水分；调节阳离子在组织中的分布；对关节的保护和润滑作用；促进创伤愈合的作用。

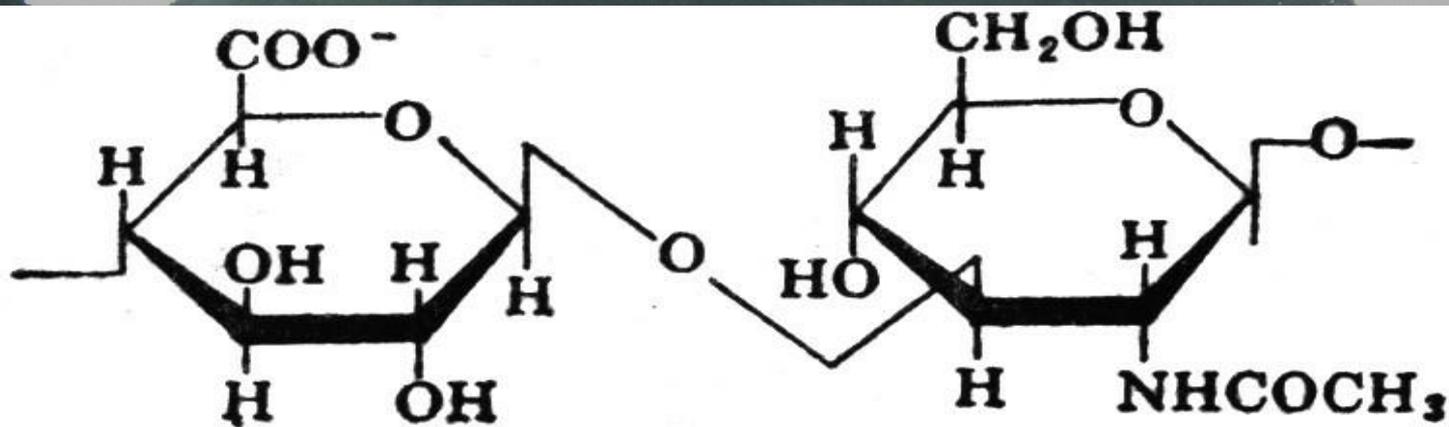
糖胺聚糖主要有透明质酸、硫酸软骨素、硫酸角质素、肝素等。

1. 透明质酸 (Hyaluronic acid, hyaluronan, HA)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程 访问：www.kaoyancas.net

高等动物组织中发现，细菌中也有存在，主要存在于结缔组织如眼球玻璃体、鸡冠、脐带、软骨等组织。主要功能是在组织中吸着水，有润滑剂作用，对组织起保护作用。可用于眼科手术，骨关节炎治疗和化妆品。

HA为糖胺聚糖中结构最简单的一种，有重复的二糖结构单位，D-GlcUA与GlcNAc以 β -1, 3糖苷键相连，二糖单位间以 β -1, 4连接，分子链状、无分支，相对分子质量很大，可达1000万以上，分子中不含硫酸取代基，生理pH下为多聚阴离子。



透明质酸

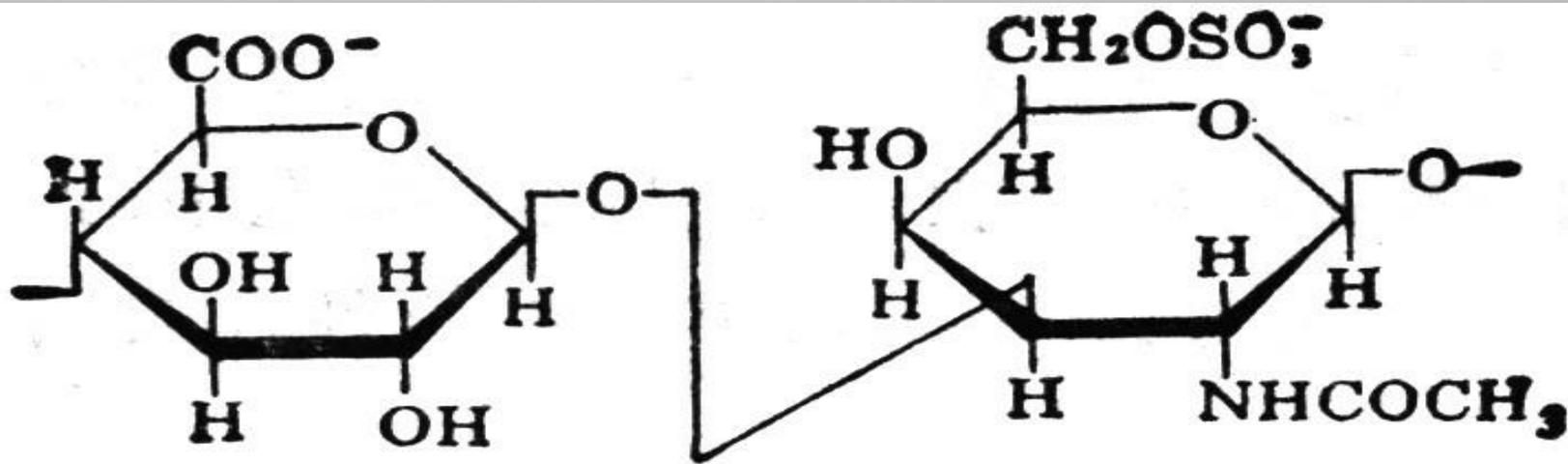
(hyaluronate)

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

2. 硫酸软骨素 (Chondroitin sulfate, CS)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

软骨的主要成分，广泛存在于结缔组织、筋腱、皮肤等。相对分子质量一般低于10万（约250个重复二糖），个别可超过30万，有4-硫酸软骨素（硫酸软骨素A）和6-硫酸软骨素（硫酸软骨素C）两种，二糖单位为D-GlcUA与GalNAc以 β -1, 3相连，糖链生成后由专一性酶在4位或6位进行硫酸化。有抗凝血，降血脂作用，可治疗关节炎和链霉素引起的听觉障碍，可用于化妆品。



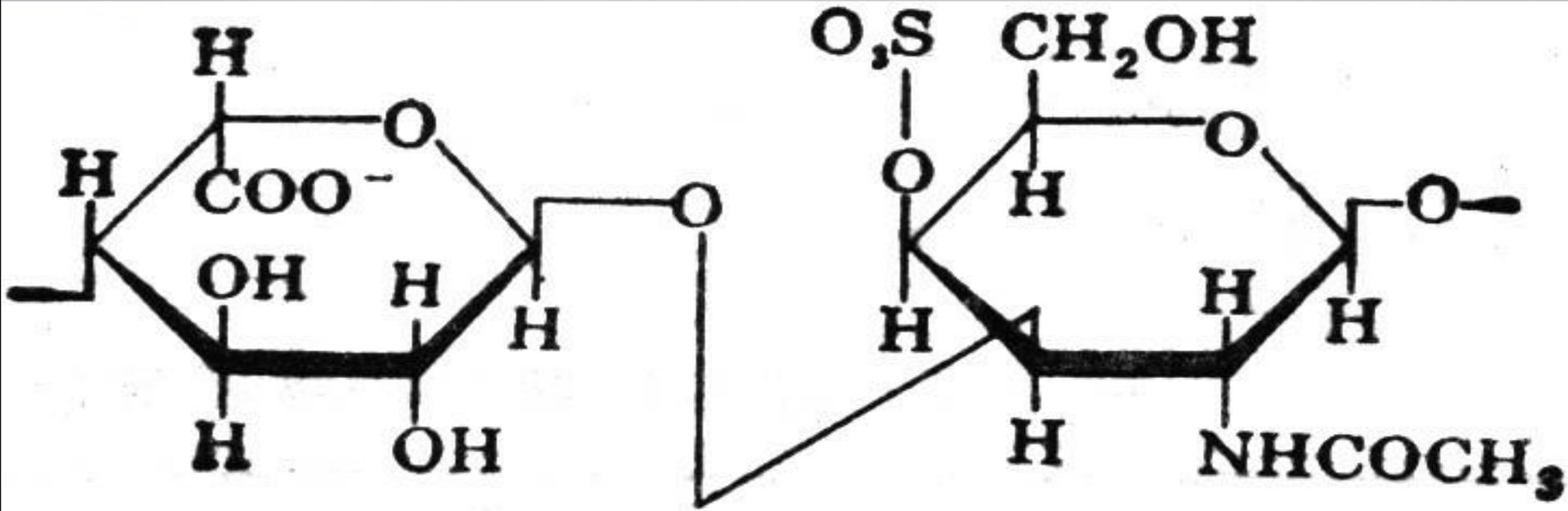
软骨素 - 6 - 硫酸

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

(chondroitin - 6 - sulfate)

3. 硫酸皮肤素(Dermatan sulfate, DS)

又称硫酸软骨素B，最初从猪皮中分离，存在于许多动物组织，如猪肠胃黏膜、脐带、肌腱等。二糖单位为L-IduUA与GalNAc以 α -1, 3相连。



硫酸皮肤素

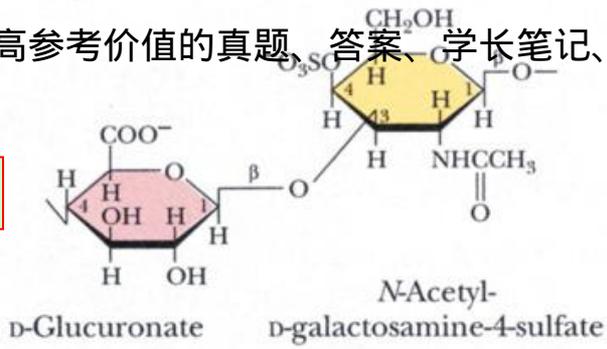
4. 肝素 (Heparin)

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

最早由肝脏和心脏中分离到，以肝脏中最丰富，广泛存在于哺乳动物组织和体液中，猪肠黏膜是较好的材料来源。结构复杂，由D-GlcN与L-IduUA或D-GlcUA组成二糖单位，同时C₂上的-NH₂和C₆上的-OH分别被硫酸酯化。常被用作抗凝剂，防止血栓形成，输血时添加肝素作抗凝剂。

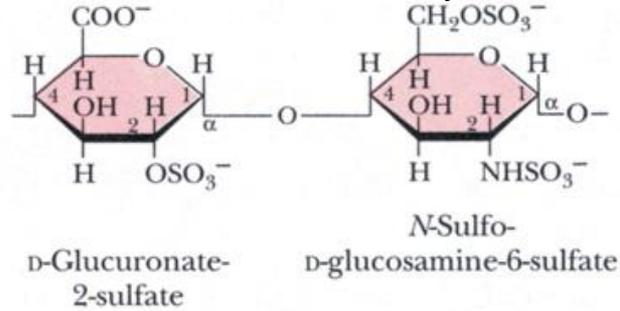
硫酸乙酰肝素 (heparan sulfate, HS) 和肝素 (heparin, Hp)：有共同的主链结构，生物合成时，主链发生一系列的修饰，磺化不到50%，**硫酸基含量较少的为硫酸乙酰肝素**，磺化高于70%，**硫酸基含量较多的为肝素**。肝素存在于肺、肝、皮肤和其他结缔组织的肥大细胞中，是天然抗凝剂，**可抑制丝氨酸蛋白酶**。硫酸乙酰肝素分布于肺、动脉管等细胞表面，抗凝活性比肝素低。

4-硫酸软骨素



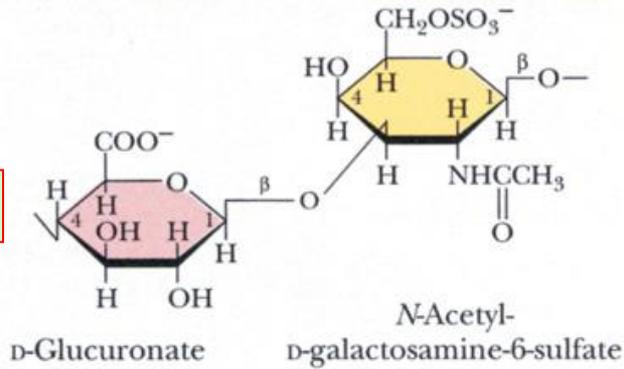
Chondroitin-4-sulfate

肝素



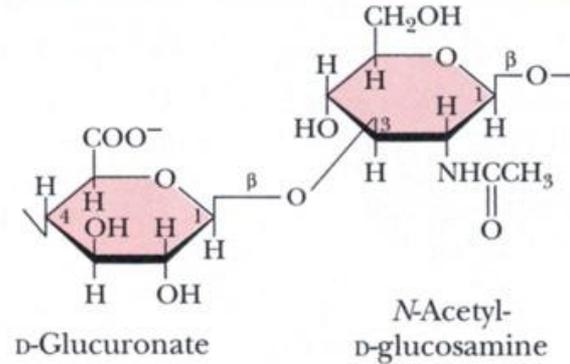
Heparin

6-硫酸软骨素



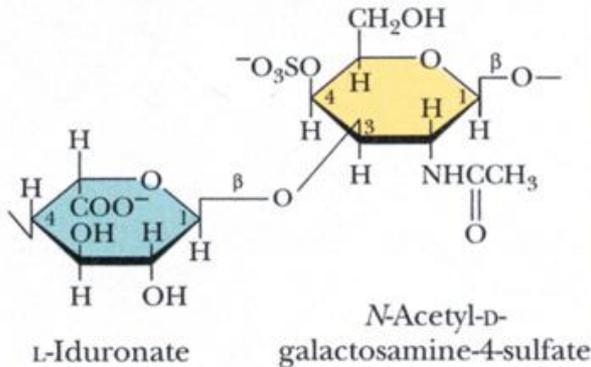
Chondroitin-6-sulfate

透明质酸



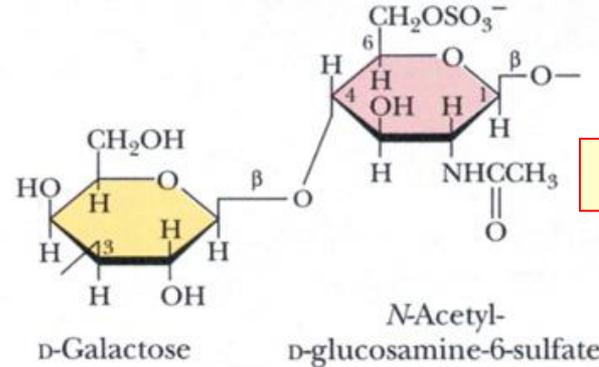
Hyaluronate

硫酸皮肤素



Dermatan sulfate

硫酸角质素



Keratan sulfate

(二) 蛋白聚糖 (proteoglycan, PG)

高/考/点/值/真/答案, 学长笔记, 辅导班课程, 问题: www.kaoyancas.net

由一条或多条**糖胺聚糖**和一个**核心蛋白**共价连接而成, 糖的含量高于蛋白质, 糖部分主要是不分支的糖胺聚糖, 存在于细胞外基质、细胞表面及细胞内的分泌颗粒中。

核心蛋白种类很多, 常含有糖胺聚糖结合结构域、锚定结构域, 可将蛋白聚糖连接于细胞表面及细胞外基质的大分子上, 还有一些其他结构域。**糖胺聚糖结合结构域可连接O-寡糖链或N-寡糖链, 糖胺聚糖连接于O-寡糖链或N-寡糖链的非还原末端。**

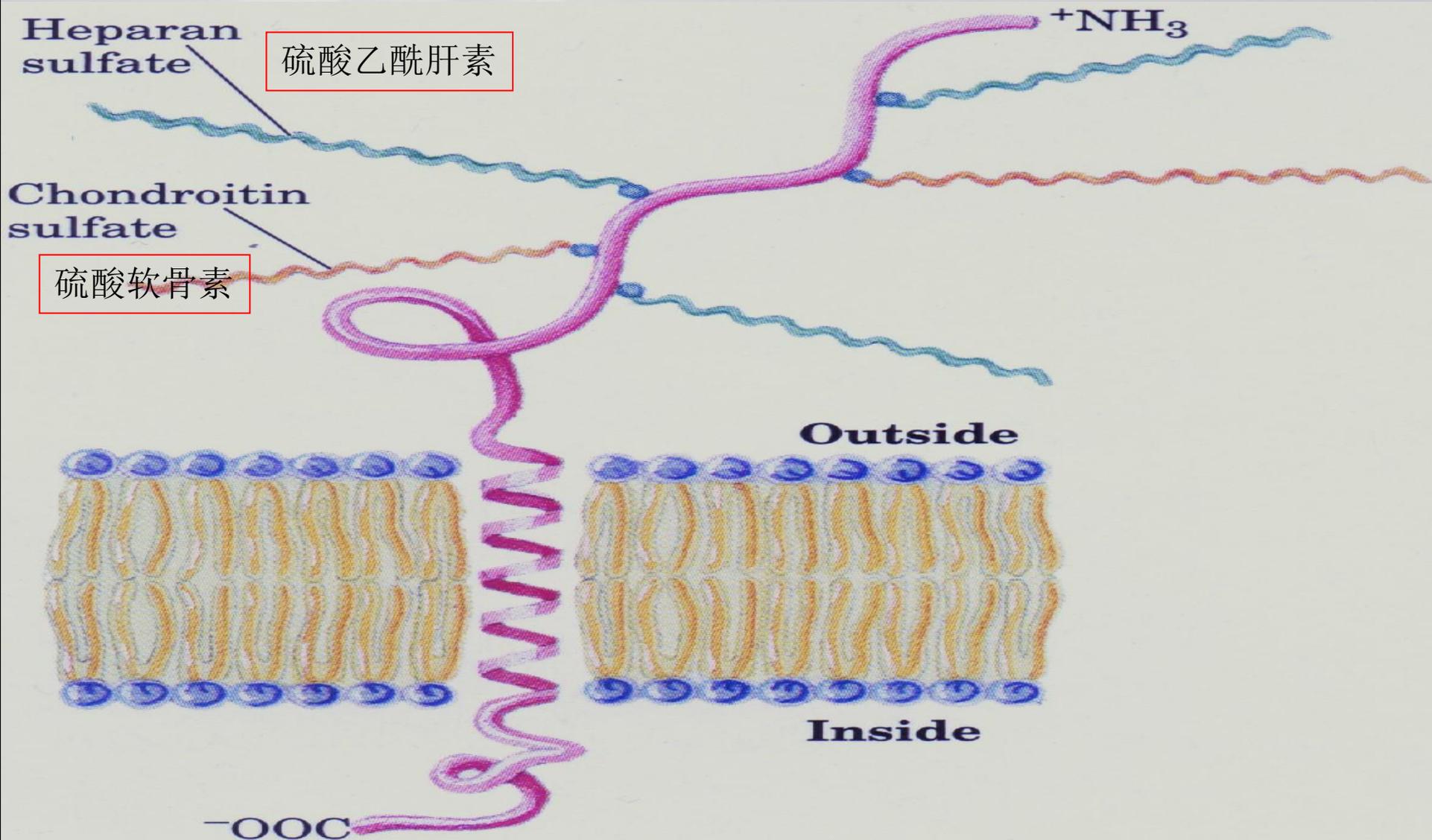
大分子聚集型胞外基质蛋白聚糖: 存在于胞外基质, 核心蛋白的Mr为20万-25万, 近氨基端的球状结构域含**透明质酸结合区**, 约15-150个**蛋白聚糖可以非共价结合于透明质酸**, 形成**聚集体**。**可聚蛋白聚糖**主要存在于软骨, **多能蛋白聚糖**主要存在于成纤维细胞。

小分子富含亮氨酸胞外基质蛋白聚糖: 主要存在于胞外基质, 分子较小, 核心蛋白的Mr约为4万。有**饰胶蛋白聚糖**、**双糖链蛋白聚糖**、**纤调蛋白聚糖**和**光蛋白聚糖**等多种。

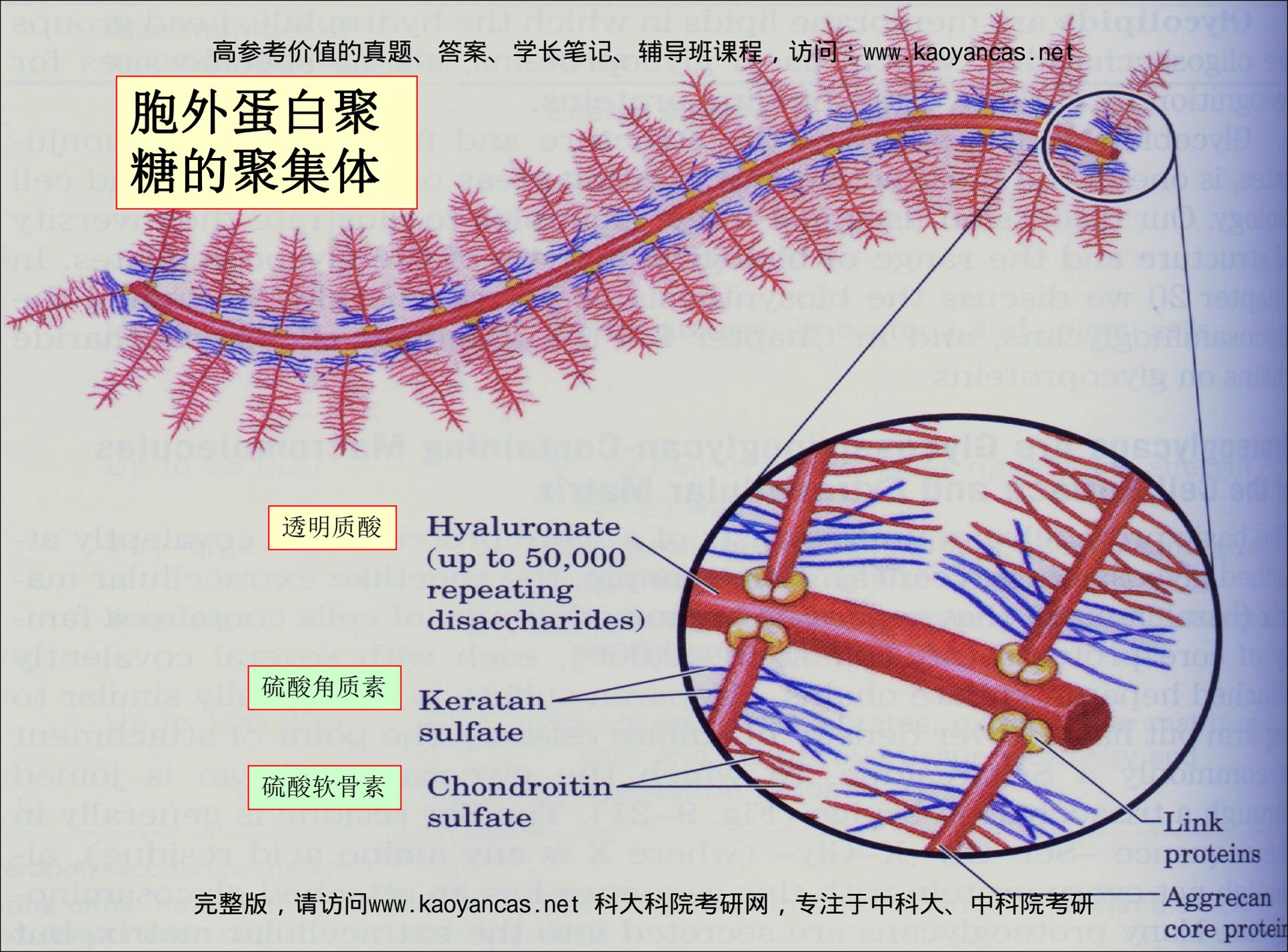
跨膜胞内蛋白聚糖: 存在于细胞膜或细胞内, 种类繁多, 结构和功能各异。

蛋白聚糖能以透明质酸为主干, 形成典型的蛋白聚糖聚集体, 对维持软骨的形态和功能有重要意义。

膜蛋白多糖的结构



胞外蛋白聚糖的聚集体



透明质酸

Hyaluronate
(up to 50,000
repeating
disaccharides)

硫酸角质素

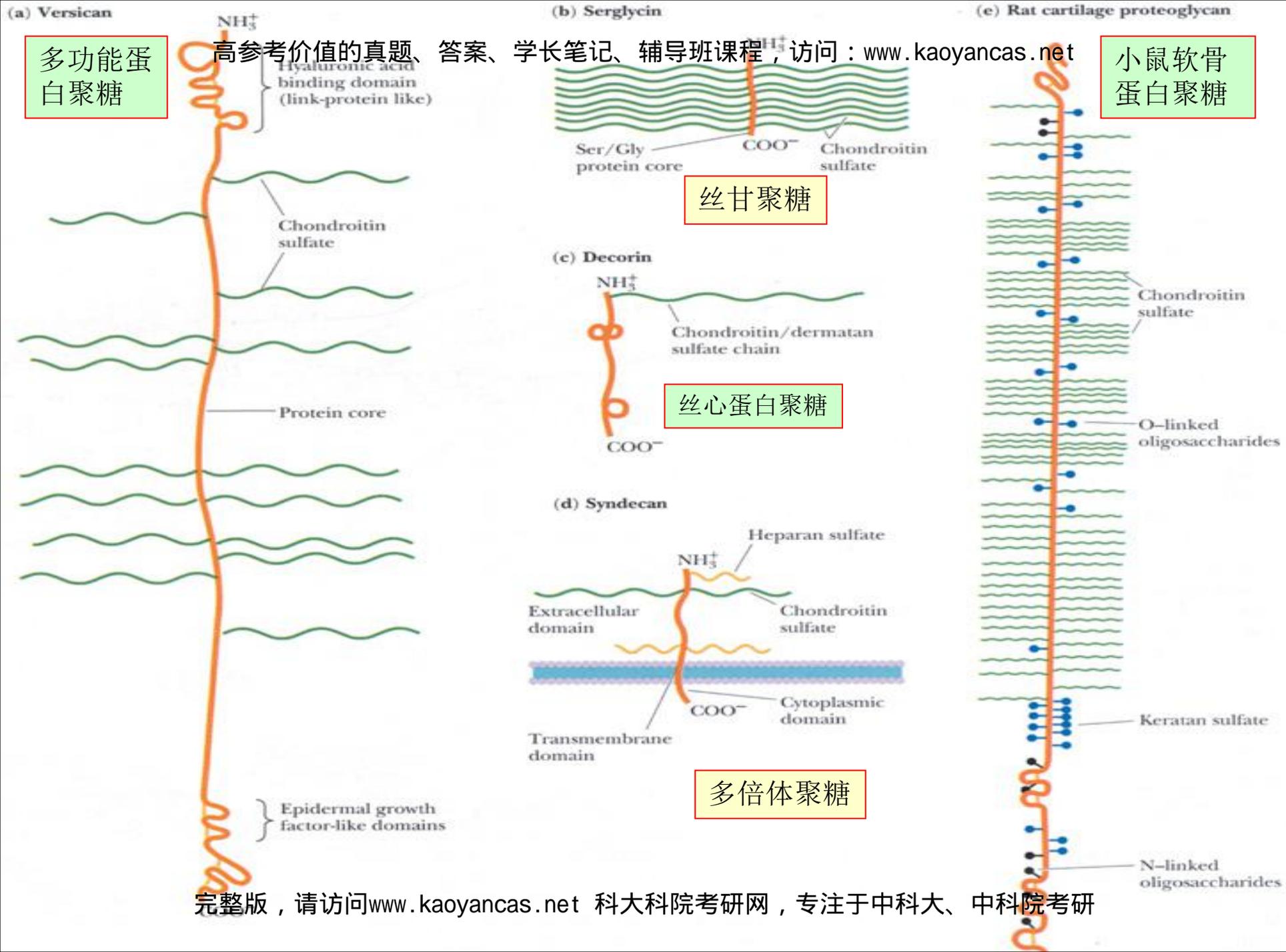
Keratan
sulfate

硫酸软骨素

Chondroitin
sulfate

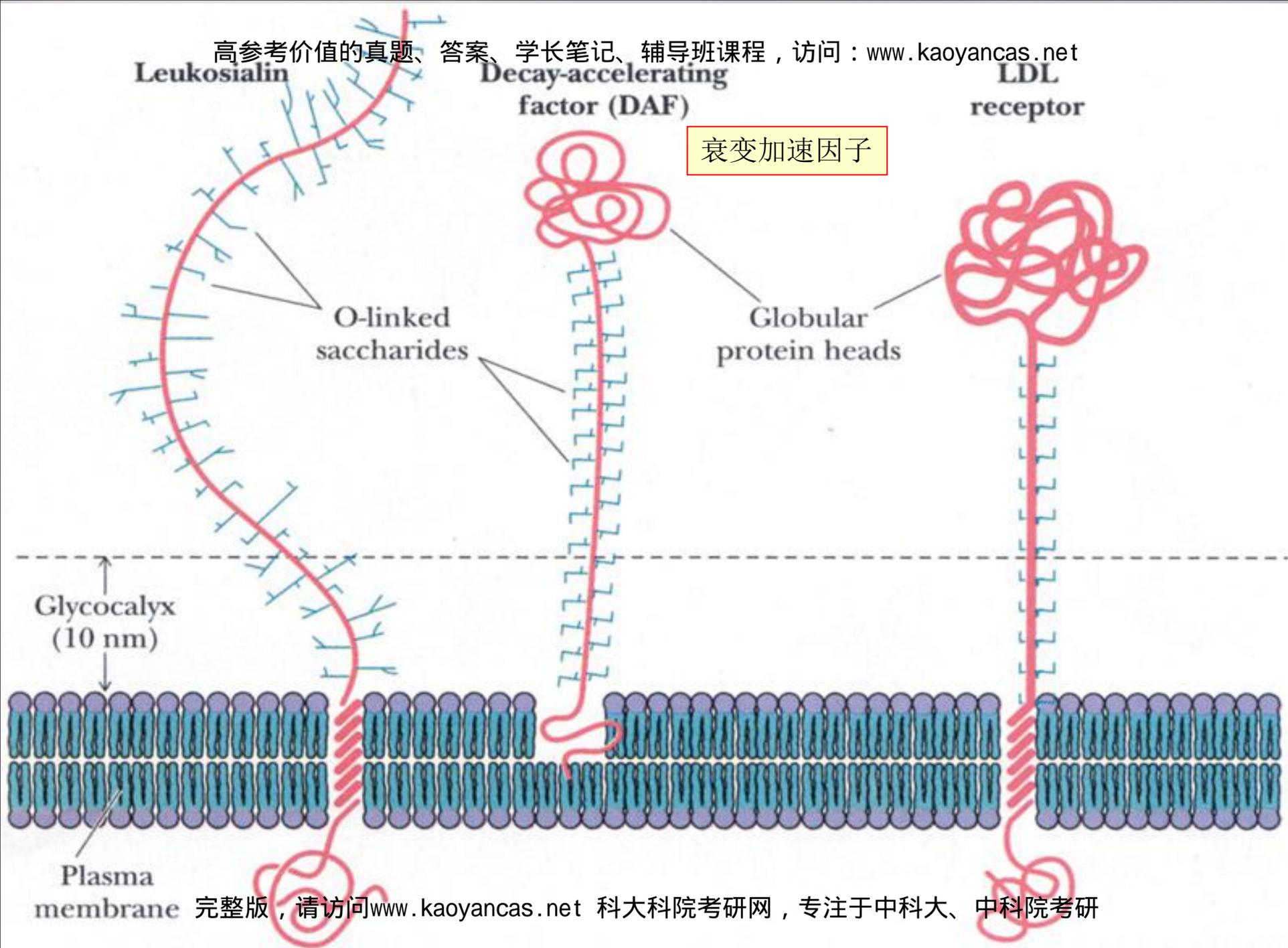
Link
proteins

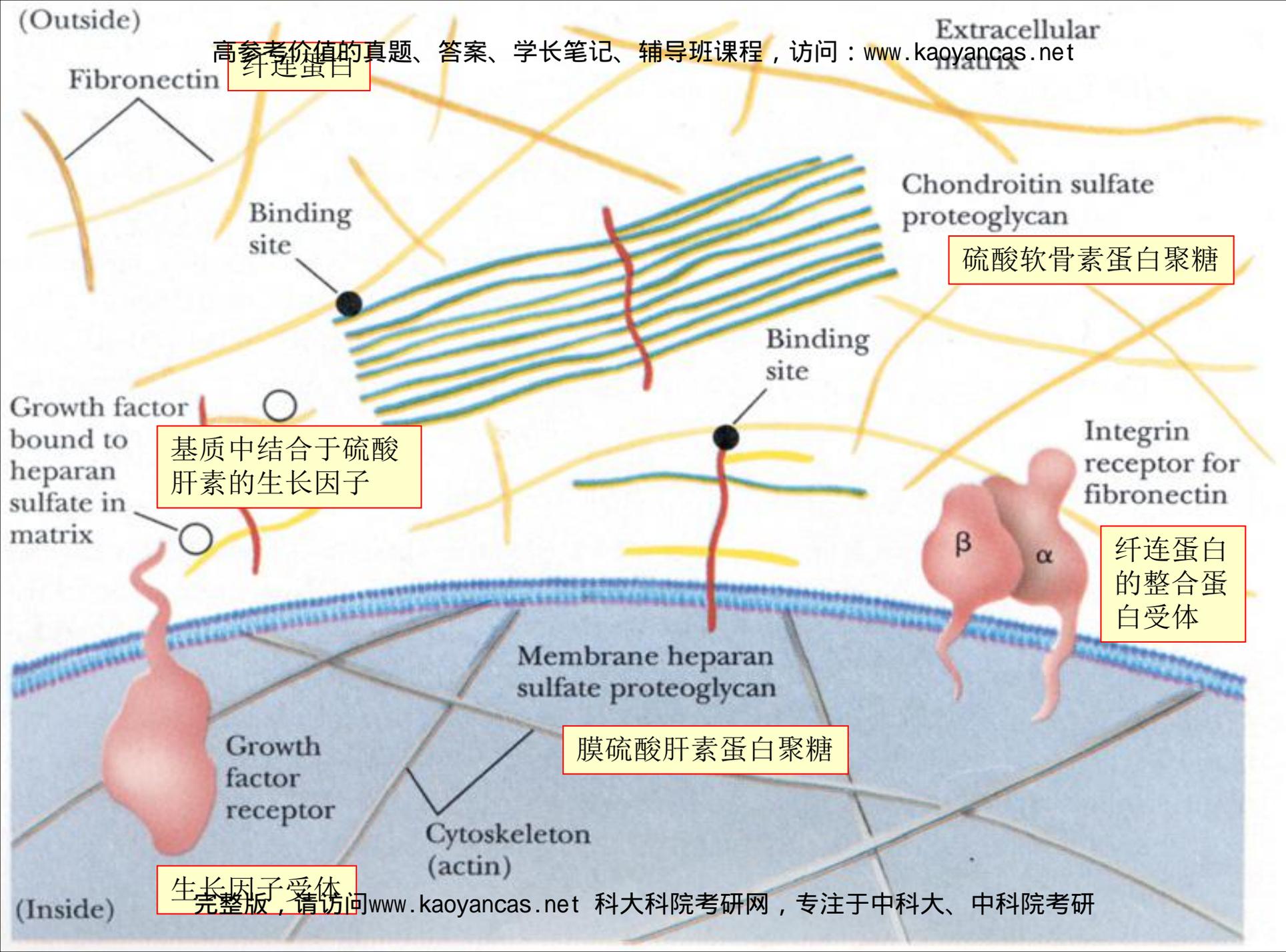
Aggrecan
core protein



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研





(Outside)

Extracellular matrix

Fibronectin

纤连蛋白

Binding site

Chondroitin sulfate proteoglycan

硫酸软骨素蛋白聚糖

Binding site

Growth factor bound to heparan sulfate in matrix

基质中结合于硫酸肝素的生长因子

Integrin receptor for fibronectin

纤连蛋白的整合蛋白受体

β α

Membrane heparan sulfate proteoglycan

膜硫酸肝素蛋白聚糖

Growth factor receptor

生长因子受体

Cytoskeleton (actin)

(Inside)

Proteoglycan

蛋白聚糖

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

核心蛋白

连接蛋白

透明质酸

Carboxylate group

羧基

Core protein

Link protein

Hyaluronic acid

核心蛋白

Core protein

透明质酸

Link protein

Hyaluronic acid

氧连接寡糖链

连接蛋白

O-linked oligosaccharides

N-linked oligosaccharides

硫酸基

氮连接寡糖链

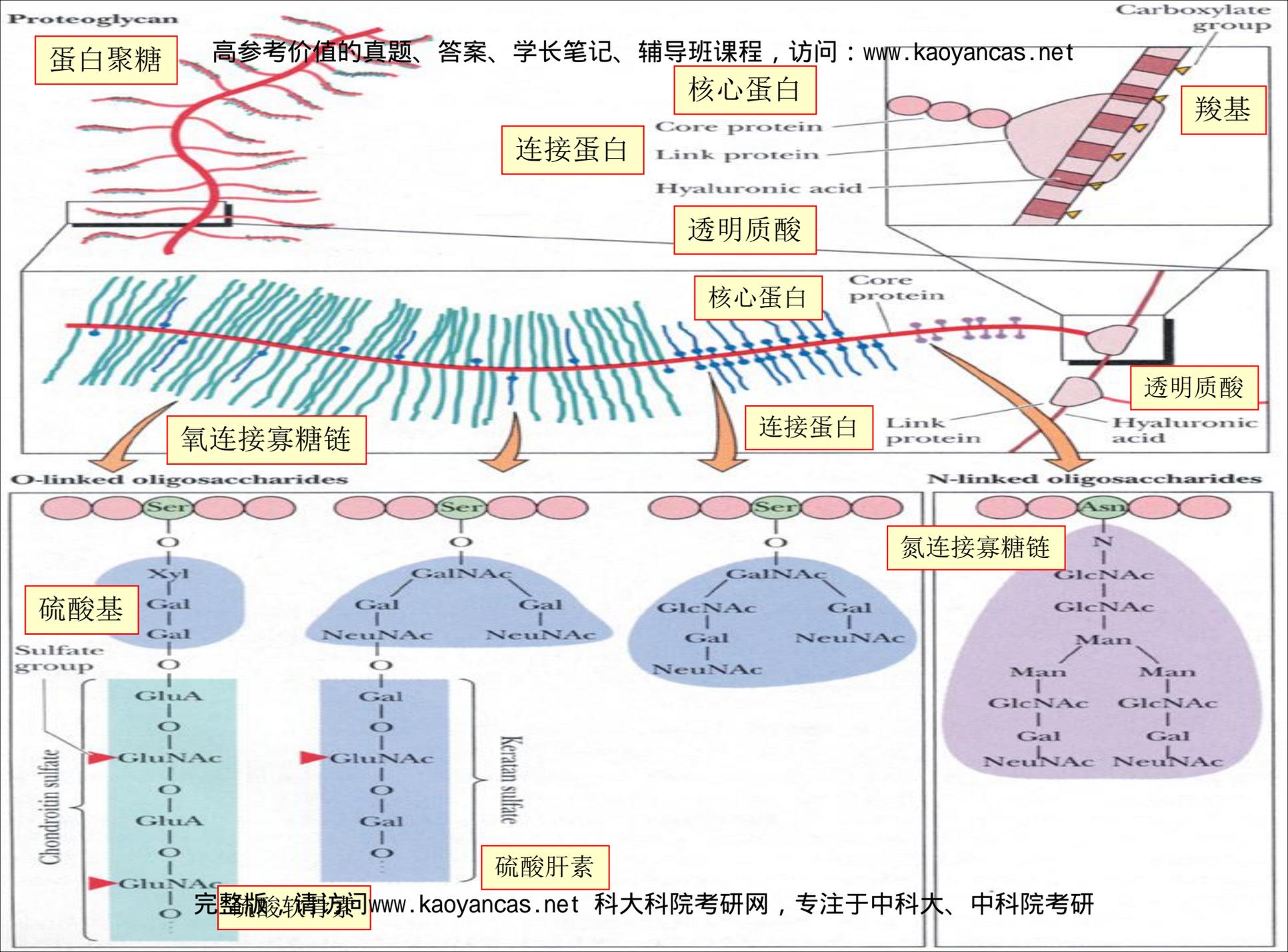
Sulfate group

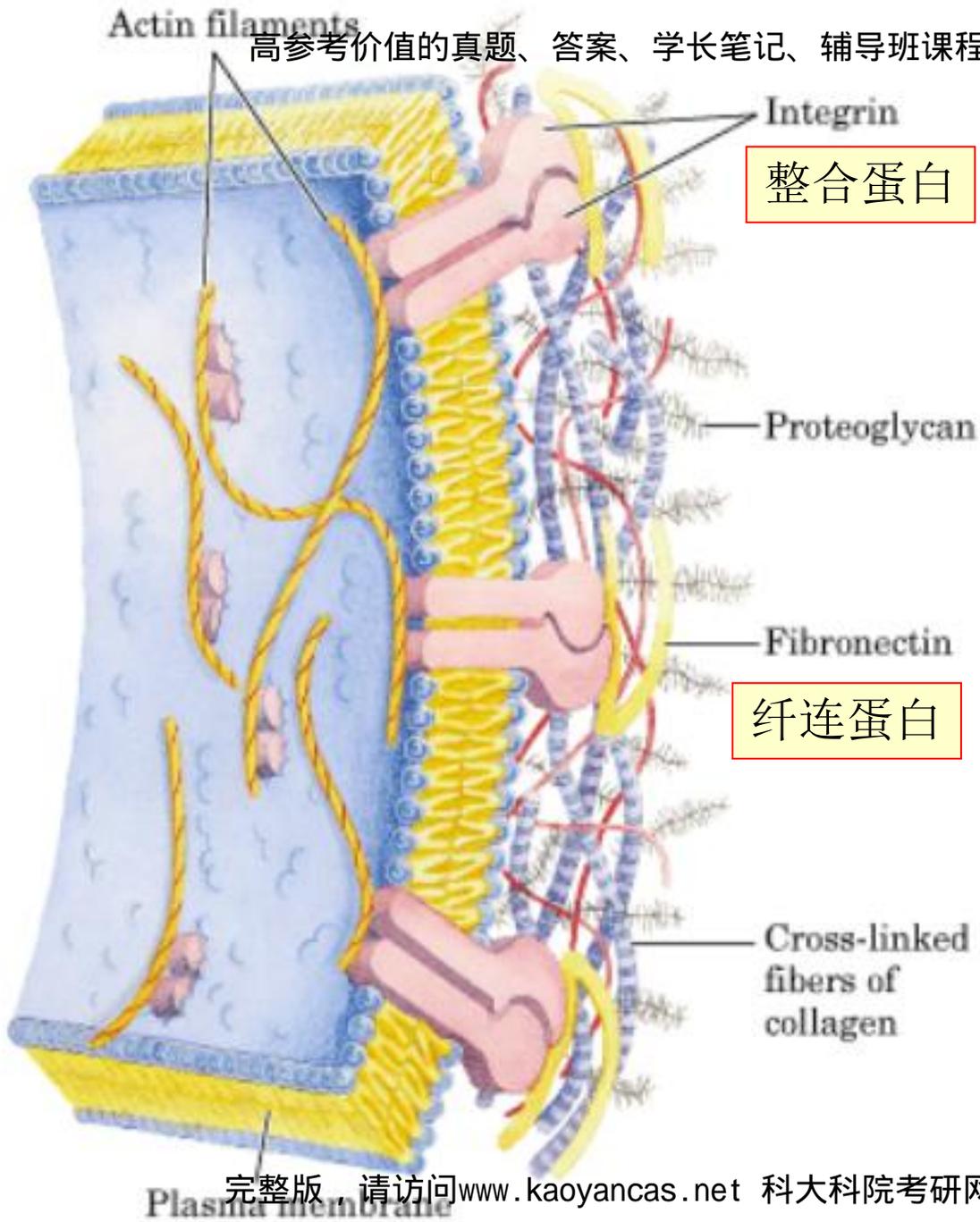
Chondroitin sulfate

Keratan sulfate

硫酸肝素

完整版资料访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研





整合蛋白

纤连蛋白

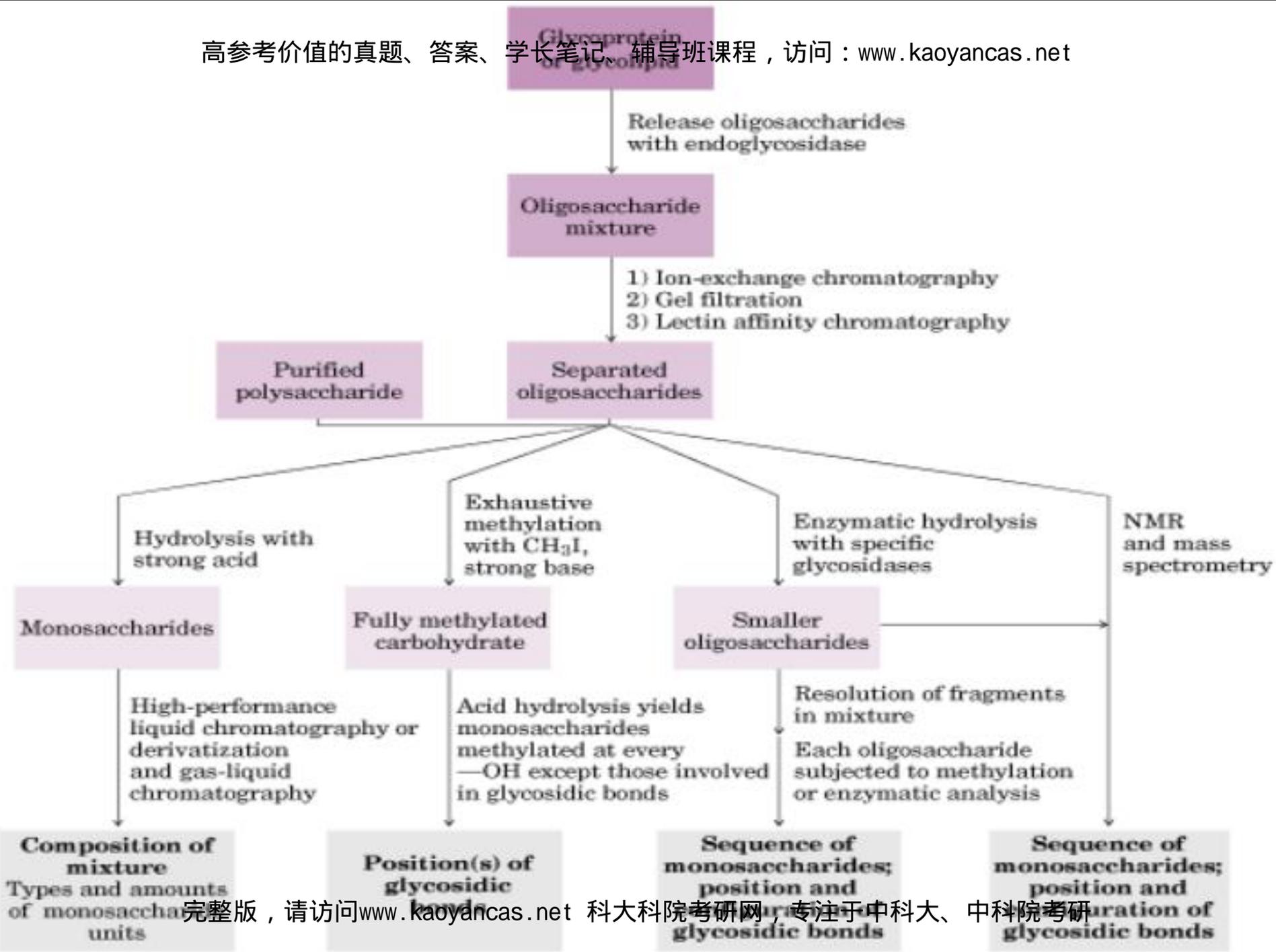


(一) 糖链结构分析的一般步骤

1. 用分离蛋白质的方法纯化糖蛋白；
2. 用酶法或化学法断裂糖苷键，释放聚糖；
3. 用层析法分离聚糖，常用配有脉冲电流检测器的高效阴离子交换色谱 (high performance anion exchange chromatography-pulsed amperometric detector, HPAEC-PAD) 或亲和色谱分离寡糖；
4. 用超离心、电泳、高效凝胶渗透层析等方法鉴定聚糖纯度；
5. 用蒸汽压法、渗透压法、端基法、质谱法等方法测定相对分子质量；
6. 用酸或无水甲醇分解聚糖，用色谱法鉴定单糖种类；
7. 用多种方法部分分解聚糖，分别用质谱法等方法测序，

(二) 用于糖链结构测定的一些方法

- 1. 用高碘酸氧化和Smith降解，不同的糖苷键位置产生不同的降解产物，降解产物可用气液色谱或薄层色谱鉴定；**
- 2. 将糖链的自由羟基甲基化，再水解，还原，乙酰化，得到的混合物用薄层色谱或气谱-质谱联用进行定性定量分析，确定糖基的连接位置；**
- 3. 综合使用外切糖苷酶和内切糖苷酶推断寡糖序列；**
- 4. 用红外光谱、拉曼光谱或质谱法（快速原子轰击质谱，FAB-MS）分析糖链结构。**



基本要求

1. 在有机化学的基础上，掌握单糖的结构特点，和重要的代表物；
2. 熟悉重要寡糖的化学组成和用途；
3. 掌握淀粉和纤维素的结构特点，比较二者在结构和功能上的差别；
4. 了解重要杂多糖的功用；
5. 熟悉细菌杂多糖的结构特点和研究价值；
6. 掌握糖蛋白及其糖链的结构特点、功能和研究价值；
7. 熟悉糖胺聚糖和蛋白聚糖的结构特点和功能；
8. 熟悉糖链结构研究的基本步骤。

作业题

1. 77页第5题；
2. 77页第6题；
3. 77页第7题；
4. 77页第11题；
5. 77页第12题；
6. 77页第14题；
7. 简要总结糖蛋白中寡糖链的生物学作用。
8. 78页第20题。