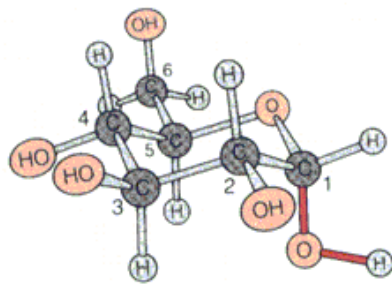
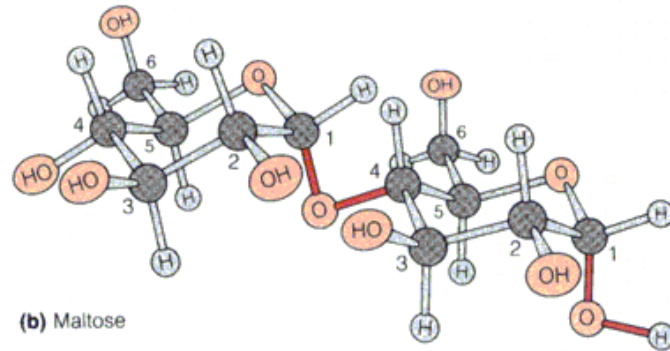


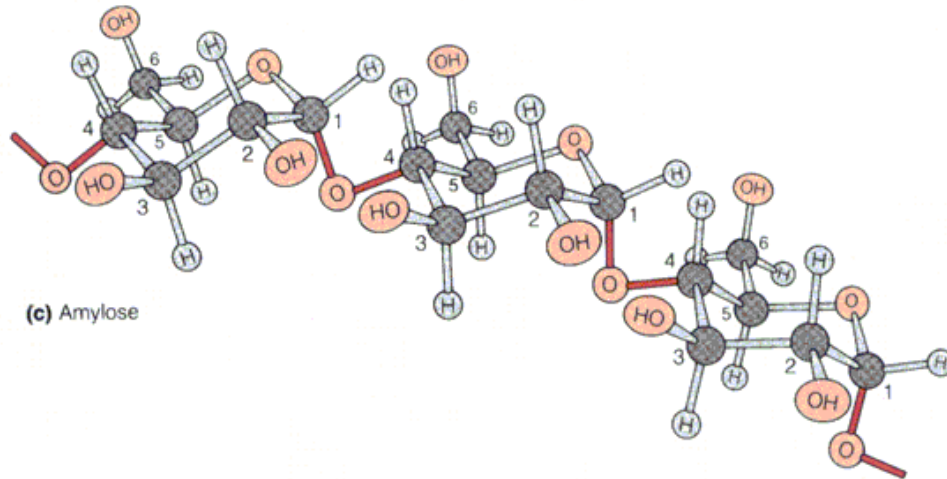
Chapter 2 Carbohydrates 糖类



(a) Glucose



(b) Maltose



(c) Amylose

糖是地球上最丰富的生物物质

每年全球植物和藻类光合作用可转换**1000亿吨CO₂和H₂O**成为纤维素和其他植物产物。

植物体**85-90%**的干重是糖类。



内容提要

1. 糖类 (carbohydrate)
2. 单糖 (monosaccharide)
3. 寡糖 (oligosaccharide)
4. 多糖 (polysaccharide)
5. 糖复合物 (glycoconjugate)

1.糖类

1.1. 定义：多羟基的醛/酮及其衍生物或其聚合物。又统称碳水化合物

Carbohydrate $(\text{CH}_2\text{O})_n$

少数糖，如脱氧核糖和鼠李糖，H: O \neq 2: 1

Saccharide, Monosaccharide, Polysaccharide

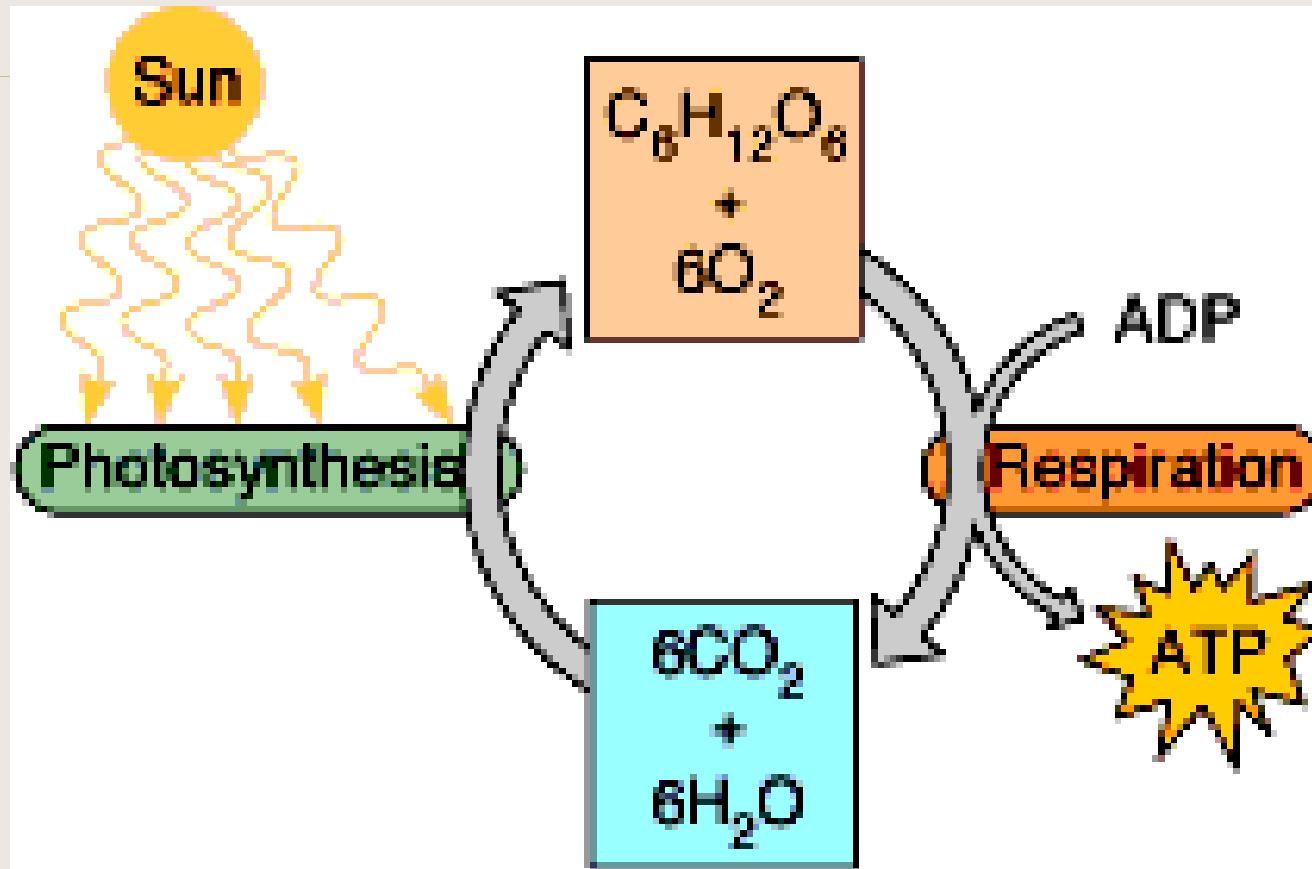
1.2. 糖的分类

1. 单糖：不能水解为更小分子的糖类，如 **Glucose, Fructose, Ribose**;
2. 寡糖：水解时产生小于**20**个单糖的糖类;
3. 多糖：水解时产生大于**20**个单糖的糖类。
 - (1) 同多糖：同一单糖聚合而成;
 - (2) 杂多糖：一种以上单糖或糖的衍生物聚合而成。
4. 复合糖（糖复合物）：糖蛋白、蛋白聚糖、糖脂

1.3. 糖类分子的生物学功能

- 1) 光能转变为化学能的储存方式主要是形成葡萄糖.
- 2) 糖类分子可为生物的各种生理生化反应, 提供能源.
- 3) 糖类分子可形成多糖, 如纤维素, 它们是植物的主要结构成分.
- 4) 糖是生物代谢反应的重要中间代谢物, 还是核酸和糖蛋白等的重要组成成分
- 5) 细胞识别的信息分子 (糖蛋白)

光合作用和呼吸作用



在生物体的能量代谢和物质代谢中，糖类占据着中心位置

1.3. 单糖的分类

功能基团 { 醛糖 **aldose**--含醛基 aldehyde group
酮糖 **Ketose**--含酮基 ketone group

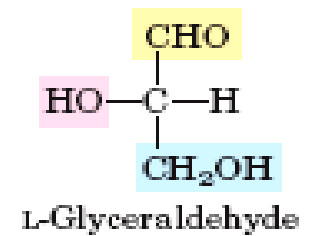
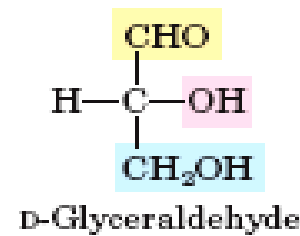
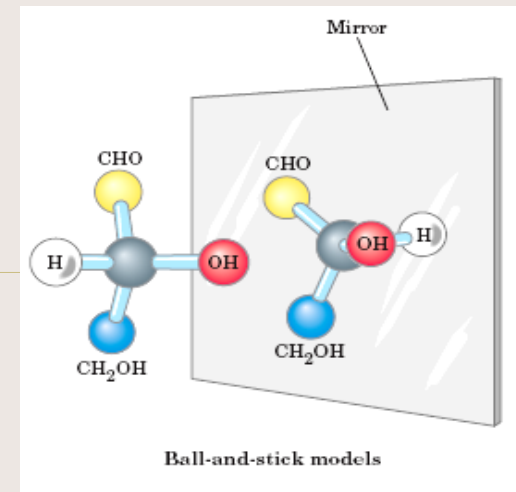
碳原子数 { 三碳糖: 甘油醛, 二羟丙酮
四碳糖: 赤藓糖
五碳糖: 核糖, 木糖
六碳糖: 葡萄糖, 果糖, 半乳糖, 甘露糖
七碳糖: 景天庚糖

1.4. 单糖的结构

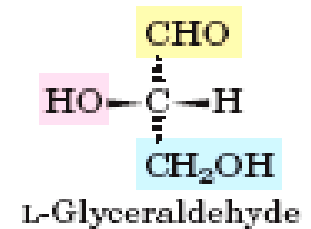
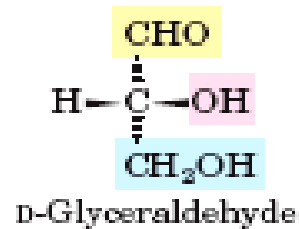
① D型糖和L型糖:

D型和L型最初是由甘油醛的两种对映体命名的。

Fisher投影式



Fischer projection formulas



Perspective formulas

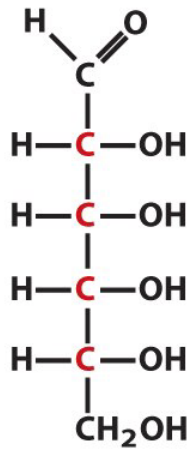
D-L nomenclature

所有的醛糖都可以看成是由甘油醛的醛基碳下端逐个插入C*(CHOH)而形成。由D-甘油醛衍生而来的称为D型糖。即分子中离羰基碳最远的那个手性碳原子的构型与D-甘油醛的手性相同。

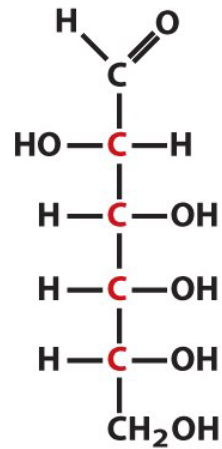
同理，各种酮糖可认为是由二羟丙酮衍生而来。

D-Aldoses

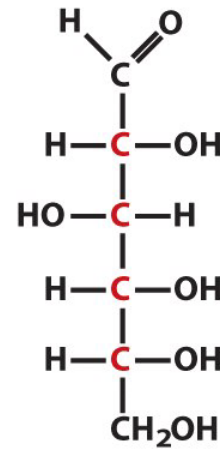
Six carbons



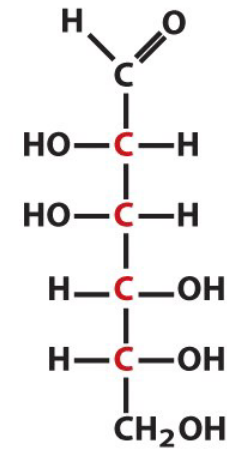
D-Allose



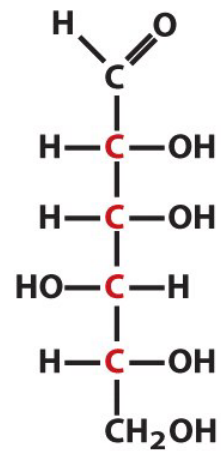
D-Altrose



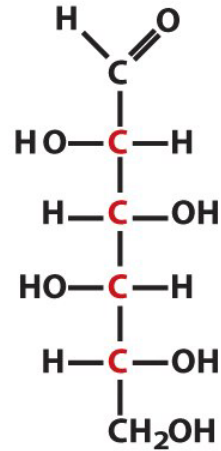
D-Glucose



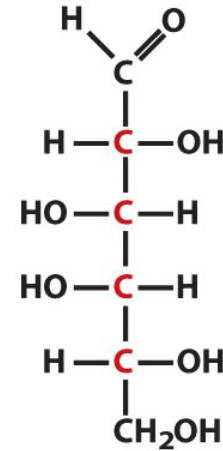
D-Mannose



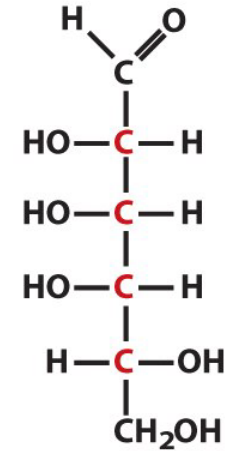
D-Gulose



D-Idose



D-Galactose

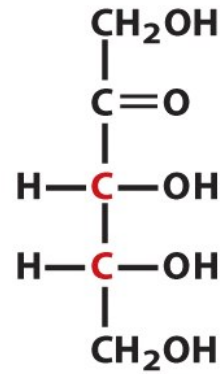


D-Talose

甘露糖

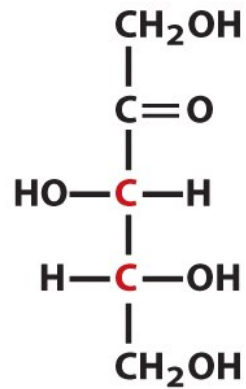
D-Ketoses

Five carbons



D-Ribulose

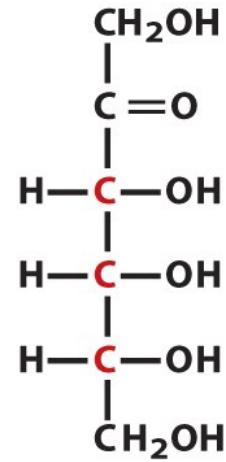
核酮糖



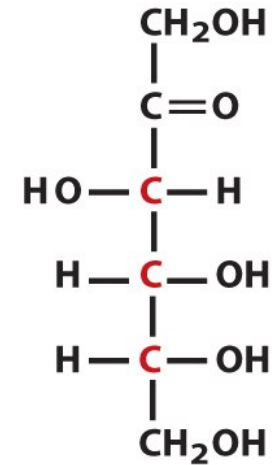
D-Xylulose

木酮糖

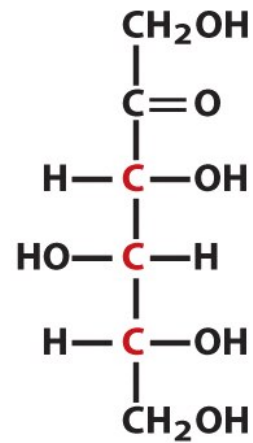
Six carbons



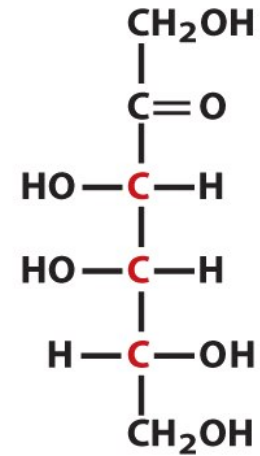
D-Psicose



D-Fructose



D-Sorbose



D-Tagatose

对映(结构)体 (enantiomer)

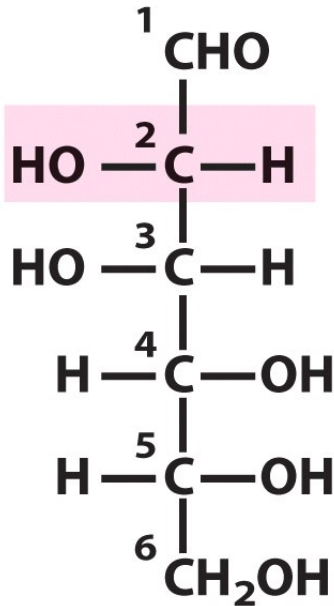
是整个分子的立体结构 (包括各C*的构型) 互为镜像

差向异构体epimer :

仅一个C*的构型不同的非对映异构体

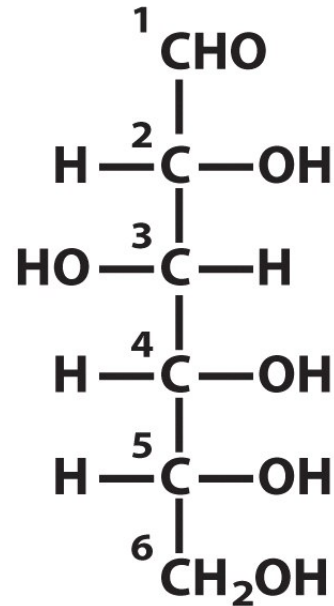
e.g. Glc(Man); Glc(Gal)

epimers



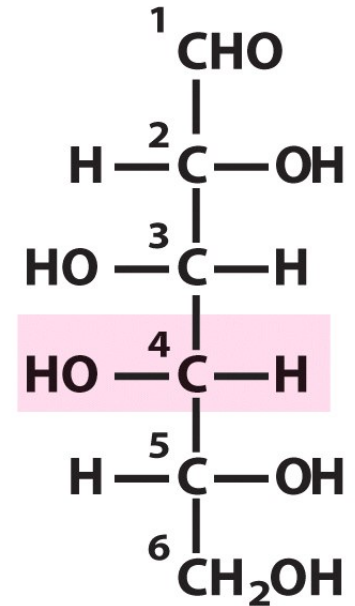
D-Mannose
(epimer at C-2)

甘露糖



D-Glucose

葡萄糖



D-Galactose
(epimer at C-4)

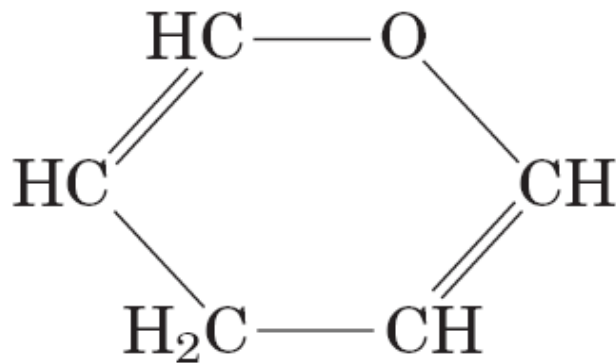
半乳糖

1.4. 单糖的结构

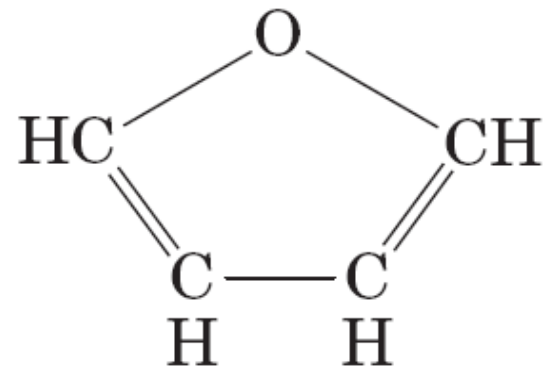
② 吡喃糖和呋喃糖

吡喃糖 **Pyranose** — 六圆环

呋喃糖 **furanose** — 五圆环

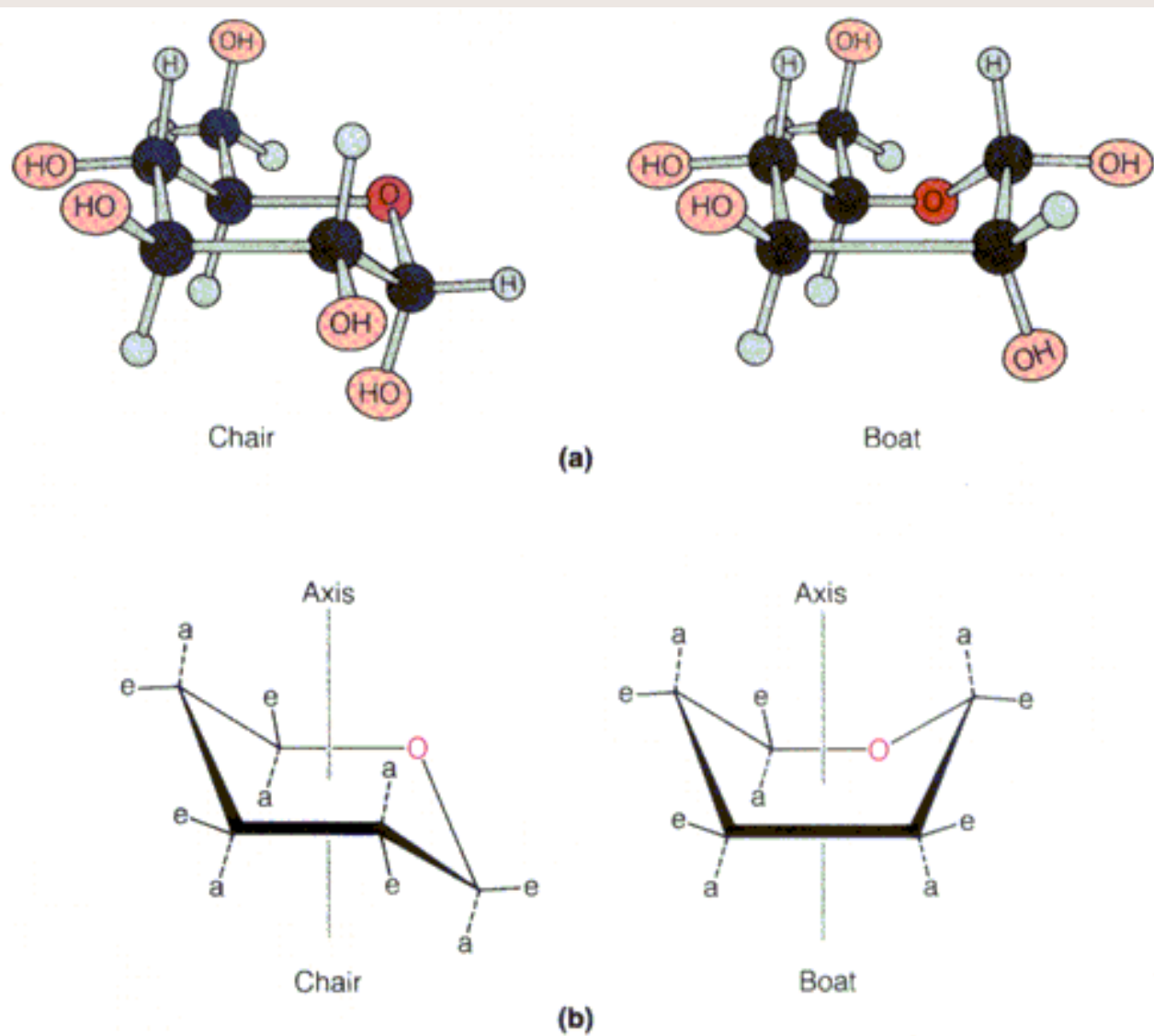


Pyran

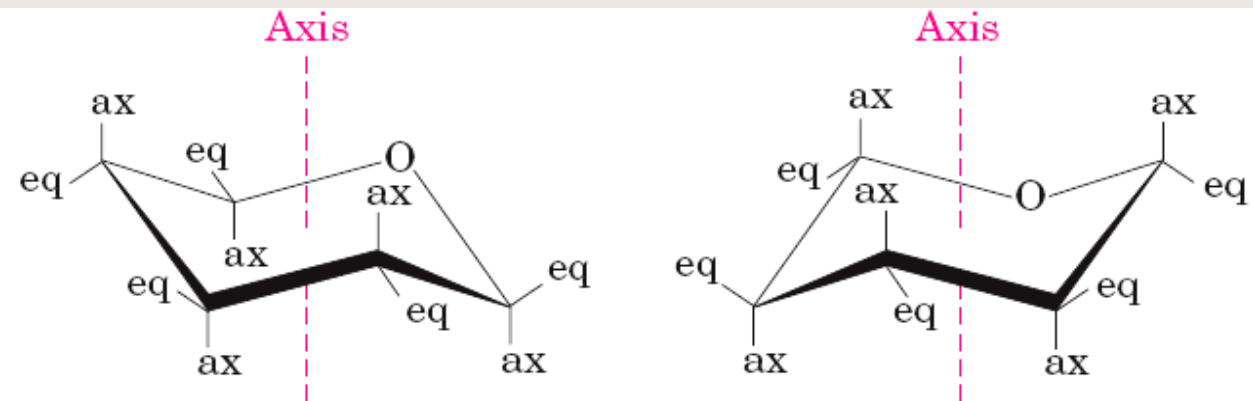


Furan

船式和椅式

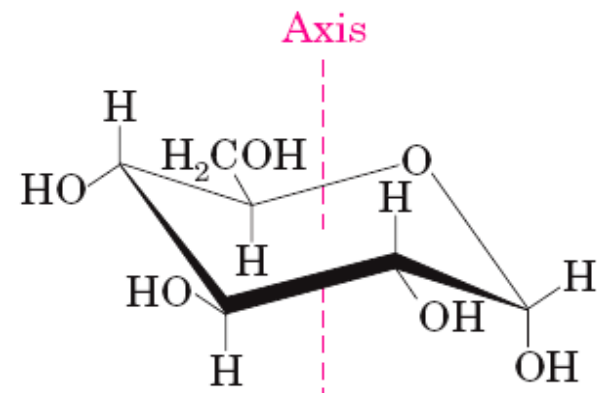


椅式I和椅式II



Two possible chair forms

(a)

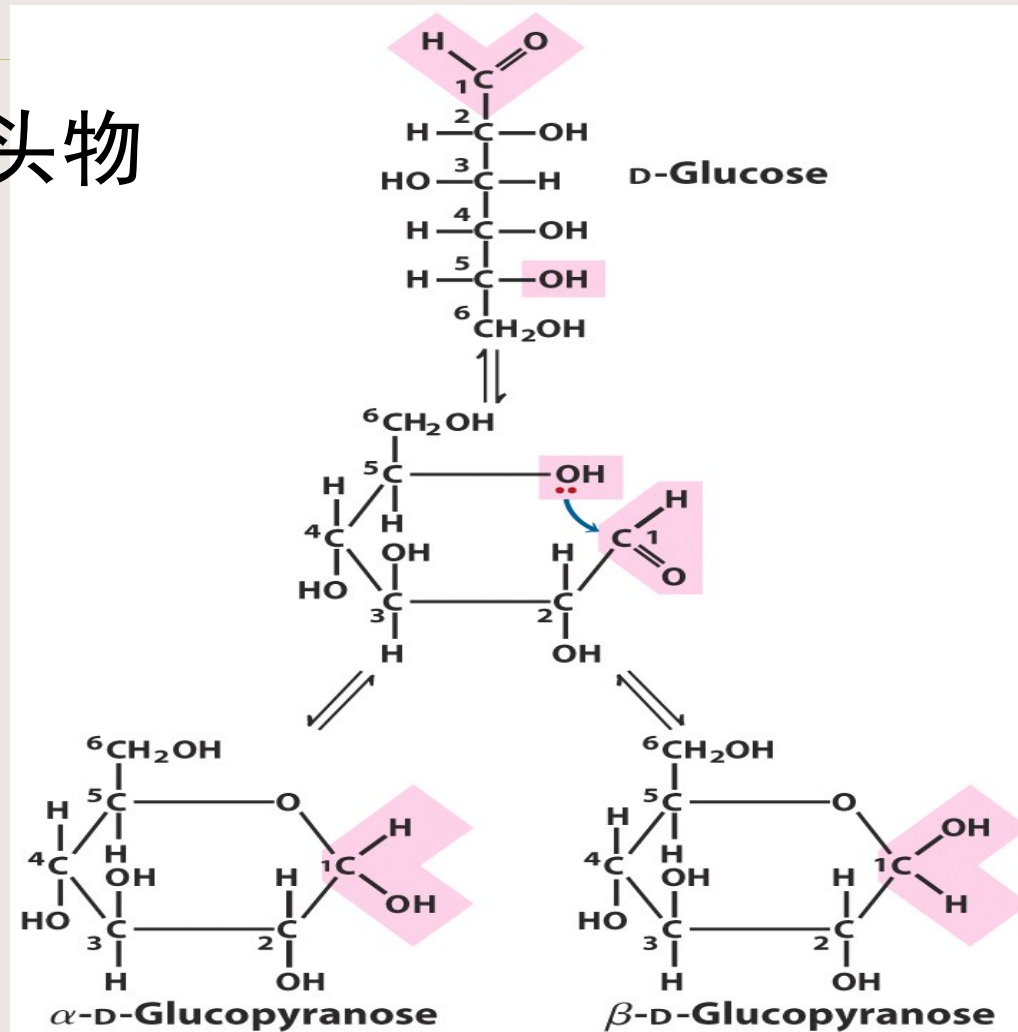
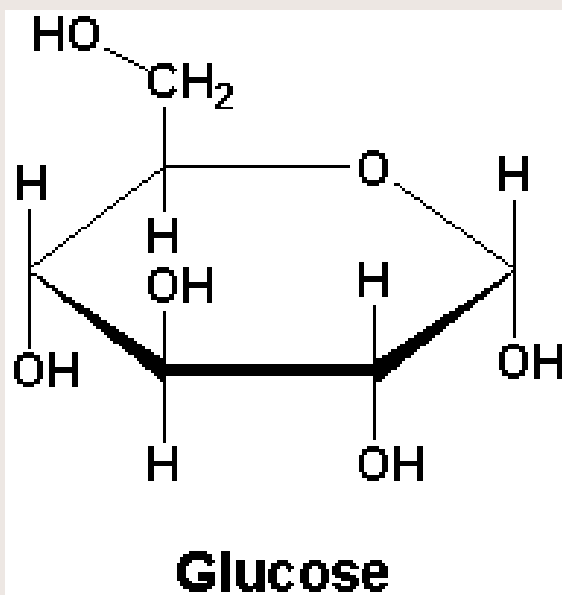


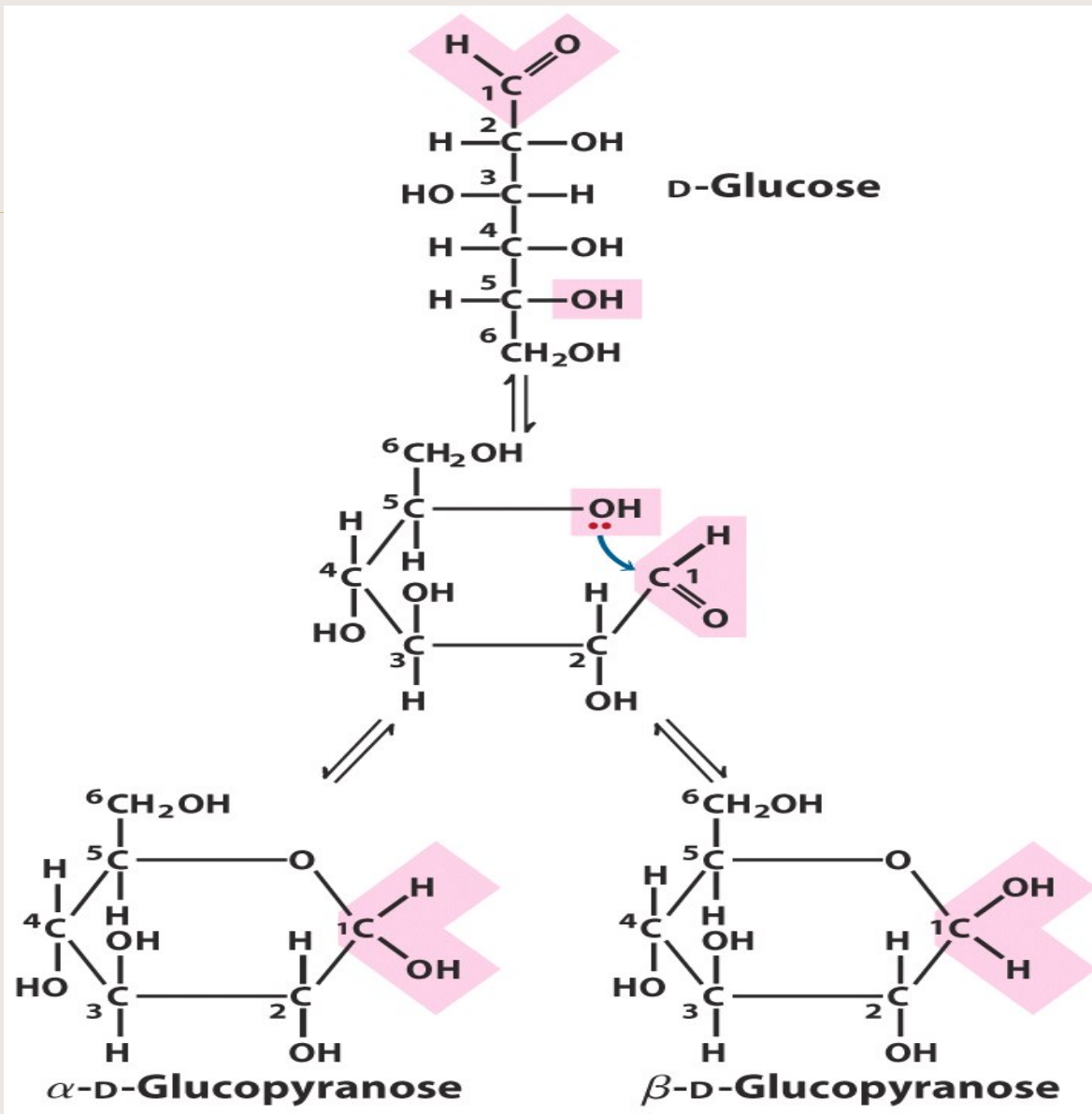
α -D-Glucopyranose

(b)

1.4. 单糖的结构

③ α - 和 β - 异头物





链状

半缩醛

异头物
anomer

1.5. 重要的单糖

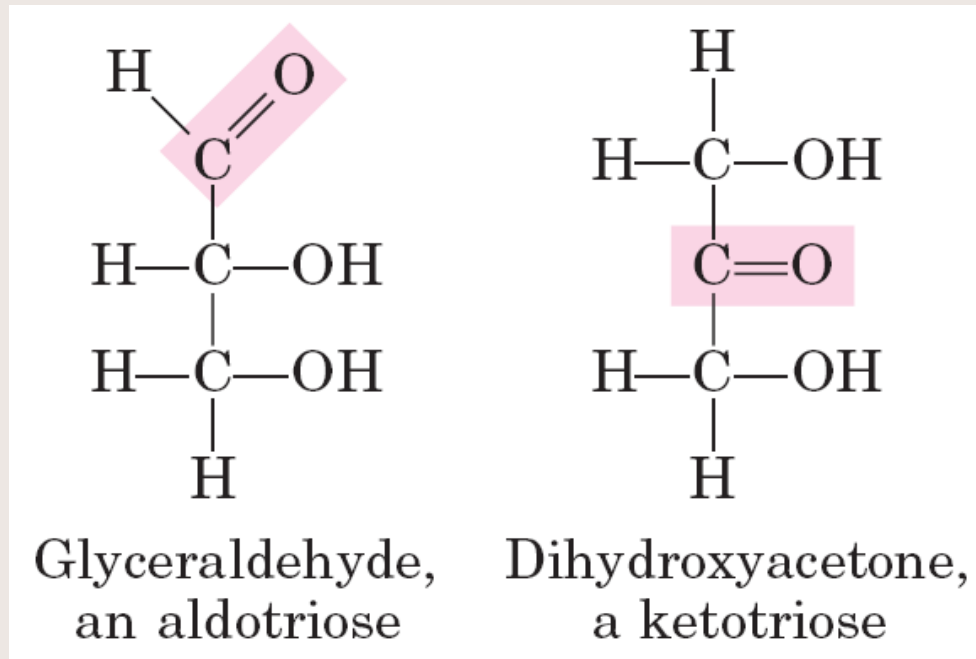
①三糖：

甘油醛

(glyceraldehyde)

和二羟丙酮

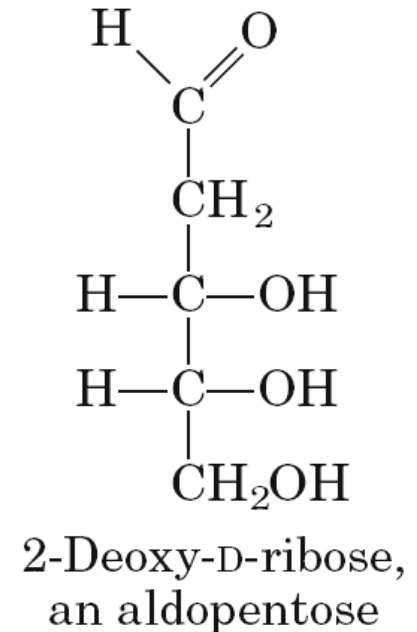
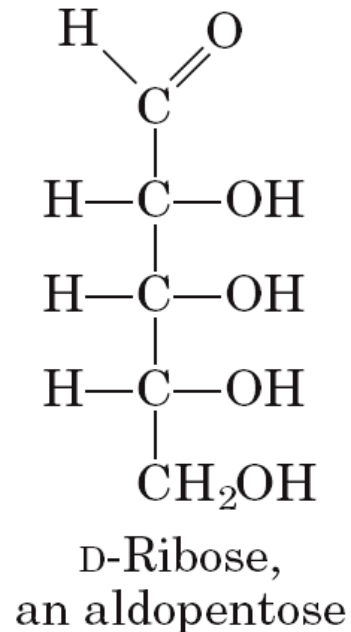
(dihydroxyacetone)



1.5. 重要的单糖

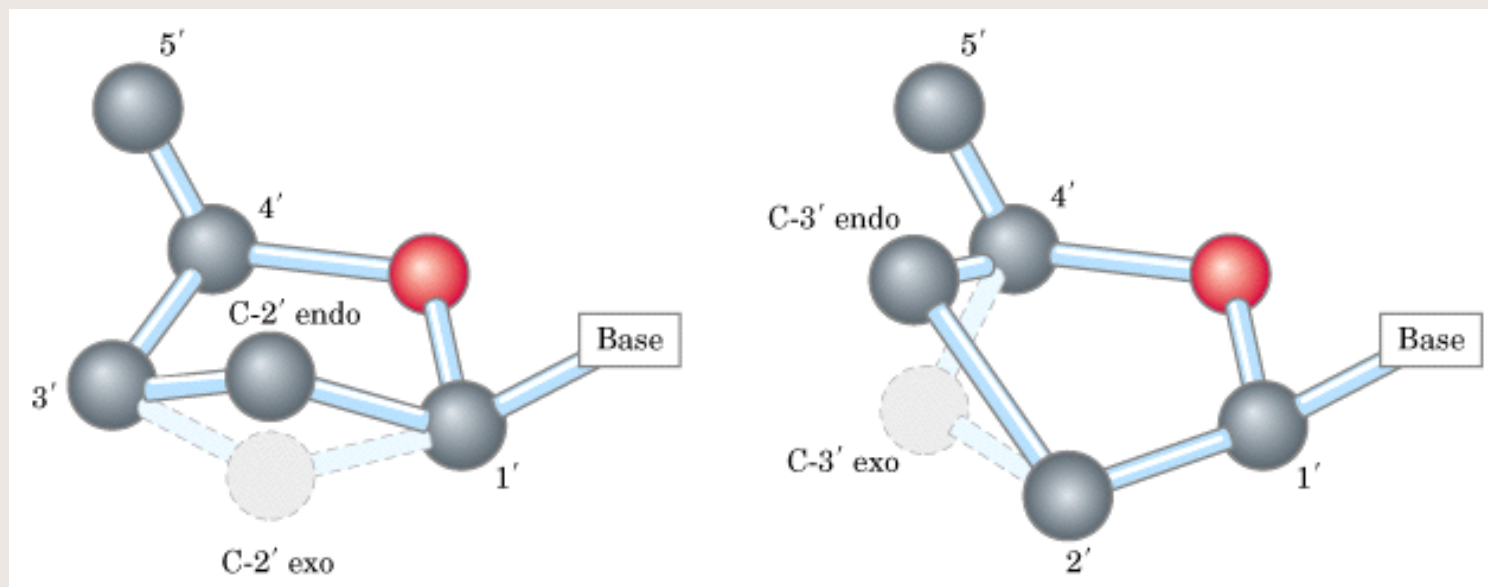
②五糖：

核糖 (ribose)
和脱氧核糖
(dioxynribose)



呋喃糖环比吡喃糖环具有更大的柔性，因此成为RNA和DNA的组分。

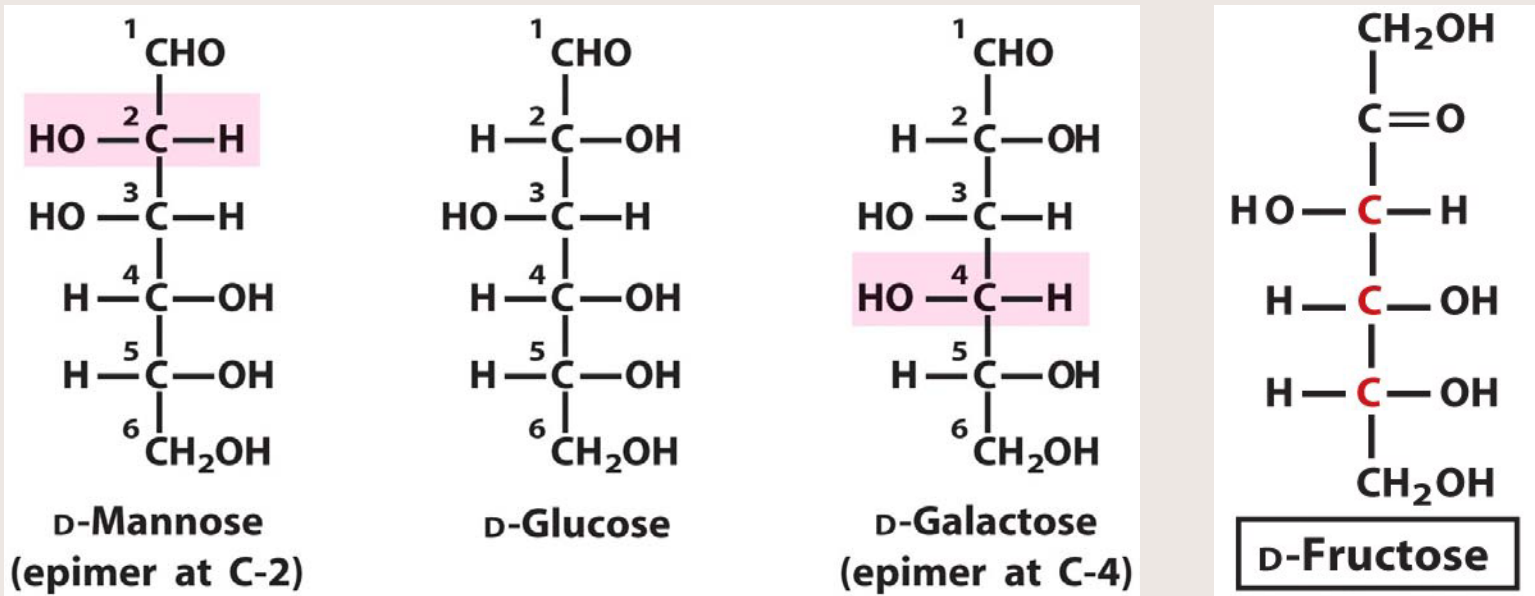
五糖在溶液中通常形成五元环（呋喃糖），平面呋喃糖环的夹角接近与C-C-C键角，几无角张力，但氢重叠产生扭张力。



因此，最稳定的是信封式构象：构成环的三个C原子和一个O原子共平面，另一个C（C2或C3）向上折起，与C5在环平面的同一侧。

1.5. 重要的单糖

③六糖： 葡萄糖，果糖，半乳糖，甘露糖



甘露糖

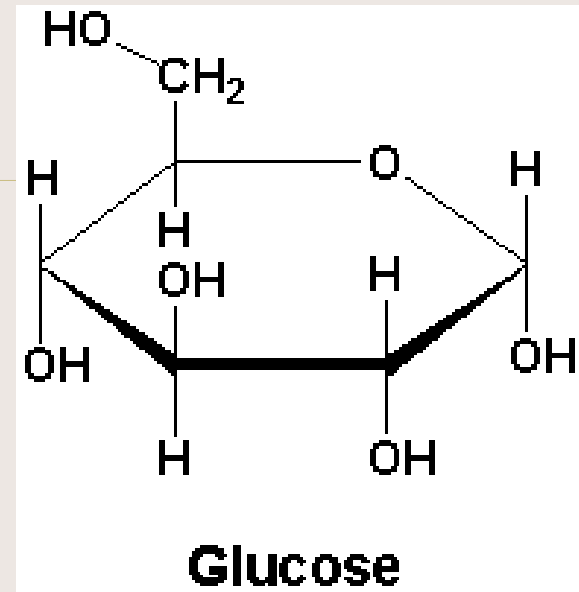
葡萄糖

半乳糖

果糖

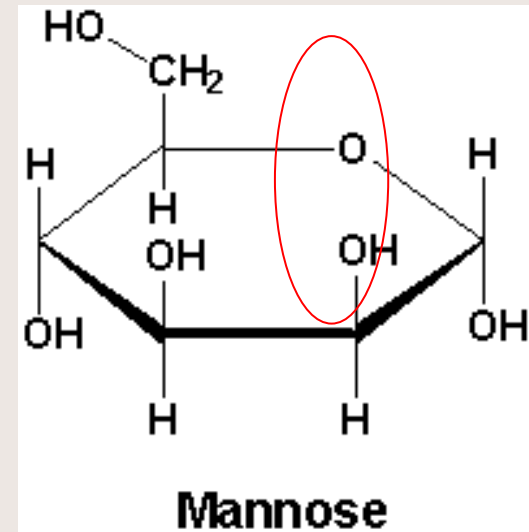
葡萄糖 Glucose

1. 六碳糖
2. 通过糖酵解迅速产生
ATP
3. 形成聚合物：
淀粉, 纤维素 (plants)
糖原 (animals)



Mannose (甘露糖)

是糖蛋白和少数多糖的组成成分，在分子识别中起作用。

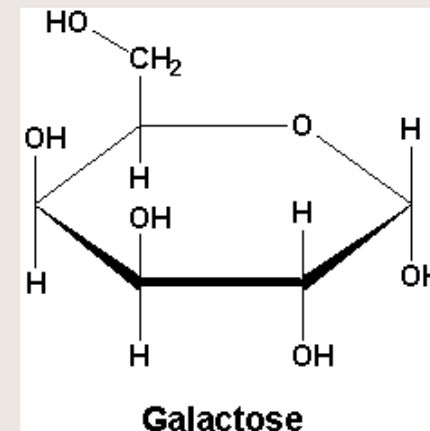


Galactose (半乳糖)

D-型和L-型都存在。

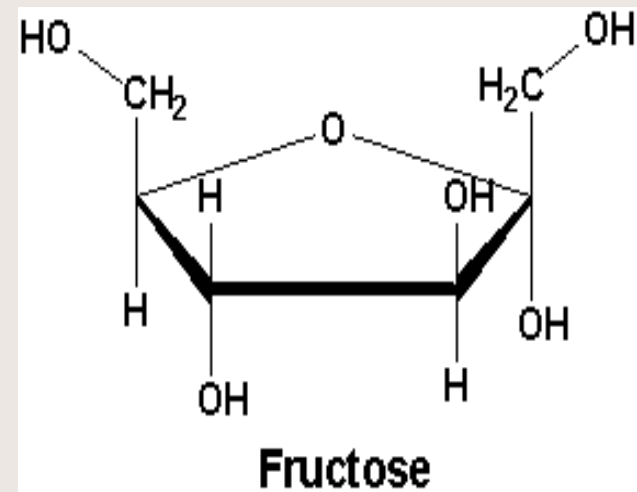
D-半乳糖是乳糖 (lactose) 的成分。

L-Galactose 存在于多糖中, 如琼脂 (agar) 。



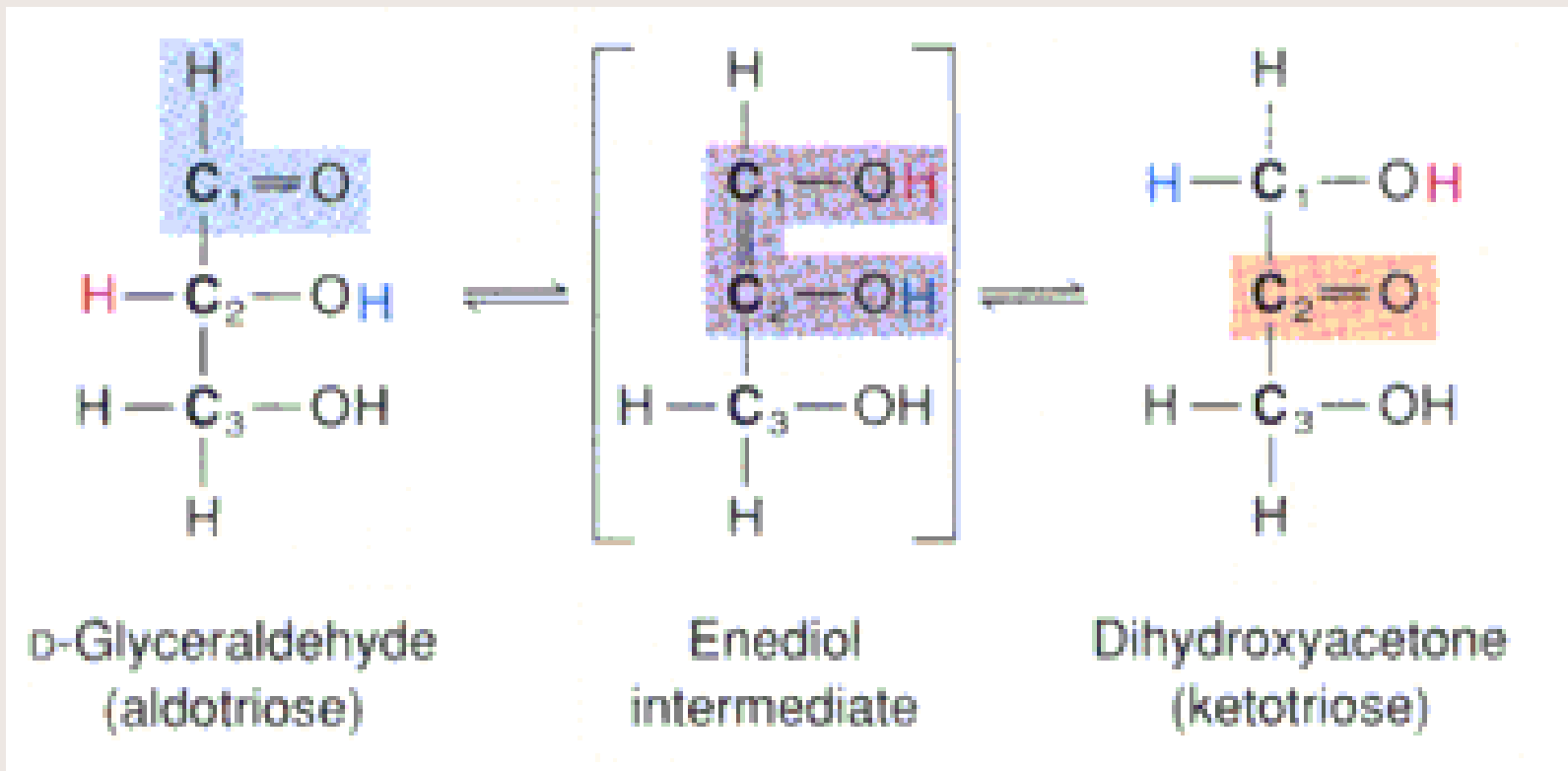
Fructose(果糖) :

1. 酮糖
2. 呋喃糖
3. 水果中的单糖
4. 蔗糖的组分



1.6. 单糖的化学性质

① 醛糖和酮糖可以通过烯二醇中间物互相转化



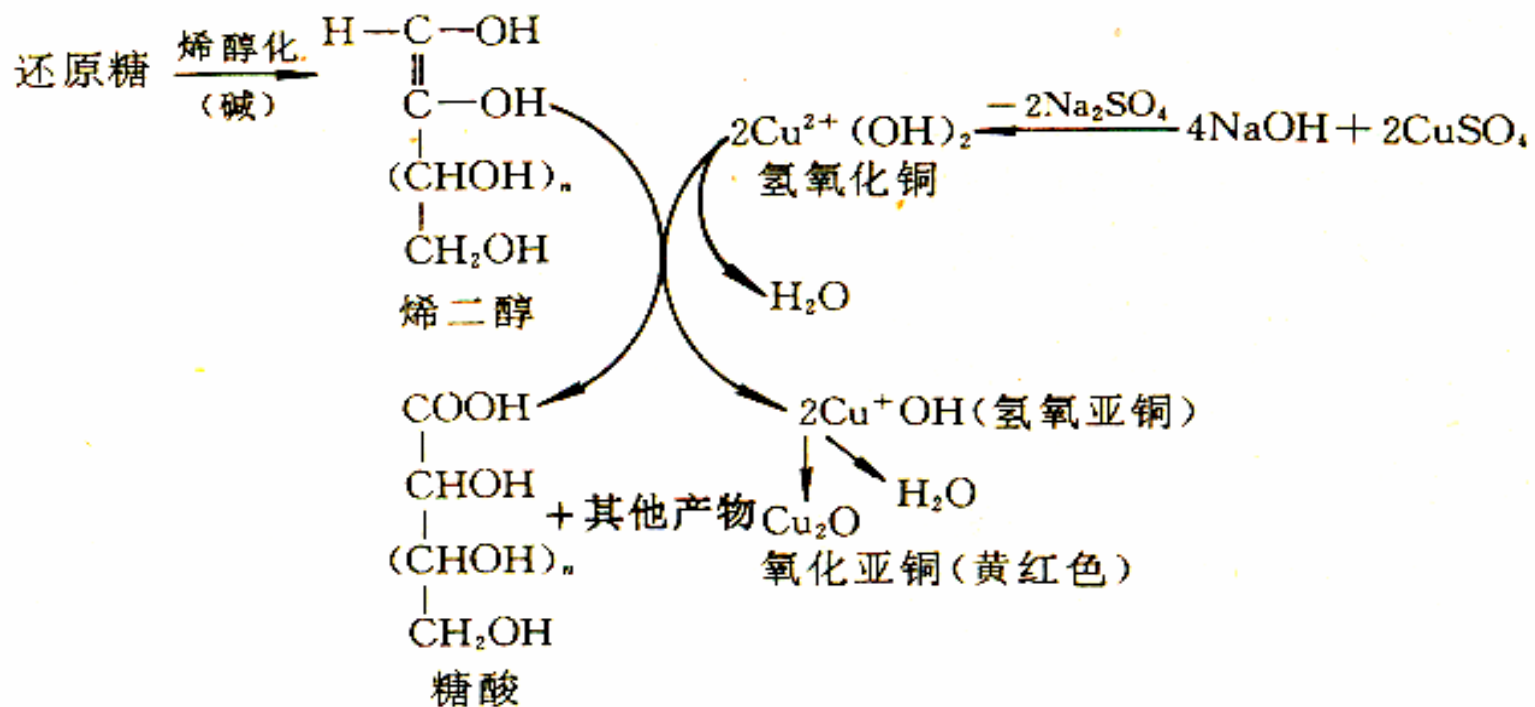
葡萄糖 \longleftrightarrow 果糖

1.6. 单糖的化学性质

② 氧化成醛糖酸：醛糖和部分酮糖有很好的还原性， Cu^{2+} 是最常用的弱氧化剂。

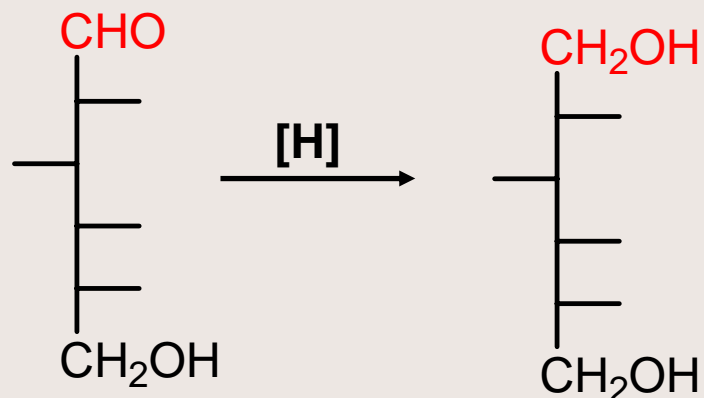
Fehling试剂： CuSO_4 、 NaOH 、酒石酸钾钠

Benedict试剂： CuSO_4 、 Na_2CO_3 、柠檬酸钠



1.6. 单糖的化学性质

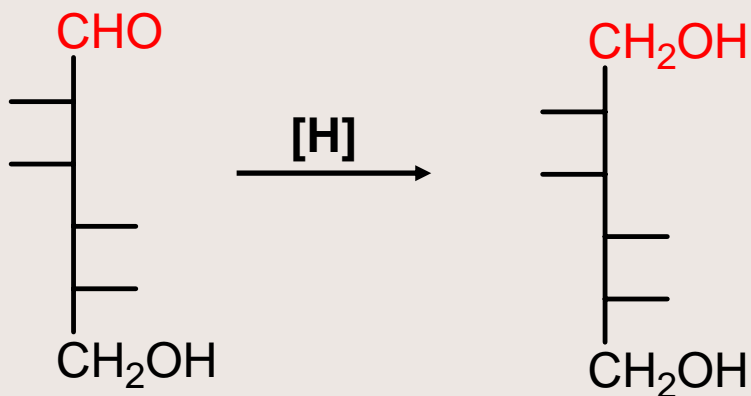
③ 单糖的羰基可被硼氢化钠还原，成为多元醇



D-Glu

D-葡萄糖 (山梨醇)

山梨醇在食品,医药,日化等行业都有着极为广泛的应用.可作为药品,甜味剂,保湿剂,防腐等使用。



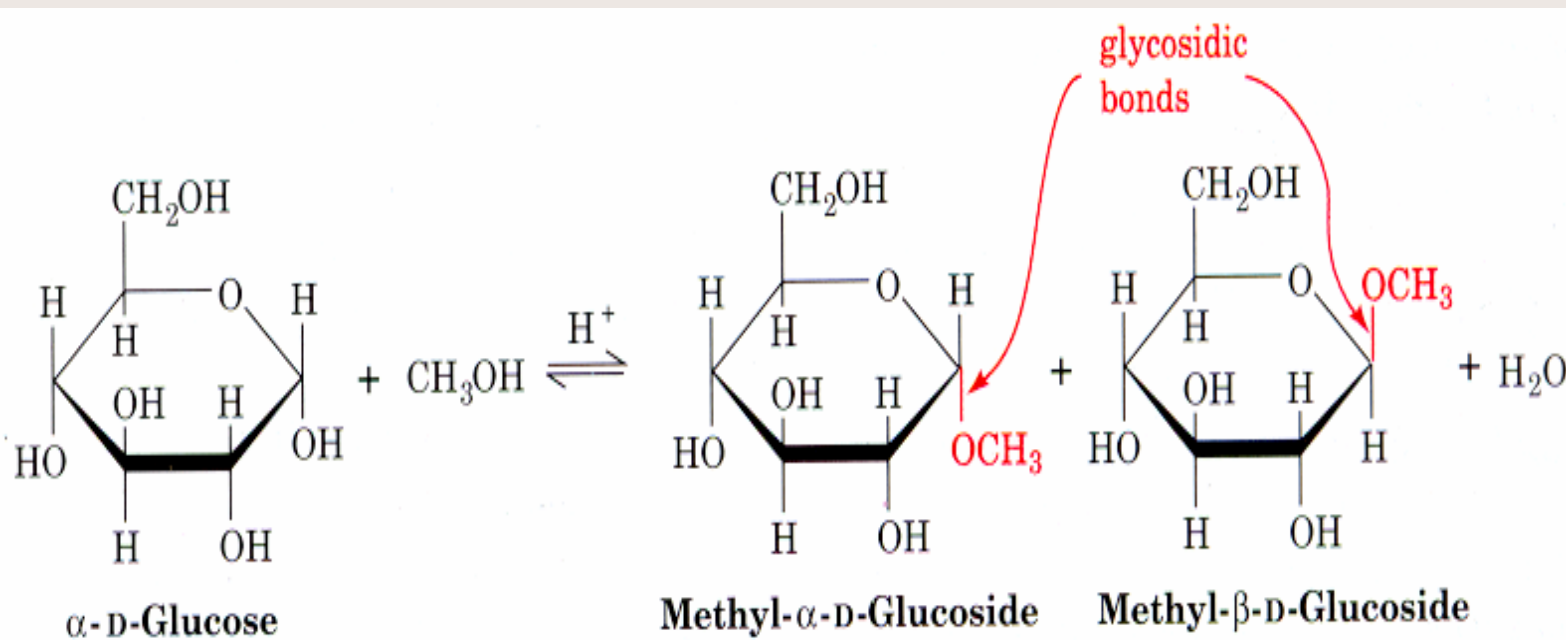
D-甘露糖 (mannose)

D-甘露醇

甘露醇在食品,医药,日化等行业都有着极为广泛的应用.可作为药品,乳化剂,食品添加剂等使用。

1.6. 单糖的化学性质

- ④ 形成**糖苷（缩醛）**：环状单糖的半缩醛（酮）羟基与另一化合物缩合形成的**缩醛（缩酮）**称为糖苷或苷（**glycoside**）



糖苷键可以通过氧、氮、硫、碳原子连接，自然界最常见的是O-苷N-苷(如核苷)

1.7. 单糖的物理性质

(1) 旋光性 (**opticity**) : 比旋光度

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{C \cdot l} \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{C \cdot l}$$

(2) 变旋现象 (**mutarotation**)

一个有旋光性的溶液放置后，其比旋光度改变的现象称变旋。变旋的原因：



1.8. 单糖的衍生物

Deoxy sugar **脱氧糖** (1/多个羟基被氢原子取代)

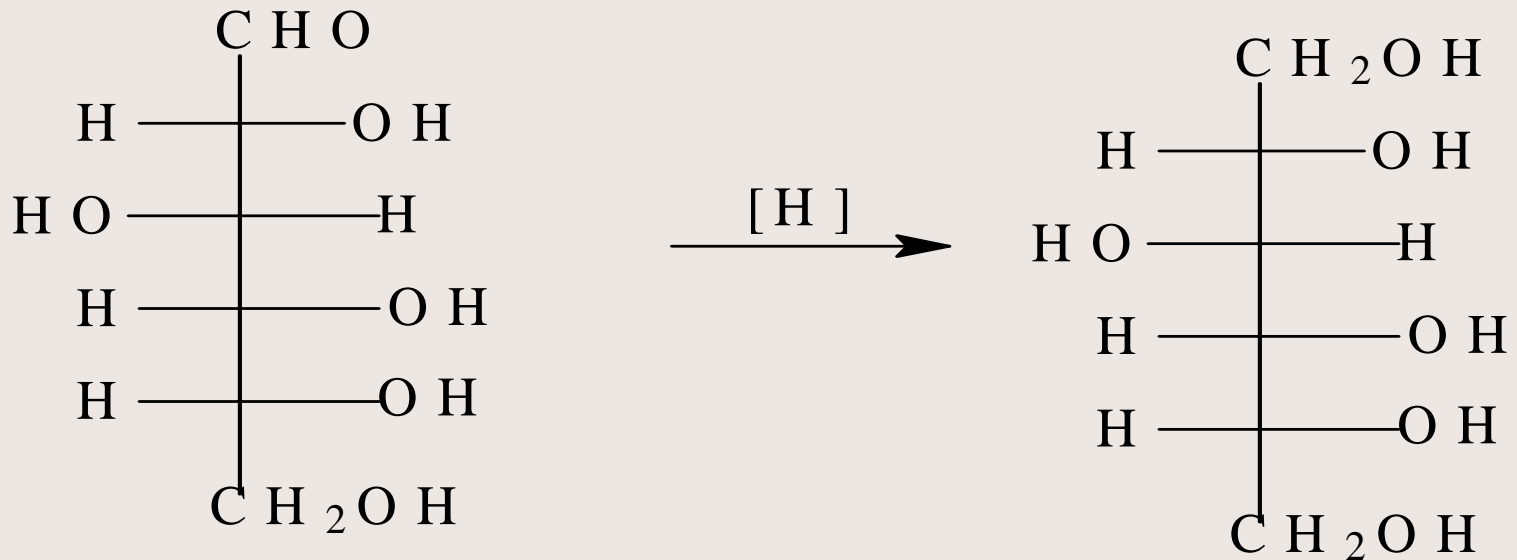
Alditols **糖醇** (羰基被还原)

Sugar acids **糖酸** (醛糖被氧化)

Amino Sugars **氨基糖** (分子中的一个羟基被氨基取代)

glycoside **糖苷** (半缩醛 (酮) 羟基被其它基团取代)

①糖醇：醛基被还原

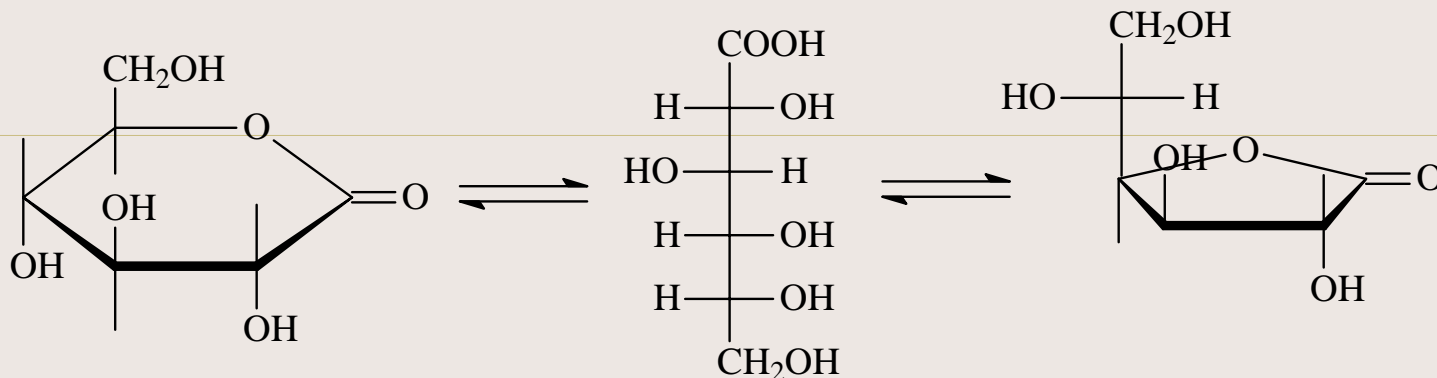


D-葡萄糖

山梨醇

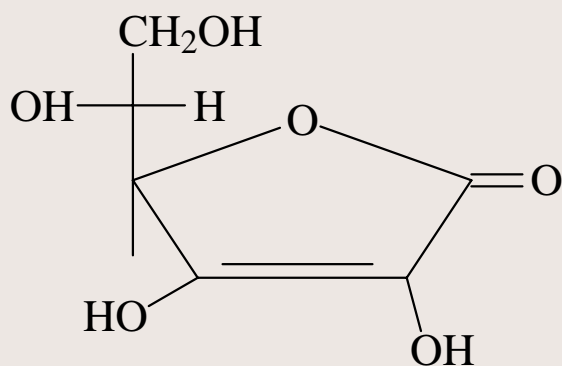
山梨醇是合成维生素C的原料

② 糖酸：醛基被氧化

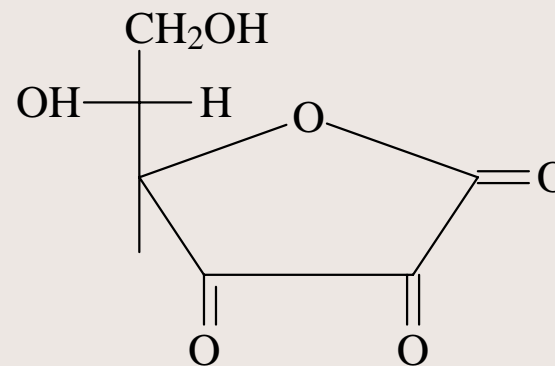
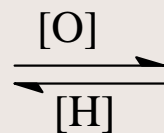


D-葡萄糖- δ -内酯

D-葡萄糖酸 葡萄糖- γ -内酯



L-抗坏血酸 (维C)

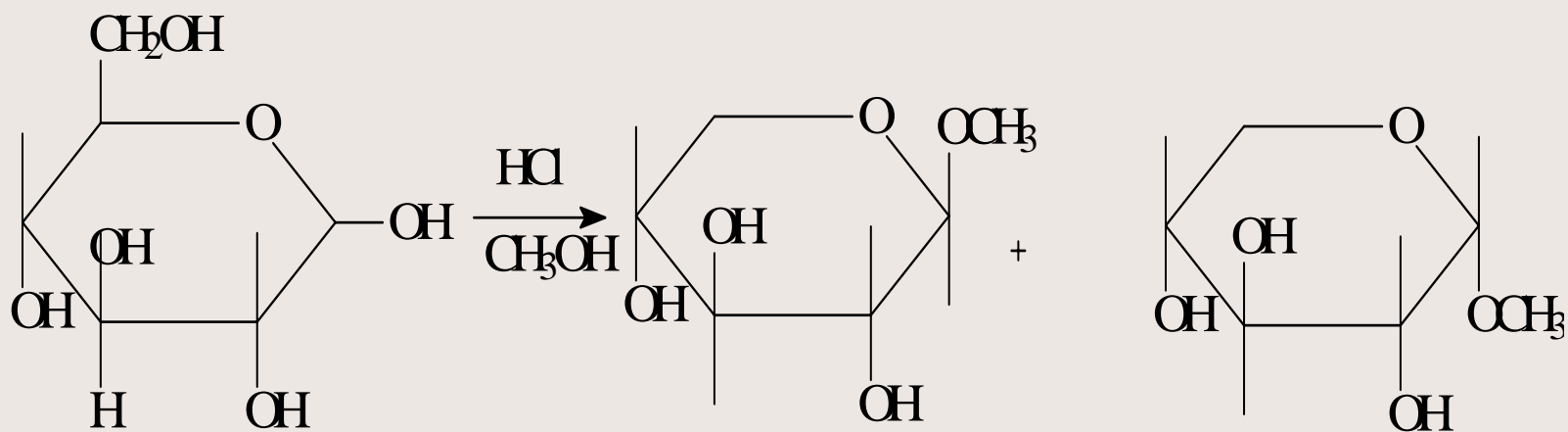


L-去氢抗坏血酸

木糖醇是一种低热量的甜味剂



③ 糖苷：（Glycoside）半缩醛羟基被其它基团取代的产物

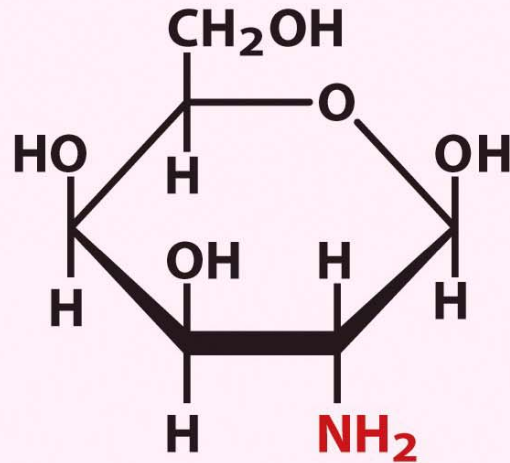


苷较稳定是缩醛.但在稀酸和酶的作用下,易水解为原来的糖和甲醇。

许多糖苷是中药的有效成分（如强心苷）。有些有剧毒（如乌本苷）。

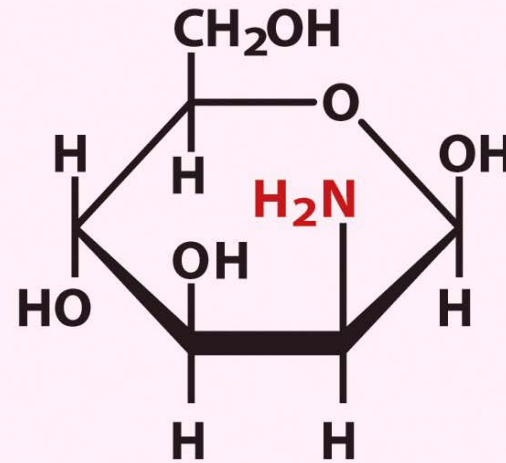
④糖胺：羟基被氨基取代的衍生物

Amino sugars



β -D-Galactosamine

半乳糖胺



β -D-Mannosamine

甘露糖胺

是天然多糖的重要组成成分

2. 寡糖Oligosaccharides

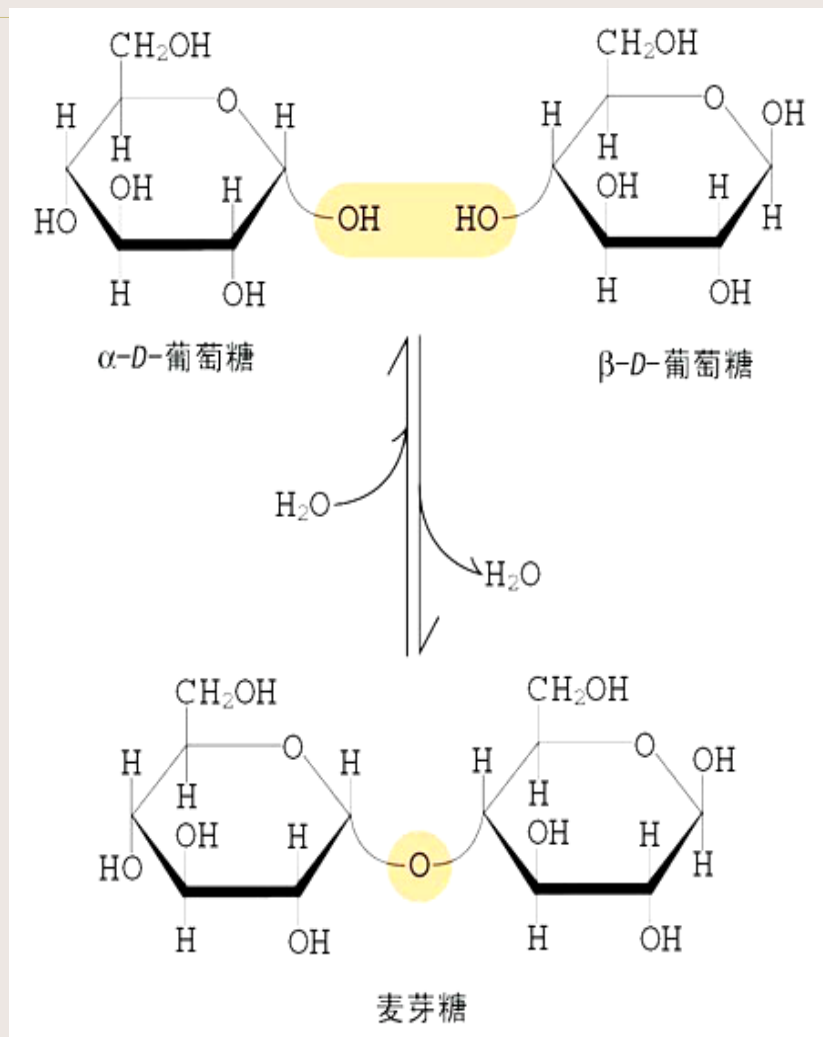
2—20 个单糖通过糖苷键组成的糖类物质

2.1. 二糖：蔗糖、麦芽糖、乳糖等

麦芽糖由两分子葡萄糖
单体脱水缩合形成

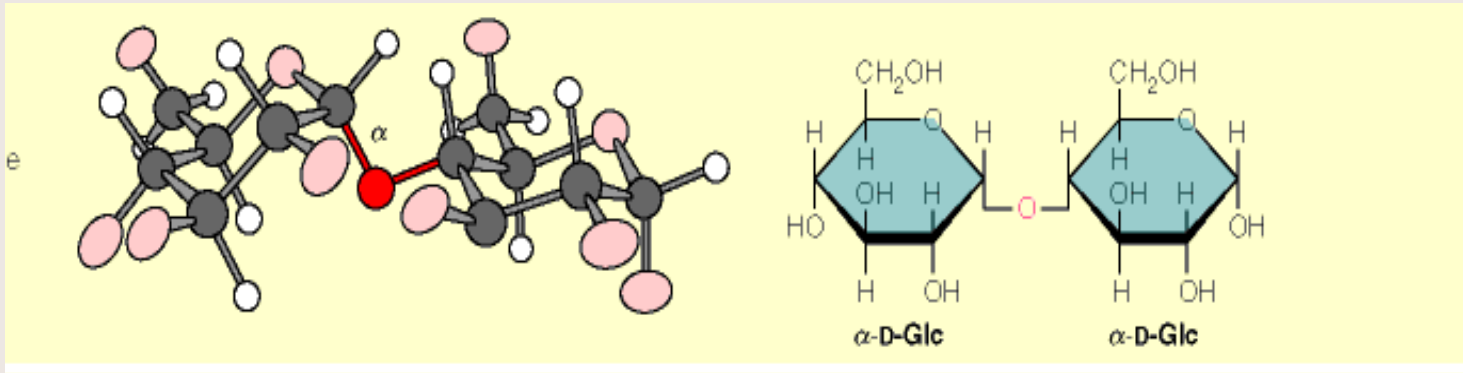
蔗糖由一分子葡萄糖和
一分子果糖缩合形成

乳糖由一分子葡萄糖和
一分子半乳糖缩合而成

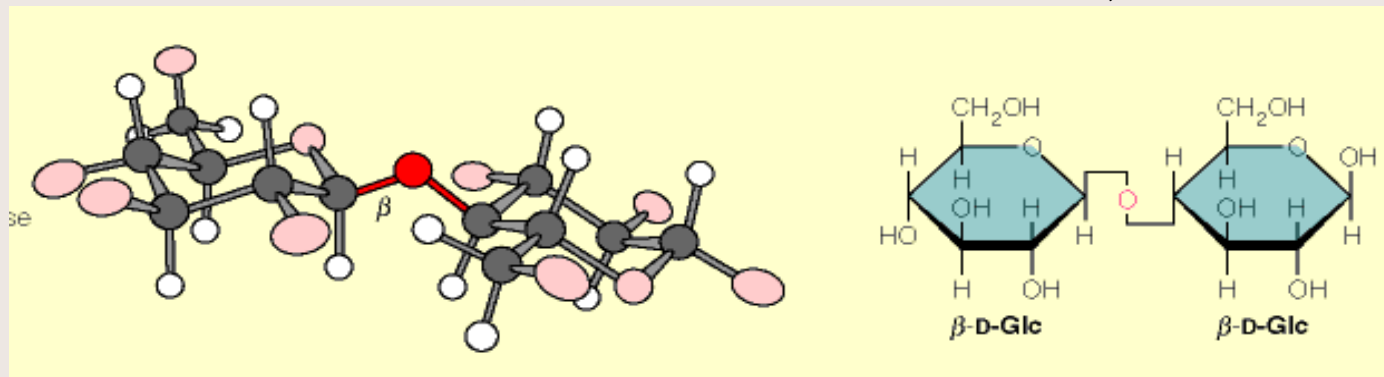


Two types of glycosidic linkages (糖苷键) : α - and β -

Maltose(麦芽糖): α -1,4



Cellobiose(纤维二糖): β -1,4



2.2. 寡糖(Oligosaccharides):

- ◆ Often covalently bonded(共价键) to proteins(蛋白质) and lipids(脂类) on the outer cell surface
- ◆ Oligosaccharides play a role in cell recognition/identity(细胞识别)

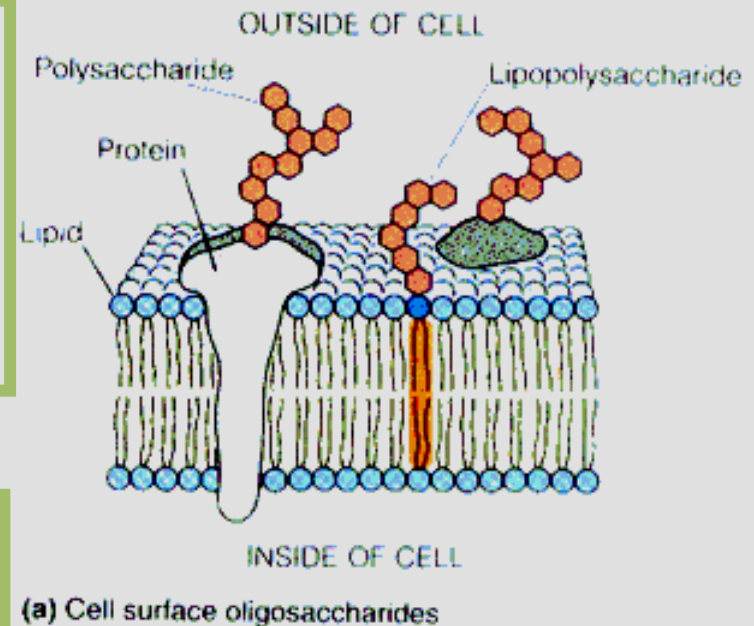
寡糖和多糖常成为细胞表面的标记分子

cell marker

multicellular organisms,
different kinds of cells
must be marked on their
surfaces

↓

can interact properly
with other cells and
molecules



寡糖和多糖作为标记分子的优势

以较短的糖链提供丰富的结构多样性

The multiple possible

monomers (单体)

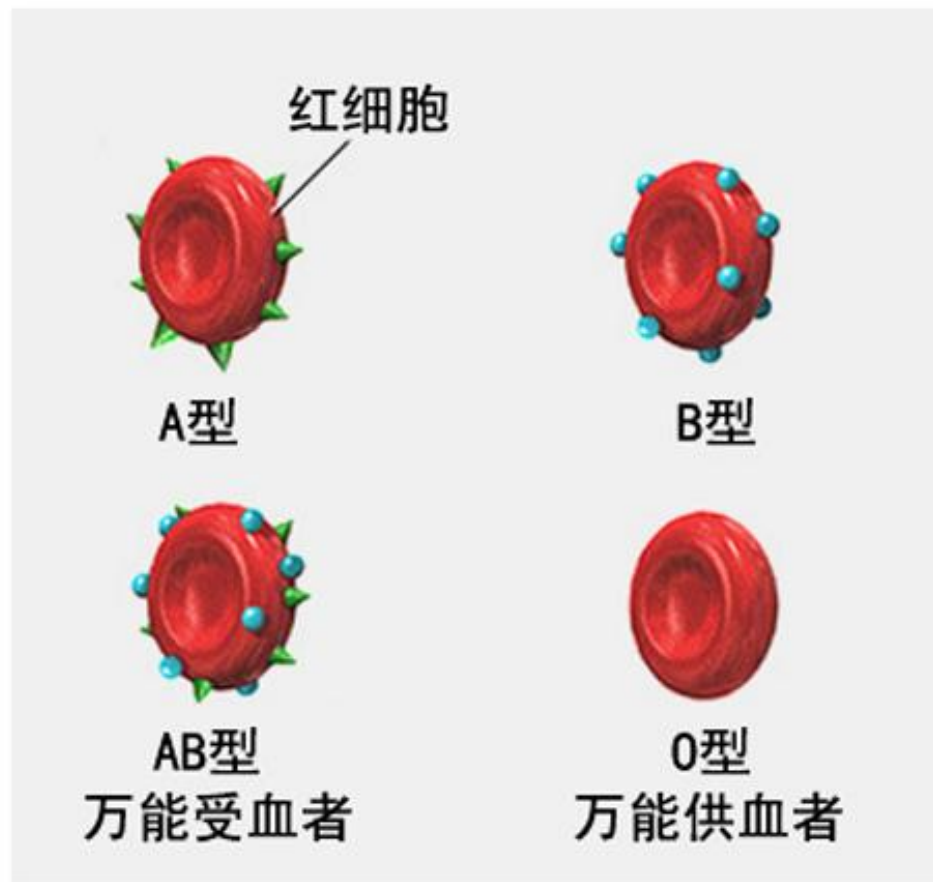
Linkages (连接方式)

branching patterns (分支点)

allow a vast, but specific vocabulary

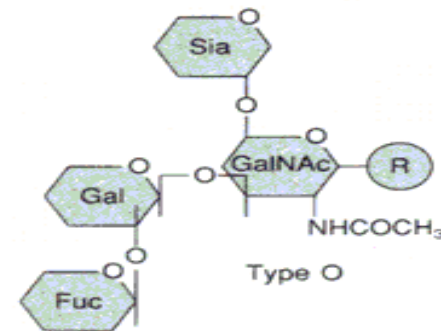
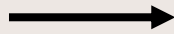
2.2.1 ABO 血型系统

▲ 红细胞抗原A ● 红细胞抗原B

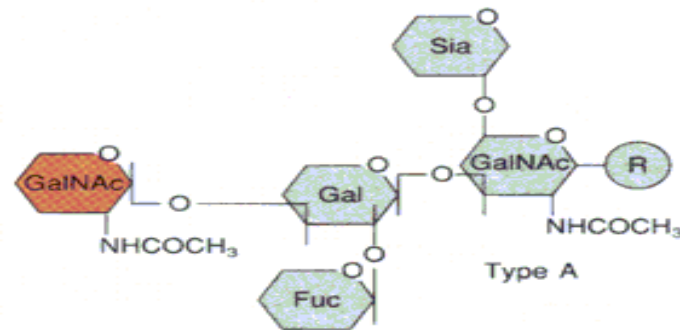


ABO 血型抗原(antigens)

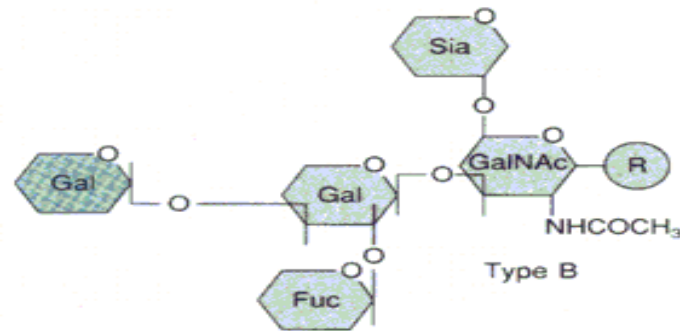
Type O



Type A



Type B



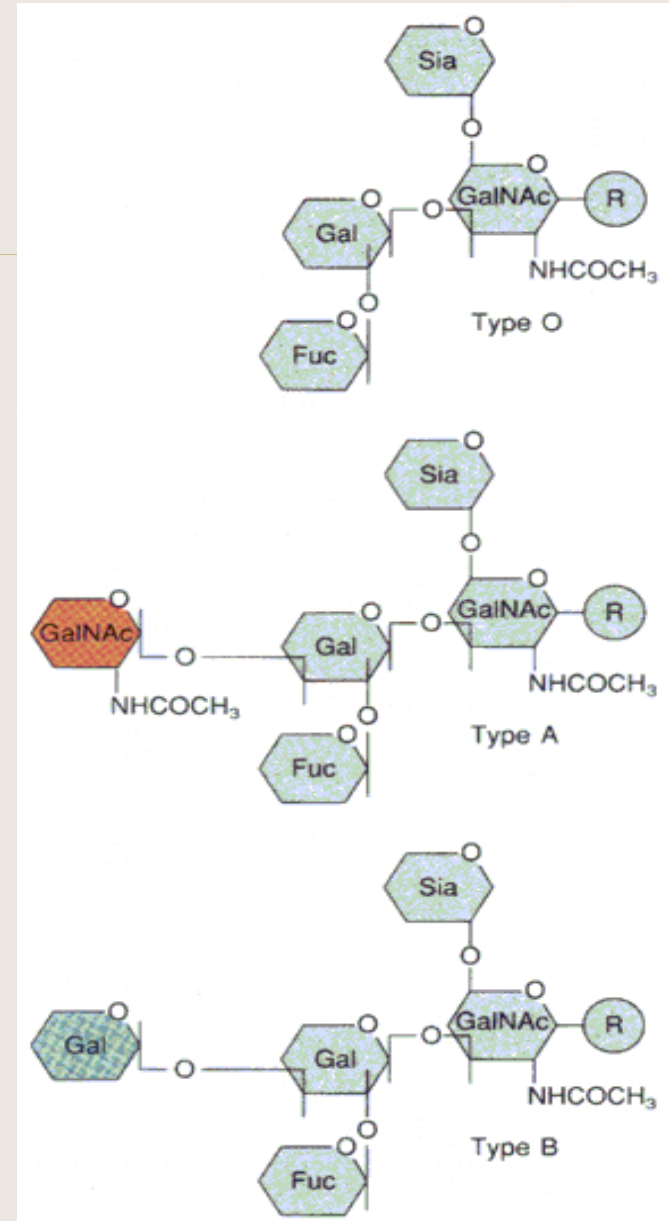
ABO blood group system

1900, Landsteiner, Austria

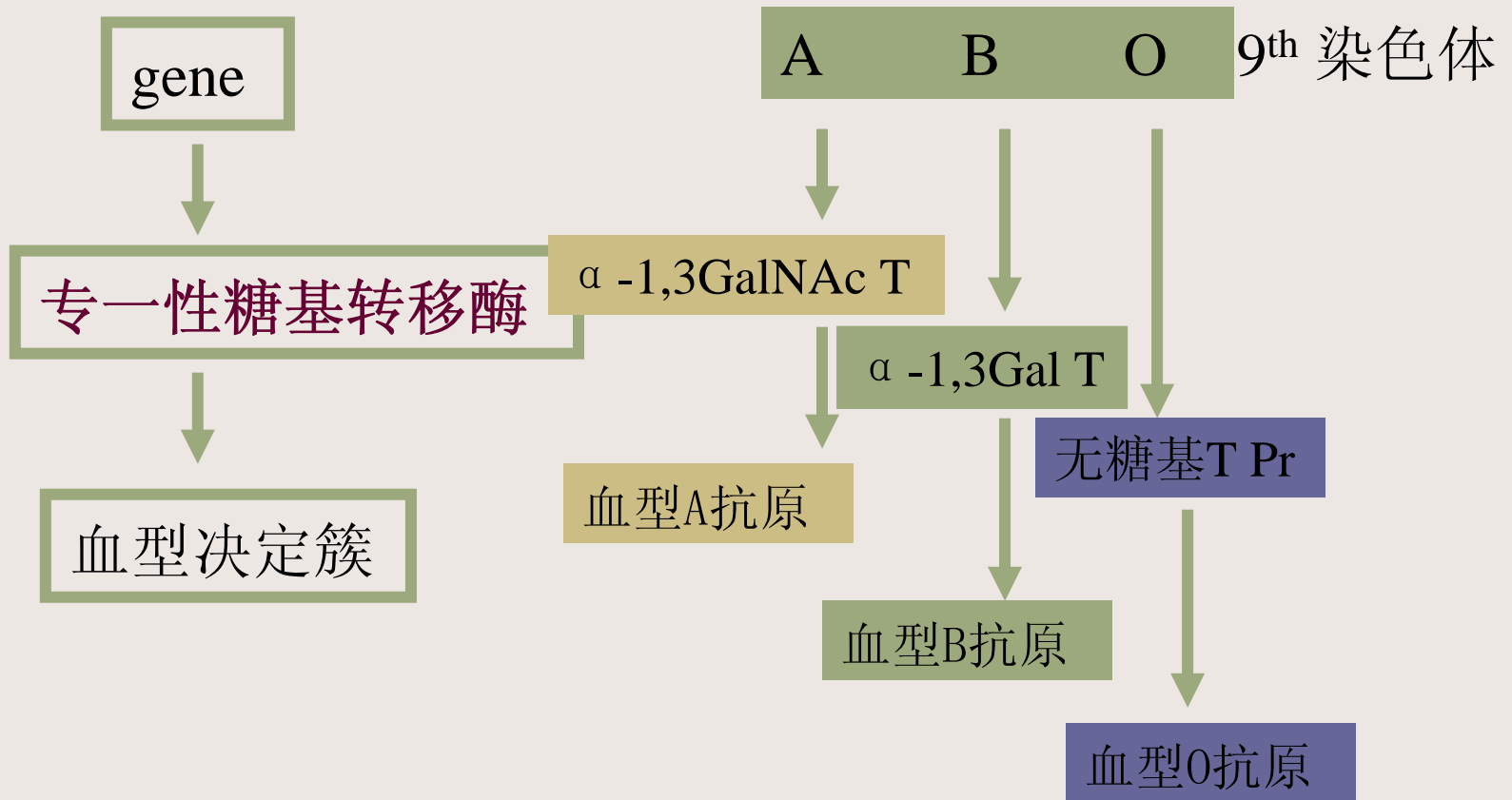
红细胞表面，有**20**多种血型系统，共约**100**多种血型抗原

血型抗原**A**，**B**（凝集原，在红细胞表面）；

抗**A**或抗**B**的血型抗体（凝集素，在血清中）。



血型是遗传的



抗原抗体凝集反应

血型	抗原	抗体
A型	A	抗B
B型	B	抗A
AB型	A+B	无
O型	无	抗A+抗B

凝集素(**Lectins**):一类能够识别特异性糖并与其非共价结合的蛋白或糖蛋白

1. 能识别并高亲和力地结合特定的寡糖或多糖

2. 介导许多生物过程, 如:

cell-cell recognition (细胞识别),

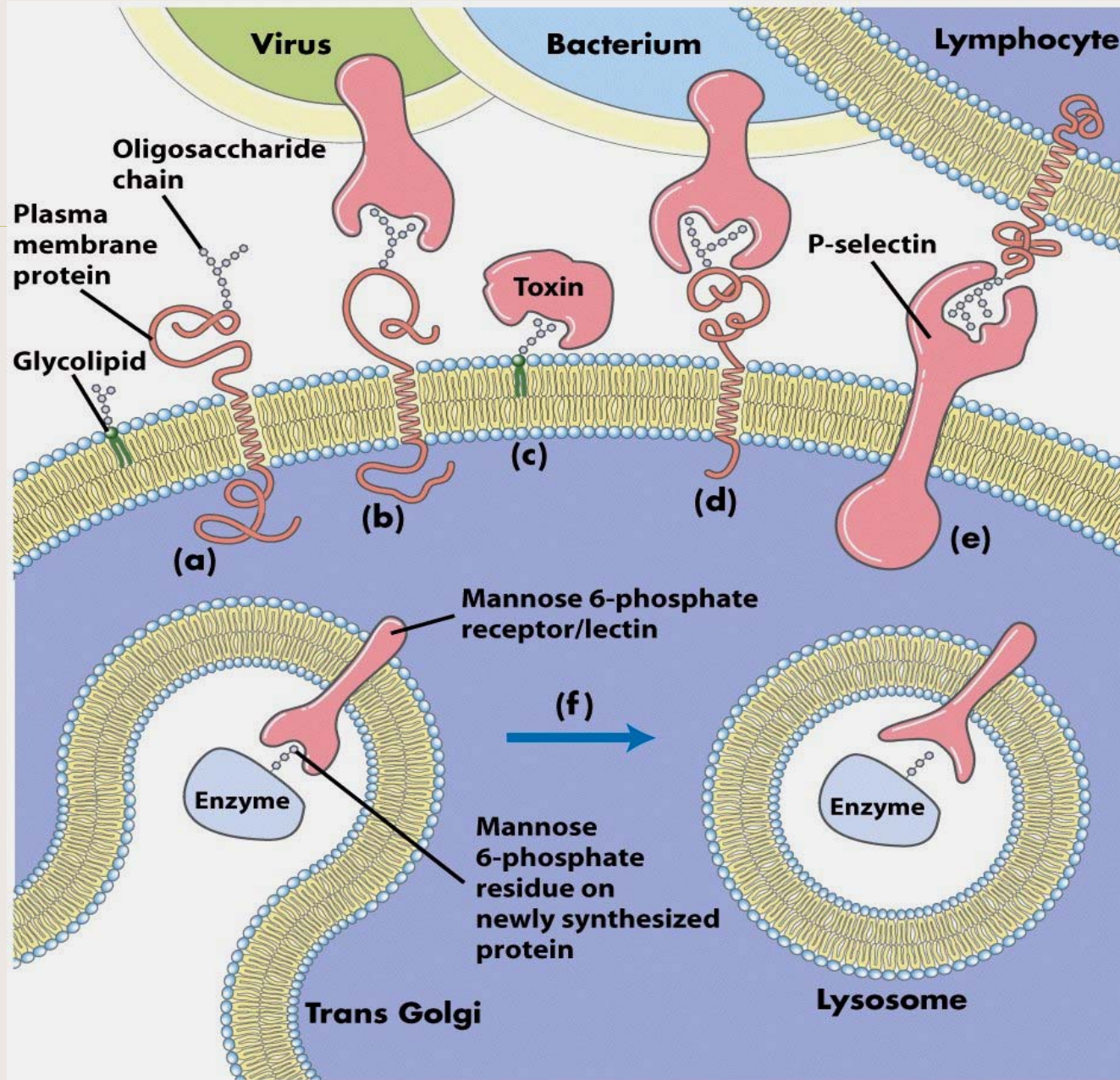
Signaling (信号传导)

adhesion processes (细胞粘着)

蛋白质的定位

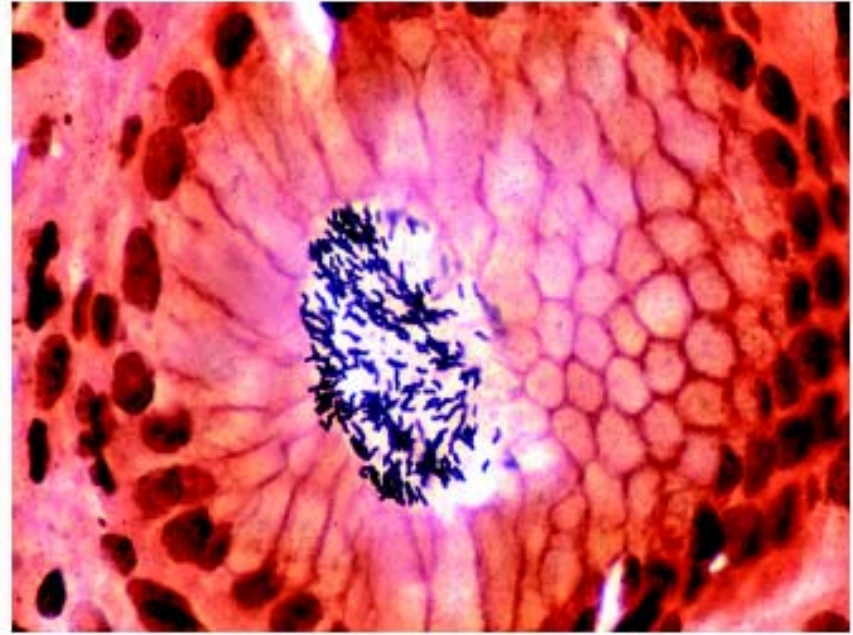
凝集素与寡糖相互作用在细胞识别和细胞粘附中的作用

- (1) 细胞表面寡糖可与胞外环境中的凝集素(lectin)高亲和力高专一性非共价结合。
- (2) 病毒（如流行性感冒病毒）感染的第一步是与宿主细胞表面的糖蛋白结合
- (3) 细菌毒素（如霍乱毒素和百日咳毒素）与细胞表面的糖脂结合后进入细胞。
- (4) 细菌(如幽门螺杆菌*H. pylori*), 粘附于宿主细胞表面生长。
- (5) 高尔基体膜上的6-磷酸甘露糖受体（凝集素）识别溶酶体酶的寡糖链，将其定位于溶酶体。



胃溃疡(**ulcer**)的机制

1982M
arshall



幽门螺旋杆菌粘附于胃上皮细胞



细菌表面凝集素 识别并紧密结合胃上皮细胞表面寡糖



causes ulcers

胃溃疡(ulcer)的机制

1982

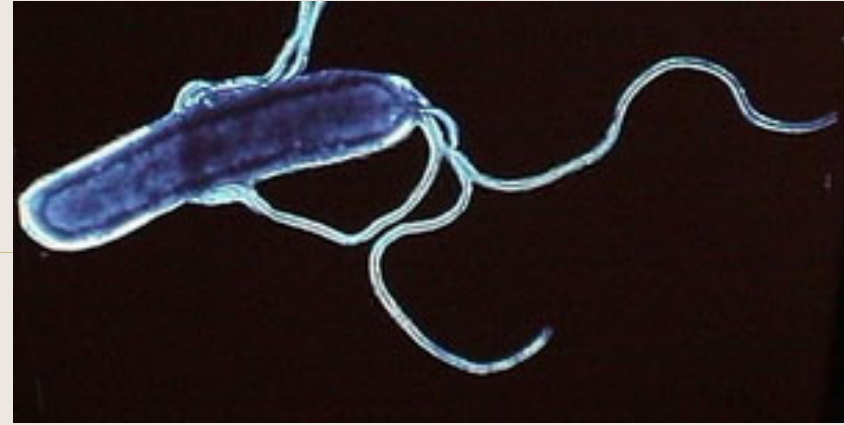
Robin Warren

Barry Marshall

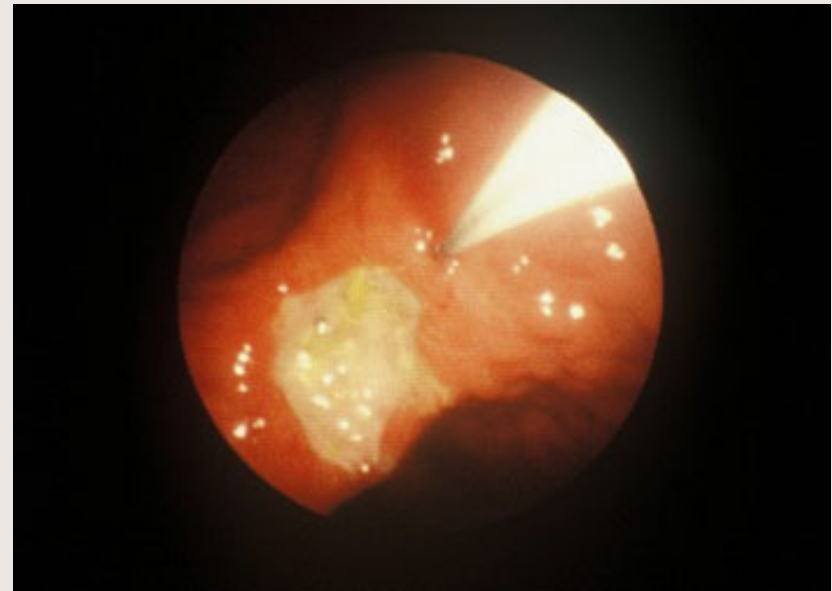
2005 Nobel Prize



Courtesy of Frances Andrijich Photographer

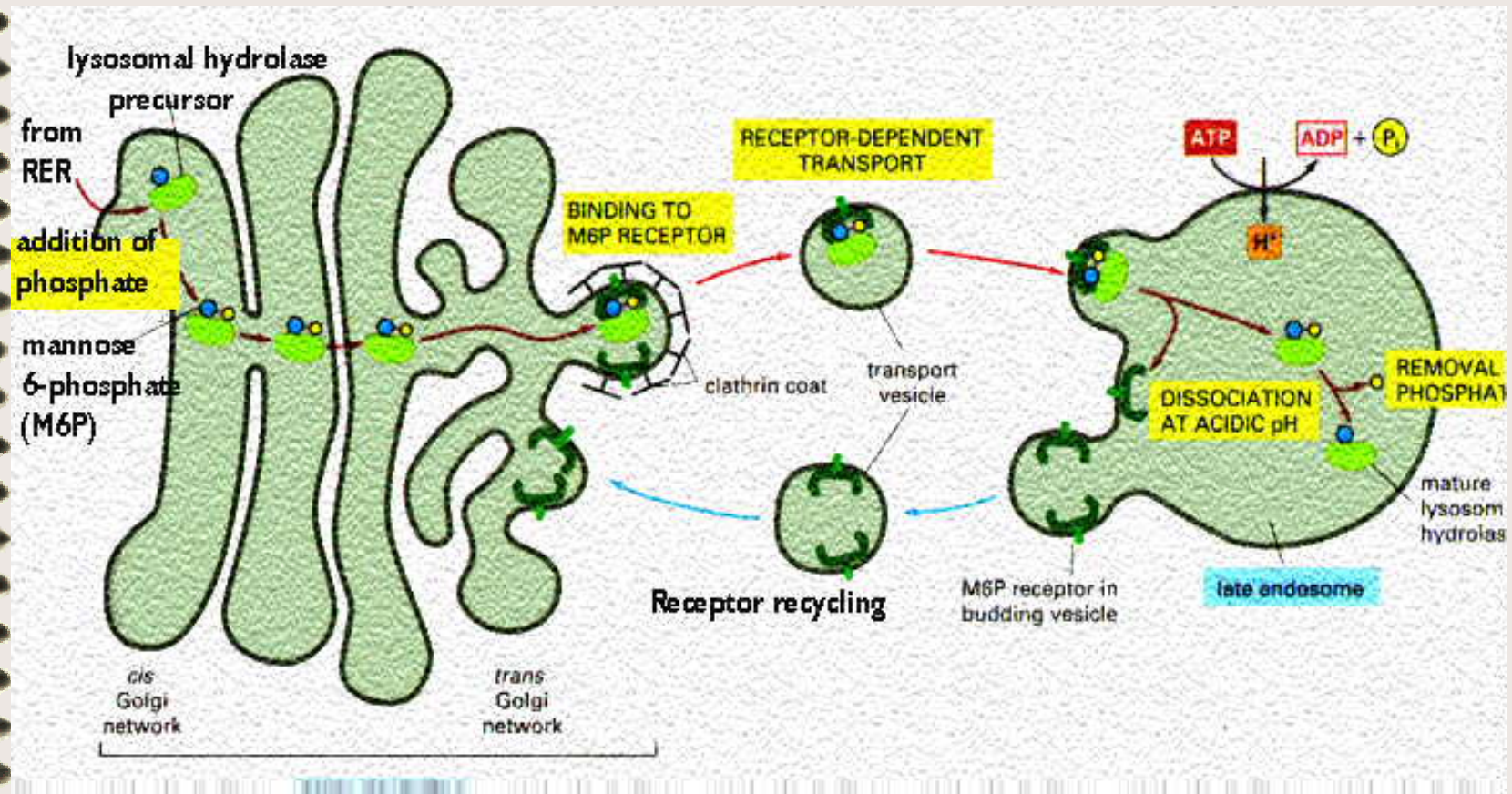


Helicobacter pylori



Golgi 体如何分拣溶酶体酶?

内质网合成溶酶体酶并糖基化，在Golgi体磷酸化，与受体结合，出芽，与初级溶酶体融合，与受体分离，磷酸基团水解



4.多糖: 能量储备物质或结构物质

同多糖

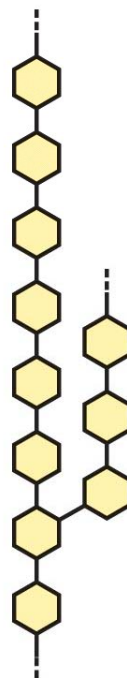
杂多糖

重要的多糖有
淀粉、糖原、
纤维素、氨基
葡聚糖等

Homopolysaccharides

Unbranched

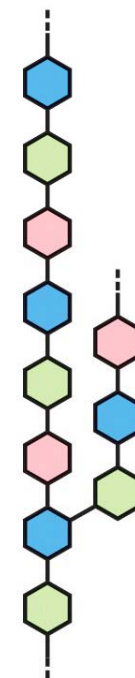
Branched



Heteropolysaccharides

Two monomer types, unbranched

Multiple monomer types, branched



Important polysaccharides

Storage Polysaccharides : 淀粉, 糖原

Structural Polysaccharides

Cellulose (纤维素)

Chitin (几丁质, 壳多糖)

Glycosaminoglycans (粘多糖)

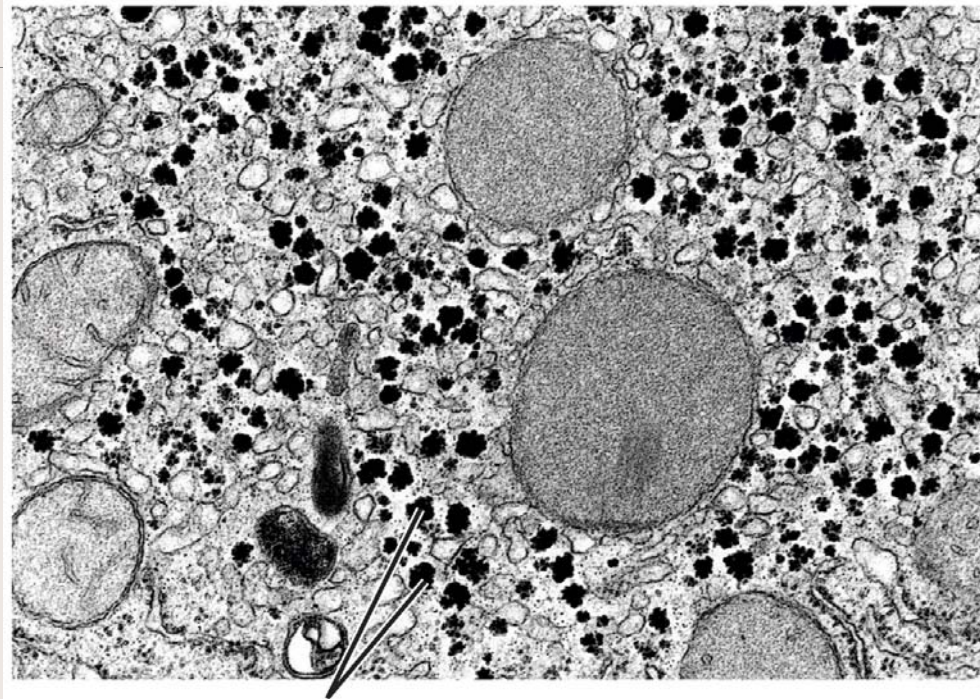
Proteoglycan (蛋白聚糖) Complex

4.1. 淀粉和糖原：多聚葡萄糖

淀粉 { 直链淀粉 α -1,4
支链淀粉 α -1,4 α -1,6

糖原 α -1,4 α -1,6

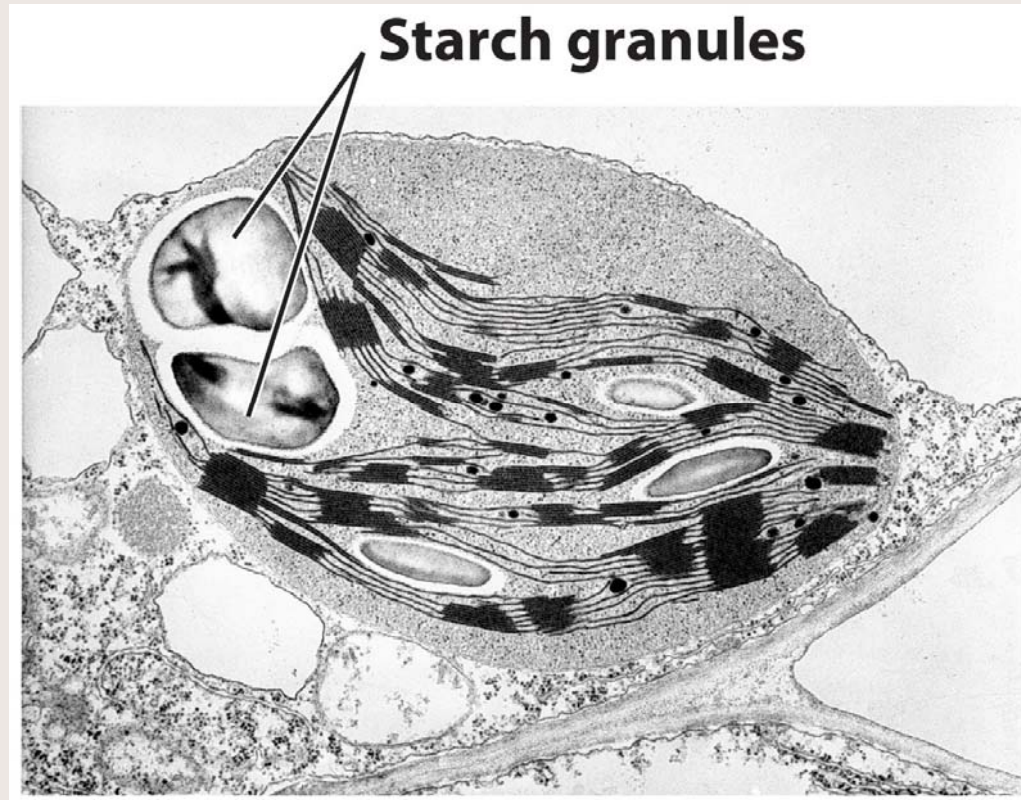
糖原（动物淀粉）



Glycogen granules

以颗粒形式存在于动物细胞的胞液中
贮存场所：肝脏，骨骼肌

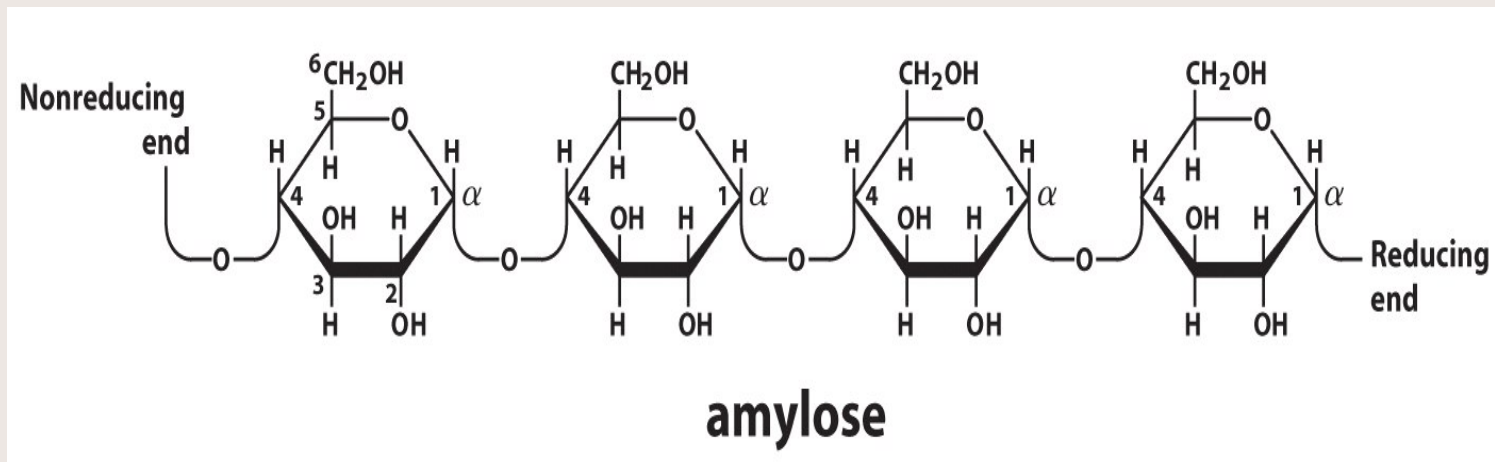
淀粉



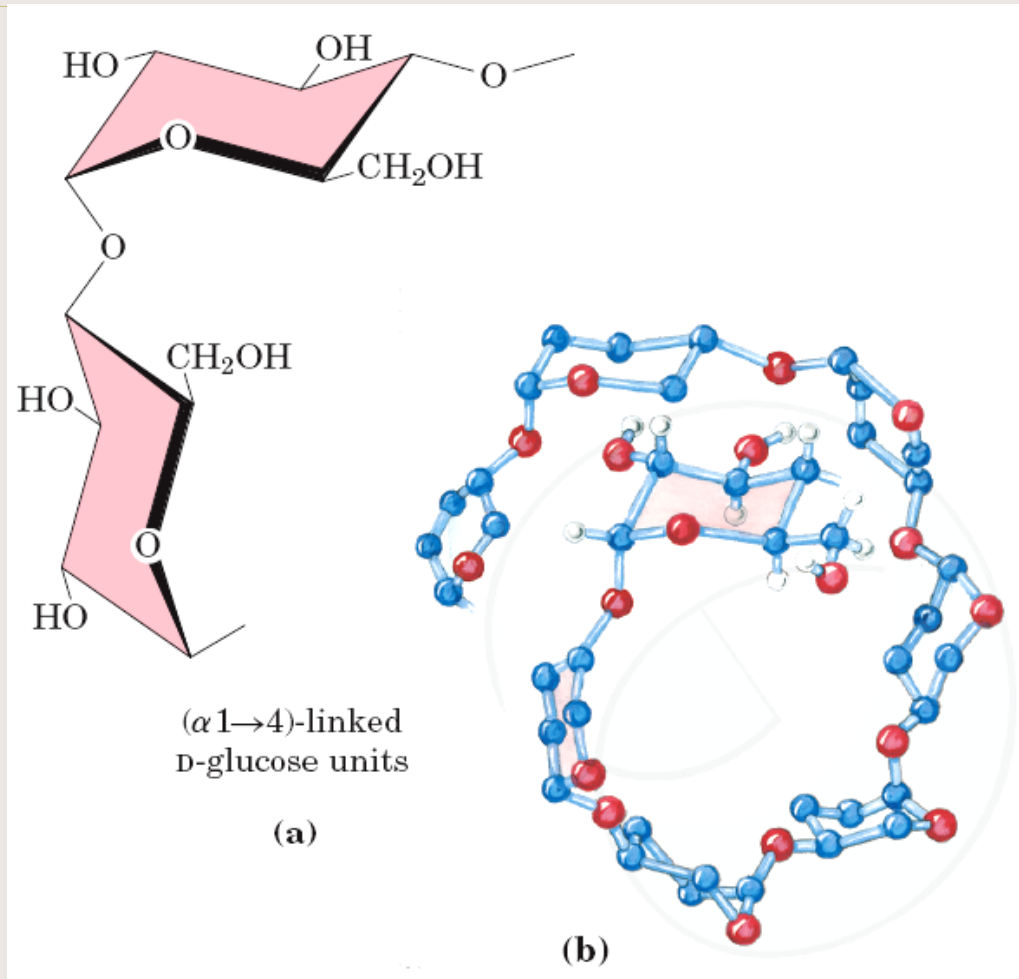
以granule（颗粒）形式贮存于cell中

直链淀粉amylose

α -1,4糖苷键

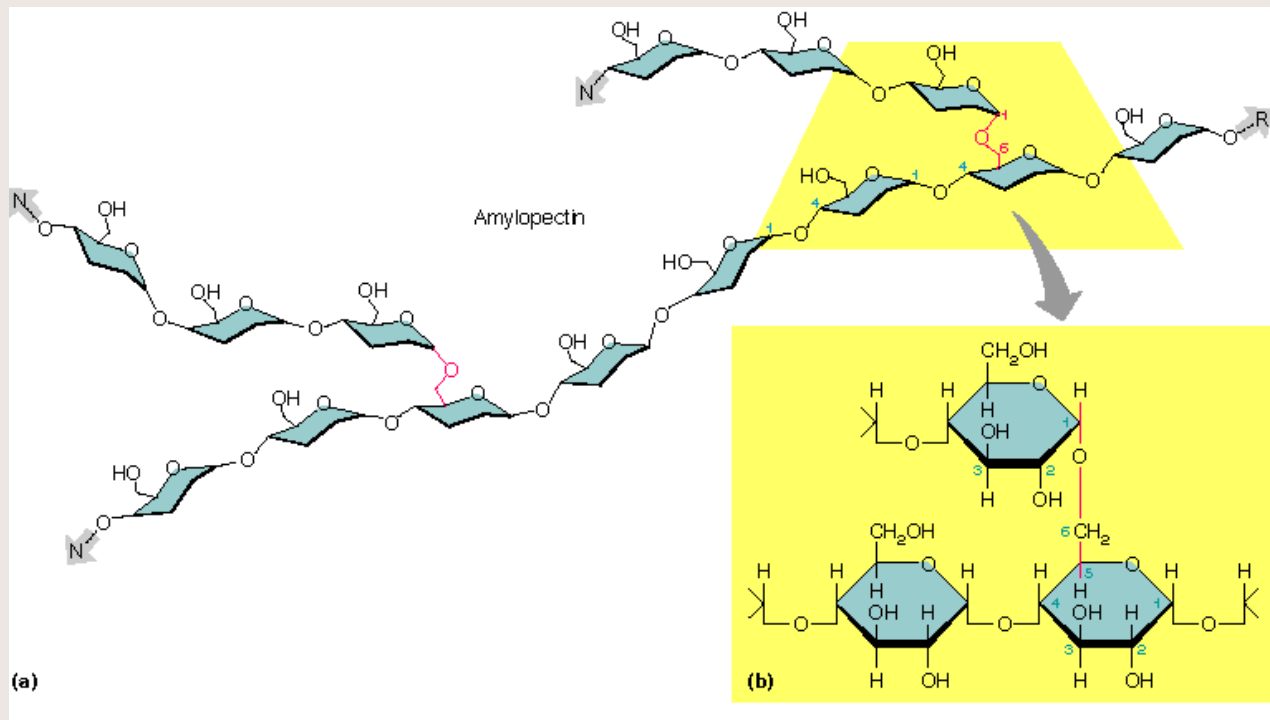


直链淀粉的二级结构 (螺旋状)

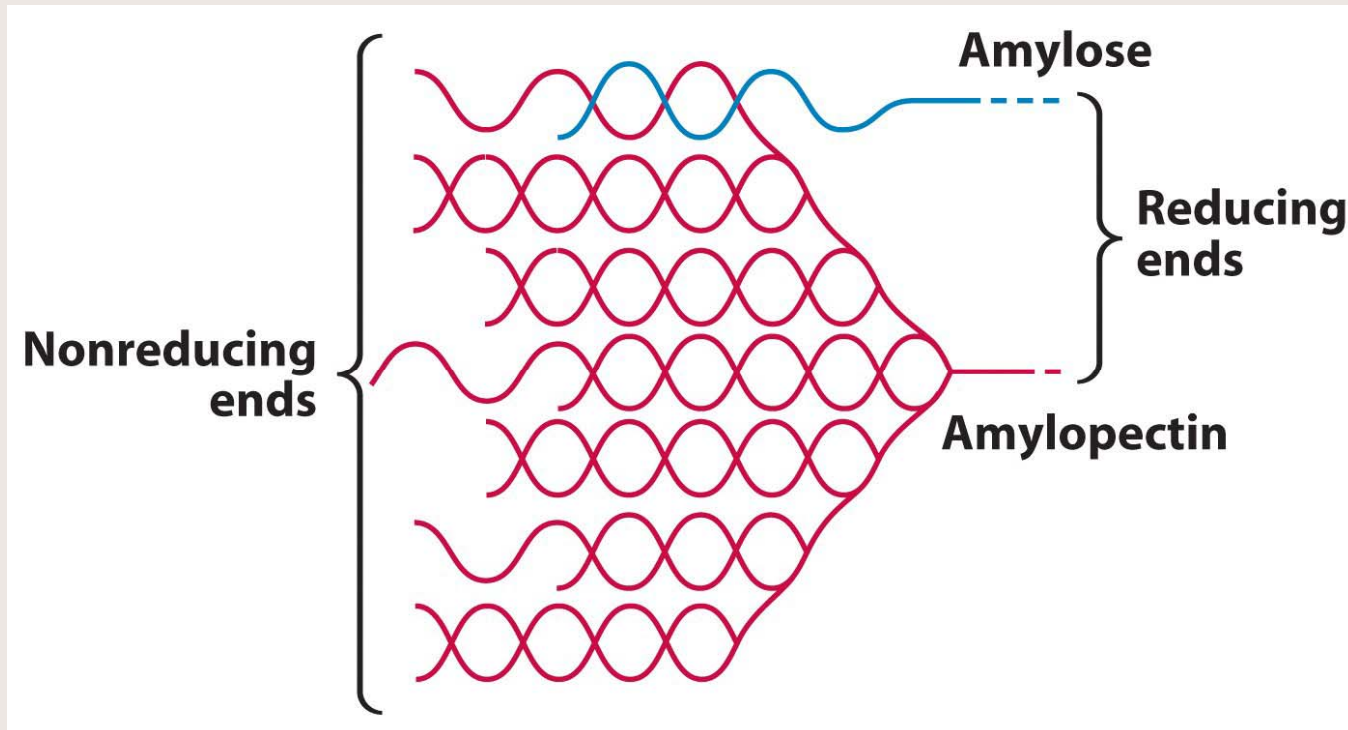


Amylopectin (支链淀粉)

a branched glucan (α -1,4 α -1,6)



淀粉粒的双螺旋结构



A cluster of amylose and amylopectin
in starch granules

糖原（动物淀粉）

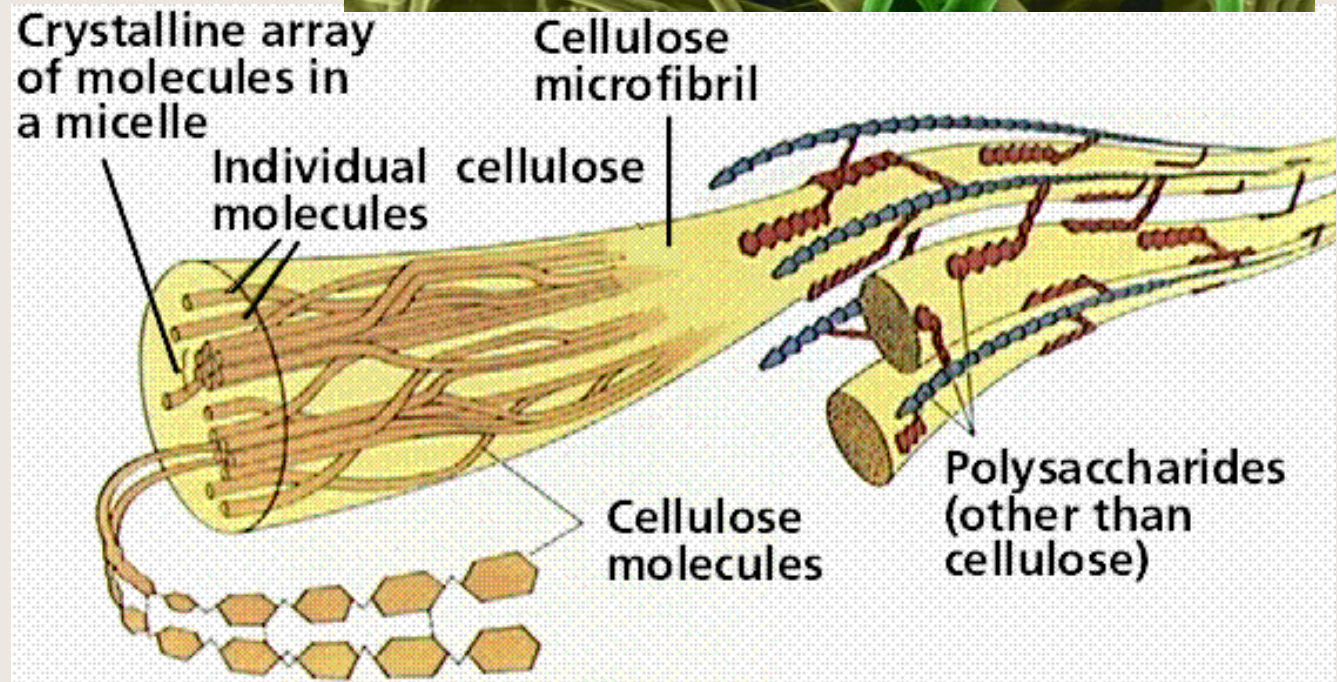
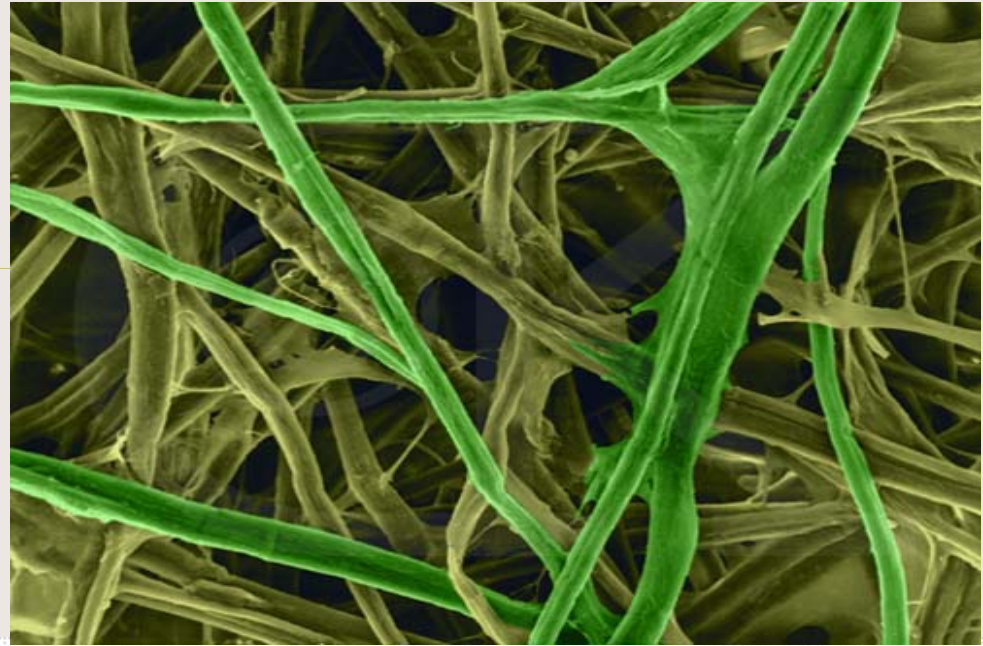
1. 糖原和支链淀粉结构很相似
2. 糖原分子比支链淀粉：分支多，链短，结构更紧密

4.2. Cellulose纤维素

1. 由D-葡萄糖通过 β -1,4糖苷键聚合而成
2. 平行的纤维素链由氢键聚集成束
3. 是植物和某些真菌、细菌的结构多糖，是Cell Wall的主要成分
4. 是生物圈最丰富的多聚物。

Cellulose

纤维素



纤维素的降解

- 大部分动物无法消化纤维素的 β -1,4 糖苷键
- 反刍动物 (**ruminants**, 如牛、马等) 体内的共生菌含 **cellulase** (纤维素酶), 可降解纤维素为葡萄糖
- 真菌 (**Fungi**) 也含有纤维素酶。

- Fungi (真菌) contain cellulases



Cellulose breakdown by woodfungi

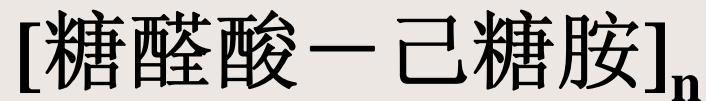
4.3. 几丁质(Chitin): 由N-乙酰- β -D-葡萄糖胺聚合而成, 又称壳多糖

- ◆ 是大部分真菌和某些藻类细胞壁的主要成分
- ◆ 是甲壳动物（虾、蟹）和昆虫的外骨骼的主要成分



4.4. 糖胺聚糖，粘多糖 (Glycosaminoglycans)

由糖醛酸和己糖胺聚合而成的杂多糖，是动，植物，特别是高等动物结缔组织**细胞外基质**中的一类结构多糖；结构式：



n: from 30 to 250

uronic acid (糖醛酸)

amine derivatives of hexoses (己糖胺)

糖胺聚糖的特性：

1. 单糖单位含有羧基，或硫酸基，
是酸性的
2. 常与蛋白质结合形成**蛋白聚糖**
(**proteoglycans**)，是脊椎动物细胞外基质的重要组成成分

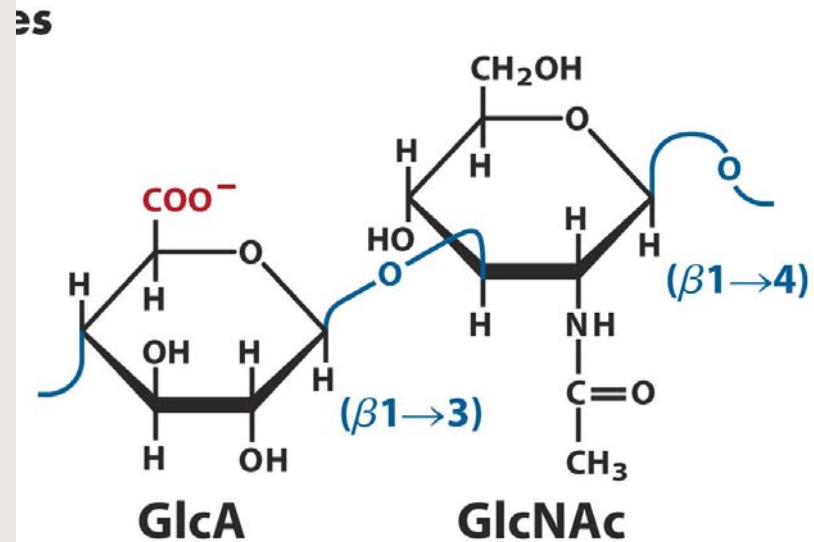
糖胺聚糖的功能

- 形成凝胶样的高等动物结缔组织胞外基质
- 亲水性强，保持疏松结缔组织中的水分
- 为多价阴离子，能调节 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 在组织中的分布
- **HA**粘滞性强，润滑、保护关节面
- 促进创伤愈合
- 防治凝血（肝素）

常见糖胺聚糖

1. 分子量大;
2. 能大量吸水，**1000~10000**倍自身体积。

oglycan Repeating disaccharide



透明质酸HA

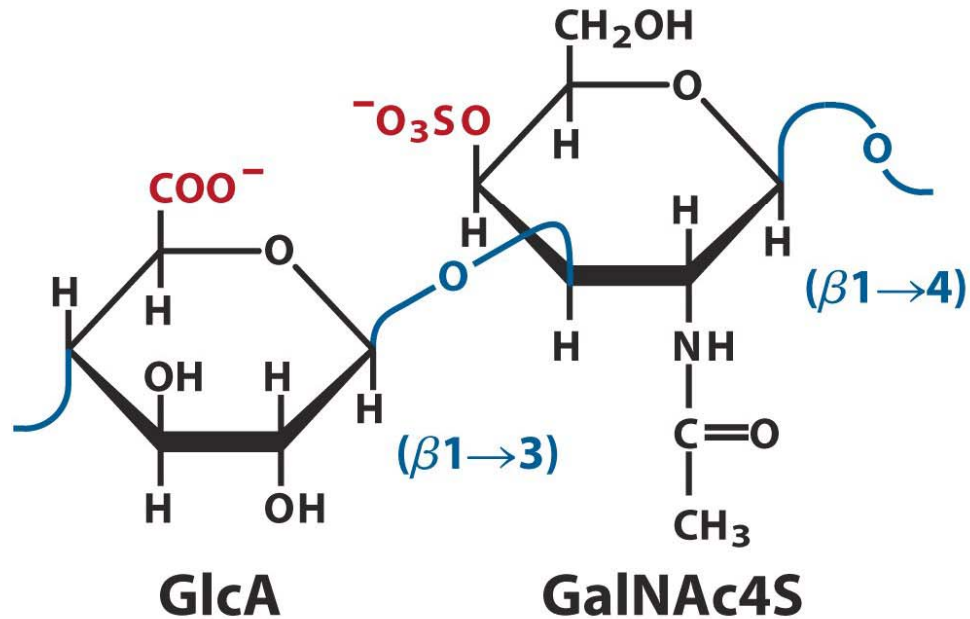
常见糖胺聚糖

Glycosaminoglycan Repeating disaccharide

**Number of
disaccharides
per chain**

**Chondroitin
4-sulfate**

20-60



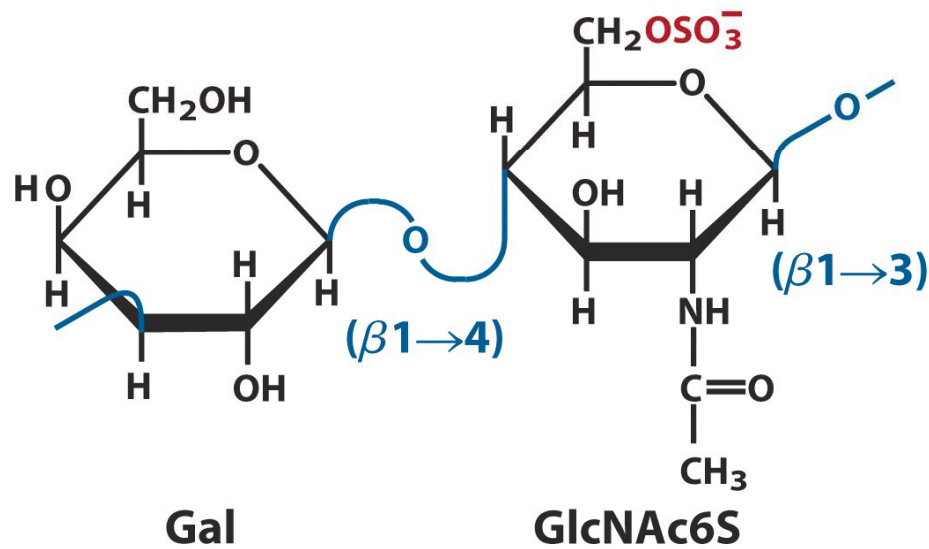
硫酸软骨素CS

常见糖胺聚糖

Glycosaminoglycan Repeating disaccharide

Number of
disaccharides
per chain

Keratan
sulfate
~25



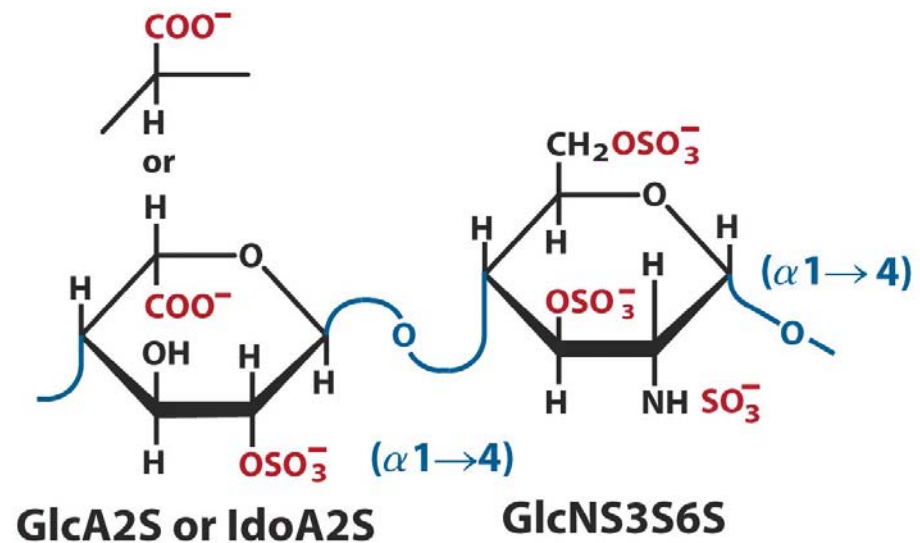
硫酸角质素KS

常见糖胺聚糖

Glycosaminoglycan Repeating disaccharide

Number of disaccharides per chain

Heparin
15-90



肝素是天然抗凝血剂

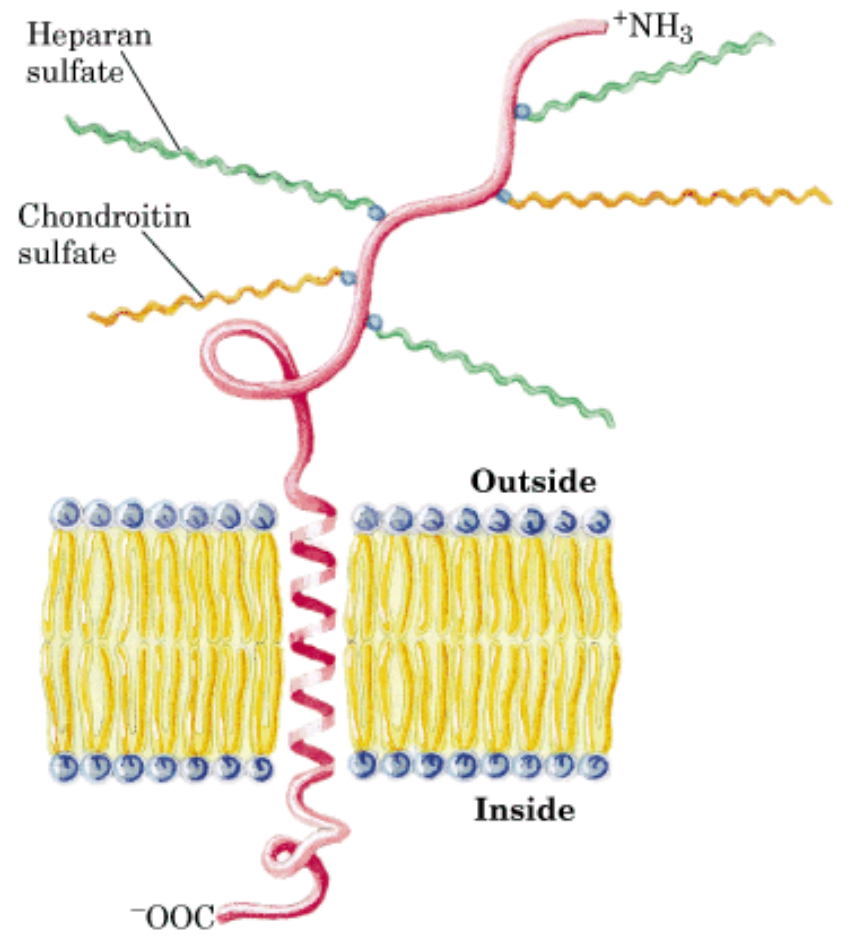
肝 素

5. 糖复合物 (Glycoconjugates)

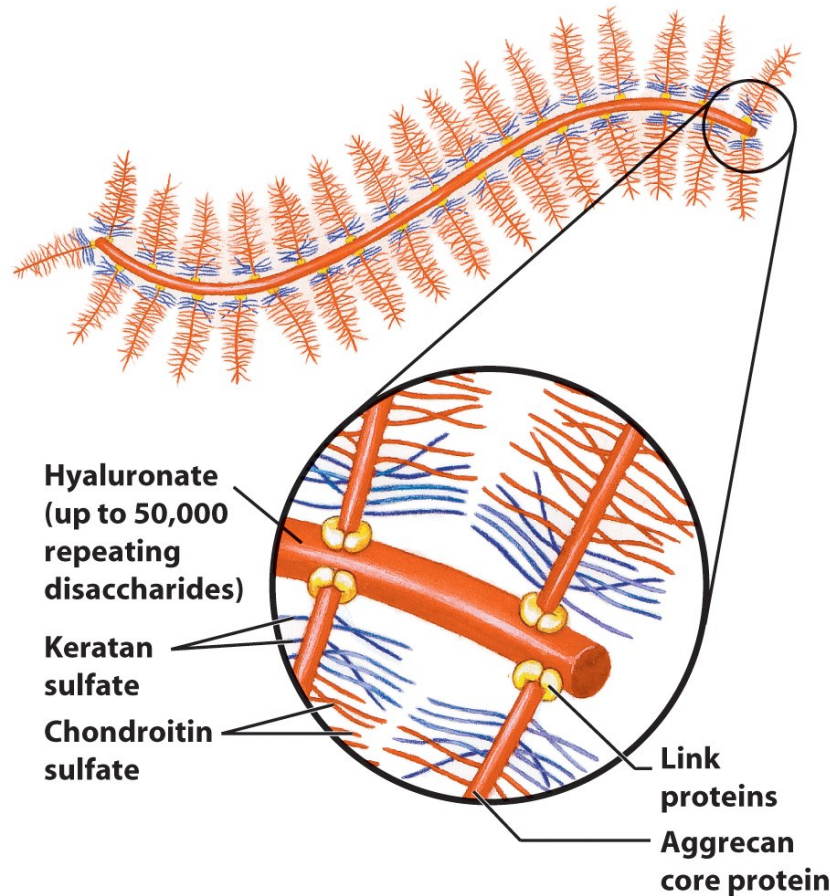
Proteoglycans(蛋白聚糖)
Glycoproteins(糖蛋白)
and Glycolipids (糖脂)

5.1. 蛋白聚糖

1. 一般位于胞外基质或细胞表面
2. 多条糖链与一核心蛋白连接
3. 糖占质量的大部分，是生物活性的主要部分
4. 是结缔组织的主要成分



蛋白聚糖聚合物



One very long molecule of HA — — about 100 molecules of the **core protein aggrecan**

contains many covalently bound CS and KS chains

Link proteins mediate the core protein–HA interaction

蛋白聚糖聚合物

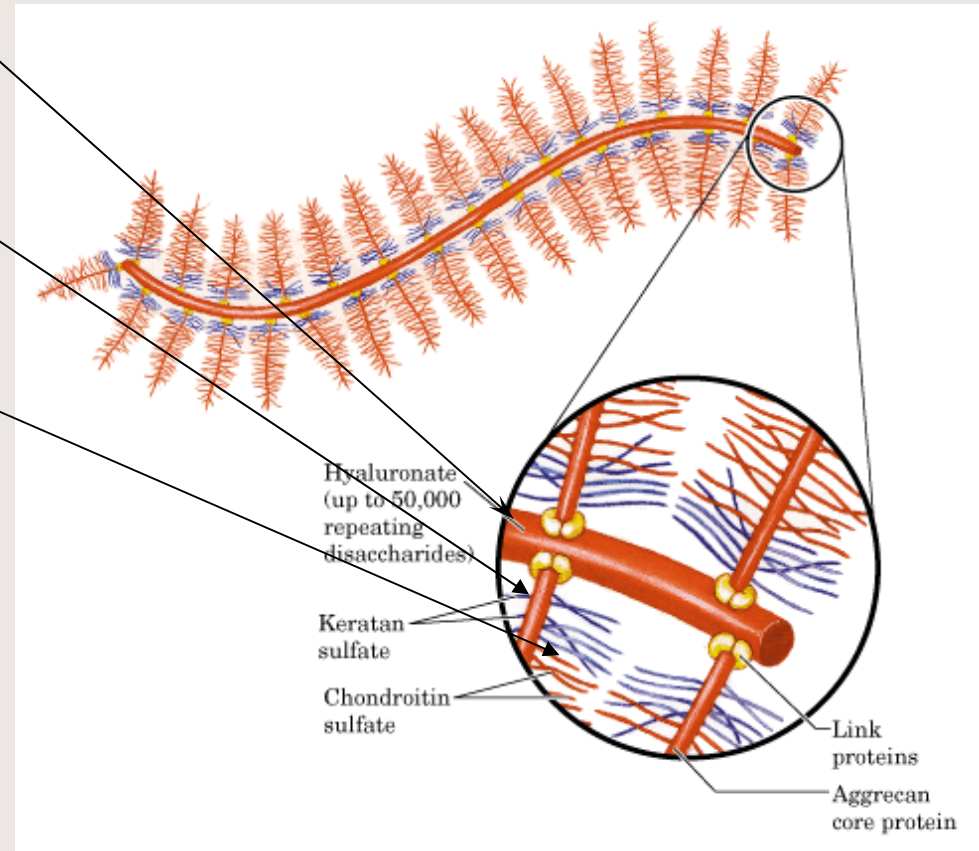
I. 透明质酸HA

II. 聚合蛋白
(aggrecan)

III. 蛋白聚糖

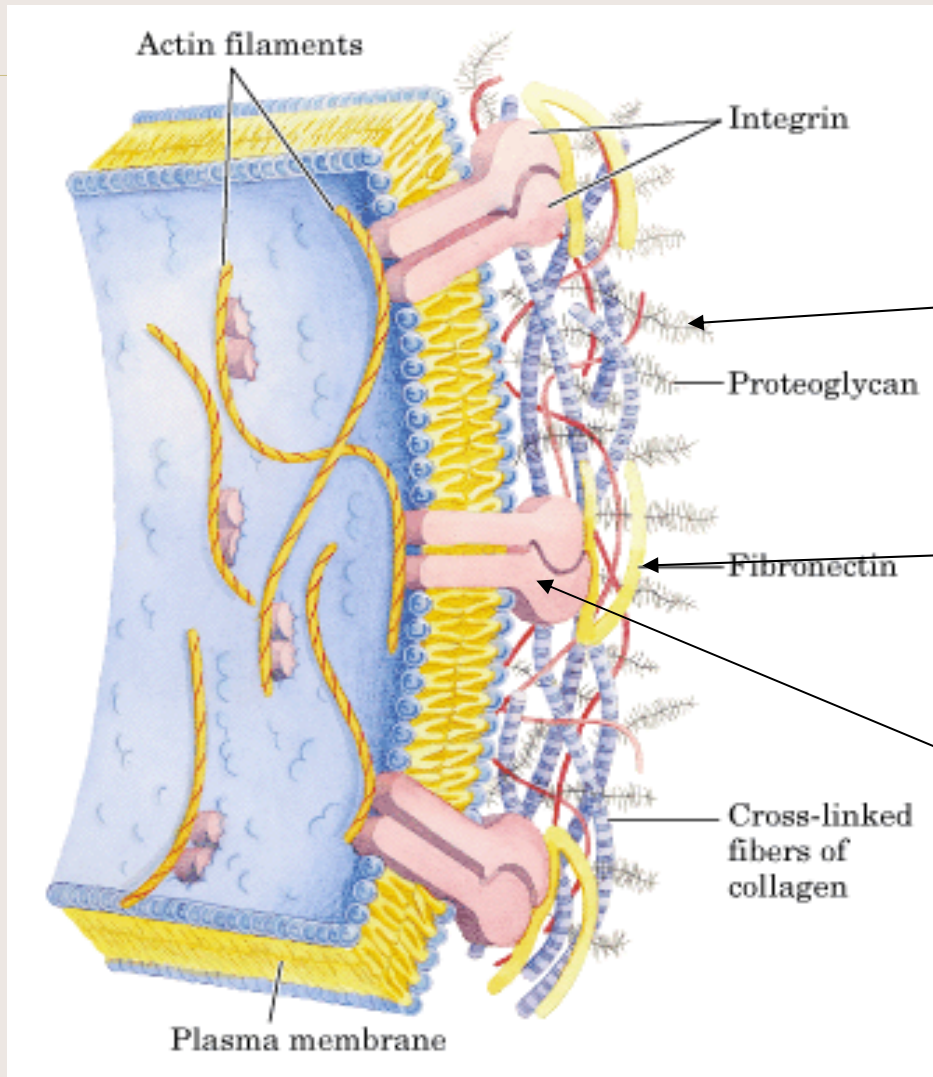
相当于一个细菌的大小

$$M_r > 2 \times 10^8$$



Proteoglycan structure in bovine cartilage (牛软骨)

细胞与胞外基质的相互作用



1. 蛋白聚糖

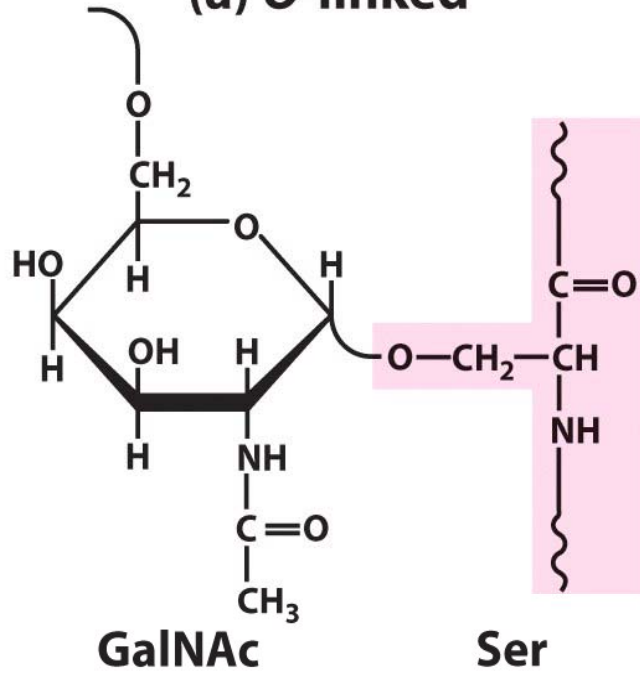
2. 基质蛋白（如 fibronectin）

3. 膜蛋白（如 integrin）

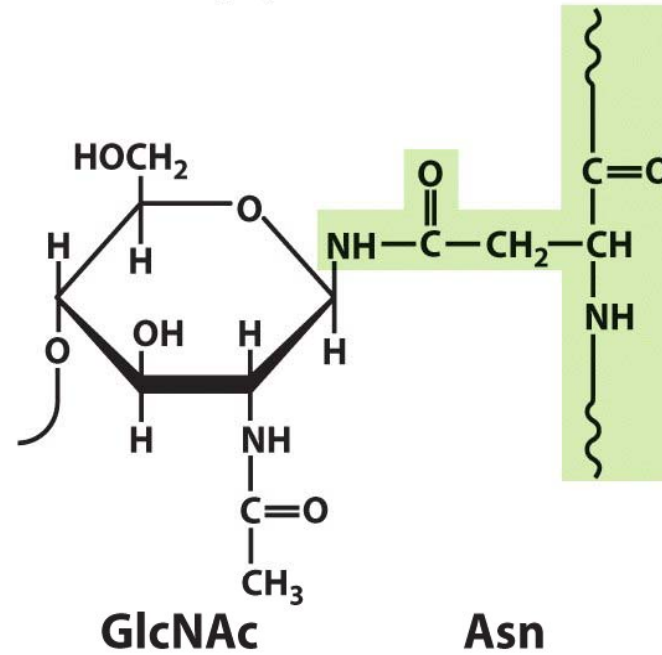
5.2. 糖蛋白Glycoproteins

1. 糖含量变化大，一般含2-16个以寡糖；
2. 糖的结构相对复杂多样，信息丰富；
3. 性质更接近于蛋白质，多见于膜蛋白和分泌性蛋白（如抗体，激素，乳汁蛋白）；
4. 糖与蛋白有两种连接方式：
 - O-连接with 丝氨酸Ser， 苏氨酸，
 - N-连接with 天冬酰胺Asn

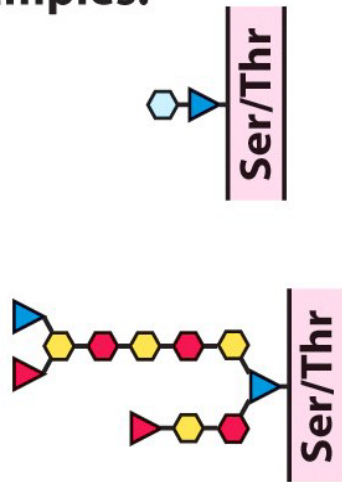
(a) O-linked



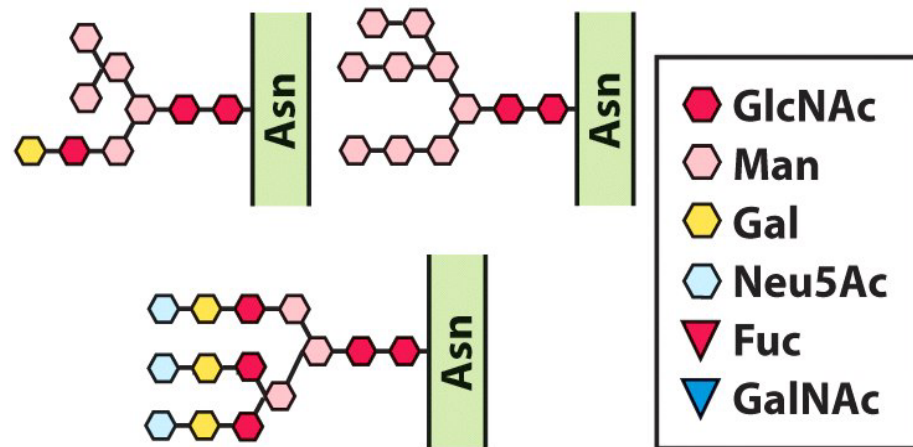
(b) N-linked



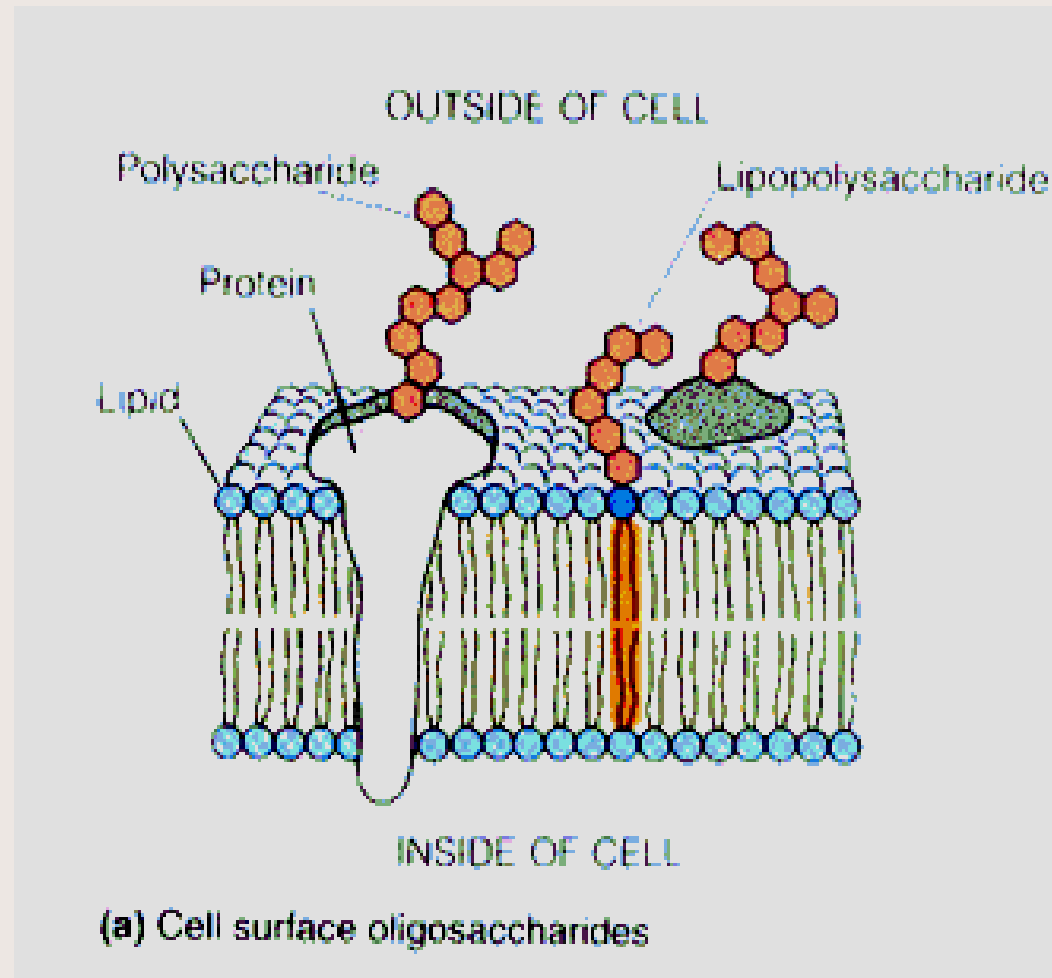
Examples:



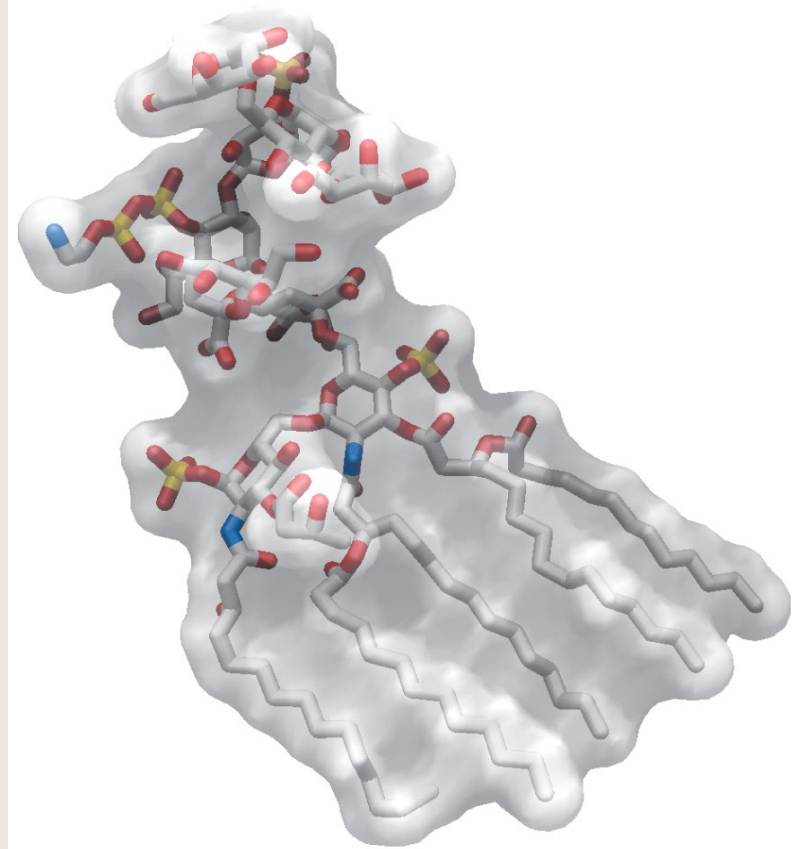
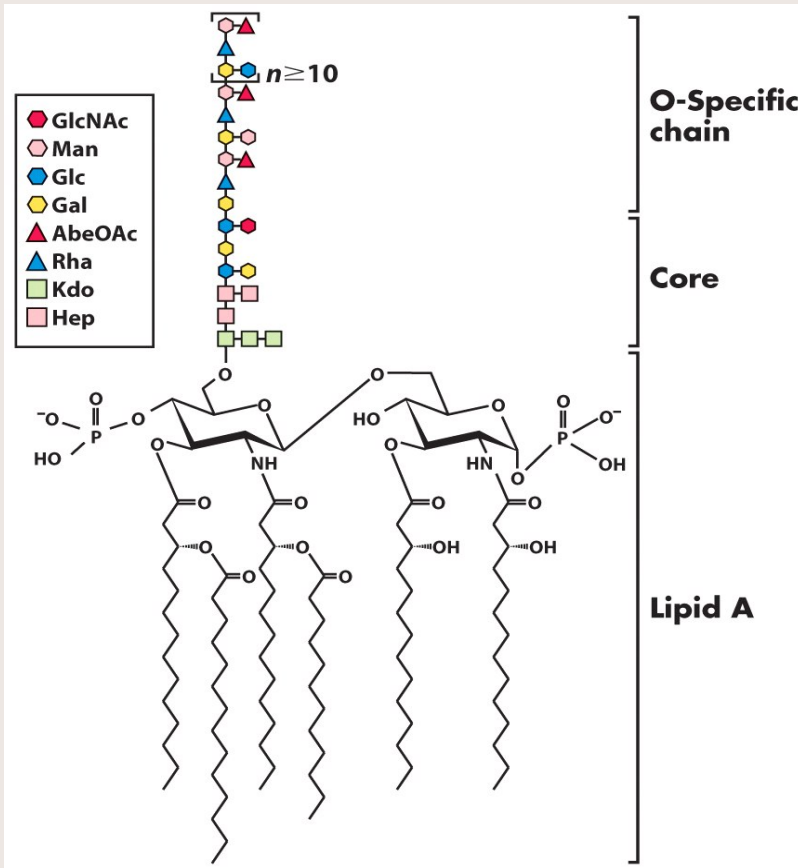
Examples:



5.3.lipopolysaccharides脂多糖and Glycolipids糖脂是细胞膜的组成成分



脂多糖是革兰氏阴性细菌 细胞外膜的主要成分



Bacterial lipopolysaccharides

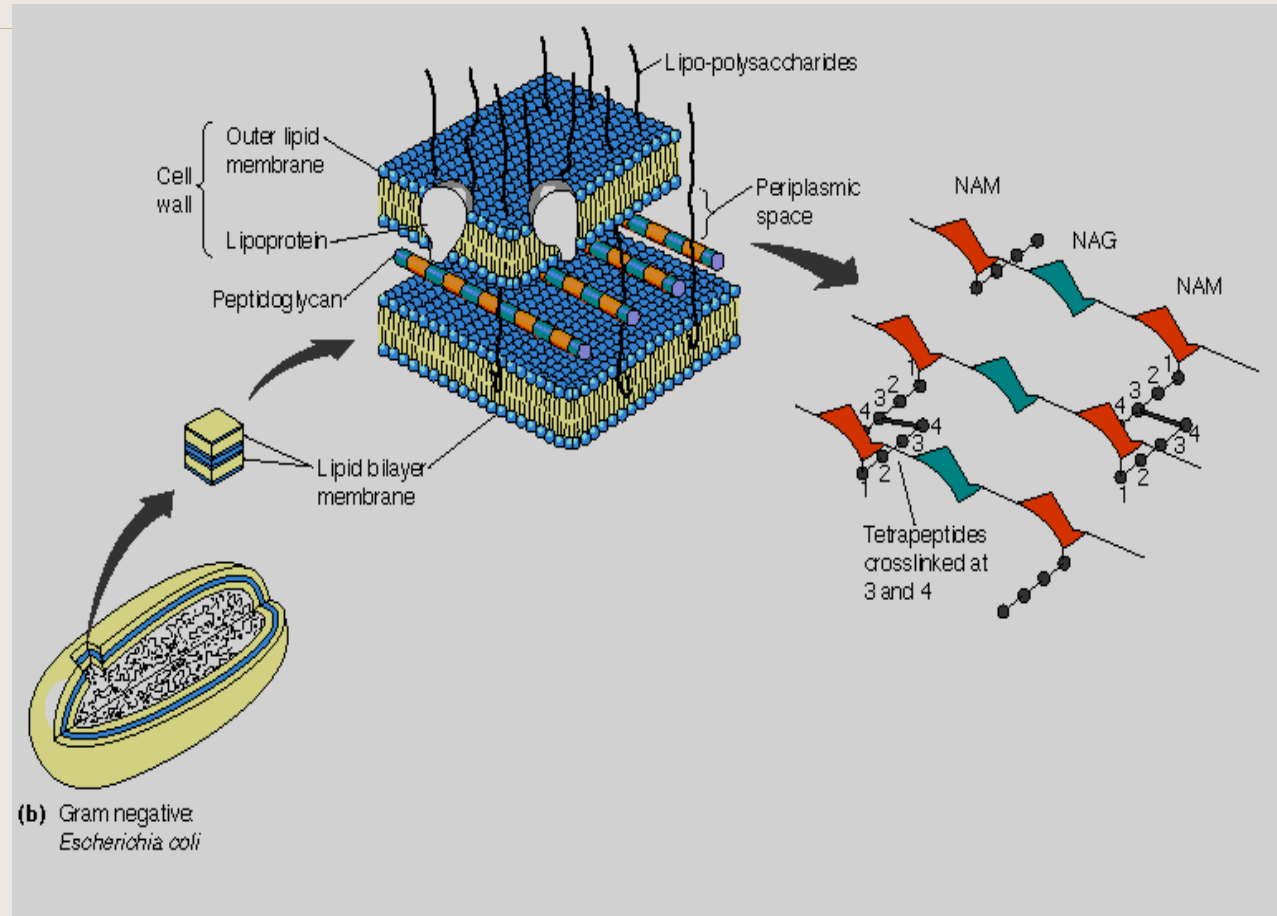
Cell wall of Gram-negative bacteria

外膜

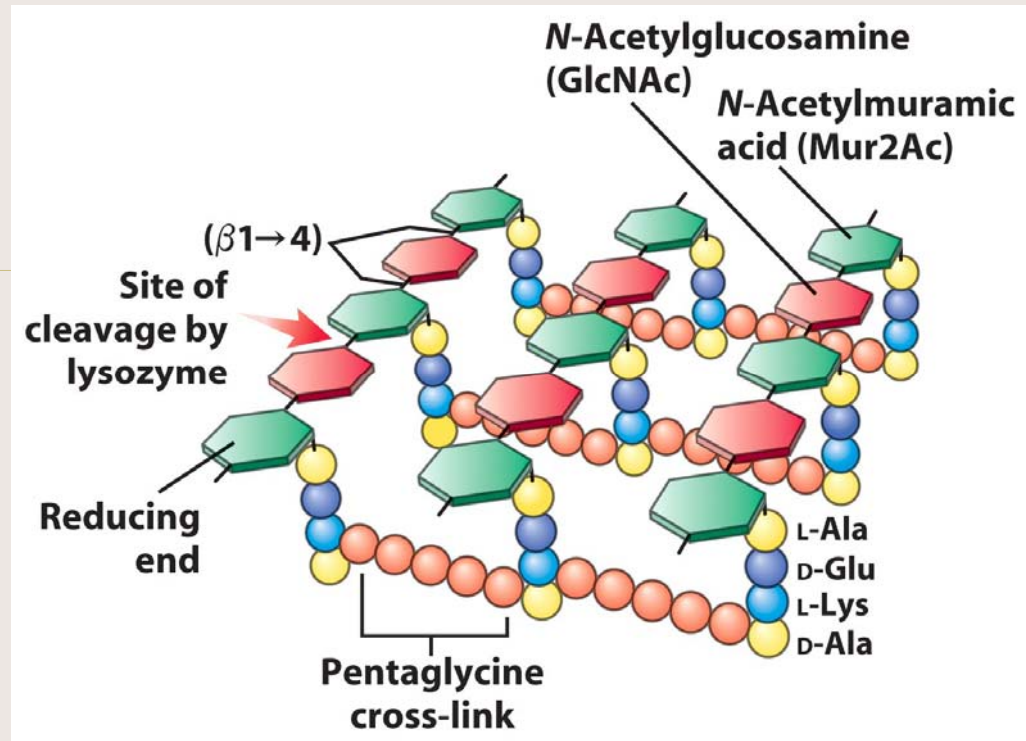
单层肽
聚糖

内膜

E.Coli



5.4. 肽聚糖 peptidoglycan



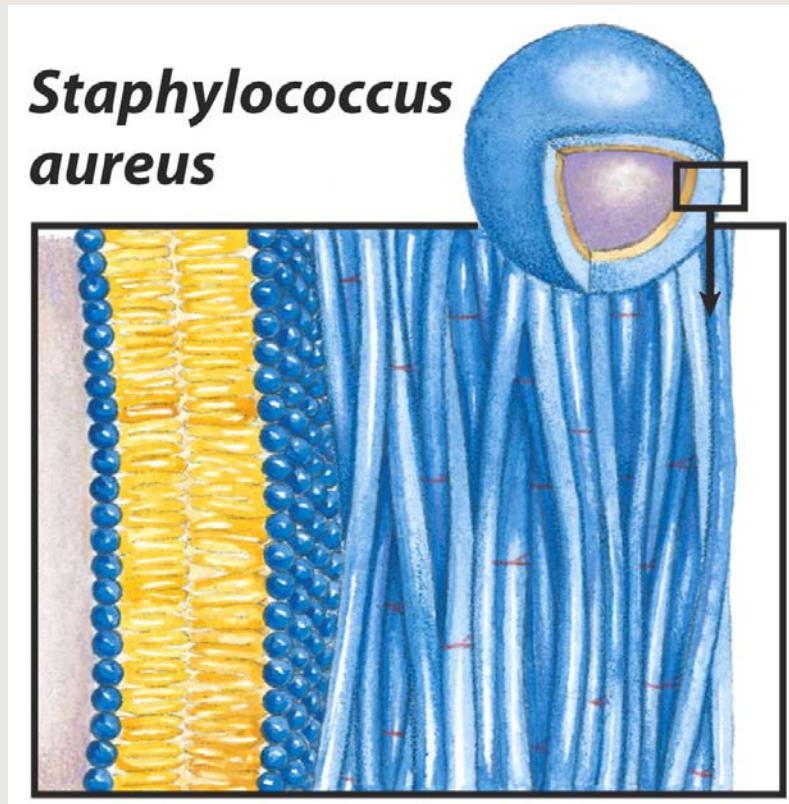
四肽 (L-, D- 氨基酸)

二糖 { NAG (GlcNAc) N-乙酰葡萄糖胺
NAM (MurNAc) N-乙酰胞壁酸

Cell Walls of Gram-positive bacteria

- 细胞膜外有多层相互交联的肽聚糖

eg.
Staphylococcus aureus 葡萄状球菌



problems

小综述：糖在生物分子 信号识别中的作用

A spiral-bound notebook with a brown cover and a white page. The text "The End!" is written in large, 3D, green, textured letters. The notebook has a silver spiral binding on the left side.

The End!