

内 容 简 介

本书是在深受读者欢迎的第一版基础上修订而成,共包含 14 章,立题 251 个,基本包括了国内高等院校基础生物化学和普通生物化学教学大纲的主要内容。要点问答部分设计新颖,以问题的形式,提出并解答生物化学课堂需要讲授的要点和难点,便于学生快速自学与复习,达到事半功倍的效果。另外每章后面均附有练习题及参考答案,帮助读者举一反三,融会贯通。

本书由具有多年丰富教学经验的老教师编写,针对生物化学初学者的学习和复习而设计,不仅适合在校学生阅读参考,对于准备参加研究生入学考试、自学考试的学生也是一本很有用的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

基础生物化学题解/郭静成,滕晓月编著. —2 版. —北京:科学出版社, 2002. 2

ISBN 7-03-009470-0

I. 基… II. ①郭…②滕… III. 生物化学-高等学校-解题 IV. Q5-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 053579 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1990年3月北京农业大学出版社第一版

2002年2月第二版 开本:787×1092 1/16

2002年2月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—4 000 字数:394 000

定价:26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

生物化学是一门重要的专业基础课,它与生物科学、医药科学、农业科学、食品科学、轻化工等有极密切的关系。学好生物化学是深入学习和研究这些学科必备的条件。为了帮助广大学生较快和较好地掌握生物化学知识,特编写了《基础生物化学题解》一书,供大家阅读,以巩固课堂学习内容和收获。

《基础生物化学题解》包含 14 章,共立题 251 个,基本包括国内高等院校基础生物化学和普通生物化学教学大纲中列出的主要内容。每章中所提出的问题,都是该章中需要讲授的重点问题。另外每章后面均附有练习题,这是本书的重要组成部分。练习题中提出了许多重要的生物化学概念和知识,希望读者认真地做习题,测试自己,然后根据参考答案检查自己对生物化学知识掌握的程度。

本书不仅适合在校的学习生化的学生阅读参考,对于准备参加研究生考试的学生、参加自学考试的学生以及有关青年科技工作者也是一本很有用的参考读物。本书能使读者花费较少的时间,获得较多的知识。

在本书编写过程中,参阅了国内外许多优秀的有影响的教材(已列于参考文献中),作者在此表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限,加之编写时间紧迫,错误和缺点在所难免,希望读者批评指正。

编者

2001 年于中国农业大学

目 录

第一章 糖类的化学

1-1 什么是碳水化合物?	1
1-2 糖类物质如何分类?	1
1-3 单糖为什么具有旋光性?	2
1-4 什么是还原糖? 为什么蔗糖不是还原糖?	2
1-5 葡萄糖溶液为什么有变旋现象?	3
1-6 在糖的化学中 D、L、 α 、 β 、(+)、(-)各表示什么?	4
1-7 葡萄糖有链状和环状结构是根据什么事实提出的?	4
1-8 什么是单糖的异构化作用?	5
1-9 什么是糖苷? 有哪几种类型?	6
1-10 什么是单糖的衍生物? 重要的有哪些?	7
1-11 蔗糖、麦芽糖、乳糖在结构和性质上有什么重要相同点和不同点?	8
1-12 什么是环糊精? 其结构有什么特点?	9
1-13 什么是同质多糖? 有哪些同质多糖?	9
1-14 何谓杂多糖?	10
1-15 半纤维素的组成成分和结构有什么特点?	11
1-16 纤维素的组成和结构怎样?	11
1-17 什么是糖蛋白? 糖与蛋白质是如何结合的?	12
1-18 什么是黏多糖? 常见的有哪些?	12
1-19 糖蛋白有什么生物功能?	13
练习题	14
参考答案	16

第二章 脂 类

2-1 什么是脂类? 如何分类? 有什么生物学功能?	18
2-2 怎样用简写方法表示脂肪酸分子结构?	18
2-3 在高等动植物中所含的脂肪酸有什么共同点和不同点?	19
2-4 什么是皂化值? 有什么用处?	19
2-5 什么是油脂的酸值? 什么是酸败作用?	20
2-6 什么是油脂的碘值?	20
2-7 怎样才能知道油脂中是否含有带羟基的脂肪酸?	21
2-8 植物油脂(三酰甘油酯)中脂肪酸的组成有何特点?	21

2-9 蜡是由什么形成的?有什么功用?	22
2-10 什么是磷脂?为什么说磷脂是两性化合物?	22
2-11 甘油磷脂分子前常冠以 S_n 、L、D、 α 、 β 等符号,表示什么含义?	23
2-12 植物中存在有哪些磷脂?	23
2-13 什么是糖脂?	25
2-14 什么是硫脂?	26
2-15 什么是萜类化合物?	27
2-16 什么是固醇?	28
练习题	29
参考答案	31

第三章 核 酸

3-1 什么是核酸?怎样分类?各类中包括哪些类型?	33
3-2 什么是核酸的修饰成分?	33
3-3 环化核苷酸是怎样形成的?它有什么重要的生理功能?	34
3-4 核苷酸为什么能吸收紫外光?	35
3-5 怎样用缩写符号表示核酸的组分?	36
3-6 核苷酸及其衍生物有哪些重要的生理功能?	36
3-7 什么是 Chargaff 定则?	37
3-8 DNA 双螺旋结构模型的主要特点是什么?该模型的建立有什么生物学意义?	38
3-9 什么是 A 型 DNA 双螺旋结构?	38
3-10 什么是 Z-DNA?	39
3-11 维持 DNA 分子双螺旋结构的力是什么?	40
3-12 什么是 DNA 的三级结构,理化性质上有什么特点?	40
3-13 真核 mRNA 和原核 mRNA 各有什么特点?	41
3-14 mRNA 帽状结构是怎样形成的?有什么功能?	42
3-15 tRNA 分子有哪些共同的特征?	43
3-16 什么是 T_m 值? T_m 值大小与哪些因素有关?	43
3-17 什么是 DNA 变性?DNA 变性后理化特性有何变化?	45
3-18 提取 DNA 时要注意什么?	45
练习题	46
参考答案	48

第四章 蛋 白 质

4-1 蛋白质有哪些重要的生物学功能?蛋白质元素组成有何特点?	52
4-2 组成蛋白质的氨基酸有多少种?如何分类?	53

4-3	组成蛋白质的 20 种氨基酸在结构上有什么共同特点?	55
4-4	什么是非蛋白质氨基酸和蛋白质的稀有氨基酸?	56
4-5	什么是氨基酸的等电点(pI)? 为什么等电点(pI) = $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$?	57
4-6	天冬氨酸和赖氨酸的等电点如何计算?	58
4-7	什么是肽键、肽、寡肽和多肽? 肽有什么重要特性?	59
4-8	什么是肽单位? 肽单位有什么特征?	60
4-9	为什么可以用紫外吸收法测定蛋白质含量?	60
4-10	什么是桑格反应(Sanger reaction)?	61
4-11	什么是艾德曼反应(Edman reaction)?	61
4-12	什么是蛋白质的一级结构? 如何测定蛋白质的一级结构?	62
4-13	什么是多肽链的 N 端和 C 端? 如何测定?	63
4-14	用什么方法可将蛋白质多肽链进行专一性断裂?	64
4-15	用什么方法可以拆开肽链中的二硫键?	65
4-16	在蛋白质一级结构测定中, 如何确定原多肽链中二硫键的位置?	66
4-17	为什么说蛋白质的一级结构决定它的三级结构?	66
4-18	构象与构型有何区别? 目前研究蛋白质构象的主要方法是什么?	67
4-19	什么是蛋白质的二级结构? 有几种基本类型? α -螺旋和 β -折叠各有何特点?	67
4-20	什么是 α -碳原子的二面角 Φ 和 Ψ ?	68
4-21	肽链骨架构象的两个立体化学原则是什么? 为什么右手 α -螺旋结构最稳定?	69
4-22	什么是超二级结构及结构域(domain)?	69
4-23	什么是蛋白质的三级结构? 有何特点?	70
4-24	维持蛋白质构象的次级键有哪些?	71
4-25	什么是蛋白质的四级结构?	72
4-26	蛋白质的结构与功能之间有什么关系?	72
4-27	什么是蛋白质的等电点? 稳定蛋白质胶体系统的因素是什么?	74
4-28	蛋白质的盐溶和盐析有何不同?	74
4-29	什么是蛋白质的变性作用和复性作用? 哪些因素可以引起蛋白质变性? 变性 蛋白质的性质发生了哪些变化?	74
4-30	常用来测定蛋白质分子质量的方法有几种? 其原理是什么?	75
4-31	蛋白质分子中有哪些可解离的基团? 这些基团有什么生理意义?	76
4-32	胶原蛋白的组成和构象有什么特点?	77
	练习题	77
	参考答案	83

第五章 酶

5-1	什么是酶? 酶的化学本质是什么? 如何证明?	86
-----	------------------------------	----

5-2	酶和一般催化剂有何共性? 又有什么区别?	86
5-3	什么是酶的习惯命名法和系统命名法?	87
5-4	酶如何进行分类?	87
5-5	酶的化学组成有何特点? 什么是全酶? 酶的辅助因子有哪些?	88
5-6	什么是单体酶、寡聚酶和多酶复合体? 什么是多酶体系?	88
5-7	什么是酶的活性中心? 酶活性中心有哪些特点? 组成活性中心的氨基酸有哪些?	89
5-8	什么是酶的专一性? 有哪几种类型?	90
5-9	什么是“锁钥学说”? 什么是酶的“诱导契合”学说? 该学说说明了什么?	91
5-10	酶为什么能加速化学反应速度?	91
5-11	酶是如何降低反应活化能的?	92
5-12	酶降低反应活化能实现高效率的重要因素是什么?	93
5-13	什么是酶原? 什么是酶原的激活?	94
5-14	试扼要说明酶的催化机制?	95
5-15	什么是米氏方程? K_m 的意义是什么? 如何求米氏常数?	96
5-16	什么是酶的最适 pH? pH 如何影响酶的活力?	97
5-17	什么是酶的最适温度? 温度如何影响酶促反应速度?	98
5-18	测定酶活力时为什么要加过量的底物?	98
5-19	什么是酶的激活剂? 重要的激活剂有哪些?	99
5-20	什么是酶的抑制作用? 可逆抑制作用和不可逆抑制作用有什么区别? 又怎样区别?	99
5-21	竞争性抑制、非竞争性抑制和反竞争性抑制作用的主要区别是什么? 它们在酶促反应中会使 V_{max} 和 K_m 值发生什么变化?	100
5-22	重要的酶抑制剂有哪些?	102
5-23	什么是别构酶(变构酶)? 别构酶有什么特点? 什么是别构效应? 别构酶的调节机制是怎样的?	103
5-24	什么是同工酶、诱导酶和共价调节酶?	104
5-25	酶活力与酶的比活力有何区别? 什么是酶的转换数?	105
5-26	测定酶活力时,为什么要测定酶反应的初速度?	106
5-27	如何分离提纯酶? 操作中应注意什么?	106
5-28	什么是酶工程? 酶工程如何分类? 什么是固定化酶? 其优点是什么?	107
	练习题	108
	参考答案	113

第六章 维生素与辅酶

6-1	维生素有什么特点? 维生素如何分类?	116
6-2	TPP 是何种维生素的衍生物? 是什么酶的辅酶? 其功能基团是什么?	117
6-3	核黄素是什么酶的辅基? 其功能基团是什么?	117

6-4	泛酸是何种辅酶的成分? 这种辅酶有什么功能? 其功能基团是什么?	118
6-5	烟酰胺是什么辅酶的成分? 这类辅酶有何功能? 其功能基团是什么?	119
6-6	磷酸吡哆醛是何种维生素的衍生物? 它在代谢中有什么作用?	120
6-7	生物素是什么酶的辅酶? 在代谢中有什么作用?	121
6-8	什么是四氢叶酸? 在代谢中有什么作用?	122
6-9	什么是维生素 B ₁₂ 辅酶? 在代谢中有什么作用?	123
6-10	硫辛酸有什么特点? 在代谢中有什么作用?	125
6-11	抗坏血酸在代谢中有什么作用?	125
	练习题.....	126
	参考答案.....	128

第七章 生 物 膜

7-1	构成生物膜的化学成分有哪些?	129
7-2	为什么说生物膜具有不对称性和流动性? 什么是“流动镶嵌”模型?	129
7-3	生物膜有哪些重要的功能?	130
7-4	物质进出细胞的主动运输与被动运输的区别是什么?	131
7-5	什么是 Na ⁺ 、K ⁺ -ATP 酶? 有什么生理功能?	132
7-6	Ca ²⁺ -ATP 酶有什么生理功能?	132
7-7	什么是协同运送?	132
7-8	什么是信号假说?	133
7-9	简述细胞信号转导中的配体与受体。.....	133
7-10	简述 cAMP-蛋白激酶 A 途径。.....	134
7-11	简述 DG-蛋白激酶 C 途径。.....	134
	练习题.....	135
	参考答案.....	136

第八章 糖 代 谢

8-1	糖酵解中的调节酶有几种? 受哪些因素的调节?	138
8-2	试述丙酮酸氧化脱羧反应机制以及受哪些因素调控?	138
8-3	三羧酸循环途径受哪些因素调节? 该循环有什么重要的生理意义?	139
8-4	补充三羧酸循环的草酰乙酸来自何处?	140
8-5	什么是乙醛酸循环? 有什么生理意义?	141
8-6	磷酸戊糖途径有什么生理意义?	142
8-7	什么是糖异生作用? 哪些物质可异生为糖?	142
8-8	植物中糖核苷酸是怎样合成的?	143
8-9	植物中常见的糖核苷酸有哪些? 它们有什么生理作用?	145
8-10	肝内各单糖是怎样相互转化的?	145

8-11	什么是肌醇? 它在植物多糖合成中有什么作用?	145
8-12	肌醇在寡糖合成中有什么作用?	146
8-13	高等植物中蔗糖是在什么部位合成的? 合成蔗糖的酶有哪些?	147
8-14	用简图说明植物体内葡萄糖转变为其他单糖、寡糖、多糖的途径。	148
8-15	蔗糖通过什么途径转变为淀粉?	148
8-16	植物中淀粉是怎样合成的?	149
8-17	糖原是通过什么酶系合成的?	150
8-18	淀粉的合成受哪些因素调节?	150
8-19	植物中淀粉水解为葡萄糖需要哪些酶参与?	151
8-20	什么是果聚糖? 是怎样合成的? 什么酶可以降解它?	151
8-21	果胶是怎样合成的?	152
8-22	糖脂在细胞壁多糖合成中有什么作用?	153
	练习题	154
	参考答案	156

第九章 生物氧化

9-1	什么是生物氧化? 生物氧化有哪几种方式? 有什么特点?	157
9-2	什么是标准自由能变化? 如何根据反应平衡常数来计算?	157
9-3	什么是氧化还原电势? 试根据氧化还原电势计算生化反应中的 $\Delta G^0'$?	158
9-4	什么是高能化合物? 生物体内常见的高能化合物有哪些?	159
9-5	什么是磷酸原? 在能量代谢中有什么作用?	161
9-6	什么是呼吸链? 它由哪些复合物组成?	161
9-7	什么是铁硫蛋白? 有什么生理功能?	162
9-8	呼吸链中各细胞色素有什么区别?	162
9-9	什么是底物水平的磷酸化?	164
9-10	什么是氧化磷酸化? 它受哪些因素的影响?	164
9-11	什么是 F_1F_0 -ATP 合酶? 简述其结构。	165
9-12	生物氧化中重要的氧化酶有哪些?	165
9-13	生物氧化中重要的脱氢酶有哪些?	166
9-14	什么是抗氧化酶? 什么是抗氧化剂?	166
9-15	什么是细胞色素 P_{450} 氧还系统?	168
9-16	植物中电子传递途径有什么特点?	168
9-17	什么是磷氧比(P/O)? 为什么 P/O 比值有大有小?	170
9-18	糖酵解中产生的 NADH 是怎样进入呼吸链氧化的?	170
9-19	腺苷酸是如何通过线粒体膜的?	171
9-20	什么是能荷? 能荷与代谢调节有什么关系?	172
9-21	氧化作用和磷酸化作用是怎样偶联的?	172
	练习题	173

参考答案	175
------	-----

第十章 脂类代谢

10-1 脂肪酶有几种? 受什么因素调节?	177
10-2 什么是 β -氧化作用? 在细胞的什么部位进行?	177
10-3 1分子软脂酸经 β -氧化为 CO_2 和 H_2O 时,能产生多少分子ATP? 能量利用率有多少?	178
10-4 单不饱和脂肪酸氧化有什么特点?	179
10-5 什么是 α -氧化作用?	179
10-6 什么是 ω -氧化作用?	180
10-7 什么是酮体? 怎样生成的? 有什么生理作用?	180
10-8 乙酰CoA羧化酶在脂肪酸合成中有什么作用?	182
10-9 什么是柠檬酸-丙酮酸循环? 有什么生理意义?	182
10-10 什么是ACP? 有什么生物功能?	183
10-11 软脂酸(棕榈酸)是怎样合成的?	183
10-12 硬脂酸是怎样合成的? 动植物有什么区别?	185
10-13 脂肪酸的合成过程是 β -氧化过程的逆反应吗?	185
10-14 植物体中不饱和脂肪酸是怎样合成的?	186
10-15 动物体中不饱和脂肪酸是怎样合成的?	187
10-16 为什么说植物体内脂肪酸的合成是先合成饱和的?	187
10-17 细菌中不饱和脂肪酸的合成有什么特点?	188
10-18 脂肪(三酰甘油)是怎样合成的?	188
10-19 有什么事实说明植物中油脂是由糖形成的?	190
10-20 脑磷脂是怎样转变为卵磷脂的?	191
10-21 植物中糖脂是怎样合成的?	191
练习题	192
参考答案	195

第十一章 含氮化合物代谢

11-1 何谓生物固氮? 为什么说固氮酶是一种多功能酶? 它的两个组分各有什么作用?	197
11-2 固氮酶还原 N_2 时,为什么需要 $\text{Mg}\cdot\text{ATP}$ 存在?	197
11-3 植物体内 NO_3^- 是怎样转变为 NH_4^+ 的? 电子供体是什么?	198
11-4 生物体内 NH_3 是怎样合成氨基酸的?	198
11-5 氨基酸生物合成的主要途径有哪些?	199
11-6 硫酸根(SO_4^{2-})是怎样转变为氨基酸的硫氢基($-\text{SH}$)的?	202

11-7	氨基酸的降解有哪几种方式?	203
11-8	氨基酸可合成哪些生物活性物质?	206
11-9	什么是生糖氨基酸和生酮氨基酸?	206
11-10	什么是一碳单位?一碳单位的载体是什么?	207
11-11	什么是尿素循环?尿素循环有何意义?	208
11-12	核酸酶是根据什么原则分类的?	210
11-13	什么是核苷酸的“从头合成”途径,什么是“补救”途径?	210
11-14	脱氧核苷酸是怎样合成的?	211
11-15	核苷酸之间是怎样相互转化的?	212
	练习题	213
	参考答案	217

第十二章 核酸的生物合成

12-1	什么是遗传信息?什么是中心法则?	219
12-2	什么是半保留复制?	219
12-3	DNA 的复制是怎样进行的?	220
12-4	什么是反转录?	221
12-5	什么是 DNA 复制的 θ 模型、滚环模型和 D 环模型?	221
12-6	什么是 DNA 的切除修复作用?	223
12-7	简述 RNA 的生物合成。	223
12-8	简述 RNA 转录后加工。	224
12-9	病毒 RNA 复制有哪几种方式?	225
12-10	核酸生物合成的抑制剂主要有哪些?	225
12-11	DNA 复制的准确性是怎样实现的?	226
12-12	什么是抗代谢物?重要的抗核酸代谢物有哪些?	226
12-13	什么是拓扑异构酶?有什么功能?	227
12-14	什么是 DNA 重组技术?包括哪些步骤?	227
12-15	什么是基因文库和 cDNA 基因文库?如何建立 cDNA 文库?	228
	练习题	229
	参考答案	232

第十三章 蛋白质的生物合成

13-1	什么是遗传密码?遗传密码是如何破译的?	235
13-2	什么是密码子和反密码子?	236
13-3	什么是密码子的通用性?密码子的简并性?密码子的变偶性?各自有何生物学意义?	236
13-4	遗传密码有什么特点?	237

13-5	转移核糖核酸(tRNA)在蛋白质生物合成中具有哪些功能?	237
13-6	什么是核糖体? 核糖体有何功能? 原核生物和真核生物核糖体有何差异? 何谓多核糖体?	238
13-7	大肠杆菌中蛋白质生物合成过程是怎样的?	240
13-8	真核生物蛋白质生物合成有何特点?	244
13-9	蛋白质合成后的加工修饰主要有哪些方式?	246
13-10	常见的蛋白质生物合成的抑制剂有哪些? 作用原理是什么?	247
	练习题.....	249
	参考答案.....	253

第十四章 代谢调节

14-1	生物为什么要对代谢进行调节?	255
14-2	什么是反馈抑制作用? 简述其作用机制。	255
14-3	什么是前馈调节作用? 举例说明。	256
14-4	什么是反馈激活? 举例说明。	256
14-5	什么是同工酶调节?	257
14-6	什么是共价修饰调节作用?	257
14-7	什么是级联系统? 举例说明。	258
14-8	何谓操纵子? 根据操纵模型说明酶的诱导和阻抑。	258
14-9	什么是乳糖操纵子? cAMP 受体蛋白有什么作用?	260
14-10	简述组氨酸操纵子。	261
14-11	简述阿拉伯糖操纵子。	261
14-12	什么是色氨酸操纵子? 简述衰减子的调节作用。	262
	练习题.....	262
	参考答案.....	264
	参考文献	266

第一章 糖类的化学

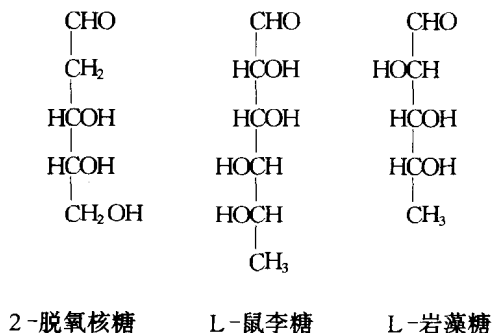
要点问答

1-1 什么是碳水化合物?

碳水化合物又称糖类,是自然界中分布极广的一类有机化合物,它存在于动物、植物、微生物躯体中。例如,植物体中的淀粉、菊粉、纤维素、半纤维素、水苏糖、棉子糖、蔗糖、葡萄糖及果糖;动物的肝脏及肌肉中的肝糖原和肌糖原。

碳水化合物是由碳(C)、氢(H)、氧(O)三种元素组成,其中氢和氧之比通常是2:1,与水分子(H_2O)相同,于是人们把这类化合物看成是由碳与水化合而成的物质,并用 $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 作为它的分子通式来表示。其实,在碳水化合物中,氢与氧之比并不都等于2:1。例如,在脱氧核糖($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$)、鼠李糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$)、岩藻糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$)中(如下图),其氢氧之比就不等于2:1。还有些化合物,如乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、甲醛(CH_2O)、乳酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$),其分子中的氢氧之比却等于2:1,但不是碳水化合物。由此可见,使用碳水化合物这一名称并不确切,只是由于历史上沿用已久,所以至今仍然采用。

糖类的确切定义是什么呢?从上述那些物质分子结构看,其确切定义应是:糖类是含多羟基醛或多羟基酮及其缩合物的总称。



1-2 糖类物质如何分类?

糖的种类很多,按其分子组成可分为如下几类:

- (1) 单糖 单糖是含多羟基的醛类或酮类化合物,是一类不能再水解的最简单的糖类。根据单糖所含的碳原子数目,可将单糖分为丙糖、丁糖、戊糖和庚糖。对每种单糖来说,又有醛糖(含醛基)和酮糖(含酮基)之分。
- (2) 低聚糖 又称寡糖,由几个单糖分子(通常为2~6个)脱水缩合而成。重要的低聚糖有二糖(麦芽糖、蔗糖、乳糖)、三糖(棉子糖)、四糖(水苏糖)。
- (3) 多糖 由多个单糖分子脱水缩合而成的高分子化合物,如淀粉、菊糖、糖原、纤

纤维素、半纤维素、右旋糖酐、香菇多糖等。

(4) 糖的衍生物 包括糖的还原产物、氧化产物、氨基取代物以及糖苷化合物。

(5) 复合多糖 如蛋白聚糖、糖脂、糖蛋白是糖类与蛋白质或脂质相结合的产物。

1-3 单糖为什么具有旋光性?

物质的旋光性,与其分子结构有直接关系,如乳酸、酒石酸、氨基酸、葡萄糖等,它们的水溶液都具有旋光性。如将具有旋光性的物质和不具旋光性的物质加以比较,就会发现,分子结构和旋光性有直接的关系,分子的不对称性是物质产生旋光性的根本原因。所谓分子的不对称性,就是指在分子的结构中不存在一个对称面或对称中心。

在有机化合物中,由于含有不对称碳原子而引起分子不对称现象最普遍。任何一个碳原子,只要在其四个价键上带有四个不同的取代基,它就是一个不对称碳原子(如图 1-1)。任何一种化合物,只要它的分子中有一个不对称碳原子,它就具有旋光性。当平面偏振光通过它的溶液时,它具有使偏振光面发生旋转的能力。旋转的方向可向右也可向左,即可向顺时针方向或反时针方向旋转。向右旋的用(+)号表示,该物质叫右旋性物质;向左旋的用(-)号表示,该物质叫左旋性物质。

单糖分子,从最简单的三碳糖(丙酮糖除外)分子到七碳糖分子(如景天庚酮糖),都含有不对称碳原子,所以都具有旋光性。

在三碳糖中,如甘油醛具有 1 个不对称碳原子按照 Vant Hoff 提出的原则,旋光异构体数目为 2^1 ,即可存在 2 种旋光异构体;四碳糖有 2 个不对称碳原子,则有 $2^2 = 4$ 种旋光异构体;五碳糖有 3 个不对称碳原子,则有 $2^3 = 8$ 种旋光异构体;六碳醛糖有 4 个不对称碳原子,则有 $2^4 = 16$ 种旋光异构体;六碳酮糖比醛糖少 1 个不对称碳原子,所以只有 8 种旋光异构体。

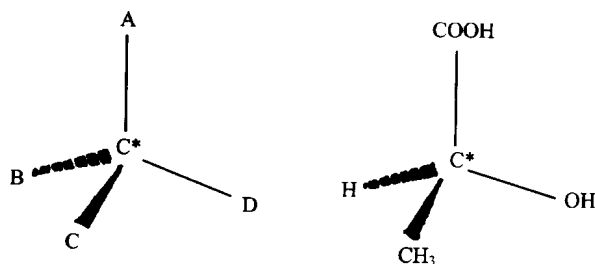
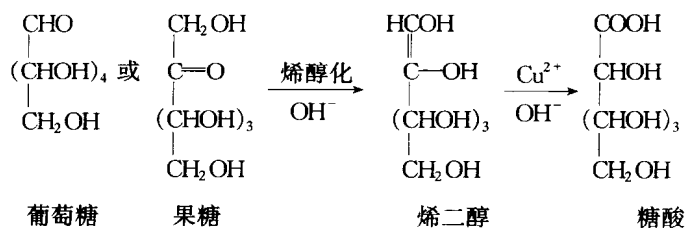


图 1-1 含不对称碳原子的化合物

1-4 什么是还原糖? 为什么蔗糖不是还原糖?

具有还原性的糖叫还原糖,单糖都是还原糖。如果将单糖置于碱性溶液中,它很容易被氧化,是一种强还原剂,这是因为单糖具有游离的羰基之故。

在碱性溶液中,自由的醛基和酮基可转变成活泼的烯二醇,烯二醇可还原金属离子如 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等,同时本身被氧化成糖酸或其他产物。以六碳糖为例,其反应如下:



此反应就是菲林(Fehling)试剂定糖的依据,在反应中,二价 Cu^{2+} 接受烯二醇的电子,还原成一价 Cu^+ ,而烯二醇接受由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 释放出来的氧,氧化成糖酸或其他产物。

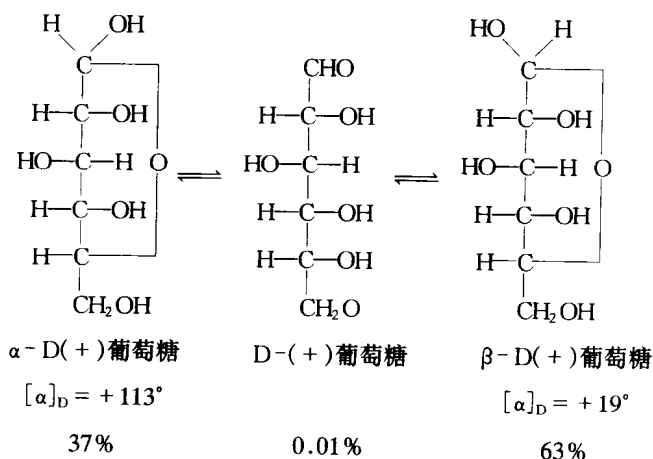
酮糖分子内虽无醛基,但它含有活泼的 α -羟基酮结构,在碱性溶液中,能转化为醛糖,所以也能够参加反应。

蔗糖由 α -D-葡萄糖 C_1 上的半缩醛羟基与 β -D-果糖 C_2 上的半缩醛羟基脱去 1 分子 H_2O ,通过 1,2-糖苷键连结而形成,这样,蔗糖分子中不存在半缩醛羟基,在碱性溶液中不起烯醇化反应,因此也不显还原性,所以不是还原糖。

1-5 葡萄糖溶液为什么有变旋现象?

实验证明,若将 D-葡萄糖放在乙醇水溶液中结晶,或放在吡啶溶液中结晶,会得到两种比旋光度不同的 D-葡萄糖,前者的比旋光度为 $+113^\circ$,后者为 $+19^\circ$ 。如果把这两种葡萄糖结晶分别溶解在水中,并放在旋光仪中观察,可以看到前者的比旋光度由 $+113^\circ$ 降至 $+52^\circ$,后者由 $+19^\circ$ 升至 $+52^\circ$,当两者都达到 $+52^\circ$ 时,就稳定不变了。

为什么葡萄糖溶液会产生变旋现象呢? 由于比旋光度是旋光性物质的一种物理常数,两种葡萄糖的比旋光度不同,在结构上必然会有差别。人们用实验证实,这种变旋现象确是由葡萄糖具有不同的环状结构引起的。

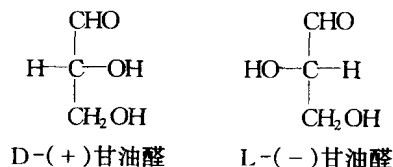


当葡萄糖由开链结构变成环状结构时, C_1 原子也同时变成不对称碳原子,这时产生了两个新的旋光异构体。一个叫做 α -D-(+)葡萄糖,另一个叫做 β -D-(+)葡萄糖,这两种不同构型的葡萄糖,在水溶液中能通过链式结构的葡萄糖相互转变,最后达到一个平

衡点。达到平衡点时,比旋光度的平均值为 52° 。

1-6 在糖的化学中 D、L、 α 、 β 、(+)、(-)各表示什么?

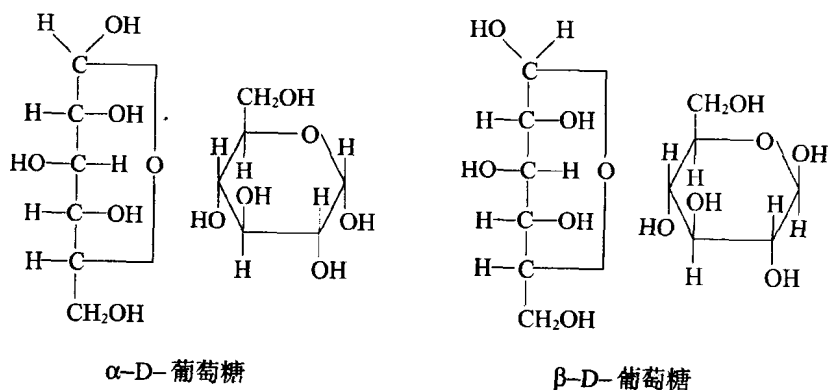
单糖分子中都含有一个以上的不对称碳原子(二羟丙酮除外),因此单糖具有多种旋光异构体。为了表示不同的旋光异构体的构型,人们定了一个原则,以最简单的单糖甘油醛的旋光异构体的构型为标准,人为地指定其不对称碳原子上的羟基在右边的叫 D-型,在左边的叫 L-型。D-型与 L-型互为对映体。



甘油醛分子前面 D, L 表示糖的构型, (+) 和 (-) 表示糖的旋光方向, (+) 表示右旋, (-) 表示左旋。这里要指出的是, 构型符号和旋光符号虽然写在同一个分子的前面, 但它们之间并无固定的联系。

确定了甘油醛的构型以后, 人们进一步规定, 凡在理论上可由 D-甘油醛衍生出来的单糖, 均为 D-型糖; 由 L-甘油醛衍生出来的单糖, 均为 L-型糖。要确定一个单糖分子是 D-型还是 L-型, 可看该糖分子中离醛基或酮基最远的不对称碳原子(即倒数第二个碳原子)的构型, 如果与 D-甘油醛相同的称 D-型糖, 与 L-甘油醛相同的则称 L-型糖。

α 、 β 符号表示的是单糖分子成环状结构时的两个旋光异构体构型, 当单糖分子(如葡萄糖)内部发生醇醛缩合时, 即可形成环状结构, 这时, 单糖分子 C_1 原子变成不对称碳原子。

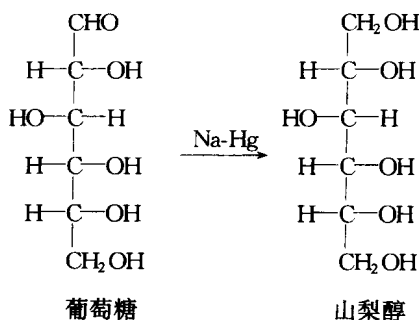


上式中, 两个葡萄糖分子的差别, 仅在于第一个不对称碳原子上的基团的空间排列不同。当半缩醛羟基与决定糖构型的碳原子上羟基处于碳链的同一侧时, 称为 α -型, 在相反一侧时, 则称为 β -型。 α -型和 β -型糖是两种不同的旋光异构体。

1-7 葡萄糖有链状和环状结构是根据什么事实提出的?

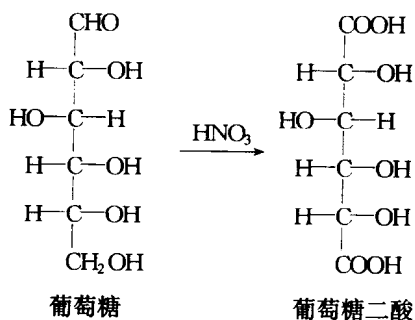
证明葡萄糖在水溶液中有链状结构是根据下面的实验。

当葡萄糖与钠汞齐作用时,其游离的醛基被还原成一种具六个羟基的糖醇——山梨醇,山梨醇分子是由 6 个碳原子构成的直链醇。



另外,当葡萄糖在氧化剂硝酸作用下时,其醛基和伯醇基均被氧化成羧基,生成葡萄糖二酸,葡萄糖二酸也是一个开链化合物,所以葡萄糖也必然以链状结构存在。

上述实验虽然证明葡萄糖以链状结构存在,但葡萄糖经常表现的某些理化现象都不能以链状结构来圆满解释,例如新配制的葡萄糖溶液的比旋光度随时间而发生变化。其次,葡萄糖虽有醛基,但不如一般醛类的醛基活泼,也不像一般醛类那样,能与 NaHSO_3 和 Schiff 试剂(鉴定醛基的试剂)起加合作用。因此,人们推测,如果葡萄糖能以环状结构存在,则这些现象就可以得到较好的解释。



当链状结构的自由醛基和分子内的羟基彼此相互作用时,可形成半缩醛基,使链状结构转变为环状结构。半缩醛基不如自由醛基活泼,因此不能与 NaHSO_3 和 Schiff 试剂起加合反应。葡萄糖形成环状结构后,第一个碳原子上的—H 与—OH 基团可以左右互换位置,即 α 、 β 构型可以互变,因此有比旋光度的变化。

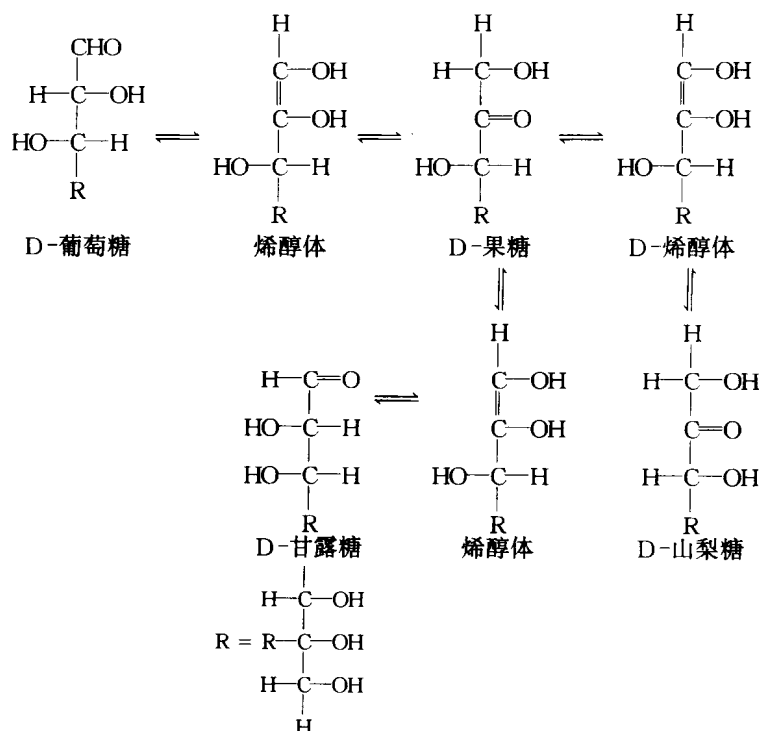
1-8 什么是单糖的异构化作用?

单糖的异构化作用是指单糖在弱碱或稀的强碱溶液中,分子内原子或基团发生重排,转变为另一种单糖的反应。

例如,将葡萄糖置于稀碱溶液中,在常温下,可转变成果糖、山梨糖和甘露糖反应如下。

在式子中,葡萄糖可通过烯醇化产生 1,2-烯醇体或 2,3-烯醇体的中间产物,然后转

变为其他单糖。在这个异构化反应的平衡体系中,主要成分是葡萄糖和果糖,其他单糖较少。



1-9 什么是糖苷？有哪几种类型？

糖苷是环状单糖分子的半缩醛羟基与非糖物质的羟基缩合形成的缩醛型化合物。例如甲基葡萄糖苷、苦杏仁苷、腺嘌呤核苷等都是糖苷。

在糖苷分子中,糖的部分称为糖基,非糖部分称为配基。由 α -单糖形成的糖苷叫 α -糖苷,由 β -单糖形成的糖苷叫 β -糖苷,天然存在的糖苷多为 β -型。

自然界的糖苷有两种类型:①O-糖苷,由配基以氧原子与糖基连接,如 α -甲基葡萄糖苷和苦杏仁苷;②N-糖苷,配基以氮原子与糖基连接,如 β -腺嘌呤核苷。

