

生物化学

学习指导与习题精解

张英霞 主编

• 本书与 •
王镜岩等主编
《生物化学》(第三版)
• 配套 •

中国科学院 北京师范大学 厦门大学
兰州大学 清华大学 复旦大学 武汉大学 浙江大学
北京大学 中山大学 南开大学 中国科学技术大学

- ◎ 提出每章学习要求
- ◎ 归纳每章重点、难点
- ◎ 汇编名校近几年真题
- ◎ 答案详实, 知其然, 知其所以然



化学工业出版社

生物化学

学习指导与习题



主编 王健



本书可作为高等院校生物化学课程的教学参考书，也可供从事生物化学工作的科研人员和临床医生参考。

化学工业出版社

生物化学分社

本书可作为高等院校生物化学课程的教学参考书，也可供从事生物化学工作的科研人员和临床医生参考。

化学工业出版社

生物化学

学习指导与习题精解

张英霞 主编

廖承红 韦双双 满初日嘎 参编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

生物化学学习指导与习题精解/张英霞主编. —北京:
化学工业出版社, 2012. 2

ISBN 978-7-122-13281-9

I. 生… II. 张… III. 生物化学-高等学校-教学
参考资料 IV. Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 006721 号

责任编辑: 刘 畅
责任校对: 陈 静

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 352 千字 2012 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

给读者的话

生物化学是生物、医学、药学、农学等专业重要的基础课程之一。生物化学涉及面广，内容复杂而且抽象，学生普遍反应生化学习难。为了帮助学生更好地学习生化，编者根据多年的教学经验编写了本书，作为王镜岩主编的《生物化学》（第三版）教材配套的辅助性教材，并借此给学习生化的同学几点建议。

先搭框架，总揽全局。生化全书分三部分：静态、动态和分子生物学部分。静态生物化学主要介绍生物体组成物质的结构和功能，同学们应抓住“结构决定功能，结构与功能相适应”的主线来学习，用规律性去化解其复杂性；动态生物化学主要介绍物质和能量代谢，代谢途径复杂交错，但反应机理符合有机化学理论，其调节控制与生物学功能相适应；机能生物化学或分子生物学主要介绍分子遗传学的基本内容，同学们应抓住“DNA到RNA到蛋白质”及之间的相互联系来学习。学会把前学课程的基础知识融合到生化学习中去，把握每一章基本内容，分析章节与章节之间的关系，构建生物化学的知识网络。

大处着眼，小处入手。对具体的知识点应先掌握其概况，再熟悉其细节。如三羧酸循环，先记忆各步反应，再记忆每步反应所需的酶，再记忆各步脱氢反应生成物，及底物磷酸化过程。

勤于动脑，联系实际。如在临床上使用嘌呤或嘧啶类似物治疗癌症，用胰岛素治疗糖尿病等，其生化基础是什么？冬季易发生的煤烟中毒的原因是什么？磷中毒的原理是什么等。将实际与理论相联系，有助对理论的认识与理解。

注重理论，结合实验。结合国内重点高校及研究院所近年的考研题来看，综合性的、与实验相关的知识点易成为重点考查内容，尤其是目前常用的生化与分子生物学分析方法。如根据氨基酸及蛋白质的极性不同，如何用不同的方法进行分离；核酸的分离纯化及纯度鉴定的方法；研究蛋白质与蛋白质相互作用的方法等。要回答这些问题，前提是必需熟练掌握基本理论，在具有一定的实验操作的基础上，才能更好地解答。

多做习题，举一反三。对于生化的基本内容，应在熟练掌握理论的前提下多做习题。如各种分子彻底氧化分解释放能量的计算，即计算该分子脱下的氢进入呼吸链所产生的能量，及分子代谢途径中底物磷酸化的能量总和。因此无论何种分子，只要掌握了其代谢途径，就可计算出产生的能量。

善于总结，学好生化。在学习过程中要对知识进行总结，采用归纳、谐音、顺口溜等方法帮助记忆。如三羧酸循环可概括为“一次底物磷酸化，二次脱羧，三次不可逆反应，四次脱氢”。人体的八种必需氨基酸，缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、色氨酸、苏氨酸、赖氨酸，可记为“携（缬）—（异）两（亮）本（苯）淡（蛋）色（色）书（苏）来（赖）”。

上述提及的几点学习方法,前提是要做到课前预习,认真听课,课后复习,由表及里,循序渐进。还要多读书,不同的书叙述问题的角度不同,有助于加强对问题的理解。此外,还应与其他相关课程如有机化学、遗传学、细胞生物学、微生物学等结合起来学习,打通它们之间的相互联系,找出共性,抓住规律,更容易做到举一反三。以上方法仅供参考。

本书参照王镜岩主编的《生物化学》(第三版)体系编排,共分为十六章,每章包括基本要求、内容提要、试题及试题答案和解析。基本要求部分列出本章需掌握的重点与难点,明确学习目标。内容提要简明扼要地阐述每章的知识点,使学生全面概括地了解本章的内容,使知识全面系统,便于掌握。试题部分包括填空题、选择题、判断题、名词解释、分析与计算题及问答题。各题型均精选具代表性、启发性和综合性的习题,使学生在掌握试题的同时能够举一反三,拓展思路。另外收录部分中国科学院、中国科学技术大学、厦门大学、南京大学等国内知名研究院所及高校近年的生物化学硕士研究生入学考试试题。试题答案和解析部分给出详细的习题解答思路及答案。

本书内容丰富,问题解析详尽清楚,不仅适合作为高校生物化学教学的辅助教材,也可作为高等院校教师的教学指导用书和学生的学习参考书,也适合报考硕士研究生的学生自我评价和复习之用。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考研试题的命题人,及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,虽力求严谨准确,但不足之处在所难免,敬请读者不吝批评指正。

编者
2012年3月

目 录

第一章 糖类	1	内容提要	76
基本要求	1	习题	79
内容提要	1	答案与精解	82
习题	4		
答案与精解	7	第七章 激素	86
第二章 脂类和生物膜	10	基本要求	86
基本要求	10	内容提要	86
内容提要	10	习题	87
习题	13	答案与精解	88
答案与精解	16	第八章 糖代谢	89
第三章 蛋白质化学	21	基本要求	89
基本要求	21	内容提要	89
内容提要	21	习题	98
习题	27	答案与精解	106
答案与精解	40	第九章 生物氧化与氧化磷酸化	113
第四章 酶学	53	基本要求	113
基本要求	53	内容提要	113
内容提要	53	习题	118
习题	57	答案与精解	122
答案与精解	63	第十章 脂代谢	127
第五章 维生素与辅酶	70	基本要求	127
基本要求	70	内容提要	127
内容提要	70	习题	134
习题	71	答案与精解	140
答案与精解	73	第十一章 蛋白质降解和氨基酸的 分解代谢	146
第六章 核酸化学	76	基本要求	146
基本要求	76	内容提要	146
		习题	152

答案与精解	154	内容提要	181
第十二章 核苷酸代谢	157	习题	185
基本要求	157	答案与精解	190
内容提要	157	第十五章 蛋白质合成及转运	197
习题	161	基本要求	197
答案与精解	163	内容提要	197
第十三章 DNA 的复制和修复	165	习题	200
基本要求	165	答案与精解	205
内容提要	165	第十六章 细胞代谢和基因表达	
习题	168	调控	212
答案与精解	174	基本要求	212
第十四章 RNA 的生物合成和		内容提要	212
加工	181	习题	215
基本要求	181	答案与精解	220

第一章 糖 类

基 本 要 求

1. 掌握糖类的元素组成和化学本质，了解其命名与分类。
2. 理解旋光异构，能够区分单糖的对映异构体、非对映异构体、差向异构体和异头物。
3. 在有机化学的基础上，掌握单糖、寡糖和多糖的结构特点和重要的代表物。如以葡萄糖为代表的单糖的分子结构（特别是旋光异构现象）和理化性质，能够区分还原性糖和非还原性糖；掌握几种常见寡糖（蔗糖、乳糖、麦芽糖、纤维二糖）的化学结构及单糖单位之间的糖苷键类型和连接方式；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. 掌握糖的鉴定原理。
5. 了解重要杂多糖的功用和细菌杂多糖的结构特点和研究价值。
6. 了解糖蛋白及其糖链的结构特点、功能和研究价值。
7. 了解糖胺聚糖和蛋白聚糖的结构特点和功能。

内 容 提 要

一、糖类

糖类主要由 C、H、O 三种元素组成。

单糖多符合结构通式： $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 或 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ，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）等；而有些糖不符合通式，如 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ （脱氧核糖）等。

糖类从化学角度可以定义为：糖类是多羟基醛、多羟基酮或其衍生物，或水解时能产生这些化合物的物质。

糖类根据碳原子数可分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖；又根据聚合度可以分为单糖、寡糖和多糖。

二、旋光异构

1. 旋光性

单糖（除二羟丙酮外）具有手性碳原子，因而具有旋光性。糖的旋光性和旋光度由整个糖分子的立体结构（包括各 C^* 的构型）而不是某一 C^* 的构型所决定的，或者说由糖分子中的所有手性碳上的羟基方向所决定。糖的旋光性以右旋或左旋表示。

2. 构型与构象

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，或者说分子内部手性碳原子所连结的原子或基团在空间排布的相对位置。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。

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一OH在右边的为右旋（D型）、在左边的为左旋（L型），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：离羰基碳最远的那个手性碳原子上的—OH方向判定糖的构型，在右边的为D型、在左边的为L型。

构象是指组成分子的原子或基团绕单键旋转而形成的不同空间排布。显然，一种构象转变为另一种构象不要求有共价键的断裂和重新形成。

三、单糖

1. 单糖的结构

（1）单糖的链状结构 葡萄糖的结构是六个碳连成的直链分子。

（2）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葡萄糖水溶液有变旋现象；②不能与 $NaHSO_3$ 起加成反应；③Schiff 化反应不灵敏；④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，仅生成半缩醛，意味着分子中已有半缩醛基存在。

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。

2. 单糖的性质

（1）单糖的物理性质 几乎所有的单糖及其衍生物都有不对称碳，具旋光性。各种糖甜度不一，以蔗糖的甜度为标准。溶解度与单糖的制备有关，多羟基增加了单糖的溶解度，热水中溶解度更大；糖类不溶于乙醚、丙酮等有机溶剂。

（2）单糖的化学性质 单糖是多羟基的醛或酮，因而具有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。如①在弱碱溶液中可进行酮-烯醇互变。②Fehling 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。③强氧化剂如热的稀硝酸可将醛糖氧化成醛糖二酸，这一反应可用于推定糖的构型。④醛糖或酮糖可被硼氢化钠还原成糖醇，可用于化工生产。⑤单糖分子中的一OH，特别是异头碳上的半缩醛羟基都能被酯化，可用于糖的结构鉴定。⑥糖脎反应发生在醛糖和酮糖的链状结构上，不同糖脎晶体形状不同、熔点不同，可作为糖的定性鉴定。⑦糖的甲基化反应可用于糖的结构分析。⑧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。⑨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，糠醛与间苯三酚生成朱红色物质，糠醛与甲基间苯二酚生成蓝绿色物质；糖类物质脱水与蒽酮生成蓝绿色物质，这些反应可用于糖的定性和定量测定。⑩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，生成相应的羧基化合物，高碘酸的消耗量或甲酸的生成量可确定该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。

四、寡糖

1. 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；单糖单位的次序。

2. 常见的二糖

(1) 蔗糖 α -D-Glc-(1 $\leftrightarrow$ 2)- β -D-Fru，属非还原糖。无还原性，不能成脎，无变旋现象。

(2) 乳糖 β -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-Glc，属还原糖。具有还原性，能成脎，有变旋现象。

(3) 麦芽糖 α -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glc，属还原糖。具有还原性，能成脎，有变旋现象（存在 α 、 β 形式）。

(4) 纤维二糖 β -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glc，纤维素的结构单位。具有还原性，能成脎，有变旋现象。

五、多糖

多糖由许多单糖或单糖衍生物聚合而成。一般无甜味，无还原性，无变旋现象。可分为同多糖和杂多糖。

1. 同多糖

掌握各种同多糖的基本结构，特别是淀粉、糖原和纤维素的结构特点。

(1) 淀粉 **直链淀粉**是由 α -D-Glc通过 α -1,4糖苷键连接的线形分子，麦芽糖可视为它的二糖单位。直链淀粉有极性即方向性，书写结构时通常还原端放右边，非还原端在左边。直链淀粉旋转卷曲成螺旋状，每圈螺旋含6个Glc残基，与碘作用呈（深）蓝色。

支链淀粉是高度分支的，大约每25~30个Glc单位有一个 α -1,6糖苷键的分支，具有多个非还原端，但只有一个还原端。与碘作用呈紫（红）色。

(2) 糖原 **糖原**又称动物淀粉，结构与支链淀粉相似，但分支程度更高，分支链更短，一般每8~12个Glc残基发生一次分支。与碘作用呈红紫色至红褐色。

(3) 纤维素 **纤维素**是线形葡聚糖，它是由葡萄糖通过 β （1 $\rightarrow$ 4）糖苷键连接而成的。纤维素链中每个残基相对于前一个残基翻转180°，使链采取完全伸展的构象。纤维素不溶于水，分子不分支。

2. 杂多糖

六、糖蛋白及其糖链

糖蛋白是一类复合糖或一类缀合蛋白质，糖链作为缀合蛋白质的辅基。许多膜蛋白和分泌蛋白都是糖蛋白。糖链可因单糖残基的种类、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。

1. 糖肽连键的类型

(1) **N-糖肽键** β -构型的N-乙酰葡萄糖胺异头碳与天冬酰胺的 γ -酰胺N原子共价连接形成的糖苷键，在血浆蛋白和膜蛋白中分布广泛。

(2) **O-糖肽键** 单糖的异头碳与羟基氨基酸的羟基氧原子共价连接形成的共价键。

2. 糖链的分类

(1) **N-糖链** 根据连接于三甘露糖基核心上的糖基结构与位置，N-糖链又可分为三类：复杂型、高甘露糖型和杂合型。

(2) O-糖链 比 N-糖链的结构简单, 但连接方式远比 N-糖链多。

3. 糖链的生物学功能

七、糖胺聚糖和蛋白聚糖

1. 糖胺聚糖

属于杂多糖, 为不分支的长链聚合物, 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。糖胺聚糖主要有透明质酸、硫酸软骨素、硫酸角质素、肝素等。

2. 蛋白聚糖

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链, 存在于细胞外基质、细胞表面及细胞内的分泌颗粒中。

习 题

一、填空题

- 生物分子由碳骨架和与之相连的化学官能团组成。糖类分子含有的官能团包括____、____; 蛋白质分子含有的官能团包括____、____、____、____、____等。(中国科学技术大学 2006 年硕士研究生入学试题)
- 糖类是具有____结构的一大类化合物。根据其聚合度可分为____、____和____三大类。所有的醛糖都可以看成是由____衍生而来, 同样各种酮糖可被认为是由____衍生而来。
- 判断一个单糖的构型为 D-型或 L-型是以____碳原子上羟基的位置作依据。仅一个手性碳原子的构型不同的非对映异构体称为____。
- 将丙酮、水、乙醇三种溶剂按单糖分子在其中的溶解度从小到大排列: ____、____、____。单糖分子的羰基被____形成糖醇, 被____形成糖酸。寡糖分子是多个单糖分子通过____键相连形成的。(中国科学技术大学 2006 年硕士研究生入学试题)
- 常用来检测还原糖的试剂为____试剂和____试剂。其中的____是一种弱氧化剂, 能使醛糖的醛基氧化成羧基, 产物称____, 金属离子自身被还原。其中____试剂由于较稳定, 临床上常被用作尿糖(葡萄糖)的定性半定量测试。
- 单糖与强酸共热脱水而生成____类化合物, 后者与 α -萘酚可生成紫色物, 此为糖类的共同显色反应称为____反应。(山东大学 1999 年硕士研究生入学试题)
- 鉴定酮糖(果糖)的方法为____试验, 反应生成____色的缩合物; 鉴别戊糖的方法为____试验和____试验, 分别生成____色和____色物质, 其中____试验常用来测定 RNA 的含量; ____反应常用于总糖量的测定, 生成____色的复合物。
- 经还原可生成山梨醇(D-葡萄糖醇)的单糖有____、____、____和 L-古洛糖。
- 单糖的半缩醛羟基很容易与醇及酚的羟基反应, 失水而形成缩醛式衍生物, 统称____。这类衍生物中非糖部分叫____。作为一个特例, 脱氧核糖与嘌呤或嘧啶碱形成的衍生物又称为____。(华南理工大学 2006 年硕士研究生入学试题)
- 蔗糖是由一分子____和____组成, 它们之间通过____糖苷键相连, 属于____。乳糖是由一分子____和一分子____组成, 它们之间通过____糖苷键相连, 属于____。麦芽糖是由两分子____组成, 它们之间通过____糖苷键相连, 属于____。

11. 新配制的单糖溶液会发生旋光度的改变, 这种现象称为_____, 这是因为可以互变的单糖环状结构的异头物不是_____, 而且在溶液中的含量不相等导致。(厦门大学 2010 年硕士研究生入学考试试题)
12. 纤维素中的 D-葡萄糖单体通过 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键连接, 而淀粉中 D-葡萄糖单体通过_____连接。(中山大学 2008 年硕士研究生入学考试试题)
13. 直链淀粉遇碘呈_____色, 支链淀粉遇碘呈_____色, 糖原遇碘呈_____色。(2006 年厦门大学硕士研究生入学考试试题)
14. 高等动物体内, 糖的储存形式是_____。(中山大学 2008 年硕士研究生入学考试试题)
15. 糖原和支链淀粉结构上的主要差别在于糖原分子的_____高于支链淀粉。
16. 植物细胞壁骨架的主要成分是_____, 细菌细胞壁骨架的主要成分是_____, 虾壳的主要成分是_____。(清华大学 2002 年硕士研究生入学考试试题)
17. 糖蛋白中能够与寡糖以 N-糖肽键相连的氨基酸残基是_____, 以 O-糖肽键相连的氨基酸残基是_____、_____等。(中国科学技术大学 2006 年硕士研究生入学考试试题)
18. ABO 血型决定簇抗原是红细胞表面的_____。(中国科学技术大学 2011 年硕士研究生入学考试试题)
19. 透明质酸是由_____和_____组成的糖胺聚糖。(天津大学 2003 年硕士研究生入学考试试题)
20. 生物体中, 寡糖常常与_____和_____共价结合而发挥其生物学功能。(中国科学技术大学 2008 年硕士研究生入学考试试题)

二、选择题

1. 分子式为 $C_5H_{10}O_5$ 的开链醛糖有多少个可能的异构体?(中国科学院 1996 年硕士研究生入学考试试题) ()
A. 2 B. 4 C. 8 D. 16
2. 下列糖分子中哪一对互为差向异构体? ()
A. D-葡萄糖和 D-葡糖胺 B. D-乳糖和 D-蔗糖
C. D-葡萄糖和 D-甘露糖 D. L-甘露糖和 L-果糖
3. 有五个碳原子的糖是:(四川大学 2000 年硕士研究生入学考试试题) ()
A. D-果糖 B. 二羟基丙酮 C. 赤藓糖 D. 2-脱氧核糖
E. D-木糖 F. 甘露糖
4. 下列有关葡萄糖的叙述哪一个是错误的: ()
A. 葡萄糖甜度比蔗糖低 B. 葡萄糖不具有还原性
C. 在强酸中脱水形成 5-羟甲基糠醛 D. 新配制的葡萄糖溶液会发生旋光度的改变
5. 下列哪个糖不是还原糖?(清华大学 2002 年硕士研究生入学考试试题) ()
A. D-果糖 B. D-半乳糖 C. 乳糖 D. 蔗糖
6. 下列关于乳糖的哪种说法是错误的: ()
A. 存在于人与哺乳动物的乳汁中 B. 可被乳糖酶水解生成半乳糖和葡萄糖
C. 通过 $\beta-1,4$ 糖苷键连起来 D. 具有还原性
E. 通过 $\alpha-1,4$ 糖苷键连起来
7. 蔗糖分子能被下列那些酶水解? ()
A. α -葡萄糖苷酶 B. β -葡萄糖苷酶 C. 蔗糖酶 D. α -淀粉酶
8. 蔗糖与麦芽糖的区别在于:(中国科学院 2004 年硕士研究生入学考试试题) ()
A. 麦芽糖是单糖 B. 蔗糖是单糖 C. 蔗糖含果糖 D. 麦芽糖含果糖
9. 下列是杂多糖的:(浙江大学 2010 年硕士研究生入学考试试题) ()

- A. 肝糖原 B. 透明质酸 C. 淀粉
D. 纤维素 E. 几丁质

10. 以下各种糖中哪一种属于多糖? (华南理工大学 2005 年硕士研究生入学试题) ()
A. 蔗糖 B. 麦芽糖 C. 乳糖 D. 糖原
11. 在支链淀粉和糖原中都含有下列哪些化学键: ()
A. α -1,6 糖苷键 B. α -1,3 糖苷键 C. β -1,3 糖苷键
D. β -1,4 糖苷键 E. α -1,4 糖苷键
12. 糖胺聚糖中不含硫的是: ()
A. 透明质酸 B. 硫酸软骨素 C. 硫酸皮肤素
D. 硫酸角质素 E. 肝素

三、判断题

1. 乳酸属于糖类化合物, 因为其分子中的 H:O 之比为 2:1。 ()
2. 天然葡萄糖只能以一种构型存在, 因此也只能有一种旋光率。 (复旦大学 2000 年硕士研究生入学试题) ()
3. 从热力学上讲, 葡萄糖的船式构象比椅式构象更稳定。 (青岛科技大学 2011 年硕士研究生入学试题) ()
4. 呋喃糖都是五碳糖。 ()
5. 具有旋光性的物质不一定有变旋性, 而具有变旋性的物质一定有旋光性。 ()
6. 糖的变旋现象是指糖溶液放置后, 旋光方向从右旋变成左旋或从左旋变成右旋。 (江苏大学 2011 年硕士研究生入学试题) ()
7. 葡萄糖溶液发生变旋现象的本质是葡萄糖分子中既有醛基又有羟基, 它们彼此相互作用可以形成半缩醛, 使原来羰基的 C_1 变成了不对称碳原子。 (华南理工大学 2006 年硕士研究生入学试题) ()
8. 醛式葡萄糖变成环状后无还原性。 (南京大学 2001 年硕士研究生入学试题) ()
9. 脱氧核糖核苷中的糖环 3' 位没有羟基。 (江苏大学 2004 年硕士研究生入学试题) ()
10. 糖原、淀粉和纤维素分子中都有一个还原端, 所以它们都有还原性。 (厦门大学 2006 年硕士研究生入学试题) ()
11. 肽聚糖中的四肽是完全由 D-型氨基酸组成的, 以免于蛋白酶对他的降解作用。 ()
12. 凝集素是多糖类物质, 能够特异性地结合不同的糖类物质, 介导多种生物反应。 ()

四、分析与计算题

1. 含 D-吡喃半乳糖和 D-吡喃葡萄糖的双糖可能有多少个异构体 (不包括异头物)? 含同样残基的糖蛋白上的二糖链将有多少个异构体?
2. 如何用化学方法区分下列各组化合物? ①蔗糖和淀粉; ②麦芽糖和蔗糖; ③淀粉和纤维素。
3. 已知 α -D-半乳糖的 $[\alpha]_D^{25}$ 为 $+150.7^\circ$, β -D-半乳糖的 $[\alpha]_D^{25}$ 为 $+52.8^\circ$ 。现有一个 D-半乳糖溶液, 平衡时的 $[\alpha]_D^{25}$ 为 $+80.2^\circ$, 求此溶液中 α -和 β -D-半乳糖的百分比。 (中国科学院 2007 年硕士研究生入学试题)
4. 一种三糖经 β -半乳糖苷酶完全水解后, 得到 D-半乳糖和 D-葡萄糖, 其比例为 2:1。将原有的三糖用 $NaBH_4$ 还原, 再使其完全甲基化和酸水解, 然后再用 $NaBH_4$ 还原, 最后用醋酸酐乙酰化, 得到三种产物: ①2,3,4,6-四甲基-1,5-二乙酰基-半乳糖醇。②2,3,4-三甲基-1,5,6-三乙酰基-半乳糖醇。③1,2,3,5,6-五甲基-4-乙酰基-山梨醇。根据上述结果, 请写出此三糖的结构式。
5. 将 500mg 糖原样品用放射性氰化钾 ($K^{14}CN$) 处理, 被结合的 $^{14}CN^-$ 正好是 $0.193\mu mol$, 另一 500mg 同一糖原样品, 用含 3% HCl 的无水甲醇处理, 使之形成还原末端的甲基葡萄糖苷。然后用高碘酸处理这个还原端成为甲基葡萄糖苷的糖原, 新产生的甲酸准确值是 $347\mu mol$ 。计算①糖原的平均相对分子质

量, ②分支的程度(分支点%)。

五、问答题

1. 用一两句话简要说明为什么说具有旋光性的物质不一定有变旋性, 而具有变旋性的物质一定有旋光性? (1998 年四川大学硕士研究生入学试题)
2. D-葡萄糖溶液中主要含有非还原性的 α -和 β -D 吡喃葡萄糖, 为什么 D-葡萄糖溶液具有较强的还原性?
3. 葡萄糖、半乳糖、甘露糖和果糖, 哪几种可被糖脎反应所鉴定, 哪些不能? 为什么?
4. 纤维素和糖原虽然在物理性质上有很大的区别, 但两种糖都是由 D-葡萄糖经 1 $\rightarrow$ 4 连接的大分子, 相对分子质量相当, 是什么结构特点造成它们在物理性质上的如此差别? 解释它们各自性质的生物学优点。
5. 假定聚合物都含有相等的残基数(例如 100 个), 则用 20 种不同单糖组成的多糖, 其种类要远比由 20 种不同氨基酸所组成的多肽数目更多, 请解释这是为什么? (2004 年美国华盛顿大学硕士研究生入学试题)

答案与精解

一、填空题

1. 羟基, 羰基(或醛基、酮基); 羧基, 氨基, 巯基, 酰胺基, 羟基, 胍基。
2. 多羟基醛或多羟基酮, 单糖, 寡糖, 多糖, 甘油醛, 二羟丙酮。
3. 分子中离羰基碳最远的那个手性, 差向异构体。
4. 丙酮, 乙醇, 水, 还原, 氧化, 糖苷。
5. Fehling, Benedict, Cu^{2+} , 醛糖酸, Benedict。
6. 糠醛, Molisch。
7. Seliwanoff, 红, 间苯三酚, Bial, 朱红, 蓝绿, Bial, 蒽酮, 蓝绿。
8. L-山梨糖, D-葡萄糖, D-果糖。
9. 糖苷, 配基, 脱氧核苷。
10. D-葡萄糖, D-果糖, $\text{Glc}(\alpha 1 \leftrightarrow \beta 2) \text{Fru}$, 非还原糖; D-半乳糖, D-葡萄糖, β -1,4, 还原糖; D-葡萄糖, α -1,4, 还原糖。
11. 变旋, 对映体。
12. $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 。
13. 深蓝色, 紫红色, 红褐色或棕红色。
14. 糖原。
15. 分支程度。
16. 纤维素, 肽聚糖, 壳多糖(几丁质)。
17. Asn, Ser, Thr。
18. 寡糖链。
19. D-葡萄糖醛酸, N-乙酰葡萄糖胺。
20. 脂类, 蛋白质。

二、选择题

1. C, 含 n 个 C^* 的化合物, 其可能的立体异构体数目最大为 2^n 个。开链醛糖的 C^* 数等于其 C 原子数减 2, 酮糖减 3; 转化成环式结构后则 C^* 数等于其 C 原子数减 1, 酮糖减 2。因此开链戊醛糖含有 3 个 C^* , 所以应有 $2^3 = 8$ 个异构体。
2. C, 仅一个手性碳原子的构型不同的非对映异构体称为差向异构体。葡萄糖和葡萄糖胺分子式不一样排除, 乳糖和蔗糖也如此。甘露糖是醛糖, 果糖是酮糖也排除。

- DE, 二羟基丙酮是三碳糖, 赤藓糖是四碳糖, 果糖、甘露糖是六碳糖。
- B, 葡萄糖属于还原性单糖, 可以被 Cu^{2+} 氧化, 显示还原性。
- D, 单糖除二羟丙酮外都是还原糖。而常见寡糖中蔗糖、棉子糖是非还原糖。
- E, 乳糖是由半乳糖和葡萄糖通过 β -1,4 糖苷键连起来。
- AC, 蔗糖能被 α -葡萄糖苷酶和蔗糖酶水解, 而不能被 β -葡萄糖苷酶水解, α -淀粉酶只水解淀粉, 对蔗糖也没有水解作用。
- C, 蔗糖、麦芽糖都是二糖, 蔗糖由一分子葡萄糖和一分子果糖组成, 麦芽糖由两分子葡萄糖组成。二者的区别在于蔗糖含有果糖。
- B, 糖原、淀粉和纤维素都是由葡萄糖单位组成的同多糖, 几丁质也称壳多糖, 是 N -乙酰- β -D-葡萄糖胺的同聚物。透明质酸属于糖胺聚糖, 是动物杂多糖。
- D, 蔗糖、麦芽糖和乳糖属于二糖。
- AE, 线形链段是 α -1,4 连接, 分支点处还存在 α -1,6 连接。
- A, 硫酸软骨素、硫酸皮肤素、硫酸角质素和肝素都硫酸化, 所以含有硫原子。

三、判断题

- ×。虽然乳酸分子中的 H、O 原子之比为 2:1, 但乳酸属于有机酸类化合物, 不属于糖类。
- ×。旋光性与构型是两个不同的概念, D-型糖可能是右旋, 也可能是左旋, L-型糖亦如此。旋光方向与程度是由整个分子的立体结构而不是某一 C^* 的构型所决定的。
- ×。热力学测定表明椅式 D-葡萄糖远比船式 D-葡萄糖稳定。
- ×。六碳糖如葡萄糖也有呋喃糖型, 即 C_4 位的羟基与 C_1 位的醛基发生半缩醛反应, 但因其远不如吡喃糖型稳定而比例很少而已。
- √。
- ×。糖的变旋现象是指新配制的溶液, 会发生旋光度的改变。如 α -D-吡喃葡萄糖晶体样品溶于水时, 比旋将由 $+112.2^\circ$ 降至平衡值 $+52.7^\circ$ 。而旋光方向不一定改变。
- ×。变旋是由于分子立体结构发生某种变化的结果。而分子的不对称性是物质产生旋光性的根本原因。
- ×。环状葡萄糖含有自由的半缩醛基, 仍具有还原性。
- ×。糖环 2' 位脱氧。
- ×。因为它们的分子太大且只有一个还原端, 所以不具有还原性。
- ×。肽聚糖的四肽侧链中氨基酸以 D 型和 L 型交替存在。
- ×。凝集素为一类非抗体蛋白质或糖蛋白, 它能与糖类专一地非共价结合。

四、分析与计算题

- 一个单糖的 C_1 可以与另一单糖的 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 形成糖苷键, 于是 α -D-Gal-Glc、 β -D-Gal-Glc、 α -D-Glc-Gal、 β -D-Glc-Gal 各有 5 种, 共 $5 \times 4 = 20$ 个异构体。或 $\text{Gal}-\alpha(1 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4, 1 \rightarrow 6)\text{Glc}$, $\text{Gal}-\beta(1 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4, 1 \rightarrow 6)\text{Glc}$; 这已有 10 个异构体, 同样 $\text{Glc} \rightarrow \text{Gal}$ 也是如此, 所以共 20 个。

糖蛋白上的二糖链其中一个单糖的 C_1 用于连接多肽, C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 用于和另一单糖的 C_1 形成糖苷键, 算法同上, 共有 $4 \times 4 = 16$ 个, 考虑到二糖与多肽相连时的异头构象, 异构体数目为 $16 \times 2 = 32$ 个。

- ①淀粉与 $\text{KI}-\text{I}_2$ 溶液反应呈蓝色, 而蔗糖无。②麦芽糖与 Fehling 试剂反应有砖红色沉淀, 而蔗糖无。③淀粉与 $\text{KI}-\text{I}_2$ 溶液反应呈蓝色, 而纤维素无。
- 设平衡时溶液中 α -D-半乳糖的含量为 x , 则 β -D-半乳糖的含量为 $1-x$ (醛式半乳糖的量很少, 忽略不计)。

$$150.7x + 52.8(1-x) = 80.2, \quad x = 28 \quad 1-x = 72$$

所以平衡时 α -D-半乳糖的含量为 28%， β -D-半乳糖的含量为 72%。

- 由题意可知此三糖由两分子的半乳糖和一分子的葡萄糖组成。 β -半乳糖苷酶为外切酶，从非还原端开始切，因而糖苷键为 β 型。由将原有的三糖先用 NaBH_4 还原，再使其完全甲基化，酸水解，然后再用 NaBH_4 还原，最后用醋酸酐乙酰化，得到三种产物。可知一不形成 $1 \leftrightarrow 1$ 连接。二产物③只有 4 位不形成甲基，说明葡萄糖在还原端，且酸解之后乙酰化在 4 位，所以葡萄糖与前半乳糖连接为 $1 \rightarrow 4$ 糖苷键。产物③为山梨醇说明此葡萄糖为 D 型。产物①的 6 位被甲基化，而产物②的 6 位被乙酰化，说明产物②的 6 位酸解后才生成，所以产物①的前体排非还原端，产物②的前体在中间，且产物①和产物②前体间为 $1 \rightarrow 6$ 连接。综上所述，可推测此三糖的结构为： $\text{D-Gal}\beta(1 \rightarrow 6) \text{D-Gal}\beta(1 \rightarrow 4) \text{D-Glc}$ 。

- ① $\text{Mr} = 0.5 / (0.193 \times 10^{-6}) = 2.59 \times 10^6$

② 糖原中葡萄糖残基的相对分子质量为 $180 - 18 = 162$ 。一分子非还原末端的葡萄糖残基被高碘酸氧化生成一分子的甲酸。所以 500mg 糖原中非还原性末端残基的摩尔质量分数与新生成的甲酸的摩尔质量分数相等。另外， n 个分支点含 $(n+1)$ 个非还原末端残基，但像糖原这样相对分子质量高的化合物，在 n 与 $(n+1)$ 个残基间的差别是毫无意义的，因此，可假设分支点的物质的量 = 非还原末端物质的量。分支的程度为： $347 \times 10^{-6} \times 162 / 0.5 = 11.24\%$ 。

五、问答题

- 在有机化合物中，旋光性是由于分子中含有不对称碳原子而引起的具有不同的立体结构的现象，而变旋性则是指物质的旋光度发生改变的性质，由于分子立体结构发生某种变化的结果。

分析：如蔗糖标准条件下旋光度是 $+66.5^\circ$ ，但无变旋现象。葡萄糖由于 α -、 β -异头物的旋光度不同，在溶液中，这两种形式可以互变，直至最终达到平衡，在此过程中就会出现变旋现象。

- D-葡萄糖在溶液中平衡后， α -D-葡萄糖约占 36%， β -D-葡萄糖约占 64%，此外还含游离醛基的开链葡萄糖约 0.024%。所以在溶液中除了环式外，还有开链形式。当溶液发生氧化还原反应时，链式结构的葡萄糖被氧化， α -和 β -D-吡喃葡萄糖逐渐转变成链式葡萄糖，所以 D-葡萄糖溶液具有较强的还原性。

- 糖脎为黄色的不溶于水的晶体，不同的糖脎其晶型和熔点均不同。

苯肼与醛、酮在第一、二位 C 原子上发生反应。

葡萄糖和半乳糖的第四位 C 原子的构型不同，就形成了不同的糖脎，由此葡萄糖和半乳糖可以通过糖脎反应来鉴别。葡萄糖和果糖第三、四、五位 C 原子的构型相同，因此形成相同的糖脎，无法区分。由于甘露糖与苯肼反应生成的甘露糖脎为不溶于水的白色固体，故可鉴别。

- 糖原结构与支链淀粉的结构很相似，糖原的分支较多，平均每 8~12 个残基发生一次分支。糖原高度的分支结构一则可以增加分子的溶解度，二则将有更多的非还原端同时接受到降解酶的作用，加速聚合物转化为单体，有利于及时动用葡萄糖库以供生物体代谢的急需。

纤维素是线性葡聚糖，残基间通过 $\beta(1 \rightarrow 4)$ 糖苷键连接的纤维二糖单位。纤维素链中的每一个残基相对前一个翻转 180° ，使链采取完全伸展的构象。相邻、平行的伸展链在残基环面的水平向通过链内和链间的氢键网形成片层结构。若干条链聚集成周期性晶格的分子束，称胶束。多个胶束形成微纤维。纤维素与基质黏合在一起增强了细胞壁的抗张强度和机械性能，以适应植物抵抗高渗透压和支撑高大植株的需要。

- 因为多肽链几乎都是线性的，只能由各个氨基酸残基的 α -氨基和 α -羧基缩合而成的肽键连接，其多肽链种类的变化仅受制于不同的氨基酸残基数及其排列顺序。而多糖中的单糖单位要比多肽的氨基酸单位的结合方式更多。因为每个单糖的羟基都可以参与糖苷键的形成，而且每个糖苷键的构型既可以是 α 型，也可以是 β 型。聚合物可以是线性的，也可以是带有分支的。一个多糖链中单糖种类、连接位置、糖苷键构型和糖环类型的可能排列组合数目是一个天文数字。因此用 20 种不同单糖组成的多糖，其种类要远比由 20 种不同氨基酸所组成的多肽数目更多。