

陈钧辉 杨荣武 郑伟娟 编
荣翠琴 王新昌 杨 肃

生物化学习题解析

第二版



科学出版社

生物化学习题解析

(第二版)

陈钧辉 杨荣武 郑伟娟 编
荣翠琴 王新昌 杨 肃

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书配合生物化学课程的课堂教学,包括蛋白质、核酸、酶、物质代谢及遗传信息的表达和调控等内容。全书基本上按郑集教授等编著的《普通生物化学》体系编排,将国外著名生物化学习题集和教科书中的内容与作者在长期教学过程中积累的习题结合起来。每章后均附参考答案。

本书内容丰富、习题设计新颖、有启发性。适合作为高等院校生物类各专业的教师和学生参考用书,也十分适合报考研究生的学生自我评价和复习用。

图书在版编目(CIP)数据

生物化学习题解析/陈钧辉等编.-2版.-北京:科学出版社,2001.9

ISBN 7-03-009472-7

I 生 II 陈 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 053577 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>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1986年8月第 一 版 南京大学出版社出版

2001年9月第 二 版 开本:787×1092 1/16

2001年9月第一次印刷 印张:14 3/4

印数:1—3 000 字数:338 000

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

本书自 1986 年出版以来,深受读者的欢迎。十多年来生物化学的发展极为迅速,为了使學生能更好地掌握现代生物化学的知识和技术,培养他们分析问题和解决问题的能力,为欲报考研究生的學生提供生化补充教材,我们在本书使用多年的基础上对有关内容做了较大的修改和补充,有些内容几乎全部重新编写。

本书共分十六章,其中第一、二、三、十章由陈钧辉教授编写;第四、五、六、九、十五章由郑伟娟副教授等编写;第七、八、十一~十四、十六章由杨荣武副教授等编写,全书的统稿工作由陈钧辉教授完成。

每章中所列习题包含该章的基本概念和现代概念。习题形式有填充、是非、选择、计算和问答五种类型,虽然每章中所编习题均属该章中的概念,但很难避免各章之间的相互穿插。

本书编写过程中始终得到郑集教授的热情关心和支持。第一版由袁玉荪教授审阅,陆宝树、朱婉华和李桂兰等副教授提了宝贵意见。第二版编写过程中,李俊等同志给了我们许多帮助。在此一并致谢。

由于编者水平有限,虽然力求严谨和正确,但书中错误和不足仍属难免,敬请读者批评指正。

陈钧辉
南京大学生物化学系
2001 年 3 月

目 录

前言	
第一章 糖类化学	1
第二章 脂类化学和生物膜	13
第三章 蛋白质化学	27
第四章 核酸化学	79
第五章 酶化学	89
第六章 维生素	103
第七章 激素	109
第八章 生物氧化	123
第九章 糖代谢	133
第十章 脂代谢	142
第十一章 氨基酸代谢与核苷酸代谢	159
第十二章 DNA 的复制和修复	169
第十三章 RNA 的生物合成	184
第十四章 蛋白质的生物合成	198
第十五章 物质代谢的相互联系和调节控制	211
第十六章 基因表达的调节控制以及现代生物学技术	218

第一章 糖类化学

一、填充题

1. 糖类是具有_____结构的一大类化合物。根据其分子大小可分为_____、_____和_____三大类。
2. 判断一个糖的 *D*-型和 *L*-型是以_____碳原子上羟基的位置作依据。
3. 糖类物质的主要生物学作用为_____、_____、_____。
4. 糖苷是指糖的_____和醇、酚等化合物失水而形成的缩醛(或缩酮)等形式的化合物。
5. 蔗糖是由一分子_____和一分子_____组成,它们之间通过_____糖苷键相连。
6. 麦芽糖是由两分子_____组成,它们之间通过_____糖苷键相连。
7. 乳糖是由一分子_____和一分子_____组成,它们之间通过_____糖苷键相连。
8. 糖原和支链淀粉结构上很相似,都由许多_____组成,它们之间通过_____和_____二种糖苷键相连。二者在结构上的主要差别在于糖原分子比支链淀粉_____、_____和_____。
9. 纤维素是由_____组成,它们之间通过_____糖苷键相连。
10. 多糖的构象大致可分为_____、_____、_____和_____四种类型,决定其构象的主要因素是_____。
11. 直链淀粉的构象为_____,纤维素的构象为_____。
12. 人血液中含有最丰富的糖是_____,肝脏中含有最丰富的糖是_____,肌肉中含有最丰富的糖是_____。
13. 糖胺聚糖是一类含_____和_____的杂多糖,其代表性化合物有_____,_____和_____等。
14. 肽聚糖的基本结构是以_____与_____组成的多糖链为骨干,并与_____肽连接而成的杂多糖。
15. 常用定量测定还原糖的试剂为_____试剂和_____试剂。
16. 蛋白聚糖是由_____和_____共价结合形成的复合物。
17. 自然界较重要的乙酰氨基糖有_____,_____和_____。
18. 鉴别糖的普通方法为_____试验。
19. 脂多糖一般由_____,_____和_____三部分组成。
20. 糖肽的主要连接键有_____和_____。
21. 直链淀粉遇碘呈_____色,支链淀粉遇碘呈_____色,糖原遇碘呈_____色。

二、是非题

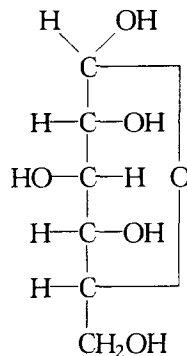
1. *D*-葡萄糖的对映体为 *L*-葡萄糖,后者存在于自然界。
2. 人体不仅能利用 *D*-葡萄糖而且能利用 *L*-葡萄糖。

- 同一种单糖的 α -型和 β -型是对映体。
- 糖的变旋现象是由于糖在溶液中起了化学作用。
- 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。
- 由于酮类无还原性,所以酮糖亦无还原性。
- 果糖是左旋的,因此它属于 L -构型。
- D -葡萄糖, D -甘露糖和 D -果糖生成同一种糖脎。
- 葡萄糖分子中有醛基,它和一般的醛类一样,能和希夫(Schiff)试剂反应。
- 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。
- 糖链的合成无模板,糖基的顺序由基因编码的转移酶决定。
- 从热力学上讲,葡萄糖的船式构象比椅式构象更稳定。
- 肽聚糖分子中不仅有 L -型氨基酸,而且还有 D -型氨基酸。
- 一切有旋光性的糖都有变旋现象。
- 醛式葡萄糖变成环状后无还原性。
- 多糖是相对分子质量不均一的生物高分子。
- α -淀粉酶和 β -淀粉酶的区别在于 α -淀粉酶水解 α -1,4 糖苷键, β -淀粉酶水解 β -1,4 糖苷键。
- α - D -葡萄糖和 α - D -半乳糖结构很相似,它们是差向异构体。
- D -葡萄糖和 D -半乳糖生成同一种糖脎。
- 磷壁酸是一种细菌多糖,属于杂多糖。
- 脂多糖、糖脂、糖蛋白和蛋白聚糖都是复合糖。

三、选择题

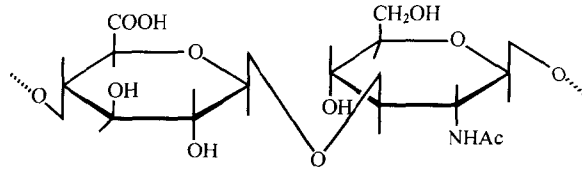
(一) 下列各题均有五个备选答案,试从其中选出一个

- 环状结构的己醛糖其立体异构体的数目为()
(A)4 (B)3 (C)16 (D)32 (E)64
- 下列哪种糖无还原性?()
(A)麦芽糖 (B)蔗糖 (C)阿拉伯糖 (D)木糖 (E)果糖
- 下列有关葡萄糖的叙述,哪个是错的?()
(A)显示还原性 ✓
(B)在强酸中脱水形成 5-羟甲基糠醛
(C)莫利希(Molisch)试验阴性 ✗
(D)与苯肼反应生成脎 ✓
(E)新配制的葡萄糖水溶液其比旋光度随时间而改变
- 葡萄糖和甘露糖是()
(A)异头体 (B)差向异构体 (C)对映体 (D)顺反异构体
(E)非对映异构体但不是差向异构体
- 右图的结构式代表哪种糖?()
(A) α - D -吡喃葡萄糖
(B) β - D -吡喃葡萄糖



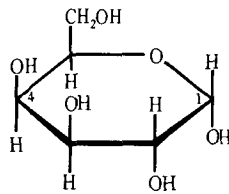
- (C) α -D-呋喃葡萄糖
- (D) β -L-呋喃葡萄糖
- (E) α -D-呋喃果糖

6. 下列哪种糖不能生成糖脎? ()
 (A) 葡萄糖 (B) 果糖 (C) 蔗糖 (D) 乳糖 (E) 麦芽糖
7. 下图所示的结构式代表哪种糖胺聚糖? ()



- (A) 几丁质(壳多糖) (B) 硫酸软骨素 (C) 肝素 (D) 透明质酸 (E) 硫酸角质素
8. 下列物质中哪种不是糖胺聚糖? ()
 (A) 果胶 (B) 硫酸软骨素 (C) 透明质酸 (D) 肝素 (E) 硫酸黏液素
9. 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
10. 下图的结构式代表哪种糖? ()

- (A) α -D-葡萄糖
- (B) β -D-葡萄糖
- (C) α -D-半乳糖
- (D) β -D-半乳糖
- (E) α -D-果糖



(二) 下列各题均有四个备选答案, 其中一个或几个是正确的, 回答时以 A、B、C、D、E 表示

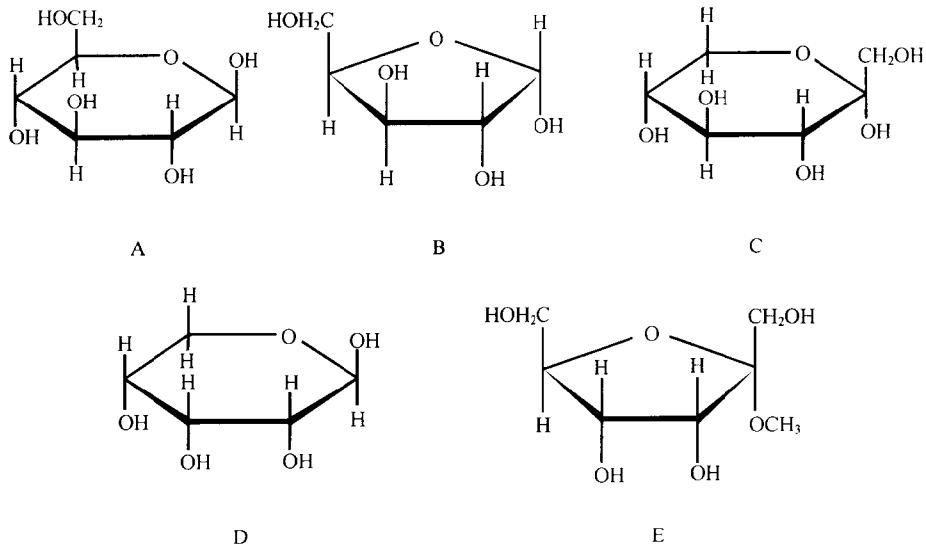
A	B	C	D	E
(1,2,3)	(1,3)	(2,4)	(4)	(1,2,3,4)

1. 下列单糖中哪些是酮糖? ()
 (1) 核糖 (2) 核酮糖 (3) 葡萄糖 (4) 果糖
2. 下列的单糖分类中, 哪些是正确的? ()
 (1) 甘油醛——三碳糖 (2) 赤藓糖——四碳糖 (3) 核糖——五碳糖
 (4) 果糖——六碳糖
3. 下列哪些糖没有变旋现象? ()
 (1) 果糖 (2) 蔗糖 (3) 甘露糖 (4) 淀粉
4. 下列四种情况中, 哪些尿能和班乃德(Benedict)试剂呈阳性反应? ()
 (1) 血中过高浓度的半乳糖溢入尿中(半乳糖血症)
 (2) 正常膳食的人由于饮过量的含戊醛糖的混合酒造成尿中出现戊糖(戊糖尿)
 (3) 尿中有过量的果糖(果糖尿)

- (4)实验室的技术员错把蔗糖加到尿的样液中
5. α -淀粉酶水解支链淀粉的结果是()
- (1)完全水解成葡萄糖和麦芽糖
(2)主要产物为糊精
(3)使 α -1,6糖苷键水解
(4)在淀粉-1,6-葡萄糖苷酶存在时,完全水解成葡萄糖和麦芽糖
6. 下列化合物中的哪些含有糖基?()
- (1)ATP (2)NAD (3)RNA (4)乙酰 CoA
7. 有关糖原结构的下列叙述哪些是正确的?()
- (1)有 α -1,4糖苷键 (2)有 α -1,6糖苷键
(3)糖原由 α -D-葡萄糖组成 (4)糖原是没有分支的分子
8. 下列有关多糖的叙述哪些是正确的?()
- (1)它们是生物的主要能源 (2)它们以线状或分支形式存在
(3)它们是细菌细胞壁的重要结构单元 (4)它们是信息分子
9. 肝素分子中主要含有下列哪些组分?()
- (1)D-葡糖胺 (2)D-乙酰半乳糖胺 (3)L-艾杜糖醛酸 (4)D-葡糖醛酸

四、问答题

1. 写出D-果糖的链状结构式,然后从链状写成费歇尔(Fischer)式和哈沃斯(Haworth)式(要求写2-5氧桥)。
- 2.



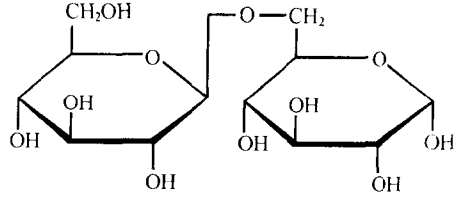
上述化合物中,(1)哪个是半缩酮形式的酮糖?(2)哪个是吡喃戊糖?(3)哪个是糖苷?(4)哪个是 α -D-醛糖?

3. 写出龙胆二糖的结构式

试问:(1)它由哪两个单糖组成?

(2)单糖基之间通过什么键相连?

(3)此龙胆二糖是 α -型还是 β -型?



4. 海藻糖是一种非还原性二糖,没有变旋现象,不能生成脎,也不能用溴水氧化成糖

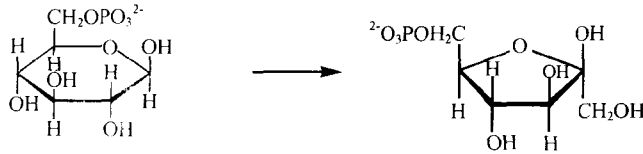
酸,用酸水解只生成D-葡萄糖,可以用 α -葡萄糖苷酶水解,但不能用 β -葡萄糖苷酶水解,甲基化后水解生成两分子2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖,试推测海藻糖的结构。

5. 从牛奶中分离出某种三糖,由 β -半乳糖苷酶完全水解为半乳糖和葡萄糖,它们之比为2:1。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:(1)2,3,4,6-四-O-甲基-1,5-二乙酰基-半乳糖醇;(2)2,3,4-三-O-甲基-1,5,6-三乙酰基-半乳糖醇;(3)1,2,3,5,6-五-O-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。

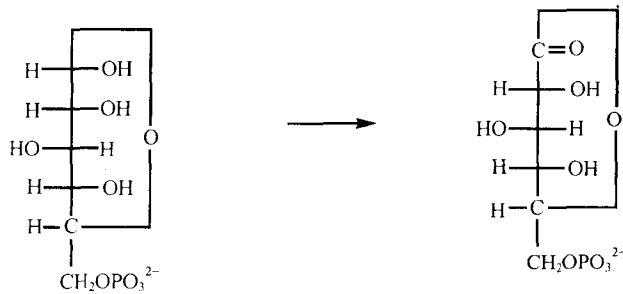
6. 五只试剂瓶中分别装的是核糖、葡萄糖、果糖、蔗糖和淀粉溶液,但不知哪只瓶中装的是哪种糖液,可用什么最简便的化学方法鉴别?

7. 给出下列化合物的名称,并指出反应类型(如磷酸化、还原或其他反应)。

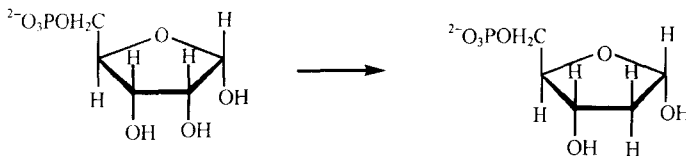
(1)



(2)



(3)



五、计算题

1. 大肠杆菌糖原的样品 25mg,用 2ml 1mol/L H_2SO_4 水解。水解液中和后,再稀释到

- 10ml。最终溶液的葡萄糖含量为 2.35mg/ml。分离出的糖原纯度是多少？
- 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-半乳糖的百分含量。
 - 将 80ml 新配制的 10% α -D-葡萄糖溶液与 20ml 新配制的 10% β -D-葡萄糖溶液混合,试计算:
 - (1)此混合液最初的比旋光度(α -D-葡萄糖 $[\alpha]_D^{20} = +112.2^\circ$, β -D-葡萄糖 $[\alpha]_D^{20} = +18.7^\circ$)。
 - (2)经过若干小时达到平衡后的比旋光度。
 - (3)将等浓度的 50ml 甲基- α -D-葡萄糖苷和 50ml 甲基- β -D-葡萄糖苷混合,此混合液最初的比旋光度和经过若干小时后的比旋光度各为多少? (α -D-吡喃葡萄糖苷 $[\alpha]_D^{20} = +158.9^\circ$, β -D-吡喃葡萄糖苷 $[\alpha]_D^{20} = -34.2^\circ$)。
 - 将 30g 由 D-甘露糖和 D-葡萄糖组成的多糖完全水解,水解液稀释到 100ml,在 10cm 旋光管中测得稀释液的旋光度为 $+9.07^\circ$ 。计算多糖中 D-甘露糖/D-葡萄糖的比值(α/β -D-葡萄糖的比旋光度为 $+52.7^\circ$, α/β -D-甘露糖的比旋光度为 $+14.5^\circ$)。
 - 有一个 10.0g 的糖原样品,经过甲基化和水解后能产生 6mmol 的 2,3-二-O-甲基葡萄糖。求:
 - (1)出现在 1 \rightarrow 6 分支点上的葡萄糖残基的百分数。
 - (2)每个支链上葡萄糖残基的平均数。
 - (3)产生了多少毫摩尔的 2,3,6-三-O-甲基葡萄糖?
 - (4)如果此糖原的相对分子质量是 2×10^6 ,它所含葡萄糖残基数是多少?

答 案

一、填空题

- 多羟基醛或多羟基酮 单糖 低聚糖(寡糖) 多糖
- 离羰基最远的一个不对称
- 供能 转化为生命必需的其他物质 充当结构物质
- 半缩醛(或半缩酮)羟基
- D-葡萄糖 D-果糖 $\alpha, \beta-1,2$
- 葡萄糖 $\alpha-1,4$
- D-葡萄糖 D-半乳糖 $\beta-1,4$
- D-葡萄糖 $\alpha-1,4$ $\alpha-1,6$ 分支多 链短 结构更紧密
- D-葡萄糖 $\beta-1,4$
- 螺旋 带状 皱折 无规卷曲 糖链的一级结构
- 螺旋 带状
- 葡萄糖 糖原 糖原
- 己糖胺 糖醛酸 透明质酸 硫酸软骨素 肝素

14. *N*-乙酰-*D*-葡萄糖胺 *N*-乙酰胞壁酸 四
15. 斐林(Fehling) 班乃德(Benedict)
16. 糖胺聚糖 蛋白质
17. *N*-乙酰葡萄糖胺 *N*-乙酰胞壁酸 *N*-乙酰神经氨酸
18. 莫利希(Molisch)
19. 外层专一性寡糖链 中心多糖链 脂质
20. *O*-糖苷键 *N*-糖苷键
21. 蓝 紫 红(红褐)

二、是非题

1. 错。*L*-葡萄糖不存在于自然界。
2. 错。人体只能利用 *D*-葡萄糖,不能利用 *L*-葡萄糖。
3. 错。同一种单糖的 α -型和 β -型不是对映体,而是异头体(anomer),它们仅仅是异头碳原子上的构型不同。
4. 错。糖的变旋现象不是由于糖在溶液中起了化学作用,而是由于其分子结构在溶液中起了变化,从 α -型变成 β -型或相反地从 β -型变成 α -型。
5. 错。糖的变旋现象是指糖溶液放置后,其比旋光度改变,而旋光方向不一定改变。
6. 错。普通酮类无还原性,但酮糖有还原性,因酮糖在碱性溶液中经烯醇化作用可变成烯二醇。在中性溶液中,酮糖环式结构的 α -羟基酮也有还原性。
7. 错。旋光方向和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。如 *D*-葡萄糖是右旋,但 *D*-果糖是左旋。
8. 对。
9. 错。葡萄糖分子中的醛基在环状结构中变成了半缩醛基,所以其醛基不如一般醛类的醛基活泼,不能和 Schiff 试剂反应。
10. 错。糖原、淀粉和纤维素分子中都有一个还原端,但因为它们的分子太大,所以不显示还原性。
11. 对。
12. 错。葡萄糖的椅式构象比船式构象稳定。
13. 对。
14. 错。旋光性和变旋现象是两个不同的概念。一切有不对称碳原子的糖都有旋光性;而变旋现象是指一个有旋光性的溶液放置后,其比旋光度改变的现象,有 α -和 β -异构体的糖才有变旋现象。
15. 错。醛式葡萄糖变成环状后产生了半缩醛羟基,仍有还原性。
16. 对。
17. 错。 α -淀粉酶和 β -淀粉酶中的 α -、 β -用来区分两种不同的淀粉酶。 α -淀粉酶可催化淀粉分子中任何部位的 α -1,4 糖苷键水解,产物主要是糊精,还有少量麦芽糖。 β -淀粉酶从链的非还原端开始,每次从淀粉分子上水解下两个葡萄糖基,产物为极限糊精和麦芽糖。
18. 对。

19. 错。D-葡萄糖和D-半乳糖是4位差向异构体,所以生成不同的糖脎。
20. 对。
21. 对。

三、选择题

(一)

1. (D) 立体异构体的数目为 2^n (n 是不对称碳原子的数目),环状结构的己醛糖有5个不对称碳原子,所以立体异构体的数目为 2^5 即32。
2. (B) 阿拉伯糖、木糖和果糖都是单糖,所有的单糖都具有还原性,而麦芽糖和蔗糖是双糖,双糖中有些糖有还原性,有些糖无还原性。麦芽糖因分子中有一个自由醛基,所以有还原性,而蔗糖分子中无自由醛基,所以无还原性。
3. (C) 因为葡萄糖分子中有醛基,所以有还原性,能和苯肼反应生成脎。葡萄糖有环状结构能从 α -型变成 β -型或相反地从 β -型变成 α -型,所以有变旋现象。葡萄糖在强酸中脱水形成5-羟甲基糠醛。所有糖类物质都有Molisch反应,葡萄糖也不例外。
4. (B) 差向异构体是指仅仅只有一个不对称碳原子的构型不同的光学异构体。葡萄糖和甘露糖是差向异构体,因为它们仅仅是第二位碳原子构型不同。
5. (A) 是己醛糖,根据每个碳原子上的一H和一OH的位置可知是葡萄糖,因为离半缩醛羟基最远的不对称碳原子的羟基在右边,所以是D-型。又因半缩醛的羟基和定构型碳原子的羟基在同侧,所以是 α -型。
6. (C) 因为蔗糖分子中已没有自由或潜在的醛基(或酮基),所以蔗糖无还原性,不能与苯肼作用生成脎。
7. (D) 透明质酸是由D-葡萄糖醛酸同N-乙酰-D-葡糖胺以 β -1,3糖苷键连接成二糖单位。后者以 β -1,4糖苷键同另一个二糖单位连接。几丁质是由重复的N-乙酰-D-葡糖胺残基组成。硫酸软骨素、硫酸角质素和肝素都含有硫。
8. (A) 果胶的成分为果酸甲酯,不是糖胺聚糖。
9. (A) 糖胺聚糖中的透明质酸是不含硫的,题中的其他几种糖胺聚糖都含有硫。
10. (C) 是己醛糖,根据每个碳原子上的一H和一OH的位置可知是半乳糖,因末端的羟甲基(即5位碳原子的羟甲基)在环平面上,所以是D-型。又因半缩醛羟基的位置在环平面下,所以是 α -型。

(二)

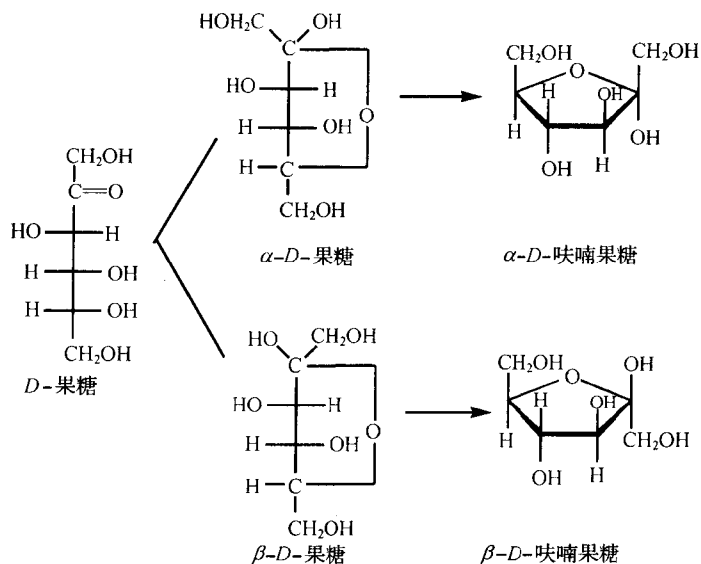
1. C(2,4) 核酮糖和果糖是酮糖,核糖和葡萄糖是醛糖。
2. E(1,2,3,4)
3. C(2,4) 蔗糖没有 α -和 β -异构体,所以无变旋现象。淀粉是多糖,多糖无变旋现象。
4. A(1,2,3) 蔗糖分子中没有自由的或潜在的醛基(或酮基),所以它是非还原糖,和班乃德试剂呈阴性反应。
5. C(2,4) α -淀粉酶可催化淀粉分子中任何部位的 α -1,4糖苷键水解,主要产物为糊精。淀粉-1,6-葡萄糖苷酶即脱支酶,它催化 α -1,6-葡萄糖苷键的水解,在 α -

淀粉酶的协同作用下,水解支链淀粉成葡萄糖和麦芽糖。

6. E(1,2,3,4) 核苷是一种糖苷,由戊糖和碱基缩合而成,核苷酸是核苷的磷酸酯,ATP是腺苷三磷酸,NAD是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。RNA是多聚核苷酸。所以这些化合物都含有糖基。乙酰 CoA 分子中含有腺苷-3'-磷酸-5'-焦磷酸部分,所以乙酰 CoA 分子中也含有糖基。
7. A(1,2,3) 糖原是由 α -D-葡萄糖基通过 α -1,4 糖苷键连接而成的高度分支的聚合物,大约每 10 个残基即出现分支链,并以 α -1,6 糖苷键连接。
8. A(1,2,3) 多糖如淀粉、糖原可看作能量储存的形式,它们是生物的主要能源。多糖中有的以线状形式存在如纤维素,有的以分支形式存在如糖原、支链淀粉。多糖是细菌细胞壁的组分,但由于大多数多糖仅有一种或二种单糖组成,不像蛋白质和核酸,它们不能作为信息分子。
9. B(1,3) 肝素的化学结构比较复杂,它是由 D-葡萄糖胺和 L-艾杜糖醛酸或 D-葡萄糖醛酸构成的二糖单位的多聚物,其中 D-葡萄糖胺 C₂ 的氨基和 C₆ 的羟基上分别硫酸酯化,L-艾杜糖醛酸是主要的糖醛酸成分,占糖醛酸总量的 70%~90%,其 C₂ 上硫酸酯化,其余的为 D-葡萄糖醛酸,D-葡萄糖醛酸基上不发生硫酸酯化。

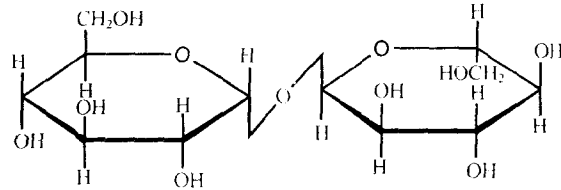
四、问答题

1. 解这道题时要注意从链状变成环状结构(费歇尔式、哈沃氏式等)后,增加了一个不对称碳原子,即原来的羰基碳成了不对称碳原子,这样就产生了 α -和 β -异构体,这两种异构体都应写出。

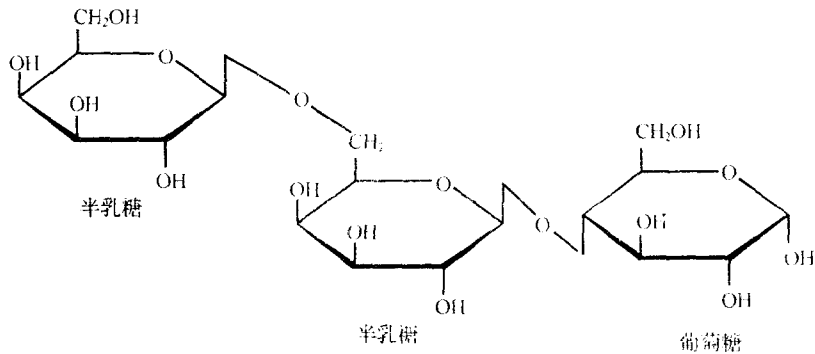


2. (1)C (2)D (3)E (4)B
3. (1)由两个 D-葡萄糖组成 (2) β -1,6 糖苷键 (3) α -型
4. 用酸水解海藻糖只生成 D-葡萄糖,证明海藻糖由 D-葡萄糖组成。海藻糖是一种非还原性二糖,没有变旋现象,不能生成脎,也不能用溴水氧化成糖酸,说明它的两个

单糖基通过 1,1 糖苷键相连。可用 α -葡萄糖苷酶水解,但不能用 β -葡萄糖苷酶水解,说明是 α -糖苷键。甲基化后水解生成两分子 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖,说明其葡萄糖是吡喃型。根据以上推测可知海藻糖的结构是 D-吡喃葡萄糖 ($\alpha 1 \rightarrow 1$)D-吡喃葡萄糖,如下所示:



5. 甲基化以前的还原作用可以把还原性末端残基转换成开链糖醇,这就使甲基化作用可以在第 1 位和第 5 位进行。因此,葡萄糖(它产生山梨醇衍生物)是在还原性末端。甲基化以后的水解作用和还原作用打开其他单糖的环。新的一OH(用于连接其他糖的一OH 也一样)于是也能乙酰化。因此,假定这三个糖残基全是吡喃环型,该原始三糖最可能的结构是半乳糖($\beta 1 \rightarrow 6$)半乳糖($\beta 1 \rightarrow 4$)葡萄糖,如下所示:



6. 用下列化学试剂依次鉴别

糖	(1)碘(I_2)	(2)斐林试剂或班乃德试剂	(3)溴水	(4)HCl, 甲基间苯二酚
核糖	-	+(黄色或红色)	+(褪色)	+(绿色)
葡萄糖	-	+(黄色或红色)	+(褪色)	-
果糖	-	+(黄色或红色)	-	-
蔗糖	-	-	-	-
淀粉	+(蓝色或紫红色)	-	-	-

“+”表示阳性反应 “-”表示阴性反应

7. (1)左边是 β -吡喃葡萄糖-6-磷酸,右边是 β -呋喃果糖-6-磷酸,这是异构化反应。
 (2)左边是葡萄糖-6-磷酸,右边是葡萄糖酸内酯-6-磷酸。这是氧化反应。
 (3)左边是 α -核糖-5-磷酸,右边是 2-脱氧- α -核糖-5-磷酸。这是一个还原反应。

五、计算题

1. 水解后所得葡萄糖量为

$$2.35\text{mg/ml} \times 10\text{ml} = 23.5\text{mg}$$

$$\frac{23.5\text{mg}}{180\text{mg/mmol}} = 0.1306\text{mmol}$$

该糖原样品含有 0.1306mmol 葡萄糖。但当葡萄糖聚合时,每形成一个糖苷键要失去一分子 H_2O ,因此一个葡萄糖残基的相对分子质量为 $180 - 18 = 162$ 。所得葡萄糖的量相当于 21.16mg 糖原

$$0.1306\text{mmol} \times 162\text{mg/mmol} = 21.16\text{mg}$$

$$\text{糖原的纯度为:} \frac{21.16}{25} \times 100\% = 84.6\%$$

2. 设平衡时 α -D-半乳糖的百分含量为 x ,则 β -D-半乳糖的百分含量为 $100 - x$ (醛式半乳糖的含量很少,忽略不计)。

$$150.7x + 52.8(100 - x) = 80.2 \times 100$$

$$x = 28 \quad 100 - x = 72$$

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%。

3. (1)混合液中 α -D-葡萄糖所占的百分数为 $\frac{80}{100} \times 100\% = 80\%$

$$\beta\text{-D-葡萄糖所占的百分数为} \frac{20}{100} \times 100\% = 20\%$$

混合液最初的比旋光度为

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+112.2^\circ) \times 80\% + (+18.7^\circ) \times 20\% = +93.5^\circ$$

- (2)经过若干小时后, α -型与 β -型互变达到平衡,这时 α -型占 36.2%, β -型占 63.8%。

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+112.2^\circ) \times 36.2\% + (+18.7^\circ) \times 63.8\% = +52.5^\circ$$

- (3)最初比旋光度为

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+158.9^\circ) \times 50\% + (-34.2^\circ) \times 50\% = +62.4^\circ$$

因为糖苷没有变旋现象,所以经若干小时后比旋光度仍为 $+62.4^\circ$ 。

4. 酸水解后,这两种糖都以 α -型和 β -型的平衡混合物存在。此外,由于每水解 1mol 单糖残基(162g)需加入 1mol 水(18g),所以,水解后单糖的总质量为

$$30 + 30 \times 18/162 = 33.3(\text{g})$$

混合液中单糖的总浓度为: $33.3/100 = 0.333(\text{g/ml})$

设混合液中 D-葡萄糖的浓度为 $x(\text{g/ml})$,则 D-甘露糖的浓度为 $(0.333 - x)\text{g/ml}$ 。

$$\alpha_{\text{葡}} = [\alpha](1)(c) = 52.7(1)(x) = 52.7x$$

$$\alpha_{\text{甘}} = [\alpha](1)(c) = 14.5(1)(0.333 - x) = 4.83 - 14.5x$$

$$\alpha_{\text{葡}} + \alpha_{\text{甘}} = \alpha_{\text{总}}$$

$$52.7x + (4.83 - 14.5x) = 9.07$$

$$x = 0.111(\text{g/ml})$$

$$0.333 - x = 0.333 - 0.111 = 0.222(\text{g/ml})$$

所以,D-葡萄糖 = 0.111 g/ml, D-甘露糖 = 0.222 g/ml

由于甘露糖和葡萄糖相对分子质量相同,所以两种糖的摩尔比值即为两种糖的质量比值。

所以, D -甘露糖/ D -葡萄糖 = 2

5. (1) 2,3-二- O -甲基葡萄糖即 1 \rightarrow 6 分支点上的葡萄糖。10.0g 糖原样品中 1 \rightarrow 6 分支点上的葡萄糖残基的质量为 $162 \times 6 = 972$ (mg), 出现在 1 \rightarrow 6 分支点上葡萄糖残基的百分数为

$$\frac{972}{10.0 \times 1000} \times 100\% = 9.72\%$$

(2) 因为 1 \rightarrow 6 分支点上葡萄糖残基的百分数为 9.72%, 也就是说 100 个葡萄糖残基中有 9.72 个葡萄糖残基是在分支点上, 有一个分支点就有一个支链, 所以每个支链上葡萄糖残基的平均数为: $100/9.72 = 10.3$ 。

(3) 先分析一下糖原经甲基化和水解后会产生多少种产物(参见图 1-1(a)(b))。糖原的每一个自由羟基可用硫酸二甲酯甲基化, 水解后分支点的葡萄糖产生 2,3-二- O -甲基葡萄糖; 非还原末端产生 2,3,4,6-四- O -甲基葡萄糖; 还原末端转化为 1,2,3,6-四- O -甲基葡萄糖, 但在糖苷键水解时, 在 C_1 上的甲基以甲醇形式脱落(其他甲基以稳定的醚存在), 这样就形成 2,3,6-三- O -甲基葡萄糖; 1 \rightarrow 4 相连的葡萄糖残基形成 2,3,6-三- O -甲基葡萄糖。

10.0g 糖原其葡萄糖残基的总量为

$$10.0 \times 10^3 / 162 = 61.7(\text{mmol})$$

其中分支点的葡萄糖产生 2,3-二- O -甲基葡萄糖为 6mmol。此外, 因为每 n 个分支点残基就有 $n+1$ 个非还原末端残基, 但是像糖原这样高相对分子质量的化合物, 在 $n+1$ 与 n 个残基间的差别是毫无意义的。所以可假设分支点的物质的量 = 非还原末端的物质的量。非还原末端产生 2,3,4,6-四- O -甲基葡萄糖亦为 6mmol。2,3,6-三- O -甲基葡萄糖的物质的量为: $61.7 - 2 \times 6 = 49.7(\text{mmol})$

(4) 所含葡萄糖残基数为: $2 \times 10^6 / 162 = 12\ 346$

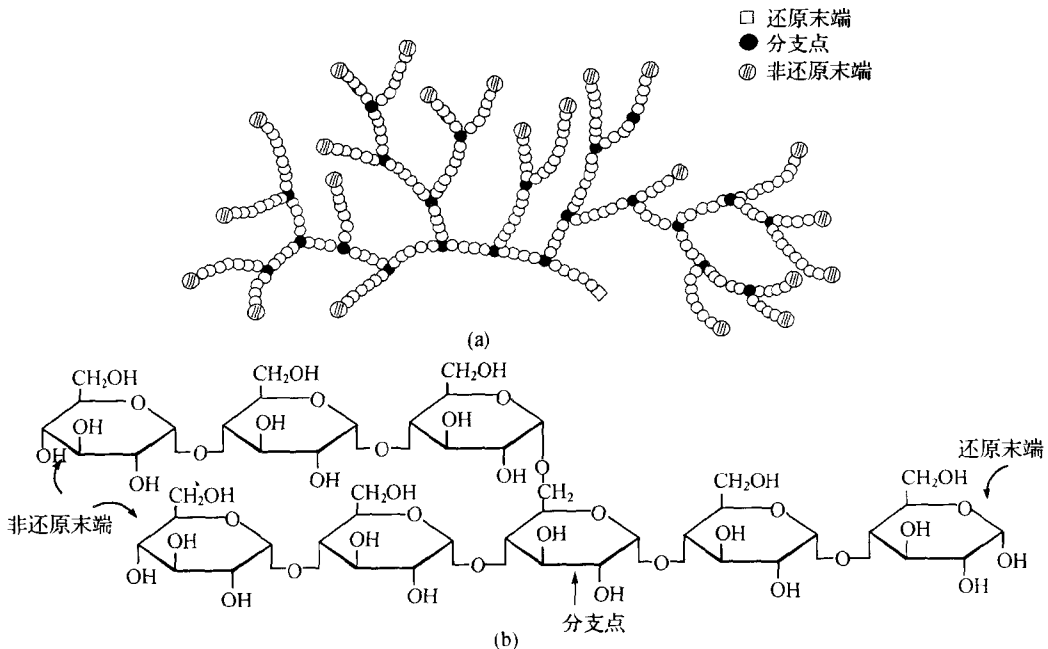


图 1-1 (a)糖原的分支结构;(b)糖原分子的部分结构示意图