

高等学校理工科化学化工类规划教材

生物有机化学

BIOORGANIC CHEMISTRY

陈宏博 李忠义 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

生物有机化学

BIOORGANIC CHEMISTRY

陈宏博 李忠义 主编



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

生物有机化学 / 陈宏博, 李忠义主编. 一大连:
大连理工大学出版社, 2011.5
ISBN 978-7-5611-6068-8

I. ①生… II. ①陈… ②李… III. ①生物化学:有
机化学 IV. ①Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 029683 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连理工印刷有限公司印刷

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:24.75 字数:557千字
2011年5月第1版 2011年5月第1次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:刘华夏
封面设计:孙元

ISBN 978-7-5611-6068-8

定 价:39.80元

前 言

生物有机化学是有机化学和生物化学的交叉学科,是有机化学向生命科学渗透、融合而形成的新的学科分支。自 20 世纪 90 年代以来,生物有机化学的迅速发展及所取得的丰硕成果令人瞩目。由于生物有机化学的研究内容涉及生命科学的各前沿领域,而且所取得的研究成果又极大地丰富了生物化学和有机化学,并推动其快速发展,因此作为从事有机化学、生物化学和化学生物学以及生命科学的工作者,了解和掌握生物有机化学的基本内容非常必要。对在校的化学化工类大学本科生和研究生而言,学习生物有机化学的基本知识,对其知识体系的构建非常重要。

编者在多年的有机化学、生物化学和生物有机化学课程教学经验的基础上,根据知识结构和学科建设的需要编写了这本《生物有机化学》。目的之一是为学习生物有机化学的读者和从事相关研究的工作者提供一本基础的、便捷的教科书,另一目的也是我们编写本书的初衷:为学习有机化学的学生在后续的生物化学和化学生物学课程的学习上,对生物分子的结构、功能、作用、转化和应用等从生化基本原理和基本方法方面提供一个学习的平台;为生物化学专业的学生和从事生命科学的工作者提供一个应用有机化学的理论和方法来认识、研究和解释生命现象本质的有效途径。虽然“生物化学”已经是高等院校化学化工类专业以及应用化学、药物化学、环境与生命等专业和学科的必修课程,但是对一些生物分子的重要的生化反应原理、研究方法的认识和掌握仍需要有坚实的有机化学基础和技能。

本书比较系统地介绍了生物有机化学的基本内容,体现了有机化学和生物化学相互融合的学科特点,着重介绍了应用有机化学的理论和方法来学习和研究生物分子的结构、性能、转化和应用。本书包括绪论、核酸化学、维生素

和辅酶、蛋白质和氨基酸、酶化合物、糖、脂质七部分内容,由于篇幅所限,激素类化合物和生物碱的内容没有写入教材。本书适用于有机化学、应用化学、生物化学、药物化学,以及生物工程与生物科学等专业的本科生,也适用于研究生作为参考书。

本书初稿由李忠义、陈宏博和张志超完成,由陈宏博统稿并最后定稿。宋勇、刘呈武、史天兵、王贵洪、张福乾、郎巧洁和谢飞博等研究生为本书初稿的形成做了大量的文字工作,本书的出版得到了大连理工大学教务处和化工与环境生命学部以及大连理工大学出版社的支持和帮助,大连理工大学孟长功教授、修志龙教授、彭孝军教授对本书的编写提出了积极的建议并给予了大力的支持,在此一并表示感谢!

限于编者的学识和水平,书中的缺点和错误之处在所难免,敬请读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编者

2011年5月

目 录

第 0 章 绪 论 /1

- 0.1 生物有机化学 /1
- 0.2 生物有机分子中的化学键和官能团 /2
- 0.3 组成生物大分子的基本结构单元 /4
- 0.4 生物有机化学中的立体化学 /5
- 0.5 生物有机化学的主要反应类型 /7
- 0.6 生物有机化学中的有机合成 /13
- 0.7 生物氧化和生物能 /17

第 1 章 核酸化学 /21

- 1.1 概 述 /21
 - 1.1.1 核酸的概念 /21
 - 1.1.2 核酸的生物功能 /24
 - 1.1.3 核苷酸的应用 /25
 - 1.1.4 核酸的分离提取和核苷酸类物质 /30
- 1.2 核苷酸的组成、性质和结构 /34
 - 1.2.1 核酸水解产物 /34
 - 1.2.2 核酸的结构 /53
- 1.3 核苷和核苷酸的化学合成 /61
 - 1.3.1 碱基的化学合成 /61
 - 1.3.2 糖基化合物的合成 /67
 - 1.3.3 核苷的化学合成 /70

- 1.3.4 核苷酸和多聚核苷酸的化学合成 /77

1.4 核苷酸的生物合成 /81

- 1.4.1 嘌呤核糖核苷酸的合成 /81
- 1.4.2 嘧啶核糖核苷酸的合成 /84
- 1.4.3 脱氧核糖核苷酸的合成 /86
- 1.4.4 核苷(或脱氧核苷)一磷酸的磷酸化 /87

1.5 核酸和核苷酸类物质的分解代谢 /87

- 1.5.1 核酸的解聚作用 /88
- 1.5.2 核苷酸的降解 /89
- 1.5.3 嘌呤碱的分解 /89
- 1.5.4 嘧啶碱的分解 /90

1.6 DNA 的复制 /91

- 1.6.1 DNA 的半保留复制 /91
- 1.6.2 以 DNA 为模板的 DNA 酶促合成 /92
- 1.6.3 DNA 聚合酶 /93
- 1.6.4 DNA 的复制过程 /94
- 1.6.5 RNA 指导下的 DNA 合成 /96
- 1.6.6 DNA 指导下的 RNA 合成 /98

第 2 章 维生素和辅酶 /102

- 2.1 维生素 /102

- 2.2 脂溶性维生素 /103
 - 2.2.1 维生素 A /103
 - 2.2.2 维生素 D /105
 - 2.2.3 维生素 E 族 /107
 - 2.2.4 维生素 K /109
 - 2.2.5 硫辛酸 /110
- 2.3 水溶性维生素 /110
 - 2.3.1 维生素 B₁ 和 TPP /110
 - 2.3.2 维生素 B₂、FAD 和 FMN /112
 - 2.3.3 泛酸和辅酶 A /113
 - 2.3.4 维生素 PP、辅酶 I 和辅酶 II /115
 - 2.3.5 维生素 B₆、磷酸吡哆醛和磷酸吡哆胺 /116
 - 2.3.6 生物素 /117
 - 2.3.7 维生素 B₁₂ 和辅酶 B₁₂ /119
 - 2.3.8 维生素 C /121
 - 2.3.9 叶酸和辅酶 F /122
- 2.4 维生素的应用 /123

第3章 蛋白质和氨基酸 /125

- 3.1 概述 /125
- 3.2 氨基酸 /127
 - 3.2.1 氨基酸的结构和分类 /127
 - 3.2.2 氨基酸的性质 /129
 - 3.2.3 氨基酸的制备和分离 /135
 - 3.2.4 氨基酸的分解代谢 /143
 - 3.2.5 氨基酸的生物合成 /152
- 3.3 蛋白质 /159
 - 3.3.1 蛋白质的分类 /160
 - 3.3.2 蛋白质的结构 /161

- 3.3.3 蛋白质结构与功能的关系 /168
- 3.3.4 蛋白质的分离提纯 /169
- 3.3.5 蛋白质的性质 /170
- 3.4 多肽和蛋白质的化学合成 /175
 - 3.4.1 多肽的化学合成 /175
 - 3.4.2 肽链的生成 /180
 - 3.4.3 脱保护基和纯化 /182
 - 3.4.4 液相法合成肽 /183
 - 3.4.5 固相法合成肽 /183
 - 3.4.6 组合合成法合成多肽 /184
 - 3.4.7 酶促肽的合成 /185
- 3.5 蛋白质的生物合成与核酸 /186
 - 3.5.1 遗传信息及其传递 /186
 - 3.5.2 信使 RNA 与遗传密码 /187
 - 3.5.3 与蛋白质生物合成有关的 RNA /188

第4章 酶化合物 /191

- 4.1 酶的化学本质和生物功能 /191
 - 4.1.1 酶的化学本质 /191
 - 4.1.2 酶的生物功能 /193
- 4.2 酶的分类和命名 /195
 - 4.2.1 酶的分类 /195
 - 4.2.2 酶的命名 /197
- 4.3 酶的活性与反应机制 /198
 - 4.3.1 酶的活性中心 /198
 - 4.3.2 酶活性中心的测定方法 /199
 - 4.3.3 酶促反应机制的学说 /200
 - 4.3.4 酶促反应机制 /201
 - 4.3.5 酶原与酶原激活 /206

- 4.4 功能酶 /208
- 4.4.1 多功能酶 /208
- 4.4.2 同工酶 /209
- 4.4.3 固定化酶 /209
- 4.4.4 抗体酶 /211
- 4.4.5 杂化酶 /211
- 4.4.6 模拟酶 /212
- 4.4.7 核酸酶 /213
- 4.5 酶反应基本动力学 /214
- 4.5.1 酶的活力 /214
- 4.5.2 酶的反应初速度 /215
- 4.5.3 底物浓度对酶反应速度的影响 /216
- 4.5.4 酶促反应速度的基本方程式——米氏方程 /217
- 4.5.5 米氏常数的意义及测定 /218
- 4.6 影响酶促反应的因素 /220
- 4.6.1 酶浓度 /220
- 4.6.2 温度 /220
- 4.6.3 pH /221
- 4.6.4 激活剂 /222
- 4.6.5 抑制剂 /222
- 4.7 酶的制备与应用 /225
- 4.7.1 酶的制备 /225
- 4.7.2 酶的应用 /226
- 第5章 糖 /241**
- 5.1 概述 /241
- 5.2 单糖的结构和性质 /242
- 5.2.1 单糖的结构 /242
- 5.2.2 单糖的性质 /243
- 5.2.3 重要的单糖及其衍生物 /248
- 5.3 聚寡糖 /251
- 5.3.1 二糖和三糖 /251
- 5.3.2 低聚糖 /254
- 5.4 多糖 /266
- 5.4.1 同多糖 /266
- 5.4.2 杂多糖 /270
- 5.4.3 糖缀合物 /273
- 5.5 生物氧化 /274
- 5.5.1 生物氧化的特点和方式 /274
- 5.5.2 线粒体生物氧化关系 /276
- 5.5.3 生物氧化过程中能量的转变 /279
- 5.5.4 生物体内能量的储存和利用 /284
- 5.6 糖在生物体内的分解 /285
- 5.6.1 糖的分解 /285
- 5.6.2 糖的无氧氧化 /288
- 5.6.3 糖的有氧氧化 /293
- 5.6.4 丙酮酸的其他途径 /298
- 5.6.5 乙醛酸循环 /300
- 5.6.6 磷酸己糖代谢支路(HMS)磷酸戊糖途径 /301
- 5.7 糖的生物合成 /304
- 5.7.1 光合作用 /304
- 5.7.2 糖的生物合成 /311
- 5.7.3 糖代谢调节 /312
- 第6章 脂质 /315**
- 6.1 油脂和蜡 /315
- 6.1.1 油脂 /316

- 6.1.2 脂肪酸 /318
- 6.1.3 甘油 /325
- 6.1.4 高级脂肪醇 /326
- 6.1.5 蜡 /328
- 6.2 复合脂质 /331
 - 6.2.1 磷脂 /331
 - 6.2.2 糖脂 /334
- 6.3 甾类化合物 /335
 - 6.3.1 单甾化合物 /336
 - 6.3.2 多甾化合物 /342
- 6.4 甾族化合物 /350
 - 6.4.1 甾体化合物命名 /350
 - 6.4.2 甾体激素的生源合成 /355
 - 6.4.3 甾体药物 /358
- 6.5 脂类的代谢 /364
 - 6.5.1 脂类的吸收、转化和储存 /364
 - 6.5.2 脂肪分解代谢 /365
 - 6.5.3 脂肪合成代谢 /371
 - 6.5.4 磷脂代谢 /376
 - 6.5.5 胆固醇代谢 /383

绪 论

0.1 生物有机化学

生物有机化学(bioorganic chemistry)是应用有机化学的理论和方法在分子水平上研究生命现象的化学本质的学科,是有机化学和生物化学的交叉学科,其研究对象主要是核酸、蛋白质、多糖、脂质及其他参与生命过程的有机分子,是当前有机化学最为活跃的前沿领域之一。生物有机化学不仅研究如何应用有机化学理论和方法在分子水平上来研究生命现象的本质,而且也应用生命科学的理论和技术研究和发展有机化学。生物有机化学的研究常借助于在实验室里合成模型分子,建立相对简单的模型反应体系来模拟生物体的生化过程的局部或全部;并对生物活性物质的结构和功能的关系,主体客体分子之间的相互识别与相互作用,生物体信息的存储、表达、传递和调控作用的分子基础等进行研究。

生物有机化学作为有机化学向生命科学渗透过程中形成的一个新的分支学科,近年来取得了令人瞩目的成就,生物有机化学的研究几乎涉及生命科学的所有前沿领域,已经成为现代生命科学研究中的重要组成部分。生物有机化学的研究成果也极大地丰富和发展了传统的有机化学,例如抗体酶的发现,不仅令人信服地证明了有机化学反应过渡状态理论的正确性,而且为有机合成提供了新的概念和途径。

在 19 世纪末之前的生物化学问题主要是由有机化学和生理学两方面来研究,到 20 世纪初生物化学成为一门独立的学科。在研究生物体的功能时,必须用化学方法把生物物质分离、纯化、认识它的性质、确定它的结构并把它合成出来,这个过程需要有机化学的理论和方法;因此,生物化学与有机化学密切相关。生物体内各类物质的构成涉及 C、H、O、N 和 P 等元素,而有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的,生命化合物或生物分子是有机化合物的一部分,可以说有机化学是一门与生物分子和生命科学密切相关的学科。生命科学中的一些重要的发现和突破,都与有机化学的研究成果相关;随着生命科学的不断发展,对生命现象的研究已经进入到了分子水平。生物分子的结构与功能、生物分子内和分子间的相互作用的原理和机制、生命过程中复杂的变化及其调控作用的化学本质等许多问题,已经摆在生物化学家和有机化学家的面前。这就需要应用有机化学的结构理论,如基团相互影响相互作用的理论、有机化学反应机理和反应动力学理论以及有机化学的研究方法在分子水平上研究生物分子的结构和性质、化学变化及其规律。生物化学和有机化学在分子层面上的密切结合、互相促进,对生命科学的发展和进一步阐明生命现象是极为重要的,从这个意义上讲,生物有机化学的产生和发展,既是现代有机化学和

生命科学发展的需要,也是科学交叉的必然结果。

当今,生物化学方法在化工生产中的应用越来越广泛,用生化方法生产化工基本原料在万吨级、百万吨级的有数十种。有机化学工作者已认识到许多有机反应(除个别几类如 Diels-Alder 反应外)可被酶催化;将大量来源于动物、植物的生物分子经有机化学反应再加工,生产性能各异的各种化合物(如淀粉、蛋白质、纤维素等)已是人类日常生活中不可缺少的。另外,有机化学家已开始研究并已用化学方法合成出多种有重要生理功能的生物分子,如一些肽链和蛋白质、核苷酸、低聚糖、多种激素和酶等。研究生物分子或生命物质的由来、合成、性质、转化和用途是生物有机化学工作者的主要任务。近些年来,生物有机化学已成为非常活跃的研究领域,是有机化学目前重要的发展方向和前沿领域之一。

0.2 生物有机分子中的化学键和官能团

在 90 多种天然元素中,有 30 种元素是生物体所必需的。生物体中含量最多的四种元素是碳、氢、氧和氮,它们占细胞质量的 99%,碳元素占细胞干重的 1/2 以上。

构成生物分子的主要元素在周期表中的位置、共价半径、电负性和价电子组态见表 0-1。

表 0-1 构成生物分子的主要元素

元素	H						
共价半径/pm	28						
电负性	2.1						
价电子组态	1s ¹						
元素	Li	Be	B	C	N	O	F
共价半径/pm	134	111	80	77	74	74	71
电负性	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
价电子组态	2s ¹	2s ²	2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
共价半径/pm	154	160	143	118	110	103	99
电负性	0.9	1.2	1.5	1.8	2.3	2.5	3.0
价电子组态	3s ¹	3s ²	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵

1. 生物有机分子中的化学键

生物大分子中的碳原子和氢原子之间形成单键,碳与氧、氮原子形成单键、双键或三键,碳原子之间能形成非常稳定的单键,两个碳原子共用两对或三对电子形成双键或三键。常见的共价键见表 0-2。

表 0-2 生物大分子中常见的化学键

键型	键长/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键型	键长/nm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—H	0.109	413.8	C≡N	0.115	878.6
C—C	0.154	346.9	C—S	0.181	326
C=C	0.134	610	C—S	0.163	—
C≡C	0.120	836	O—H	0.111	456
C—O	0.144	359	N—H	0.109	385
C=O	0.122	404	S—S	—	—
C—N	0.146	305	S—H	—	347
C=N	0.129	438			

生物大分子中还广泛存在配位键、氢键和离子键。一些常见氢键见表 0-3。

表 0-3 生物大分子中常见的氢键

氢键类型	键长/nm	氢键类型	键长/nm
O—H...O	0.27	N—H...O	0.304
O—H... \bar{O}	0.263	$\overset{+}{N}$ —H...O	0.293
O—H...N	0.288	N—H...N	0.31

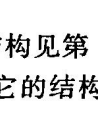


氢键的键能为 16.7~33.6 kJ·mol⁻¹，有方向性和饱和性；氢键对生物大分子的高级结构有重要影响，如蛋白质的 α -螺旋、 β -折叠和 β -转角等各种结构，都是由形成氮、氢、氧之间的氢键来保持其构型；在 DNA 中，双螺旋二级结构主要靠三种力保持其稳定，其中最主要的是互补碱基对之间的氢键；淀粉形成的卷绕螺旋结构也是分子内氢键作用的结果。氢键也影响着生物大分子的理化性质，如淀粉含有许多亲水的羟基，但它不溶于水，这是其分子内氢键导致的。酶的催化作用与氢键也有极其重要的关系，氢键使其保持适合与底物结合的构型，在反应进程中，通过氢键促进反应进行。所以氢键是生物大分子保持构型，影响其理化性质和反应性能的主要因素之一。

sp^3 杂化的碳原子形成单键时，碳原子处于四面体中心，两单键间的夹角约为 109.5°。单键可自由旋转，当单键两端碳原子连有庞大的或带电的基团时会限制单键旋转，双键碳之间不能旋转。碳碳之间可以形成线性链、分支链或环形链结构。在这些碳骨架上可以连有其他原子或基团，为生物分子提供特定的性质和功能。

2. 生物有机分子中的主要官能团

生物大分子可以看成是碳氢化合物的衍生物。数量最多、最重要的生物大分子是糖、脂、蛋白质和核酸等，这些大分子中含有的各类官能团见表 0-4。

表 0-4 生物大分子中的各类官能团

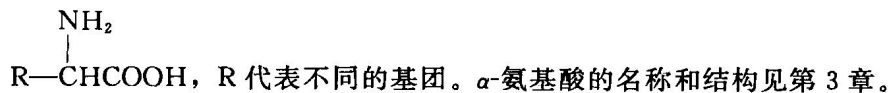
官能团名称	官能团结构	对应的化合物	官能团名称	官能团结构	对应的化合物
羟基	$-\text{OH}$	糖、醇	巯基	$-\text{SH}$	蛋白质、酶、硫醚
醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	醛糖、醛	二巯基	$-\text{S}-\text{S}-$	蛋白质、酶、硫醚
酮基	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	酮糖、酮类	磷酸基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	核酸、核苷酸
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	脂酸、氨基酸、酸类	嘌呤基		核酸、核苷、核苷酸
酯基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	脂类	嘧啶基		核酸、核苷、核苷酸
酰胺基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	蛋白质、肽类	咪唑基		蛋白质、氨基酸
氨基	$-\text{NH}_2$	氨基酸、蛋白质、核酸	胍基	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	蛋白质、氨基酸

许多生物大分子都是含有两种或两种以上的多官能团化合物。每种官能团及其在分子中的三维空间位置赋予生物大分子特定的理化性质和生物功能。

0.3 组成生物大分子的基本结构单元

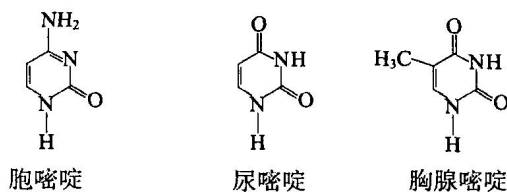
生物体包含许多不同类型的蛋白质、核酸、糖和脂类等生物大分子。这些大分子是由比较简单的相对分子质量小于 500 的小分子缩合而成的化合物。

蛋白质是 α -氨基酸链状聚合物,组成蛋白质的 α -氨基酸有 20 种。它们的通式为

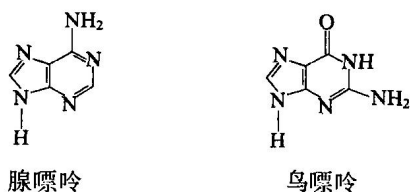


核酸包括 DNA 和 RNA 两大类,是核苷酸的多聚物。它的结构单元有:

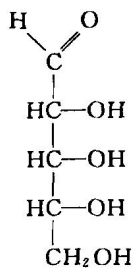
(1) 嘧啶



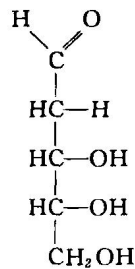
(2) 嘌呤



(3) 戊糖



D-核糖



D-2-脱氧核糖

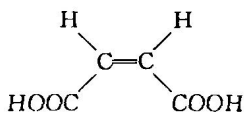
(4) 磷酸 H_3PO_4

糖类包括单糖、低聚糖、同多糖和杂多糖。同多糖如淀粉、纤维素和糖原,组成它们的主要构件为葡萄糖及其同系异构体。

脂类物质以脂肪(甘油三酯)为主,其中脂肪酸为含偶数碳原子的混合脂肪酸,多为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$ 的饱和及不饱和脂肪酸;脂类的主要构件为甘油、饱和脂肪酸[如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$]、不饱和脂肪酸[如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$]以及用于构成复合脂类的乙醇胺 $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 及其衍生物和磷酸等。

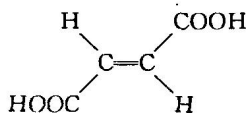
0.4 生物有机化学中的立体化学

一个生物分子的共价键和官能团是其理化性质和生物功能的核心,生物分子中的各种官能团和原子在空间的排列位置对其理化性质和生物功能有重要影响。生物分子也有不同的构型和构象。有手性碳的化合物,有互为对映体的两种构型,它们构造相同,而构型不同,互为实物镜像关系,如丙氨酸、乳酸。有双键和脂环的化合物,可有 *E/Z* 构型和顺反构型。



顺-2-丁烯酸

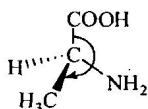
Z-2-丁烯酸



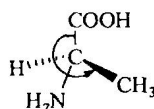
反-2-丁烯酸

E-2-丁烯酸

有手性中心的(手性 C)化合物用 *R/S* 标记法命名。如:



R-2-氨基丙酸



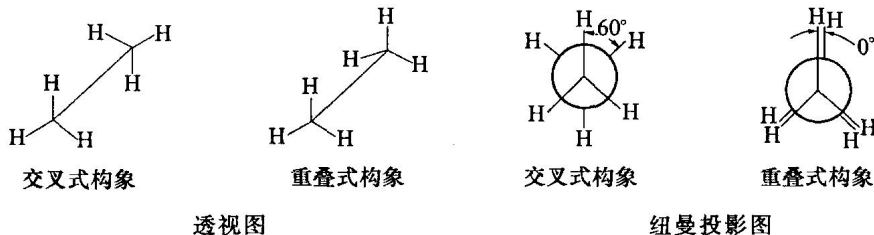
S-2-氨基丙酸

另一种命名法是 *DL* 标记法。

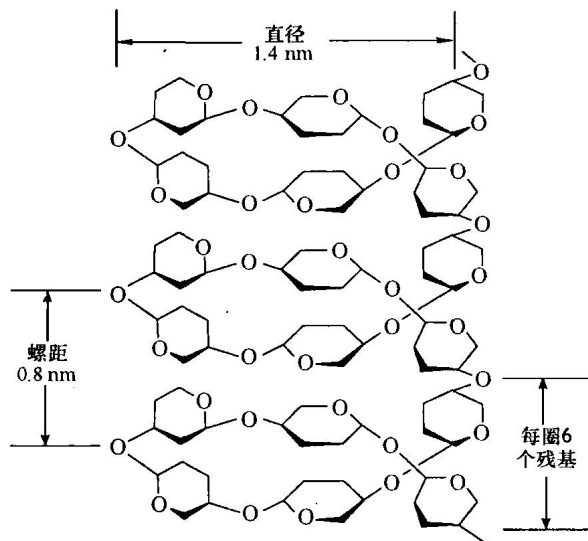
含两个或两个以上碳原子的有机化合物,由于单键的旋转而使分子中各原子或基团在空间具有许多不同排列方式,形成不同的构象。构象的实质是非键合原子或基团间的相互作用,这种相互作用是由于相邻碳上的原子或基团之间的距离小于范德华半径而产生的斥力所致,结果引起了两个非键合原子或基团在空间的相互位置不同,从而产生不同的空间排列关系,即不同的构象。两原子或基团间距离大于范德华半径就有引力,一般情

况下,相连的两个碳上的原子或基团之间的距离小于范德华半径,都显示斥力。

在有机物中乙烷分子的构象最简单,因 C—C 单键旋转角度不同,乙烷分子有许多不同构象,其中有两种典型构象:两个碳上的氢处于交叉位置和完全重叠位置。处于交叉位置的构象比其他构象更稳定,因而占主导地位;重叠构象是最不稳定的。我们一般不能分离出构象异构体,因构象异构体能互变。当乙烷的一个或多个氢被比较大的基团或带电荷的基团取代时,围绕 C—C 单键的旋转受阻。乙烷构象的透视图和纽曼投影式如下:



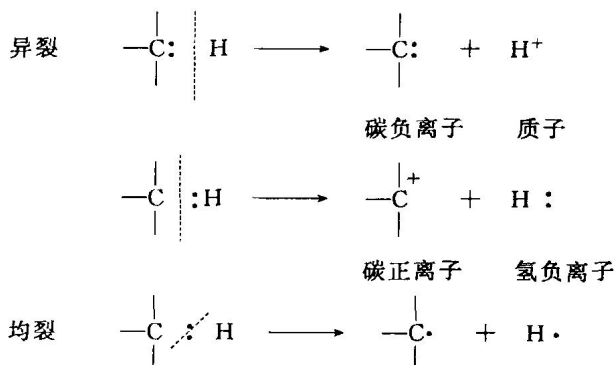
生物大分子是由许多具有立体特异性的分子组装而成的高分子聚合物,核酸、蛋白质和多糖是由相对分子质量在几百以上的生物小分子缩聚而成,被聚合的小分子从几个到几百万个不等。这些分子含有许多不同种类官能团,因此生物大分子的立体结构非常复杂;既有各类有机化合物的构型异构、构象异构、旋光异构,又有大分子自身各种官能团相互作用而构成的非常复杂的空间结构。如蛋白质有多级结构,其二级结构包括 α -螺旋、 β -折叠和 β -转角等结构,在此基础上又有多肽链组合而成的三级结构和四级结构。淀粉也是由具有椅式构象的单糖形成的线型聚合物,呈绕卷的螺旋形。直链淀粉的螺旋结构如下所示:



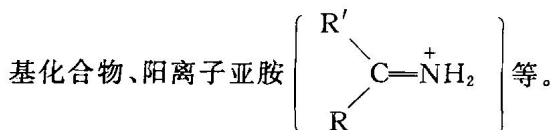
又如 DNA 具有复杂的双螺旋结构。生物大分子特异立体结构是由于组成骨架的四价碳原子和多种官能团以及它们之间存在的各种类型的氢键、配位键、离子键、疏水键和范德华力共同作用的结果。

0.5 生物有机化学的主要反应类型

复杂多样的生物有机化学反应是各种生物过程和现象的基础。各种生物分子发生化学反应时,化学键会断裂和生成变化。化学键有两种断裂方式,以 C—H 为例,一种是异裂;另一种是均裂,均裂产生不稳定的自由基。



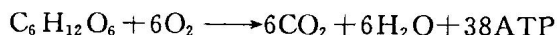
在异裂断键中,由于 C 的电负性比 H 的电负性大,所以在生物有机反应中,C—H 键的电子对留在 C 一侧,形成碳负离子形式居多;但当有辅酶 NAD^+ (或 NADP^+) 存在时,氢负离子一旦形成能立即与之结合,此时可形成碳正离子。带负电荷或未共用电子对的富电子亲核体,与缺电子中心易形成共价键,常见亲核基团为氨基、羟基、咪唑基和巯基等。缺电子化合物称为亲电体,它有未饱和的价电子层,呈正电性,常见的有 H^+ 、金属离子、羰



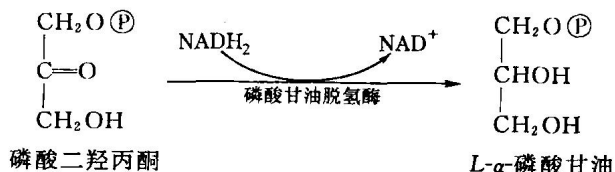
生物有机反应有以下基本类型:

1. 氧化还原反应

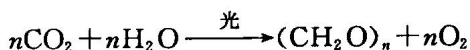
氧化反应是糖、脂、蛋白质和核酸等代谢中最主要也最重要的反应,是动物获得能量的唯一反应途径。糖、脂和蛋白质在细胞中氧化分解放出 CO_2 、 H_2O 及大量能量,如葡萄糖氧化分解,其总反应为:



生物氧化与体外化学氧化或加氧脱氢的反应实质一样,但方式不同。生物氧化在生物细胞中有酶催化,反应条件温和,产生的能量以 ATP 形式分步放出、传递和储存,能量利用率高。还原反应为氧化反应的逆过程,广泛存在于合成与分解代谢过程中。如脂肪合成中的磷酸二羟丙酮还原成 *L*- α -磷酸甘油。

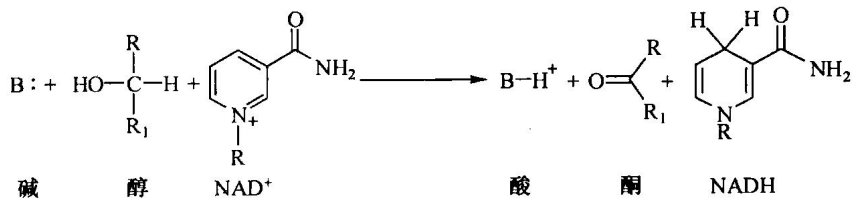


糖的合成中,光合放氧生物吸收光能和 CO_2 ,放出 O_2 并生成 ATP 和 NADPH,最终合成碳水化合物。总反应为:

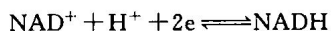


这是生物有机化学中最重要的还原反应。

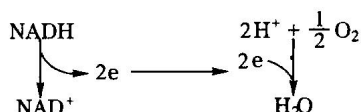
氧化还原反应的实质是得失电子,如下所示:



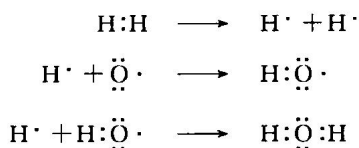
NAD⁺ 和 B:(碱)各从醇上脱去一个氢,NAD⁺ 接收了一对电子形成 NADH,NADH 可失去一对电子形成 NAD⁺,NADH 为电子供体,NAD⁺ 是电子受体。



NADH 提供两个电子进入电子传递链:

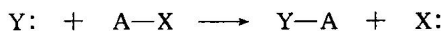


代谢物被氧化移出一对电子,其受体最终为分子氧,电子对氧进攻时是逐个依次进行的。



2. 基团转移反应

在生物有机化学中,基团转移反应是亲电子基团 A 从亲核体 X 转移到另一亲核体 Y 上。



这类反应称为亲核取代反应。在生物代谢过程中,常见酰基、磷酸基等的转移反应。如三脂酰甘油的合成:

