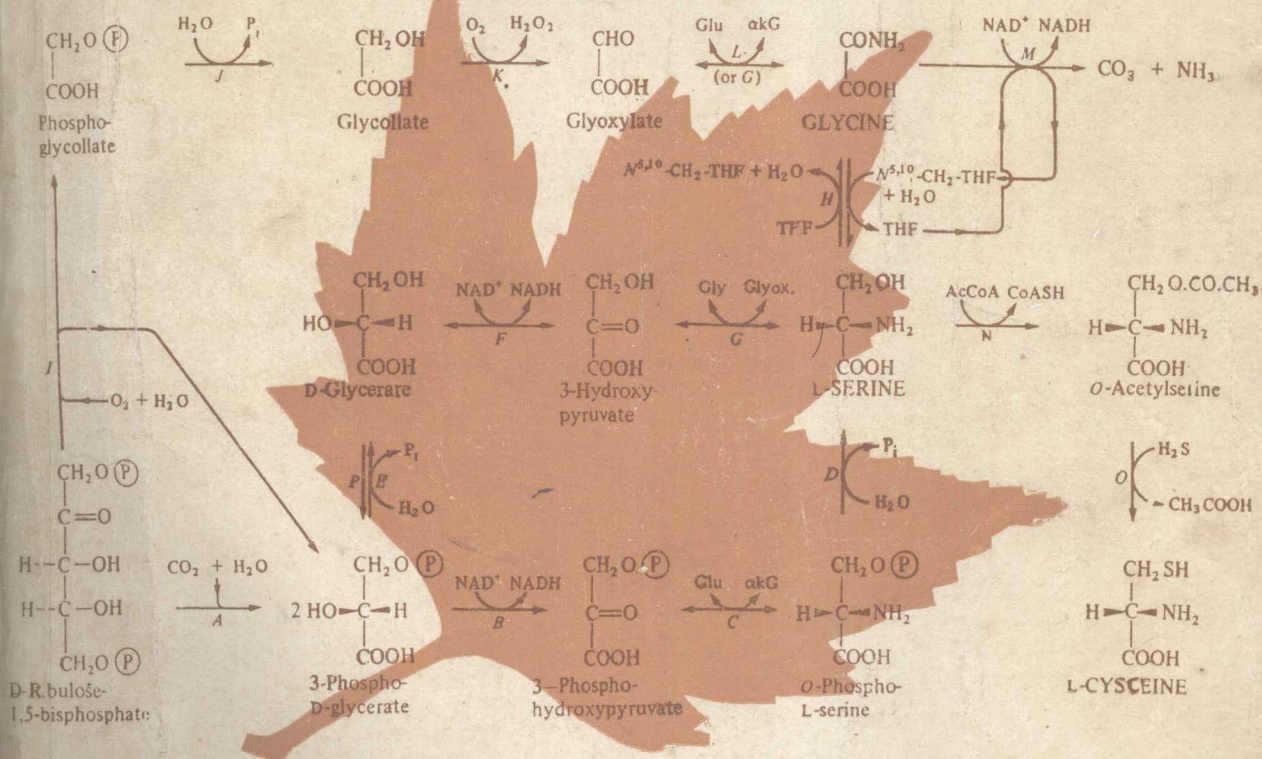


〔英〕 T.W.古德温 E. I.默塞尔 著

植物生物化学导论



植物生物化学导论

[英] T.W. 古德温 著
E. I. 默塞尔

西北农业大学 译
植物生理生化教研室

天则出版社
TIANZE ELDONEJO

植物生物化学导论

〔英〕 T.W. 古德温 著
E. I. 默塞尔

西北农业大学

植物生理生化教研室译

天则出版社 出版
TIANZE EL DONEJO

陕西新华书店发行

西安解放军7226工厂印刷

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

787×1092毫米 16开本 21.75印张 1041千字

ISBN 7-80559-002-8/Q·003

定 价：17.70元

参加翻译及校对人员：

翻译：	王韶唐	汪冲洪	王殊清	文 蓉	高俊凤
	王振铨	郭筠光	陈毓荃	盛宏达	范英杰
总校：	汪冲洪	兰 斌	文树基		
校对：	王韶唐	王朝琪	杨淑性	赵文明	黄世寿

《植物生物化学导论》内容简介

本书是近十年来较为新颖的一本植物生物化学教科书。它是1983年第二版收集了最新有关资料，对原版作了重大的修改和补充，比较全面地概述了近代植物生物化学的发展，并在某些章节渗入比较生物化学的观点。内容新颖，资料丰富，层次清晰，简明扼要，是一本较好的植物生物化学教科书。

全书内容共分15章：包括绪论，生物能力学，植物细胞的结构与功能，植物细胞壁，光合作用，呼吸作用，碳水化合物的生物合成，脂肪代谢，固氮作用、氨基酸的生物合成，嘌呤、嘧啶、核酸、蛋白质合成，萜和类萜，叶绿素和血红素，生物碱，植物酚类物质，植物激素及有关化合物。全书首先从植物细胞结构与功能开始叙述，然后介绍植物体中各种初生代谢（碳水化合物，脂肪，核酸和蛋白质）变化，再讨论植物次生代谢（萜类，生物碱和酚类物质）变化，最后介绍植物激素及有关化合物，讨论对代谢调节的功能及有关生化问题。各章节中对重点，难点，作了比较详尽的叙述，而且采用大量的图表、结构及反应式，帮助读者理解和领会其全貌。

本书可供生物学、生物化学、植物化学、植物生理学、遗传学和作物育种学等方面的工作人员以及大专院校生物系师生和农业院校有关专业的师生阅读参考。

中 译 本 序 言

植物生物化学与动物和微生物生物化学长期以来很不相称。形成这些状况的主要原因是：生物化学作为一门独立学科是在大学医学院工作的生理学家和微生物学家由于要对他们研究的某些现象作出分子水平的解释而开始发展起来的。当植物生理学家把研究动物和微生物的成功的方法转用于高等植物而受到挫折时，动物和微生物的生物化学所取得的领先地位就显得更为突出了。我们现在知道，造成这许多困难的原因大多是因为植物细胞周围有坚韧的细胞壁，内部又有酸性的、含丹宁的液泡。但是足可庆幸的是，植物生理学家坚持不懈地工作，同时又有生物化学家和有机化学家的努力，生物化学家最初都受过动物学和微生物学的训练，进而探寻新的牧草；有机化学家为植物大量合成的物质所吸引，希望揭开这一过程的秘密。由于广泛的研究，最后积累了丰富的资料，为当今大学在生物化学、植物学和农业科学的学位课程中进行生化教学提供了依据，而这又促进了编写植物生化教科书（如本书）的工作。现在已很清楚，植物生化的知识能给人类带来巨大的利益，最终可能成为养育日益增多的世界人口的非常重要的因素。提高农作物的光合效率或使其获得固氮能力的研究将产生振奋人心的结果，随着基因工程的出现，可望在几年之内取得进展。植物生物化学的重要性在中国已为人们所认识，这是可喜的事；我们的《植物生物化学导论》第二版已译成中文，我们感到非常高兴，希望这个教科书能起到传播知识和激励学习的作用，在此谨向读者致以良好的祝愿。

Liverpool
Aberystwyth

T.W.GOODWIN
E.I.MERCER

1985.4

(汪沛洪 译)

第 二 版 序 言

近十年来,生物化学获得迅速的发展,特别是植物生物化学领域的发展给人们的印象尤其深刻。现在,由于许多生物化学技术的迅速发展,使不易研究的植物材料也能象大肠杆菌或动物肝脏那样深入细致地进行研究。植物生物化学概念的发展和有关知识的扩大都意味着植物生物化学导论的第二版必然具有新的内容和更长的篇幅。但是我们原来的目的仍保持不变:即给已经学过一年普通生物化学的学生指出一条通向植物生物化学主要领域的正确航向。

第二版只有第一章变动不大。本章概括了我们探讨的基本原则。第二章现在只限于生物能力学,删去了第一版酶动力学一节。我们对此表示惋惜,但是主题的巨大扩张不允许我们在有限的篇幅内作出适当的处理,不管怎样,现在还有几本好的专业书籍可供使用。

应当强调一下本书的两个特点。首先,只要有足够的资料可以利用,我们就在有关章节把植物的代谢活动和动物的或微生物的加以比较。第二,增加了总结性图表的数目,以便概括地了解本书所讨论的细节。

书中列有两个附录:一个附录解释错综复杂的卡恩——英果尔德——帕列劳格命名法,此法已广泛用于详述手性中心的绝对构型;第二个附录是根据 SI 单位系统提出一个单位和度量的综合性一览表。

我们感谢许多朋友和同事在我们准备第二版期间给予的多方面的帮助;特别感谢 D.S. Jones 博士对第十章草稿花费了工夫; R.N.Jones 博士对第三章的部分帮助; P.F.Wareing 教授, M.A.Hall 教授和 R.Hargan 博士在写第十五章时提出意见; B.T.Foulkes 女士和 K.E.Van Mechelen 夫人打印原稿; C.M.A.Mercer 夫人, R.I.Baloch 女士和 I.A.Khalil 先生对于编写索引的非常宝贵的帮助;以及 Pergamon 出版社的 M.J.Richardson 先生的支持和鼓励。

我们欢迎任何方面的评论,它将有助于此书再版时的修订。

Liverpool (利物浦)

Aberystwyth

T.W.G

E.I.M

(王韶唐 译)

第 一 版 序 言

在编写本书时,我们设想读此书的学生至少修毕一年的普通生物化学课程。例如学过 E.E.Conn 和 P.K.Stumpf 编写的值得称赞而通俗的“生物化学纲要”所包括的内容。按照这一设想,我们省去了许多导论材料,同时加强了我们认为学生可能感到困难的某些方面,并且集中介绍有关植物生物化学的精辟见解而不使篇幅过长。这样作也符合我们生物化学教学的一个普遍原则,即所有生物学家应该在大学学习的很早阶段接触生物化学系开设的生物化学导论课程,这就为有关专家们以后讨论他们特别关心的生物化学专门问题打下坚实的基础。

这本书打算用于二、三年级学生的普通生物化学专修课;主修其他学科而愿意学习植物生物化学的二、三年级优等学生的选修课或者主修植物学,生理课程偏重生物化学的学生的选修课。本书对天然产物化学家和学生在生物化学的应用方面,例如食品科学和农业生物化学也应该有所帮助。

我们感谢许多同事的有益讨论,特别感谢 L.J.Ropers 博士阅读了这本教科书的初稿,根据他的评论作了许多改进。Mary Hallaway 博士和 F.W. Hemming 博士也欣然阅读了后期的原稿,并且提出了许多有价值的建议。此外,我还非常感谢 Joun Peel 女士打印了原稿。

我们希望本书的读者给我们提出意见,以便再版时改进。

利物浦
Aberystwyth

T.W.G

E.I.M

(王韶唐 译)

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	生物能力学	(4)
第三章	植物细胞的结构与功能	(20)
第四章	植物细胞壁	(61)
第五章	光合作用	(99)
第六章	呼吸作用	(172)
第七章	碳水化合物的生物合成	(239)
第八章	脂肪代谢	(287)
第九章	固氮作用、氨基酸的生物合成和蛋白质	(342)
第十章	嘌呤、嘧啶、核酸和蛋白质合成	(379)
第十一章	萜类和类萜类	(420)
第十二章	叶绿素和血红素	(487)
第十三章	生物碱	(503)
第十四章	植物酚类	(555)
第十五章	植物激素和有关化合物	(600)
附录 1		(667)
附录 2		(678)

第一章

绪论

生活有机体，无论是植物、动物或微生物，基本上都是由相同的化学成分组成的。生物化学是研究生物在生命活动过程中如何合成和利用这些成分的科学。生命的统一性，生物的共同祖先，以及类似的化学组成，提示在所有生物体中进行着极其相似的化学过程。比较生物化学证明情况基本如此，而在细节上是不同的。所有生物有着一个共同的，基本的化学过程类型，但不同的生物则发展了重要的或次要的诱发变异以适应它们特殊的需要。

因此，就植物生物化学而论，不仅需要讲述植物特有的过程，而且也要论及所有生物都在进行而只有微小差别的过程。因此，本书所论述的许多题目，在或大或小的程度上是以比较方法为根据的。由于在植物生物化学的某些领域中缺乏那些在动物或微生物化学的相同领域中可以利用的资料，这时，应用比较法就成为必不可少的了。通常生物化学途径是在动物或微生物组织中首先被详细阐明，然后才在植物组织上做一两个关键性的试验以了解同样的途径是否也在植物界中起作用。应用这种方法有几个可能的理由，其中一些要在本书中提到。

植物根据所需要的养分可以分成两类，它们或是自养的，或是异养的。自养生物需要简单的无机养分，用以合成它们生长和繁殖所需要的全部复杂有机物；异养生物不能只靠简单的无机养分生活，虽然少量的这类物质是必需的，它们的主要养分是由复杂的有机物构成的。

所有绿色（高等）植物除了发芽时短期依靠种子贮藏的养分进行异养生长外，都是自养的。它们的养分是 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ，加痕量的其它元素。这些简单的无机物质提供六种元素即碳、氢、氧、氮、硫和磷，它们构成组织的大部分成分：蛋白质（C、H、O、N、S、P），碳水化合物（C、H、O），脂肪（C、H、O、N、S、P），核酸（C、H、O、N、P）等。二氧化碳供给碳和氧，水供给氢，硝酸盐仅供给氮，硫酸盐供给硫和氧，磷酸盐供给磷和氧，而硫酸盐和磷酸盐的氧在整个代谢过程中仍然保持结合在硫原子和磷原子上。

这些事实提供了关于植物与动物之间主要生物化学差别的线索，即它们的生物合成本领不同。植物不仅能由无机物制造出普遍需要的分子如 DNA，RNA 和蛋白质（某些光合细菌也具有这一性能），而且表现出巨大的多方面才能：可大量合成没有直接明显功能的复杂物质，包括许多奇异的氨基酸（第九章），类萜（第十一章）、生物碱（第十三章）和类黄酮（第十四章）等，从生物合成的观点已经对这些物质作了广泛的研究。植物在这一方面代谢的本领大大超过动物，尽管象动物一样，它们的降解过程是相当受限制的。当然，微生物

在分解有机物分子方面表现出多方面的卓越能力，特别是分解那些来自植物而到达土壤中的物质。高等植物似乎不能进行一种重要物质即维生素 B_{12} 的合成，但它们却创造出一些途径，能够产生象在微生物中某些需要 B_{12} 途径那样相同的结果而无需求助于这种维生素作为酶的辅助因子。所以我们看到的绿色植物能够从简单的材料如 CO_2 和无机的氮、磷、硫（加上微量元素）合成构成其自身组织的全部复杂的有机分子。可是这些合成过程需要能量，这种能量来自太阳。绿色植物具有从太阳截留光能和利用它由 CO_2 和水制造碳水化合物化合物的能力，这一过程叫做光合作用（见第五章）。光能被用于形成来自 CO_2 和水分子的碳、氢、氧原子之间的化学键。实际上光能被截留在新合成的碳水化合物分子中成为化学键能。这种化学键能在化学键断裂以前不能放出或用于做功，碳水化合物（如所有其它的有机物分子）可以看成是“截获的”能量贮藏器。绿色植物利用相当大一部分碳水化合物去合成结构物质；植物细胞壁的纤维素是地球上分布最广、数量最多的碳水化合物。可是绿色植物也从一部分碳水化合物中取得能量，这就是通过呼吸作用（第六章）有控制的、逐步的将其氧化分解成 CO_2 和水。在这一过程中，当化学键断裂时释放出大部分能量，以 ATP 这种化学上可利用的形式保存下来。这是整个生命世界利用能量的有效形式，实际上 ATP 已被称为“生物能通货”。这种截获过程的效率为 40~50%。未被截获的能量以热的形式消散。截获的能量进入 ATP 分子中，因此将 ATP 称为高能化合物。这种 ATP 中的能量随后以若干不同的方式被利用，如合成其它组织成分：蛋白质、脂肪、核酸等，并用来输送物质通过细胞膜（例如从土壤中吸取 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 及使其它离子进入根毛）。从而可以看出，能使绿色植物在简单的无机养分中生活的能量完全来自太阳能。

许多低等植物的生活方式（例如真菌）是异养的，它们不是绿色的，不能截获太阳能把简单的无机养分转变成复杂的有机的组织成分。它们必须靠现成的有机物分子生活，所谓现成的即由自养生物所制成，其中绿色植物在数量上最为重要。这些有机物质提供给异养生物生活的两种必需品，即制造它们自身组织成分所需要的 C、H、O、N、S 和 P 以及以化学键能保存的能量，用以推动它们的合成及其它生命活动。因此，植物生活的异养方式，是分解复杂的有机物分子成简单的分子，再引入氧化的呼吸途径中，以产生 ATP 形式的可利用的能量和相当大量的各种小分子，即呼吸途径的中间产物，用作植物自己合成过程中的起点材料。

自养的绿色植物和异养的低等植物之间的生化性能上的差异，在于推动生命必需的合成过程所需能量的直接来源不同。绿色植物具有把光能转变为化学能的独特的化学机器，而异养植物则没有，但是自养植物和异养植物都有氧化有机物分子以获得能量并同样以 ATP 形式利用它的能力。

动物是异养生物。它们由食物里的现成有机物中取得能量以及 C、H、O、N、S 和 P，因此它们的生物化学大部分基本上与异养植物的相类似，但它们也发展出它们继续生存所必需的独特的生化活动。

在另一方面，细菌则不同，有些是自养的，有些是异养的。需氧生长的（在有氧时）异养细菌靠氧化外源的现成有机物获得能量，因此它们的基本生物化学多少和动物的以及异养植物的相类似；厌氧细菌形成了通常效率较低的另一种获得有效能量的方法，但仍然是以 ATP 的形式。自养细菌可以分为两类：利用光能的光能自养细菌和以独特方式通过氧化外源

无机物如 H_2S 以获得能量的化能自养细菌。光能自养细菌又可再分为光能无机自养细菌(如绿色及紫色硫细菌, 依靠外源的无机供氢体生长)和光能有机自养细菌(如紫色非硫细菌, 依靠外源的有机供氢体生长)。光能无机自养细菌的生物化学与绿色植物的有关系。

本绪论中一个经常提到的题目是推动生命活动过程的能量来源。能量在生物化学中的中枢作用不能过分强调。学生应当充分熟悉能力学的基本原理。没有这种理解, 我们认为植物的或任何其他生物的生物化学就没有牢固的基础。因此在本书中我们很早就介绍了生物化学的能力学(第二章), 并且在现有知识许可的范围内强调以后各章所讨论的能量的关系。在第三章中我们试图把植物细胞内的结构和功能联系起来; 把植物细胞形态学介绍给非植物学学者, 以及把精确的生物学功能介绍给非生物化学学者, 这可能是有用的。以后各章论述碳水化合物、脂肪、蛋白质及核酸的代谢, 因为它们是所有生活组织的主要化学成分。我们没有太严格地把自己局限在植物方面, 而是介绍了一些和动物及微生物有关的组织化学成分的比较。尽管我们的知识有缺陷。但在这种类型的研究中, 生物化学的“同一性和多样性”仍然得到最清楚的论证。植物细胞含有细胞核, 其中生化遗传学的一般模式和任何其他细胞的相同。它们含有线粒体, 以动物线粒体的同样方式进行呼吸; 它们含有核蛋白体, 合成蛋白质的方式和细菌及动物核蛋白体极其相似; 但是它们独特的功能——光合作用, 是在特殊的细胞器——叶绿体中进行的。液泡的存在(这在动物和细菌中没有)提出植物细胞中的运输和贮藏问题, 这个特殊问题在生物化学上实际尚未研究; 最后, 植物要能自己“站立”起来, 结果形成了特有的细胞壁。

以后各章限于多少为植物所专有的题目。我们认为要重视光合作用的光反应阶段的机理, 强调学习有关基础物理和物理化学是有益的。有些题目由于我们自己的研究兴趣, 可能强调得过分了(尽管我们曾努力尝试找出公平解决的办法), 另一些题目, 例如关于植物生长物质又可能强调得不够, 因为我们试图集中讨论重要的生物化学方面, 而不是叙述植物生理学家发现的复杂情况。虽然如此, 我们的整个目的是提出一个在植物组织中进行的生物化学过程的完整的综合图象。

本书中采用普遍接受的酶的普通名称, 但学生应当熟悉国际生物化学协会酶学委员会推荐的酶系统名称和编号。因此在每一章中第一次提到一种酶时就标出本章末的系统名称表中此酶的编号。

(王韶唐 译 兰 斌 校)

第二章

生物能力学

内 容

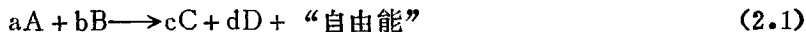
A. 生物能力学	4	(1) pH 的影响	15
1. 自由能	4	(2) 氧电极	16
2. 热函(焓)和熵	12	5. 氧化还原反应中	
3. 活化能	12	自由能的变化	16
4. 氧化还原电位	14	进一步阅读的建议	18
		酶	19

A. 生物能力学

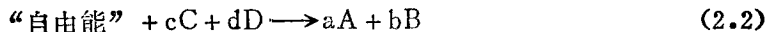
1. 自由能

两个原子结合在一起形成稳定的分子时, 需要外界能源。生物化学中这方面最重要的例证是植物的光合组织利用太阳辐射能固定大气中的 CO_2 , 通过形成共价键 将其转变为组成生活植物的复杂碳化物。这种需要外界能源才能发生的反应叫做吸能反应。相反地, 打断一个专一的化学键时就会净放出能量(即打断化学键放出的能量大于引起这种断裂需要输入此系统的能量)。这是呼吸中发生的最重要的现象, 这种反应称为放能反应。为了解生物化学反应中包括的能量变化, 必须把这些概念纳入更确切的术语中。

在一个反应中放出的或消耗的能量可用于或供给另一系统时, 就称为此反应的自由能变化 (ΔG)。 ΔG 可定义为当某一反应在恒定温度、压力和体积下趋向平衡时, 其总能量变化中可用于作功的那一部分。在一放能反应中[反应式(2.1)] ΔG 系负值, 因为在把 a 个分子的 A 和 b 个分子的 B 转变为 c 个分子的 C 和 d 个分子的 D 时, 其自由能总计要损失一部分。



其逆反应 c 分子 C 和 d 分子 D 反应生成 a 分子 A 和 b 分子 B [反应式(2.2)], 是吸能反应, 因为总的要获得一部分自由能(即要吸收能量), 因而 ΔG 是正值。



显然, 一定有一个状态, 其 $\Delta G = 0$, 这只有当反应 (2.1) 和 (2.2) 达到平衡时才会出现。

可逆反应〔(2.3)〕系反应式(2.1)与(2.2)之和,可写成:



$$K'_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.4)$$

显然,平衡常数 K'_{eq} 〔方程式(2.4)中 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 和 $[D]$ 系在平衡时A、B、C和D的浓度,如果水是反应的参加者时,其浓度取为1。〕通过方程式(2.5)和 ΔG 联系起来,式中R是气体常数($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);T是绝对温度K($K = 273.15 + ^\circ\text{C}$);a、b、c和d系每一种参加平衡反应的化学物质的分子数,而 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 和 $[D]$ 系它们的浓度。

$$\Delta G = \underbrace{-RT \log_e K'_{eq}}_{(1)} + \underbrace{RT \log_e \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}}_{(2)} \quad (2.5)$$

由(2.5)式显然可见 ΔG 等于第(2)项和第(1)之间的差值。(1)项包括有 K'_{eq} ,系(2.3)反应达到平衡时产物与反应物的比值(即 $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$)。(2)项指实际的也就是整个反应过程中产物与反应物的比值,因此它是衡量反应离开平衡范围的尺度。

在化学及生物化学中,能够比较不同反应的 ΔG 值是很有用的。要做到这一点就必须在相同条件下,即上面提到的标准条件下测定每一反应的 ΔG 值。化学家商定的标准条件为:

- (i) 反应的所有参加者均保持1M的浓度;这也适用于参加反应的水(例如在水解中);
- (ii) 如果参加者之一为气体时,必须保持一个大气压的分压;
- (iii) 温度保持在25°C (298.15 K)。

在把标准值代入(2.5)时,第(2)项就变成 $RT \log_e 1$,其值等于0;这样(2)被消去而 ΔG 等于 $-RT \log_e K'_{eq}$ 。在这些条件下测定的 ΔG 称为标准自由能变化,写成 ΔG^0 〔式(2.6)〕。

$$\Delta G^0 = -RT \log_e K'_{eq} \quad (2.6)$$

ΔG^0 可有以下两种定义:第一,可定义为在标准状况下,产物自由能的总和与反应物自由能的总和之间的差值。这可用(2.7)代式替(2.3)式求得:

$$\Delta G^0 = [cG_C^0 + dG_D^0] - [aG_A^0 + bG_B^0] \quad (2.7)$$

式中的 G_A^0 、 G_B^0 等系参加者在标准状况下其内在的自由能。第二, ΔG^0 可定义为当A和B在25°C及1个大气压下变成C和D时,每摩尔吸收或损失的能量,A、B、C和D一直保持1M的浓度。

但是对生物化学家来说 ΔG^0 值有两个重要的缺点。这是由于氢离子(H^+)参加生活组织中进行的许多酶促反应而产生的。我们已知 ΔG^0 系描述在某一反应中所有参加者均保持1M浓度时自由能的变化,但是 1M H^+ 相当于pH0, pH为0时,几乎所有的酶均变性,因此在这些条件下没有反应可以研究。为了避开这一困难,生物化学家用 $\Delta G^{0'}$ 代替 ΔG^0 , $\Delta G^{0'}$ 定义为每一摩尔反应物在25°C和1大气压下的自由能变化,此时除 H^+ 保持 10^{-7}M (系pH 7.0时 H^+ 浓度)外,所有反应物和产物均保持1M的浓度。因此 $\Delta G^{0'}$ 系在pH 7.0时

* 因为用的是反应物的浓度而不是活度,故用 K'_{eq} 而不用热力学的平衡常数 K_{eq} , K_{eq} 与 K'_{eq} 只有当无限稀释时才相等。

标准自由能的变化[式(2.8)]。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^{0'} &= -RT \log_e K'_{eq} \\ \text{或 } \Delta G^{0'} &= -RT 2.303 \log_{10} K'_{eq} \end{aligned} \right\} \text{在 pH}=7.0 \text{ 时} \quad (2.8)$$

$\Delta G^{0'}$ 的定义中也包括这一事实, 即如果反应的参加者, 在 pH 7.0 时, 存在着它的未电离和电离形式的混合物或两种不同电离形式的混合物时, 那么这些不同形式的总浓度仍保持 1M 的水平。

要把握住 $\Delta G^{0'}$ 值的一个要点是: 它是依赖于 pH 的, 这就是说, 只有在 pH 7.0 时测定的 $\Delta G^{0'}$ 值是正确的, 并且其值随着 pH 的变化而改变。(2.9) 式中此种变化的大小可由 (2.10) 式中算出, 条件是在涉及的 pH 范围内没有反应物或产物电离, 或者如果有的话, 它们在 (2.9) 式的两边彼此平衡, 且具有相同的 pK_a 值。



在 (2.10) 式中, $\Delta pH = pH_{(7)} - pH_{(-7)}$, 并具有 (2.9) 式的 n 值。注意当 H^+ 是在 (2.9) 式的左边时, (2.10) 式中的最后一项变成正值, 在 (2.10) 式中, ΔpH 等于 7 时, $\Delta G^{0'}(pH=7)$ 项变成 ΔG^0 。

$$\Delta G^{0'}(pH=7) = \Delta G^{0'}(pH=-7) - RT 2.303 \cdot n \cdot \Delta pH \quad (2.10)$$

如果 (2.9) 式中的反应物及/或产物在参与的 pH 范围内电离而且其 pK_a 值彼此不同时, (2.10) 式不适于测定随 pH 而变的 $\Delta G^{0'}$ 。可以导出另一方程式以对付这种情况。这一公式包含着所有参加反应的离子化物质的解离常数 (K_a 值)。但是偶而当一个或几个这种解离常数未知时, 不能利用此方程式。

现将一些生物学上重要的化合物水解的 $\Delta G^{0'}$ 值列于表 2.1。

表 2.1 一些生物学上重要的化合物水解的标准自由能 ($\Delta G^{0'}$)

化 合 物	水解的键类型	$\Delta G^{0'} \text{ KJmol}^{-1}$
磷酸烯醇丙酮酸	烯醇磷酸	-61.9
1.3 二磷酸甘油酸	酰基磷酸	-49.8
ATP ($\rightarrow$ ADP + Pi) *	焦磷酸	-30.5
ATP ($\rightarrow$ AMP + PPi)	焦磷酸	-31.8
ADP ($\rightarrow$ AMP + Pi)	焦磷酸	-27.2
焦磷酸 ($\rightarrow$ 2Pi)	焦磷酸	-33.5
UDP-葡萄糖 ($\rightarrow$ UDP + G)	焦磷酸酯	-33.5
乙酰辅酶 A	硫 酯	-32.2
葡萄糖 1-磷酸	磷酸酯	-20.9
葡萄糖 6-磷酸	磷酸酯	-13.8
果糖 6-磷酸	磷酸酯	-15.9
Sn-甘油 8-磷酸	磷酸酯	-9.2

* 在有 20mmMg²⁺ 时测定。

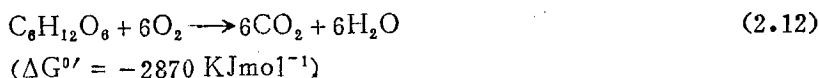
在 pH 7.0 下的标准自由能变化 ($\Delta G^{0'}$) 与反应 (2.3) 在 (2.11) 式用的 pH 下的实际自由能变化 ΔG^0 有关。当在 pH 7.0 下, 应用这些方程式时不需要包括 $[H^+]$ 或 $[H_2O]$, 即

使它们可能是反应的参加者（即它们可能是 A、B、C 或 D）；当然，应当了解每一参加者的浓度（例如 [A]）包括其全部未电离或电离的形式。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{\circ'} + RT \log_e \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \\ \text{或} \\ \Delta G &= \Delta G^{\circ'} + RT 2.303 \log_{10} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

ΔG 值表明一个可逆反应可能进行的方向和程度。如果 ΔG 是负值，反应将由左向右进行；如果是正值，反应将由右向左进行。因此， ΔG 的符号（+ 或 -）指出反应的方向性。不论反应是由左向右或由右向左，都是向最低能量状态进行。当然，这是在平衡状态存在和 ΔG 等于 0 时才发生的。反应进行的程度，由 ΔG 值的大小表明，因为它可表示此系统距离平衡点的远近。应该注意，假若反应物（即 (2.3) 式中的 [A] 和 [B]）的浓度对产物（即 (2.3) 式中的 [C] 和 [D]）的浓度之比大到当应用 (2.11) 式足以得出一个负的 ΔG 时， ΔG （或 ΔG° ）是正值的反应仍可能由左向右进行。

ΔG 值不能提供关于反应速率（即接近平衡的速度）的任何信息，甚至它不能表明在当时条件下反应究竟能否进行。有许多具有极大负 ΔG 值的反应，在生活有机体的温度范围内，在体外没有催化剂或在体内没有酶的帮助时，不能以可觉察的速度进行。一个极好的例子是 D-葡萄糖装在瓶子里，放在实验室的架子上，在有氧的情况下可经数年而不被氧化成 CO_2 和 H_2O ，虽然此反应 [(2.12) 式] 的 $\Delta G^{\circ'}$ 为 -2870 KJmol^{-1} 。在高温下这一反应进行得很完全，葡萄糖燃烧掉。



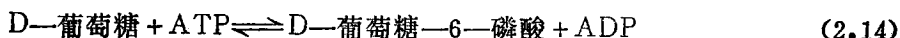
这表明：尽管 $\Delta G^{\circ'}$ 的负值很大，在没有催化剂或酶时，只要以热的形式输入能量，反应就能进行。使反应得以进行的能量称为活化能（见 A.3 节）。可是，在已知的呼吸过程中（见第六章），D-葡萄糖氧化成 CO_2 和 H_2O ，在绝大多数生物体内不用输入这种额外的能量而能进行得相当快。对此的解释是催化多步骤过程的酶显著地降低了单个反应的活化能，从而降低了总的活化能。

反应的 ΔG 、 ΔG° 和 $\Delta G^{\circ'}$ 值在任何连续的反应序列中都是加成的。例如，在图 2-1 中，通过 B、C 和 D 的 $\text{A} \rightarrow \text{E}$ 的反应序列包含有一系列的连续反应（ $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 、 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 、 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 和 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ ），它们是由若干个共同的中间产物（B、C 和 D）连接或偶联在一起。总的反应序列的 ΔG 、 ΔG° 和 $\Delta G^{\circ'}$ 分别是单个反应的 ΔG 、 ΔG° 和 $\Delta G^{\circ'}$ 值之和，每一个各有其适合的符号，这些关系在 (2.13) 式中描述成一般的形式，下标 1, 2, 3 等指单个的反应。

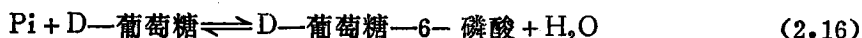
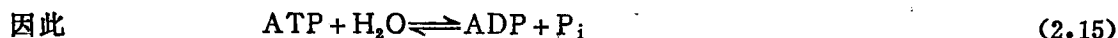
$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{总计}} &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \cdots \cdots \text{等} \\ \Delta G^{\circ}_{\text{总计}} &= \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 + \Delta G^{\circ}_3 \cdots \cdots \text{等} \\ \Delta G^{\circ'}_{\text{总计}} &= \Delta G^{\circ'}_1 + \Delta G^{\circ'}_2 + \Delta G^{\circ'}_3 \cdots \cdots \text{等} \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

由于反应序列 $\text{A} \rightarrow \text{E}$ 的总的 ΔG 、 ΔG° 或 $\Delta G^{\circ'}$ 值是在不同的情况组合下 A 和 E 的自由能含量间差值的唯一度量，因此，如图 2.1 所示，不管单个反应所取的途径或其数目如何，这个差值必然是相同的。

由图 2.1 明显看出, 在反应序列中, 假如总的 ΔG° 是负值, 单个反应也可能具有正的 ΔG° (例如 $C \rightarrow D$, $\Delta G^{\circ} = +10 \text{KJmol}^{-1}$)。同样, 在一个反应序列中, 假若总的 ΔG° 值是负的, 单个反应可能具有正的 ΔG° 值。可是这对 ΔG 值并不适用, 在一个反应序列中, 所有的反应都必须具有负的 ΔG 值, 因为, 根据定义, 只有当它们具有负的 ΔG 时才能由左向右 (即反应序列本身的方向) 进行。当我们想到 ΔG° 和 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值是在标准条件下产生的自由能变化而 ΔG 值则是在可能远离标准条件下产生的自由能变化时, 此种明显的矛盾就清楚了。因此在反应 $C \rightarrow D$ (图 2.1) 的情况下, 如果在 $A \rightarrow E$ 转变时得到的 $[C]/[D]$ 比是 125/1, 用 (2.11) 式计算的 ΔG 是 -1.97KJmol^{-1} , 这一比值未必能得到, 因为 C 是连续地由 B 形成, 而 D 则连续地由于转变成 E 而消失。在活的生物的代谢反应序列中, 有无数例子表明具有 ΔG° 值的反应由于与具有巨大负 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值的反应偶联而被拉或推向由左向右的方向; 实际上上述方式进行的偶联反应概念在生物化学中是极其重要的。一个经常引用的例子是在 TCA 循环中发生的反应 (见第六章), 苹果酸转变为草酰乙酸 ($\Delta G^{\circ\prime} = +27.9 \text{KJmol}^{-1}$), 由于草酰乙酸和乙酰-CoA 转变为柠檬酸 ($\Delta G^{\circ\prime} = -31.4 \text{KJmol}^{-1}$) 而被拉向那一方向, 从而产生 -3.5KJmol^{-1} 的 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值。另一例子是己糖激酶催化的反应 [(2.14)] 式, 其中反应过程的顺序性不很清楚。



这一反应可视为其他两个反应 [(2.15) 及 (2.16) 式] 之和, 它们由于有一个正磷酸 (P_i) 作为共同的中间产物而偶联在一起。(2.15) 和 (2.16) 式中由左向右反应的 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值分别为 -30.5 和 $+13.8 \text{KJmol}^{-1}$ 。



在序列中进行的两个反应的 $\Delta G^{\circ\prime}$ 总值是 -16.7KJmol^{-1} , 因而它也必定是 (2.14) 式中由左向右反应的 $\Delta G^{\circ\prime}$ 。这样我们就可说 D-葡萄糖温和的吸能磷酸化作用是由 ATP 的相当大的放能的脱磷酸化推动的。可是作这一说明时重要的是要记住把 (2.14) 的反应分开成顺序进行的两个反应 [(2.15) 和 (2.16) 式] 并不意味着这就是 (2.14) 反应的机理。其实几乎肯定不是这个机理, 可能的机理示于图 2.2, 其中并不包含 ATP 的水解或释放出游离的 P_i 。但是从热力学观点完全可以认为, 反应 (2.15) 和 (2.16) 是一个理论上可能的途径, 通过它可把正磷酸由 ATP 转移给 D-葡萄糖。因为 $\Delta G^{\circ\prime}$ 总值是相同的, 而不管它们所取的途径怎样 (见图 2.1), 这是求得 (2.14) 式中 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值完全正确的方法。

实际可以认为是 ATP 水解 ($\rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$ 或 $\rightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$) 的 $\Delta G^{\circ\prime}$ 值。常常是使代谢过程得以进行和持续进行的推动力量。这是通过和 ATP 水解偶联的反应来完成的, 道理与 (2.14) 式的反应相同。例如脂肪酸进入 β 氧化过程 (见第六章 E.2(ii)(a) 节), 必须通过转化成酰基 CoA 衍生物而被激活。由游离脂肪酸和辅酶 A 形成脂酰-CoA [(2.17) 式] 是吸能的 ($\Delta G^{\circ\prime} = +32.2 \text{KJmol}^{-1}$), 因而它的形成必须通过与 ATP 的水解 [$\rightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i$; (2.18 式)] 偶联, 后者是放能的 ($\Delta G^{\circ\prime} = -31.8 \text{KJmol}^{-1}$), 但不一定是如此。推动完成这一反应的是反应 (2.18) 中产生的焦磷酸的放能水解 ($\Delta G^{\circ\prime} = -33.5 \text{KJmol}^{-1}$) [(2.19) 式], 这样得出 $\Delta G^{\circ\prime}$ 总值为 -33.1KJmol^{-1} 。

