

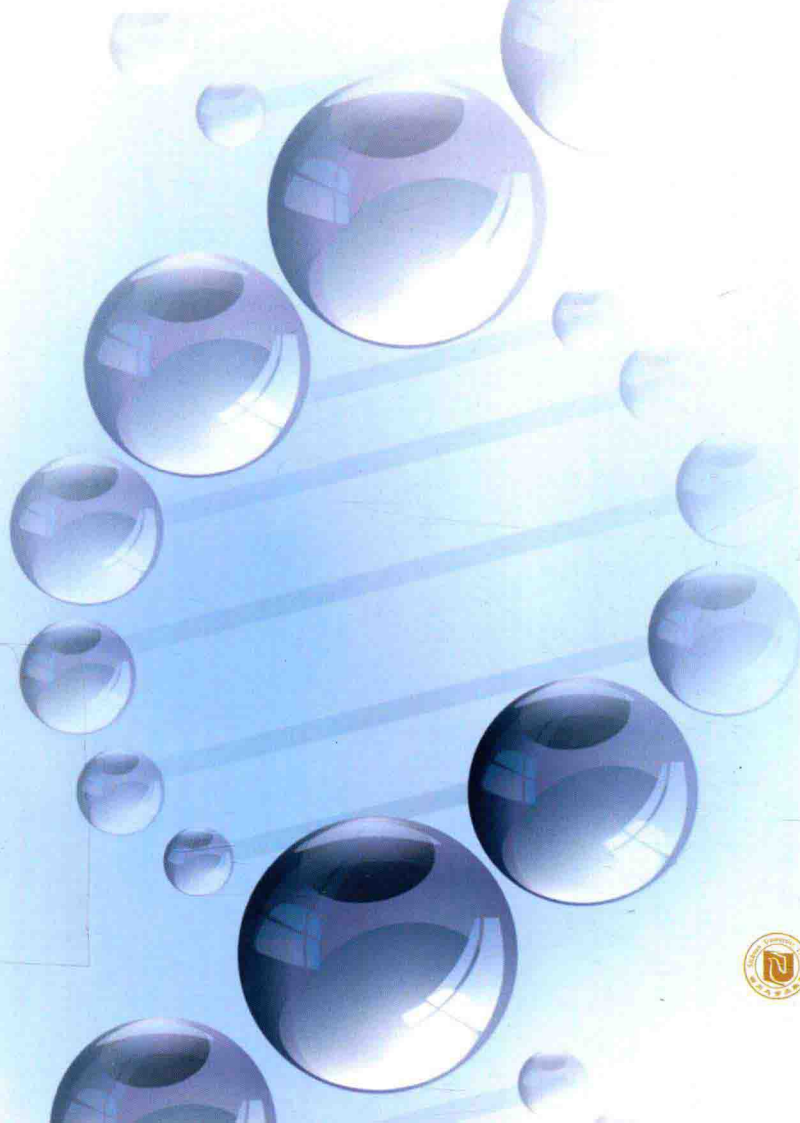
主编◎张洪渊

生物化学 教程

(第四版)

Biochemistry Course

(4th Edition)



四川大学出版社

生物化学 教程

(第四版)

Biochemistry Course
(4th Edition)

主 编◎张洪渊

副主编◎刘克武

编 者◎张洪渊 刘克武 魏 炜

郭训香 张 慧 龚由彬



四川大学出版社

责任编辑:黄新路
责任校对:敬铃凌 张春燕(特约)
封面设计:墨创文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

生物化学教程 / 张洪渊主编. —4 版. —成都:
四川大学出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-5690-0035-1

I. ①生… II. ①张… III. ①生物化学—高等学校—
教材 IV. ①Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 254197 号

书名 生物化学教程(第四版)
SHENGWU HUAXUE JIAOCHENG (DI SI BAN)

主 编	张洪渊
出 版	四川大学出版社
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行	四川大学出版社
书 号	ISBN 978-7-5690-0035-1
印 刷	郫县犀浦印刷厂
成品尺寸	185 mm×260 mm
印 张	46.25
字 数	1242 千字
版 次	2017 年 1 月第 4 版
印 次	2017 年 1 月第 1 次印刷
定 价	76.00 元



◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。

电话:(028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

◆网址:<http://www.scupress.net>

版权所有◆侵权必究

第四版序言

20 世纪末到本世纪初的 20 年，尤其是进入 21 世纪以来，生命科学的发展速度和所取得的成果，令人瞠目结舌！有的成果在 20 年前我们这些普通的生命科学教师和学生甚至连想都不敢想，但今天却成了现实。例如，对人类基因组的测序，30 亿碱基的排列在短短的 10 来年时间完成，真是难以想象。这完全有赖于之前生命科学各分支学科研究的基础和技术手段的创新。作为生命科学基础学科的生物化学，以及在它的基础上发展起来的分子生物学，无论在深度和广度上所发生的巨大变化，对今天生命科学所取得的成就是具有重大贡献的。诸如蛋白质的结构与功能、核酸的结构与功能、遗传信息的表达与调控、细胞信号的转导等在“人类基因组计划”研究中起了十分重要的启迪和推动作用。

“人类基因组计划”的实施和完成，促进和带动了一大批新的生命学科和技术的诞生和发展，包括基因组学和后基因组学、蛋白质组学、组合化学、生物信息学、生物芯片等，这些新兴学科和技术有赖于生物化学的基础和技术；反之，它们又促进和激发生物化学在更深层次和更广领域的发展和延伸。因此，今天的生物化学在广度和深度上都将发生巨大的变化。作为 21 世纪的教科书，如果再仅仅将“基础知识”作为侧重点，看来是不够的，也不适应现代教学的需要。事实上，国际上近期出版的几本权威性教科书，也是力求将生物化学和分子生物学研究中的重大最新成果写入书中。为此，本书在第四版修改中，除了注意基础理论、基础知识和基本技能外，还将相关的新知识、新概念和新内容纳入书中。与第三版比较，本书第四版内容更详实、更全面、更新颖，但其风格保持不变。不过这样一来，难免篇幅有所增大，读者在学习可按自己的要求进行取舍。

为了顺应现代生命科学发展的趋势，本书最后增加了基因组学、后基因组学、蛋白质组学和生物芯片的一般介绍，以供读者对这些与生物化学关系密切的新学科有个初步了解，便于启发自己的思维，开拓自己的才智。

前三版出版后，曾经有部分师生多次反映将每章习题答案附上，以便于学习。本书第三版定稿时习题答案已经写好，但限于篇幅，最终还是将其删去。这次修改考虑到不能再辜负这些老师和同学们的期望，还是将其附后，但仅供参考。若有错误，请及时纠正。

本书第四版的出版，得到四川大学教务处、四川大学生命科学学院、四川大学出版社和原使用本教材的部分院校师生的大力支持，有的还提出了一些中肯的意见和建议，使我们在修改中得到有益的启迪。在此，我们一并表示衷心的感谢。在使用中如发现问题，甚至错误，望不吝指正！

张洪渊

2016 年 4 月

绪 论

(第四版)

生物化学(Biochemistry)是研究生物机体的化学及其化学变化规律的科学,它是生物学(Biology)和化学(Chemistry)相互渗透、交叉而产生的一门边缘学科。从其研究内容和发展趋势而言,它是在分子水平上来研究生命现象和生命本质的科学,以阐明生物机体各种生理过程的分子机理。从这个角度看,生物化学和分子生物学(Molecular Biology)是不能截然分开的。这也正是“国际生物化学协会”(The International Union of Biochemistry)现更名为“国际生物化学与分子生物学协会”(The International Union of Biochemistry and Molecular Biology),“中国生物化学学会”,更名为“中国生物化学与分子生物学学会”的理由。

一、生物化学的研究内容

整个生物界从简单的病毒(virus)、细菌(bacteria)到复杂的高等动、植物和人,其化学组成及其变化尽管有相同之处,但更有着巨大的差别。因此,根据研究对象的不同,生物化学有多个分支:动物生化、植物生化和微生物生化,本书所涉及对象是整个生物界,称为普通生物化学(Ordinary Biochemistry);从分子水平深入到生命科学的不同领域,探讨机体与免疫的关系,称为免疫生物化学(Immunobiochemistry);以生物不同进化阶段的化学特征为研究对象,称为进化生物化学(Evolutionary Biochemistry)或比较生物化学(Comparative Biochemistry);以细胞和组织器官分化的分子基础为研究内容,称为分化生物化学(Biochemistry of Development)。生物化学实际上也是一门应用科学,在生产实践中有着广阔的用途。按应用领域的不同,它又可分为工业生化(Industry Biochemistry)、农业生化(Agriculture Biochemistry)、医学生化(Medicine Biochemistry)、食品生化(Food Biochemistry)等。

本书内容属于普通生物化学范畴,主要涉及以下内容:

1. 构成生物机体的物质基础

研究构成生物机体各种物质(称为生命物质)的化学组成、分子结构和理化性质,以及它们在生物机体内的分布和所起的作用。这些物质包括糖、脂、蛋白质、核酸、酶、维生素、激素、抗生素等。

2. 生命物质在生物机体中的运动规律

构成生物体的各种生命物质在生命活动中是在不断变化的,即不断分解与合成,相互转换及相互影响。这种变化构成了生命的基本特征——新陈代谢(metabolism),包括物质代谢和能量代谢,并探讨机体与周围环境进行物质和能量交换的规律。

3. 生命物质的结构、功能与生命现象的关系

研究各种生命物质在生命活动中所起的作用,结构的变化对生命活动的影响,即探讨结构与功能的关系,从中探索生命的奥秘,以便在实践中进行模拟、创建和改造生物或生物的功能,以便更好地为人类服务。

以上述三方面内容为研究核心,并将普通生物化学分成了有机生物化学(或静态生化)、代谢生物化学(动态生化)和功能生物化学(机能生化)三个部分。这几个部分既互相区别,又紧密联系,从而构成了生物化学研究的基本内容。

二、生物化学在生命科学中的作用和地位

生物学或称生命科学(Science of Life),发展到今天已进入分子水平。因此,生命科学中许多分支在其学科名称前常冠以“分子”二字,因而出现了分子分类学(Molecular Taxonomy)、分子遗传学(Molecular Genetics)、分子免疫学(Molecular Immunology)、分子病理学(Molecular Pathology)等。这些学科的研究有赖于生物化学的理论和技術,因此,生物化学是现代生物学的基础,是各学科的共同语言,即“通用货币”。另一方面,生物化学又是现代生命科学的前沿,因为众多生物学科的发展水平及其速度,在一定程度上依赖于生物化学研究的进展和所取得的成就。事实上,没有生物化学上对生物大分子(蛋白质和核酸)结构与功能的阐明,没有遗传密码(genetic code)以及遗传信息传递途径的发现,就没有今天的分子生物学与分子遗传学;没有生物化学上对限制性核酸内切酶(restriction endonuclease)的发现及纯化,就没有今天的生物工程(Biotechnology);没有DNA测序技术的发明及发展,就没有人类基因组计划(human genome project)等。可见,生物化学与生命科学中其他各学科之间的关系是非常密切的,在生命科学中占有重要的地位。

在此,需要一提的是,生物化学同其他生物学科一样,对生命现象只是在一个层次或一个角度上进行研究的,仅仅是对生物机体进行“分析”。但是生物体毕竟是一个完整的、统一并协调的机体,要全面认识它,并认识生命现象的本质,仅仅有这种“分析”性研究也是不够的,在“分析”的基础上还得进行“综合”的研究。换言之,在学习生物化学的同时,也得重视对生物进行宏观研究的一些传统生物学科的学习和研究。

三、生物化学的发展

生物化学是较为年轻的学科,作为一门独立的学科仅仅是从20世纪初形成的。初期的研究是分析生物机体的一些化学组成,如糖、脂、氨基酸等,由于碱基和核苷酸的发现,对遗传变异的物质基础——核酸的研究逐步深入和系统化。在20世纪40年代末到50年代初,由于同位素示踪、X-射线衍射等技术用于对生物分子的研究,使生物化学有了较大的发展。Frederick Sanger提出了牛胰岛素的一级结构(1953),而在1951—1959年间,Linus Pauling和Robert Corey提出了角蛋白的 α -螺旋及 β -折叠结构,John Kendrew提出肌红蛋白的三级结构,Max Perutz提出了血红蛋白的四级结构。也就是在1953年,James Watson和Francis Crick提出了DNA双螺旋结构模型,开创了分子遗传学的新纪元,并诞生了分子生物学。在这之后,1965年我国科学家首次用人工方法合成了有生物活性的胰岛素,并对胰岛素的晶体结构进行了一系列研究。

自20世纪70年代初发现限制性核酸内切酶后,逐步发展形成了以基因工程为核心的生物工程,对整个生命科学的发展及生物产业的建立起了很大的推动作用。近20年来,几乎

每年的诺贝尔医学和生理学奖以及部分化学奖都授予了从事生物化学和分子生物学的科学家。在新的世纪里,从事生物化学及分子生物学的研究将有着广阔灿烂的前景。

当前在以下几方面将成为生物化学研究的重点和热点:

1. 大分子的结构与功能

蛋白质、核酸和糖这些重要生物大分子的结构与功能关系的研究,仍是生物化学的首要任务。蛋白质重在对空间结构的研究,形成空间结构的密码,研究空间结构与其功能的关系。在核酸特别是 DNA 研究中,由于大规模测序技术的建立,在完成人类基因组计划之后,将进行所谓后基因组计划(post genome project),包括功能基因组学(functional genomics)、蛋白质组学(proteomics)、生物信息学(bioinformatics)和生物芯片(biochips)技术等。

2. 机体自身调控的分子机理

生物体内各种物质代谢的调节控制,生物信息的传递及其对物质代谢的调控作用,遗传基因信息的传递及其调控,将是机体自身调控机制研究中的主题,这将对揭示遗传变异、分化与增殖、机体的高度统一性和协调性的本质方面起决定作用。

3. 生化新技术的建立与发展

生物化学技术与研究手段对发展生命科学也至关重要。新技术的建立与完善将加速生命科学的发展速度。在当前,要求在蛋白质的分离纯化、微量与超微量生命物质的检测与分析、酶的分子改造与模拟、大规模测序技术、各种生物信息数据库的建立等方面有新的突破,这是近期及若干年内技术发展上主攻的课题。

4. 生物化学研究的拓展

20 世纪最伟大的科技成果之一是人类基因组计划(human genome project, HGP),并由此带动了一批崭新的生命科学中新学科和新技术的诞生和发展,包括基因组学(gemomics)、蛋白质组学(proteomics)、代谢组学(metabonomics)、生物信息学(bioinformatics)和生物芯片(biochip)等,这些新学科和新技术的发展,使人们按前所未有的观念、规模和速度对生命现象及生理规律开展研究,研究的对象从微观逐步走向宏观,从分析走向综合,以便在更大范围、更深层次上揭示生命的本质。如果说基因组学研究可以表明细胞(基因)是什么,那么蛋白质组学将表明细胞(基因)表达的是什么,而代谢组学将表明在特定的时间(如发育的某个阶段)、特定的条件(如某种生理或病理状况)下细胞在做什么。这就比传统的针对一个基因或细胞的一种成分进行的研究更能了解生命现象的本来面貌。

然而,纵观这些新学科和新技术研究的基本理论和手段,与生物化学的关系是多么的密切。事实上,它们大多是以生物化学为基础,并以生物化学研究的新成就为依托,在整个生命科学发展的新形势下应运而生的。另一方面,我们也从中看到生物化学发展的某些趋势,以及生物化学应当承担的新的历史使命。

可以相信,在本世纪生物化学将比上世纪有无可比拟的发展和进步,新的生命科学研究的蓝图将逐步展现在每一个从事生命科学研究的工作者面前,生物化学将在促进生命科学发展中发挥更大的作用。

目 录

第一篇 生命物质的化学

第一章 糖 类	(3)
第一节 糖的定义、分类及生物学功能	(3)
第二节 单糖的化学结构	(4)
第三节 单糖的性质	(13)
第四节 单糖衍生物	(17)
第五节 寡 糖	(21)
第六节 多 糖	(24)
第二章 脂质和生物膜	(39)
第一节 脂质的定义、分类及生物学功能	(39)
第二节 油脂	(41)
第三节 磷脂	(47)
第四节 固醇和类固醇	(50)
第五节 其他酯类	(53)
第六节 生物膜	(56)
第三章 蛋白质	(62)
第一节 蛋白质的分类及生物学功能	(62)
第二节 蛋白质分子的组成成分	(65)
第三节 氨基酸的性质	(71)
第四节 氨基酸的分离与测定	(79)
第五节 肽	(83)
第六节 蛋白质的一级结构	(87)
第七节 蛋白质的高级结构	(99)
第八节 几种典型蛋白质的结构与功能	(114)
第九节 蛋白质结构与功能的关系	(126)
第十节 蛋白质的性质	(132)
第十一节 蛋白质的分离、纯化与测定	(138)
第四章 核 酸	(151)
第一节 核酸的分类及生物学功能	(151)
第二节 核酸的组成成分	(156)

第三节	RNA 的结构	(162)
第四节	DNA 的结构	(172)
第五节	核酸及核苷酸的性质	(185)
第六节	核酸及其组分的分离纯化	(191)
第七节	核酸的分析测定及研究方法	(193)
第五章	酶 学	(202)
第一节	酶促反应特点及酶的分类	(202)
第二节	酶的结构与功能的关系	(207)
第三节	酶作用的机制	(215)
第四节	酶促反应的动力学	(223)
第五节	影响酶作用的因素	(231)
第六节	酶活力的测定	(239)
第七节	酶的多样性	(242)
第六章	维生素和辅酶	(256)
第一节	维生素的概念和类别	(256)
第二节	水溶性维生素及辅酶	(257)
第三节	脂溶性维生素	(267)
第四节	卟啉及金属辅基	(272)
第七章	激素化学	(276)
第一节	激素的概念和分类	(276)
第二节	含氮激素	(278)
第三节	类固醇激素	(286)
第四节	前列腺素	(289)
第五节	昆虫激素	(292)
第六节	植物激素	(295)

第二篇 生命物质的化学变化

第八章	生物氧化	(303)
第一节	生物氧化的方式、特点和酶类	(303)
第二节	线粒体氧化体系	(308)
第三节	非线粒体氧化体系	(313)
第四节	生物氧化过程中能量的转移和利用	(317)
第九章	糖代谢	(337)
第一节	糖的消化、吸收和运转	(337)
第二节	糖的无氧分解	(341)
第三节	糖的需氧分解	(352)
第四节	糖原代谢	(370)
第五节	糖异生作用	(379)

第十章 光合作用	(388)
第一节 光合作用的基本概念	(388)
第二节 光合作用中的能量转换——光反应	(392)
第三节 光合作用的碳素途径——暗反应	(397)
第四节 蔗糖及淀粉的合成	(409)
第十一章 脂质代谢	(415)
第一节 脂肪的消化、吸收及转运	(415)
第二节 脂肪的分解代谢	(417)
第三节 脂肪的合成代谢	(427)
第四节 磷脂代谢	(434)
第五节 胆固醇代谢	(438)
第十二章 蛋白质的降解和氨基酸代谢	(448)
第一节 蛋白质的降解及营养作用	(448)
第二节 氨基酸代谢的共同途径	(454)
第三节 氨基酸脱氨产物的代谢	(460)
第四节 氨基酸的分解代谢	(465)
第五节 氨基酸转变的生物活性物质	(477)
第六节 氨基酸的合成代谢	(483)

第三篇 细胞信息转导

第十三章 DNA 的生物合成（复制）	(495)
第一节 核酸代谢概貌	(495)
第二节 核苷酸的代谢	(496)
第三节 DNA 复制的酶及蛋白因子	(506)
第四节 DNA 复制的基本规律	(512)
第五节 DNA 的复制过程	(516)
第六节 RNA 指导的 DNA 合成（逆转录）	(525)
第七节 DNA 的突变、损伤与修复	(528)
第十四章 RNA 的生物合成（转录）	(536)
第一节 有关 RNA 合成的酶及转录方式	(536)
第二节 RNA 的合成过程（转录机制）	(540)
第三节 RNA 的转录后修饰加工	(548)
第四节 RNA 生物合成的抑制剂	(556)
第十五章 蛋白质的生物合成（翻译）	(560)
第一节 蛋白质合成体系	(560)
第二节 遗传密码	(565)
第三节 蛋白质合成的机制	(570)
第四节 蛋白质合成后加工和运送	(577)



第五节	蛋白质合成的抑制作用.....	(583)
第十六章	物质代谢的调节控制.....	(588)
第一节	代谢调节的类型.....	(588)
第二节	反馈调节.....	(594)
第三节	基因表达的调节控制.....	(599)
第四节	诱导与阻遏调节机制.....	(611)
第十七章	细胞信号转导.....	(620)
第一节	细胞信号的类别及特点.....	(620)
第二节	细胞信号受体.....	(622)
第三节	信号转导途径.....	(629)
第十八章	基因工程和蛋白质工程.....	(643)
第一节	基因工程的概念.....	(643)
第二节	基因工程的基本技术.....	(648)
第三节	蛋白质工程.....	(654)
第四节	基因组学.....	(659)
第五节	蛋白质组学.....	(669)
第六节	生物芯片.....	(674)

附 录

常用生化名词缩写.....	(687)
索 引 (汉英对照)	(696)
习题参考解答.....	(708)
主要参考书目.....	(727)
有关生物化学的主要参考网站.....	(728)

第一篇 生命物质的化学

第一章 糖 类

第一节 糖的定义、分类及生物学功能

糖类是自然界最丰富的有机物质，其总量大约比其他有机化合物加在一起还要多。地球上半以上的有机碳都贮存于两种糖分子里——淀粉和纤维素，它们是植物中的主要糖类，在动物和人体中则具有其结构相似于淀粉的糖原。此外，在动物、植物和微生物中还存在着结构更为复杂的少量其他糖类。各种糖类都有着不同的生理功能。

一、糖的定义

糖类是由碳、氢、氧三种元素组成的有机化合物，它们可由实验式 $C_n(H_2O)_m$ 来表示。由此式可以看出，式中所含氢和氧之比，通常是 2 : 1，与水的组成比例相同，故过去将糖类物质称为“碳水化合物” (carbohydrates)。这种按照所含元素比例来给糖类物质下定义是不恰当的，其原因是甲醛 ($H \cdot CHO$)、醋酸 ($CH_3 \cdot COOH$)、乳酸 ($CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$) 等物质从其理化性质看，它们显然不属于糖类，但其氢和氧之比也是 2 : 1；其次，按其理化性质，某些应属于糖类的物质，如鼠李糖 (rhamnose) ($C_6H_{12}O_5$)、脱氧核糖 (deoxyribose) ($C_5H_{10}O_1$) 等，其氢与氧之比又不是 2 : 1，故“碳水化合物”一词用于给糖类下定义是不确切的。有的教科书和文献仍称糖为碳水化合物，只是一种习惯称呼而已。

从化学结构的观点出发，现在对糖类物质作如下定义：

糖类物质是一类多元醇的醛衍生物或酮衍生物，或者称为多羟醛或多羟酮的聚合物。实际上糖类包括多羟醛、多羟酮，以及它们的缩聚物及其衍生物。

二、糖的分类

糖类物质是一大类物质的总称。根据其分子的大小或水解程度，将糖类分为下列几类：

1. 单糖 (monosaccharides)

单糖是糖类物质中最简单的一种，它不能再被水解为更简单的糖类物质。根据所含碳原子数的多少，单糖又分为丙糖 (triose, 含 3 个碳原子)、丁糖 (butose, 含 4 个碳原子)、戊糖 (pentose, 含 5 个碳原子)、己糖 (hexose, 含 6 个碳原子) 和庚糖 (heptose, 含 7 个碳原子) 等。其中丙糖和丁糖常见于糖代谢的中间物，丁糖和庚糖也存在于植物的光合作用中。自然界存在的单糖所含碳原子数即为 3~7，其中最常见的是戊糖和己糖，存在量较大的有：

戊糖—阿拉伯糖 (arabinose)、核糖 (ribose)、脱氧核糖 (deoxyribose)。

己糖—葡萄糖 (glucose)、果糖 (fructose)、半乳糖 (galactose)。

2. 寡糖 (oligosaccharides)

寡糖由 2~6 个单糖分子缩合而成。其中最重要的是二糖 (disaccharides)，二糖可以看作是由两个分子单糖缩合失水而成的糖，因此，它们在水解时可生成两分子单糖。常见的二糖有蔗糖 (sucrose)、麦芽糖 (maltose) 和乳糖 (lactose)。

三糖 (trisaccharides) 水解时产生 3 分子单糖；四糖 (tetrasaccharides) 水解时产生 4 分子单糖；此外，还有五糖 (pentasaccharides)、六糖 (hexasaccharides) 等。

3. 多糖 (polysaccharides)

多糖是由许多 (至少 20 个) 单糖分子缩合、失水而成，水解后可生成许多分子单糖。若构成多糖的单糖分子都相同就称为同聚多糖或均一多糖 (homopolysaccharides)。由几种不同的单糖构成的多糖，则称为杂多糖或不均一多糖 (heteropolysaccharides)。常见的多糖有淀粉 (starch)、糖原 (glycogen)、纤维素 (cellulose)、琼脂 (agar)、果胶 (pectin) 等。

三、糖类物质的生物学功能

糖类物质在自然界中分布广泛，特别是大量存在于植物体中。以干重计，植物中糖类约占 85%~90%，细菌占 10%~30%，动物体内小于 2%。尽管在动、植物及微生物中所含糖类物质的比例差别较大，但它们大体上都具有下列生物学功能。

1. 能源物质

糖类是绝大多数生物机体的主要能源物质，生命活动所需的能量主要来自糖类物质分解提供。人体所需能量的 70% 来自糖类物质。作为能源物质的糖类有植物的淀粉、蔗糖、葡萄糖和动物的糖原等。

2. 结构组分

植物和微生物细胞的细胞壁以及一些支撑组织含有大量糖类，这是细胞或组织的结构组分。例如，纤维素、半纤维素、果胶物质等是植物细胞壁的主要成分；肽聚糖是细菌细胞壁的结构多糖；壳多糖则是昆虫和甲壳类这些动物外骨骼的重要结构成分。

3. 碳源物质

某些糖类或其中间代谢物为体内多种物质 (如脂肪、蛋白质、核酸等) 的合成提供碳源，作为分子的碳骨架。

4. 信息传递

糖类物质作为一种信息分子，在细胞与细胞间、生命分子与分子间的信息传递、识别中起主要作用，包括血型区分、细胞粘着、接触抑制和归巢行为、免疫反应、激素作用、发育分化、受精机制以及癌变等。可见，糖类物质的功能也是十分复杂的。

第二节 单糖的化学结构

一、异构现象、构型和构象

在介绍单糖的结构之前，先简单回顾一下《有机化学》中关于异构、构型和构象的基本概念。

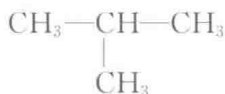
异构 (isomerism) 或称同分异构, 是指原子的种类和数目相同 (因而分子式相同), 但连接方式或次序不同, 或原子在空间的排列方式不同的两个或几个化合物, 它们之间互称为异构体。异构现象有下列几种类型:



链异构是指碳链骨架上的基团 (非功能基) 发生位置变化, 主要指饱和烃, 如

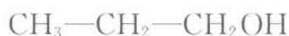


正丁烷

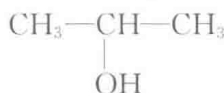


异丁烷

位置异构是指分子式相同, 功能基相同, 但功能基位置不同, 如



正丙醇



异丙醇

功能基异构是指分子式相同, 功能基不同, 如



分子式



丙酮



丙醛

光学异构又称旋光异构、对映异构、镜影异构。这种异构是由于分子中具有不对称碳原子 (4 个价键连接着不同原子或原子基团的碳原子) 或称手性碳原子, 这种分子具有旋光性。旋光性是具有手性碳原子的物质 (称为旋光体), 能使平面偏振光 (简称偏光, 即普通光通过尼柯尔棱镜后只能在一个平面上振动的光波) 的偏振面 (与平面偏振光振动平面相垂直的平面) 发生旋转的性质。可向右或向左旋转一定角度, 向右旋转的称为右旋 (用 d 或 $+$ 表示), 向左旋转的称为左旋 (用 l 或 $-$ 表示)。一对旋光异构体旋转的角度相等, 但旋转的方向相反。

几何异构又称顺反异构, 这是由于分子中双键或环的存在或其他原因限制原子间的自由旋转而引起的异构现象。一对顺反异构体不仅某些原子或基团的排布不同, 而且其物理性质也不同。

构型 (configuration) 是指在立体异构体中, 原子在空间的相对分布或排列, 尤其是在一个具有不对称的化合物中不对称中心上的几个原子或基团的空间排列方式。一般说来, 构型的改变会牵涉共价键的形成或破坏, 而与氢键无关。

构象 (conformation) 则是指分子中由于围绕单键的旋转, 使分子中所有原子的排布都发生改变, 分子在空间所处的不同状态。构象的改变涉及氢键等次级键的形成和破坏, 而不改变共价键。

二、单糖的定义及分类

具有 1 个自由醛基 (aldehyde group) 或酮基 (ketone group), 以及有两个以上羟基 (hydroxyl group) 的糖类物质称为 **单糖** (monosaccharides)。含有醛基的单糖叫 **醛糖**

(aldoses), 含有酮基的单糖叫酮糖 (ketoses)。醛基和酮基是单糖的重要功能基。

根据所含碳原子的多少, 单糖可分为三碳糖 (丙糖)、四碳糖 (丁糖)、五碳糖 (戊糖)、六碳糖 (己糖) 等, 自然界中最重要单糖是戊糖和己糖。

最简单的单糖含 3 个碳原子, 有两个, 分别是甘油醛和二羟丙酮。醛糖碳原子的编号顺序是从醛基开始, 依次编到末端碳原子。末端碳原子总是一个伯醇基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) 碳原子, 而中间的碳原子都是仲醇基 ($-\text{CHOH}$) 碳原子。所有仲醇基碳原子都是不对称碳原子 (用 * 表示)。

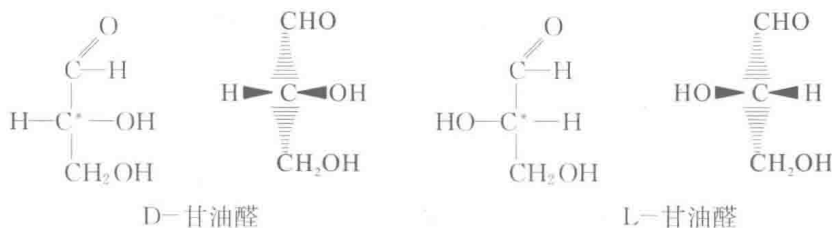


三、单糖的开链结构

像上述醛糖和酮糖的这种书写结构形式称为投影式 (projective formula), 是由德国化学家 Emil Fischer (1852—1919) 于 1891 年提出来的。投影式可以看成是分子的立体模型在纸面上的投影, 水平方向的键伸向纸面前方, 垂直方向的键伸向纸面后方。在书写投影式时, 规定碳链处于垂直方向, 羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 写在链的上端, 羟甲基 (又称伯醇基, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 写在下端, 中间的碳原子都是不对称碳原子 (用 * 表示), 氢原子和羟基分处于碳链的两边, 构成仲醇基 ($-\text{CHOH}$)。碳原子的顺序从醛基到羟甲基依次编号。这样的投影式在纸面上可以转动 180° 而不改变原来的构型, 但不允许旋转 90° 或 270° , 更不能离开纸面加以翻转。

从平面甘油醛的分子结构可以看出, 对于不对称碳原子而言, 羟基 ($-\text{OH}$) 可以在右边, 也可以在左边 (只有这两种形式)。事实上, 这是两种不同的物质, 尽管它们的组成 (C, H, O) 相同, 但它们在空间的结构 (构型) 不同, 所表现出的性质也不同。为了加以区别和方便于研究, 作如下的规定:

凡羟基 ($-\text{OH}$) 处于右边的, 规定为 D-型; 羟基处于左边的, 规定为 L-型。



上述甘油醛的左边的结构表达方式称为投影式 (projection formula), 右边的结构形式称为透视式 (perspective formula), $\parallel$ 表示在纸平面后的键, $\blacktriangleleft$ 表示在纸平面前的键。

D-甘油醛和 L-甘油醛是一对对映异构体, 它们的化学性质和大部分物理性质相同, 只是对平面偏振光的影响不同。如果将它们放在旋光仪中测定, 就可看出旋光度 (使偏振光偏振面旋转的角度) 一个偏右, 一个偏左。任何一种旋光物质在一定条件下都可使偏振光的偏振面旋转到一定的角度, 这一角度称为该物质的旋光度, 用 α_λ 表示。其中 λ 为测定光波