

● 郭奇珍 陈明德 编著



FANGSHENG HUAXUE

# 仿生化学

化·学·工·业·出·版·社

7202114

# 仿 生 化 学

郭奇珍 陈明德 编著

化 学 工 业 出 版 社

## 内 容 介 绍

仿生化学是从分子水平上模拟生物功能的一门新型边缘学科,是有机合成发展的未来。本书集国内最新的研究情况于一体,同时参阅了大量国外资料,主要介绍了模拟酶、仿生物膜、外信息素化学、气味化学、有机金属及液晶、昆虫激素及其模拟物、动物激素化学、植物生长调节剂化学等方面的内容。

### 仿 生 化 学

郭奇珍 陈明德 编著

责任编辑:徐力生

封面设计:季玉芳

\*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化工印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$  印张 $12^{3/4}$  字数 294 千字

1990年7月第1版1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—1,720

ISBN 7-5025-0599-7/O·17

定 价 8.60 元

58.1017

## 目 录

第一章	概 论.....	( 1 )
第二章	模 拟 酶.....	( 11 )
第三章	仿 生 合 成.....	( 40 )
第四章	仿 生 物 膜.....	( 70 )
第五章	外 信 息 素 的 化 学.....	( 92 )
第六章	气 味 化 学.....	( 131 )
第七章	生 物 光 化 学 与 光 敏 物 质.....	( 183 )
第八章	生 物 发 光 与 化 学 发 光 , 有 机 金 属 及 液 晶.....	( 223 )
第九章	昆 虫 激 素 及 其 模 拟 物.....	( 264 )
第十章	动 物 激 素 化 学.....	( 291 )
第十一章	植 物 生 长 调 节 剂 的 化 学.....	( 331 )

## 第一章 概 论

自古以来，自然界就是人类各种科学技术原理及重大发明的源泉。生物界有着种类极其繁多的动植物，它们在漫长的进化过程中，为了求得生存和发展，逐渐具备了适应自然界变化的本领。人类在与自然界长期的斗争中，在生产劳动和科学研究中，凭借其得天独厚的智慧和勤劳灵巧的双手，在自然界里获得了更大的自由。长期以来，人类运用其观察、思维和设计能力，开始了对生物的模仿，并通过创造性的劳动，增强了自己与自然界斗争的本领和能力。例如，人们通过模仿鱼类的形体创造了船只，从而在江河大海上获得了自由。意大利的芬奇在仔细观察了鸟类的飞行并研究了鸟体的结构后，设计、制造了一架扑翼飞机，为人类在天空获得自由打下了基础。我国春秋时期的巧匠鲁班在一次上山伐树时，被茅草划破了手指，他仔细观察了茅草，发现其叶片边缘上有许多锋利的小针齿，从而得到了启发，发明了锯。这些早期的模仿生物的结构和功能的尝试和发明，可以认为是人类仿生的先驱。

在本世纪40年代以前，人类并没有自觉地把生物界当作设计思想和发明创造的源泉。比如潜水艇的沉浮问题，是经过了很长时间的反复研究与实践，才设计出压载水舱的。而鱼的沉浮则只是靠鱼鳔来控制的。鱼通过分泌氧气进入鳔或吸收鳔内的氧气来调节鱼鳔中气体的含量，从而实现鱼体的自由沉浮。但鱼类如此灵巧的沉浮控制系统并没有为早期的潜艇设计师所认识。又如利用所发射的超声波被物体反射回来，从而探测水

1106657

77

下潜艇，在监测敌方潜艇上获得突出的成果。但远在人类使用声纳系统以前，蝙蝠、海豚等早已对“回声”定位声纳系统已运用自如了。再如在超音速飞机的设计制造中，曾经遇到的一个难题是机翼的颤振现象，颤振严重时，会使机翼折断，造成机毁人亡。飞机设计师们经过长时间的努力，采用在机翼前缘的远端上安装一个加重装置，才克服了这一有害的颤动。可是，生物学家在研究蜻蜓的翅膀时发现，在每个翅膀前缘的上方都有一块深色的角质加厚区——翼眼，或称翅痣。若把翼眼去掉，蜻蜓的飞行就变得不稳。这就证明翼眼是用来消除颤振危害的。如果飞机设计师能先研究翼眼的功能，则可以做到事半功倍，避免机毁人亡。

以上发人深省的事例告诉我们一个事实：人们在发展科学技术中遇到的难题中，有些在生物界中早已得到圆满的解决。在生物界中，不少生物在其漫长的进化过程中，形成了极其精确和完善的系统，因此具有适应内外环境变化的非凡能力。它们具有经济而精巧的结构，可靠而协调的功能和最高效率地使用能量等特点。生物还具有许多卓越的本领，如体内生物合成；能量转换；信息的接收和传递；对外界的识别，以及导航、定向、计算和综合等等。现代科学技术的迅猛发展和生产实践都提出了设计和制造可靠、灵敏、高效和经济的技术设备。这就需要人们去寻求新的技术原理和开辟新的技术发展途径。向生物界学习，从中得到有益的启示，发掘出在生物界中蕴藏的极其精巧的工程技术原理，并把它应用到为人类造福的实践之中，这就是一条捷径，是一条通往成功的捷径<sup>[1]</sup>。

### 一、仿生学的定义及其内容<sup>[2~9]</sup>

从50年代起，人们已经认识到研究和模拟生物系统是开辟

新技术的重要途径之一，并自觉地把生物界作为各种技术思想、设计原理和发明创造的源泉。人们把从生物界获得的知识用来改善旧的或创造新的工程技术设备，并首先在自动控制、航海、航空等军事部门取得成功。例如：

根据甲虫复眼的结构和功能的原理，美国空军航空系统(ASD)设计出一种飞机地面速度-高度指示仪。

根据水母能接收次声波的原理，人们已研制出一种风暴报警器，俗称“水母耳”，并用于天气预报。

响尾蛇两眼之间有一小块厚度只有 $10\sim 15\mu\text{m}$ 的薄膜，这是一个热敏探测器，能分辨外界目标物 $0.001^{\circ}\text{C}$ 的温差。因此，它能在黑暗中捕食。模仿响尾蛇的热敏探测器，就可以研制出能以极高精确度探测飞机、舰艇、车辆等目标物，甚至可探测隐蔽的目标物或目标物经过时留下的“热痕”仪器设备。这在军事上和工业上有着极大的用途。

蝙蝠具有极优越的回声定位系统，其分辨率极高，在夜间飞行时，能避开直径 $0.5\text{mm}$ 的钢丝，并能以 $10\text{只}/\text{min}$ 的速度捕捉蚊子。此外，蝙蝠的定位系统的抗干扰性能也极强，能从比其发射的信号高200倍的噪声中接收到从蚊子身上反射回来的信号，其效率比现代最先进的超声装置要高 $2.2\times 10^{10}$ 倍。

人类模拟生物的结构和功能，并且在飞机、船只、通讯、电脑等领域相继取得令人瞩目的重大成就。这就进一步促使生物学和工程技术科学互相渗透，相互结合，终于孕育了一门新兴的学科——仿生学(Bionics)。

仿生学是一门模仿生物系统的原理来建造技术系统，或使人造技术系统具有类似于生物系统特征的科学，即研究、模拟生命系统功能的科学。确切地说，仿生学是研究生物系统的结构、功能、能量转换、信息传递等各种优异特性，并把它应用

到技术系统，以改善已有的工程设备，并创造出新的工艺、自动化装置、特种技术元件等技术系统的综合性的科学。通过对生物系统的结构与功能的研究，为设计和建造新的技术装置提供新思想、新原理、新方法和新途径。仿生学的使命就是要为人类提供最可靠、最精巧、高效而又经济的类生物系统的技术系统，以造福于人类。

仿生学的任务是研究生物系统的优异功能及其工作原理，并把它模式化，然后用这些原理去设计和创造新的技术装置或新工艺。其主要研究方法就是先提出模型，然后进行模拟，大致可分为三个阶段：(1)根据科学研究和生产实践中提出的技术问题，选择地研究生物体的某些结构与功能的关系，将研究所得的资料进行简化，吸取对技术要求有益的内容，得到一个生物模型；(2)将生物模型提供的资料进行数学分析，并使其内在联系抽象化，把生物模型“翻译”成数学模型；(3)采取电子的、化学的或机械的手段，根据数学模型，制造出可在工程技术上进行实验的实物模型。在上述研究中应注意到整体性。生物体的最基本的特征就是生物体的自我更新和自我复制。它们与外界环境密不可分。生物从环境获得必要的物质和能量，才能生长和繁殖；它们从环境中接收信息，不断调整 and 综合，才能适应环境并得到进化。长期的进化过程使生物体获得结构与功能的统一，局部与整体的协调统一。因此，仿生学的研究方法必须着重于整体性。

仿生学研究的内容极其广泛，包括电子仿生，机械仿生，建筑仿生，化学仿生等。近来又出现了人体仿生和宇宙仿生学等等。但是，其中对动物神经系统和感觉系统的研究进行得最多，几乎占仿生学研究的90~95%。从70年代起，化学仿生学也日益受到重视。因此，仿生学大致可分为两大分支学科：即



仿生物理学与仿生化学。

## 二、化学仿生学(Chemical Bionics)<sup>[5~10]</sup>

化学仿生学又称为仿生化学或分子仿生学。

### (一) 仿生化学的定义<sup>[10~11]</sup>

仿生化学是有机化学的一个分支。它试图模拟生物体的反应和酶的功能。从而提供改进有机化学能力的新方法。

仿生化学是从分子水平上模拟生物功能的一门新的边缘学科。它是生物学和化学互相渗透的学科，是模仿生物的化学反应，但又不是简单的模仿，而是模仿其机理，开发出比自然界更优秀的、在工艺上易使用的体系。

生物界具有许多优异的功能。它们很值得人们去深入地研究。以下是一些实例。

信天翁是一种海鸟，它具有淡化海水的器官——“去盐器”。对其“去盐器”的结构及其工作原理的研究，可以启发人们去改善旧的或创造出新的海水淡化装置。

人们通过对萤火虫和海蝇的发光原理的研究，获得了化学能转化为光能的新方法，从而研制出化学荧光灯。

白蚁能把吃下去的木质转化成脂肪和蛋白质，对其机理的研究，可能对人工合成这些物质有所启发。

狗的嗅觉器官具有很高的灵敏度，能辨别一百多种气味。鳝鱼的味觉更灵敏，可以辨认出浓度为 $6 \times 10^{-20} M$ 的酒精稀溶液。舞毒蛾是一种森林害虫，其雄蛾具有极灵敏的“天线”——化学感受器。它能发现在2 Km以外的雌蛾。这是由于它“感受”到雌蛾释放的微量性诱剂( $10^{-12} Y/ml$ )——一种昆虫性信息素。对其化学传感器的结构及其工作原理的研究，对于研制微量或超微量分析仪器可能会有很大的帮助。

仿生化学与有机化学、无机化学、金属有机、络合化学、高分子化学等学科有着不可分割的联系。

今天,几乎化学的各个领域都可以找到生物学渗透的踪迹。因此,许多新的边缘学科,如生物无机化学、生物有机化学、生物电化学等等应运而生,从而扩大和丰富了化学的研究内容。同时,由于从生物学中吸取了许多新概念、新的方法,也促进了化学的发展。

## (二) 仿生化学研究的内容<sup>[13-15]</sup>

在仿生化学中研究得最多、进展最快的是关于生物体内的一些化学过程的模拟,即模拟酶;仿生物膜;仿生物信息传递及能量转换等。

### 1. 对生命现象的探讨

(1) 生命起源的研究 用模拟原始地球的环境条件的方法,探讨由简单分子,如氨、氢、甲烷、水等合成氨基酸、单糖、卟啉、核酸碱基等构成生物体的基本有机物质的过程。这是探讨生命起源的第一步。

(2) 人工合成蛋白质和核酸等生物高分子及其功能的研究,有助于阐明物质结构与其生物功能的关系,可为人工创造新物质,改造生物(创造新品种)打下基础。

美国用了9年的时间合成了大肠杆菌的酪氨酸转移核糖核酸的基因。该基因总共含有203个核苷酸。该研究有助于从化学水平上去了解基因是如何发挥功能的。

用人工的方法把生物的遗传基因“剪切”下来,通过一定方法使之与其他物种的基因组合在一起(即基因重组方法),人类就可以按照自己的意愿去创造新物种,这就是目前正在迅速发展的遗传工程学。

### 2. 生物无机化学

生物无机化学着重研究如下内容:

(1) 金属酶及金属辅酶的结构及其作用机理 通过金属与简单配体的络合物或原子簇化合物来模拟金属酶的功能。这是生物无机化学用来阐明生命现象的一个基本方法。例如固氮酶的模拟研究就是具有代表性的一例。

(2) 微量元素对维持生命活动的作用 例如硒与癌的防治有重要的关系; 而锌、铬、镉则会助长致癌。

### 3. 生物有机化学<sup>[16]、[19~22]</sup>

生物有机化学试图用有机反应机理来阐明生物体内的一些生化反应过程, 说明参与生化反应的分子结构与反应性能的关系等。例如, 可以通过模型物来探讨生命分子的作用机理。卟啉类化合物在生物体内具有极其重要的作用。例如血红素能可逆地吸附氧气; 叶绿素作为光敏剂, 可捕获太阳能; 细胞色素 C 在呼吸代谢机构中起着电子传递的作用。因此, 卟啉化学得到迅速的发展。

酶及生物膜的结构与功能的研究及其模拟工作是仿生化学研究的主要课题之一, 近几年来取得很大的进展, 具体表现在以下几方面:

#### (1) 模拟酶

① 人工酶的合成及其应用<sup>[11]</sup> 通过对酶的作用方式的模拟研究, 发现环糊精对有机反应具有区域选择和立体选择性, 从而开发了许多新的有机合成方法。

② Cram通过对大环多醚(即冠醚)及其有关化合物的研究, 提出了主-客体化学的新概念。

③ 对胶囊作用机理的研究, 发展了相转移催化反应, 它已成为有机合成的一个新方法。

④ 模板合成核酸在生物体内根据一定的排列, 传递信息,

控制着蛋白质的合成，这是生物体内极高级而精细的合成。有人把这种模板概念应用到高分子的合成，取得一些重大成果。例如等规聚合，定向聚合等都可以看作模板合成的实例。

(2) 模拟生物膜 生物在物质的输送、浓缩和分离上的能力是令人惊叹的！例如，海带能从海水中富集碘，其体内碘的浓度可比海水中碘的浓度高出千倍以上；石毛（藻类）能浓缩铀，富集效率高达 750 倍；大肠杆菌体内外的钾离子浓度差达三千倍。生物的这种功能是通过细胞膜来实现的。生物膜的上述功能一般称为选择性渗透作用。

化学工作者从生物膜的结构与功能的知识中得到启示，在 60 年代末创造了一项崭新的技术——液膜分离技术。它在气体分离、海洋资源的开发利用，微量元素的提取、分离和环境保护等方面将得到广泛的应用。

(3) 仿生物合成 对天然产物的生物合成研究，往往会给人工合成提供有益的启发。例如角鲨烯在肝脏中经酶催化下，可一步环化成具有七个手性碳原子的甾体化合物<sup>[17]</sup>。即酶催化反应具有高度的选择性——即在 64 个可能的外消旋体混合物中，能专一地获得单一的产物。仿生物合成发展很快，其中仿生多异戊二烯体的环化已有综述文章<sup>[18]</sup>。

化学家利用酶及细胞膜的模型物来了解一些分子集合体在生命过程中的作用，并研究如何将这些仿生体系用于有机合成，这就是近年来开展的微环境效应的研究<sup>[18]</sup>。

#### 4. 生物光化学与生物电化学

(1) 生物光化学是研究光对生物的作用，主要着重研究自然光对生物维持生命和繁殖的影响；自然光或人造光对生物体的损伤等。研究结果发现，含卟啉的叶绿素光敏剂，可产生单线态  $^1\text{O}_2$ （激发态）；而胡萝卜素、核黄素，维生素 A 等则是单

线态  $^1O_2$  的阻灭剂，因而能保护生物体免受光的损伤。

(2) 生物电化学是研究生命过程中各种电化学反应的科学。研究表明：神经兴奋、代谢控制、能量转换、呼吸、生物电等都是电化学反应。

生物体内具有转化光能、化学能、电能、机械能的完善系统，而且效率很高。萤火虫的萤光素在萤光酶的催化下，其发光效率接近百分之百。可是，普通电灯的电能转化为光的效率仅百分之几，而大约百分之九十以上的电能则转变为热能。

#### 5. 仿生物信息传递

昆虫世界是如何传递信息的呢？研究结果发现，昆虫的觅偶、标迹、警戒、拒敌、集合等活动是靠分泌、释放微量的化学物质来实现的，这就是昆虫种群的“化学通讯”。近年来，人们对昆虫性外激素进行了广泛而深入的研究，取得很大的进展。现在可以用昆虫性引诱剂和杀虫剂来测定虫口密度，进行及时的虫情预测预报。用昆虫性外激素诱杀害虫，可使之自投罗网，自取灭亡。

总之，仿生化学研究的主要课题包括：仿酶；仿生物膜；仿生物信息传递；仿生物体的能量转换；生物激素及其功能的模拟等等。它是一门化学与生物学互相渗透，并从分子水平上模拟生物功能的一门方兴未艾的新兴的边缘科学，正在日益受到人们的高度重视。

### 参 考 文 献

- [1] 《日本的科学与技术》，1985年第4期，仿生学专集。
- [2] 中国科学院图书馆，《国外仿生学资料汇编》，1968年。
- [3] 马祖礼编，《生物与仿生》，天津科技出版社，1984年。
- [4] 津田圭郎，世界科学，3,22(1982)。
- [5] 刘汉范，化学通报，5,35(1977)；生物化学与生物物理进展，3,48(1977)。

- [6] 陆熙炎等, 有机化学, 3, 26(1978)。
- [7] 杉浦幸雄, 化学(日), 35, 4, 12(1980); 科学动态, 2, 47(1981)。
- [8] 新海征治, 化学(日), 33, 1, 2(1978)。
- [9] 砂本, 顺三, 化学(日), 36, 10, 18(1981)。
- [10] Cram, D. J. *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 1015(1976)。
- [11] Breslow, R., Chem. Soc. Rev., 1, 553(1972)。
- [12] Yoshida, Z., "Biomimetic Chemistry", (Proceedings of 2nd International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry), Kyoto, Japan, 17~22, Aug., (1982)。
- [13] Scott, A. I., "Biogenetic Type Syntheses", Techniques of Chemistry, Vol. X, 555~626。
- [14] Suckling, C. J. *et al.*, "Chemistry Through Models", Chapt. 6, Modelling of Biological Systems。
- [15] 《生体机能の化学——Biomimetic Approach》, 化学增刊89, 121。
- [16] 田伏岩夫, 西谷孝子, 化学と生物, 138(1979)。
- [17] Von Tamelen, E. E. *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4750(1966); *ibid*, 75, 2023(1953)。
- [18] (a) Johnson, W. S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15, 9(1976); (b) Dugas, H. and Penney, C., "Bioorganic Chemistry——A Chemical Approach to Enzyme Action", 318~328, (1981)。
- [19] Barker, R., "Organic Chemistry of Biological Compounds", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1971)。
- [20] Metzler, E., "Biochemistry the Chemical Reactions of Living Cells", Academic Press, New York, (1977)。
- [21] Bruice, T. C. and Benkovic, S., "Bioorganic Mechanisms", Vol. 1 and 2, Benjamin, New York (1966)。
- [22] Studies in Organic Chemistry Vol. 6, "New Synthetic Methodology and Biologically Active Substances", Ed. by Z. Yoshida,

## 第二章 模拟酶

生物的一切代谢过程，几乎都是在温和的条件下，经酶的催化（即酶促反应）迅速反应实现的。酶促反应是节省资源、而又无公害的理想反应。因此，开发具有与酶的功能相似的人工酶，是化学领域研究的主要课题之一。

对酶的结构与功能的研究，是理解生命现象的基础。而有机化学是理解生命现象最有力的手段。对于高效率、有选择而又完全在控制下进行的生化反应——生命现象的探索，是充满着魅力的课题，也是有机化学的一个重要的分支。

### 一、酶的种类<sup>[1]</sup>

至1960年止，已知的酶已逾1300种之多，并且新的酶还在不断地被发现。已发现的酶大致可分成以下六大类：

1. 氧化还原酶（Oxidoreductase）它可催化氧化-还原类型的反应。

2. 转移酶类（Transferase）可催化底物的一个基团转移到另一个底物上去。

3. 裂解酶类（Lyase）即裂合酶类，能使 C-C, C-O, C-N, C-S 键裂解的酶类。

4. 水解酶类（Hydrolase）能催化水解反应。

5. 异构酶类（Isomerase）如消旋酶、差向异构酶、顺-反异构酶、分子内的转移酶等。

6. 连接酶类（Ligase）即生合酶，催化生成 C-O、C-

S、C—N及C—C键等。

## 二、酶促反应的特点<sup>[2~3]</sup>

一般认为，酶促反应具有以下的特点：

1. 在常温、常压、近中性的条件(即所谓软条件)下进行复杂的生化反应。

2. 反应极为迅速，几乎无副反应，效率极高，在一个细胞(“超微型反应器”)中，可同时发生1500~2000次生化反应，而现代化学反应在高温高压下，只能同时进行几十次反应；酶的催化效率比工业催化剂高一千万至十万亿倍，如 $\beta$ -淀粉酶使淀粉水解反应的速度比用酸或碱催化的速度高 $3 \times 10^{11}$ 倍。

表 2-1 酶促反应与化学反应的特点<sup>①</sup>

项 目	酶 促 反 应	化 学 反 应
反应条件	常温、常压	高温、高压
反 应 能	酶分子配体的变化能(如范德华力、H—键、疏水键等)	热能或光能
溶 剂	水	水、有机溶剂
反应特异性(包括位置特异性)	高	有副反应
底物特异性结构特异性	高	低
立体特异性	高	低
反应物浓度	低	高

① 引自清水昌，山田秀明，现代化学(日)，12，22(1980)。



3. 选择性强 例如角鲨烯在肝脏中经一步环化,可形成具有七个手性碳原子的甾体化合物。

酶促反应与化学反应的特点如表2-1所示。

生物体中的各种酶促反应,支配着物质的代谢和能量转换,使生命得以维持。

### 三、酶的作用机理<sup>[1~2]、[4]</sup>

酶为什么具有高度的专一性和巨大的催化效率?这是长期以来人们希望认识的一个问题。人们希望通过了解酶促反应的机理,模拟酶的催化能力,从而设计新的,或者改进旧的工业催化剂。据研究,酶的活性部位具有一定的大小和几何形状。因而,底物的大小和形状必须与之相匹配,才能与酶的活性部位相结合。这就是所谓结合位的专一性。另一方面,酶的活性位上的基团与底物上的反应基团或反应部位有相互的作用力,其相对位置要配合适当。由于酶促反应要经过多个步骤,而其中的每一步分别由不同的基团起催化作用,所以相互作用的基团要有合适的位置。这就是催化位的专一性。由此可见,酶的活性部位是由结合基团和催化基团两部分所组成的。例如,脱氢酶可以催化伯醇脱氢成醛;而转氨酶可使酮酸转化成氨基酸;肽酶只能专一地水解L-氨基酸组成的多肽,而不能水解含有D-氨基酸的多肽。

酶与底物相互结合的作用力,有静电吸引力,H-键,范德华力和疏水相互作用等。

酶促反应的另一个显著特点是反应速度极为迅速,即催化效率极高。我们知道,酶促反应之所以能进行,首先必须有酶和底物的结合。对于酶和底物的结合方式,早期有Fischer提出的锁-匙学说。该学说认为,酶和底物在初态时两者必须互