

生物化学

(上册)

第二军医大学生物化学教研室

一九八五年八月

生物化学

(军、海医专业用)

主 编

杨志铭 李建新

编 者

(以姓氏笔划为序)

李建新 杨志铭 杨雨善 陈 志

陈克明 姜关祥 储钟禄 魏尧梅

第二军医大学生物化学教研室

一九八五年八月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 蛋白质化学	2
第一节 蛋白质分子的化学组成.....	2
一、元素组成.....	2
二、基本单位.....	2
第二节 蛋白质分子中氨基酸的连接方式.....	5
第三节 蛋白质分子的结构.....	6
一、蛋白质分子的一级结构.....	6
二、蛋白质分子的二级结构.....	7
三、蛋白质分子的三级结构.....	9
四、蛋白质分子的四级结构.....	11
第四节 蛋白质的性质.....	12
一、分子大小和形状.....	12
二、分子量.....	12
三、两性作用和等电点.....	12
四、颜色反应.....	13
五、沉淀作用.....	13
六、变性.....	15
第五节 蛋白质的分类.....	16
一、按蛋白质分子形状.....	16
二、按蛋白质的化学组分和溶解性能.....	17
三、按蛋白质功能.....	17
第六节 蛋白质的提取、纯化和鉴定.....	18
一、取材.....	18
二、抽提.....	19
三、蛋白质分离纯化.....	19
四、蛋白质的纯度鉴定.....	21
摘要.....	21
第三章 核酸化学	23
第一节 核酸分子的化学组成.....	23
一、元素组成.....	23
二、组成成分.....	23
三、组成核酸分子的基本单位——核苷酸.....	26

四、多磷酸核苷酸	29
五、环化核苷酸	30
六、核苷酸的某些性质	31
第二节 RNA的分子结构	32
一、DNA的一级结构	33
二、DNA的空间结构	34
第三节 RNA的分子结构	40
一、RNA的种类	40
二、RNA的一级结构	40
三、RNA的二级结构	41
四、RNA的三级结构	42
第四节 核酸的某些理化性质	43
一、一般性状	43
二、核酸的紫外吸收	44
三、核酸的变性及复性	44
第五节 核酸的分离纯化原则和含量测定	46
一、分离纯化核酸的一般原则、步骤和注意事项	46
二、核酸含量的化学测定	48
摘要	49
第四章 酶	51
第一节 酶是生物催化剂	51
第二节 酶分子的组成和结构	52
一、酶的分子组成	52
二、酶分子的结构和活性中心	53
第三节 酶催化作用机理	55
一、形成酶—底复合物(中间产物)	55
二、酶促反应的本质	56
第四节 酶活力测定	58
一、酶活力与反应速度	59
二、酶的活力单位	59
三、酶的比活力	59
四、转换数	59
第五节 影响酶促反应的因素	60
一、酶浓度的影响	60
二、底物浓度的影响	60
三、温度对酶促反应的影响	62
四、pH对酶促反应速度的影响	63
五、抑制剂对酶促反应速度的影响	63
六、激活剂对酶促反应速度的影响	65

第六节 酶在体内存在的几种形式	65
一、酶原	65
二、同工酶	66
三、变构酶	67
四、多酶复合体	68
第七节 酶的命名和分类	68
一、酶的命名	68
二、酶的国际系统分类法及编号	69
摘要	70
第五章 糖代谢	72
第一节 糖代谢概貌	72
第二节 糖的无氧酵解	74
一、糖的无氧酵解途径	74
二、糖酵解的生理意义	79
第三节 糖的有氧氧化	81
一、丙酮酸氧化脱羧生成乙酰CoA	81
二、柠檬酸循环	84
三、糖有氧氧化与ATP的生成	89
四、糖有氧氧化的生理意义	90
五、糖酵解和糖有氧氧化的调节	90
第四节 磷酸戊糖途径及糖醛酸代谢	92
一、磷酸戊糖途径	92
二、糖醛酸(糖碳酸)代谢	97
第五节 糖原的合成与分解	98
一、糖原的合成作用	99
二、糖原的分解作用	103
三、糖原合成与分解代谢的调节	105
第六节 果糖代谢	108
第七节 血糖及血糖含量的调节	108
一、血糖的来源与去路	109
二、激素对血糖的调节作用	110
三、低血糖、高血糖及糖尿	110
四、糖耐量试验	111
摘要	112
第六章 脂类代谢	115
第一节 脂类的生理功用及分布	116
一、脂类的主要功用	116
二、脂类在体内的分布	116
第二节 脂肪代谢	119

一、甘油三酯的水解.....	120
二、甘油的代谢.....	120
三、脂肪酸的氧化.....	120
四、酮体的生成和利用.....	125
五、脂肪酸的生物合成.....	130
六、甘油三酯的合成.....	134
七、甘油三酯代谢的调节.....	135
第三节 磷脂的代谢.....	138
一、甘油磷脂.....	138
二、鞘磷脂的结构及代谢.....	142
第四节 糖脂.....	142
一、糖基甘油酯.....	142
二、糖鞘脂.....	143
第五节 胆固醇代谢.....	143
一、胆固醇的合成代谢.....	144
二、胆固醇在体内的代谢转变与排泄.....	147
三、胆固醇代谢的调节.....	148
第六节 血浆脂蛋白的结构和代谢.....	150
一、血浆脂蛋白的基本结构.....	150
二、血浆脂蛋白的组成.....	151
三、血浆脂蛋白的代谢.....	152
摘要.....	156
第七章 生物氧化.....	159
第一节 生物氧化的特点，方式和酶类.....	159
一、生物氧化的特点.....	159
二、生物氧化中二氧化碳生成的方式.....	160
三、生物氧化中物质氧化的方式.....	160
四、催化氧化还原反应的酶类.....	161
第二节 氧化还原电位.....	166
一、电极电位.....	166
二、氧化还原电位与自由能.....	167
第三节 呼吸链.....	168
一、呼吸链的组成.....	168
二、呼吸链中传递体的排列顺序.....	172
第四节 氧化磷酸化作用与能量的转换和利用.....	175
一、高能磷酸化合物.....	175
二、高能磷酸化合物的生成.....	176
三、高能磷酸化合物的储存和利用.....	184
第五节 微粒体氧化体系.....	185

一、加双氧酶类.....	185
二、加单氧酶.....	186
摘要.....	187
第八章 氨基酸代谢.....	189
第一节 必需氨基酸和氮平衡.....	189
一、必需氨基酸与蛋白质的营养价值.....	189
二、氮平衡.....	190
第二节 氨基酸代谢的概况.....	190
一、体内氨基酸的来源.....	191
二、体内氨基酸的去路.....	191
第三节 氨基酸的一般代谢.....	192
一、氨基酸的脱氨基作用.....	192
二、氨的代谢.....	198
三、 α -酮酸的代谢.....	205
四、氨基酸的脱羧基作用.....	207
第四节 几种氨基酸的特殊代谢.....	210
一、一碳基团的代谢.....	210
二、含硫氨基酸的代谢.....	214
三、肌酸和磷酸肌酸的代谢.....	217
四、芳香族氨基酸的代谢.....	218
摘要.....	222
第九章 核酸代谢.....	224
第一节 嘌呤核苷酸代谢.....	224
一、嘌呤核苷酸的合成代谢.....	224
二、嘌呤核苷酸的分解代谢.....	232
第二节 嘧啶核苷酸的代谢.....	233
一、嘧啶核苷酸的合成代谢.....	233
二、嘧啶核苷酸的分解代谢.....	238
第三节 DNA 的生物合成.....	239
一、DNA 的复制.....	240
二、逆向转录.....	246
三、DNA 的损伤与修复.....	247
四、基因工程.....	249
第四节 RNA的生物合成.....	250
一、DNA指导的 RNA 聚合酶的酶促合成作用(转录).....	250
二、RNA的复制.....	256
摘要.....	257
第十章 蛋白质的生物合成.....	259
第一节 概说.....	259

第二节 参与蛋白质生物合成的原料、核糖核酸及主要酶系.....	259
一、合成原料.....	259
二、蛋白质合成体系中三类主要核糖核酸的作用.....	260
三、主要的酶系及有关因子.....	264
第五节 蛋白质的生物合成过程.....	265
一、氨基酸的活化与载运.....	265
二、核糖体循环.....	266
三、肽链合成后的加工修饰.....	271
第四节 蛋白质生物合成的调节.....	273
一、转录水平的调节.....	274
二、翻译水平的调节.....	278
摘要.....	278

第一章 绪论 (Introduction)

生物化学 (biochemistry) 是应用化学、生物学的理论及实验技术研究生命化学物质、化学变化 (物质代谢) 及其与生理功能联系的科学。

生物化学虽是年轻的科学，但已渗透到生物科学各个领域。

生物化学的重大成就：

一、促进分子生物学 (molecular biology) 的发展，成为其重要组成部分。逐步阐明生物高分子 (biomacromolecule)，如核酸、蛋白质和聚糖的结构和功能，使人类对生命本质有了较清楚的认识，并据以创造生命必需物质。

二、明确了在低等生物与高等生物之间在分子水平上具有极为惊人的一致性。

三、探讨细胞的分子结构与生理功能的关系，成为医学的一门重要基础理论课程。

军医大学生物化学教材以全军颁发的统一教学大纲为依据，分为总论和各论。总论着重阐述生物大分子的结构和功能，以及物质代谢的一般规律；各论着重阐述各组织器官的代谢特点及其与生理功能的联系。

总论包括绪论、蛋白质化学、核酸化学、酶、糖代谢、生物氧化、脂类代谢、氨基酸代谢、核酸代谢、蛋白质生物合成和物质代谢调节，共十一章。

各论包括血液生化、水和电解质代谢与酸碱平衡、维生素、激素、结缔组织生化、肝脏生化，共六章。

生物化学的学习方法是：

预习课文、内容初悉；专心听看，跟紧笔记；教师启发，当堂回忆；重读课文，要点选记；细心实验，注意联系；学有余力，参阅杂志。

本书所涉及的生物化学名词主要以科学出版社之《英汉生物化学词汇》为准，列于同义词之首，但在内容中则使用编者的惯用词汇。

第二章 蛋白质化学 (Chemistry of Proteins)

蛋白质是一类由氨基酸组成的高分子化合物，普遍分布于生物界。病毒、微生物、植物、动物体内都有蛋白质，人体除水分外，在固体成分中蛋白质约占45%，是含量最多、分布最广的成分，可以说蛋白质是生物体的结构和功能的基础。一切基本生命现象，例如：代谢、呼吸、运动、免疫、生长、繁殖等生理过程都与蛋白质有密切关系。

第一节 蛋白质分子的化学组成

认识蛋白质这类生物高分子的组成是理解其结构、性质和功能的基础。

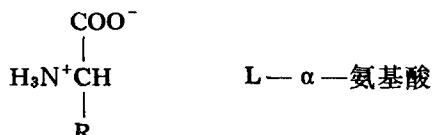
一、元素组成

从许多蛋白质结晶纯品的元素分析结果，发现它们的元素组成主要是碳、氢、氧、氮四种，有些蛋白质还含有其它一些元素，如硫、磷、铁、铜、碘等。

现知大多数蛋白质含碳50—55%，氢6.0—7.3%，氧19—24%，氮12—19%。含氮量平均值16%。可用作定量：如将食物或动植物样品测得含氮量乘以 $\frac{100}{16}$ 或6.25即可算出其中蛋白质含量。6.25是由氮量换算为蛋白质量的换算常数。显然这是一种相对的测定，因为实际上每种蛋白质的含氮量不一定都是16%。如果样品中还含其它含氮物，则需将蛋白质分开后再测定。

二、基本单位

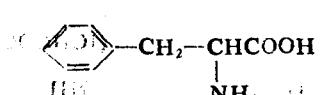
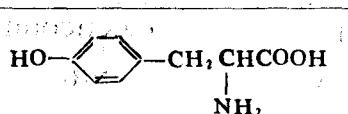
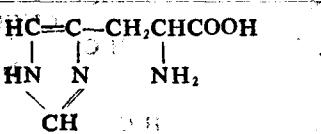
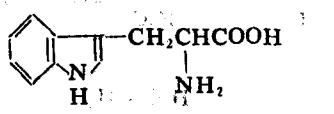
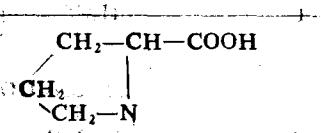
蛋白质水解后最终产物是氨基酸 (amino acid)，所以它们是蛋白质分子组成的基本单位。从蛋白质水解物中分离出来的氨基酸有二十种，除脯氨酸以外，这些天然氨基酸在结构上的共同点是与羧基相邻的 α —碳原子上都有一个氨基称为 α —氨基酸，其通式如下：



从上式可以看出，除R为H时以外， α —碳原子是一个不对称碳原子。因此， α —氨基酸有D—系和L—系两种旋光异构体的可能。组成天然蛋白质的氨基酸都是属于L—系的，即L— α —氨基酸。二十种组成蛋白质氨基酸的名称和结构见表2—1。

表2—1 组成蛋白质的二十种氨基酸

普通名称	略号	结构式	化学名称
甘氨酸	甘, G.	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	氨基乙酸
Alanine	Ala, A	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	α -氨基丙酸
缬氨酸	缬, Val, V	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	α -氨基异戊酸
亮氨酸	亮, Leu, L	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	α -氨基异乙酸
异亮氨酸	异亮, Isoleucine, Ile, I	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	β -甲基 α -氨基戊酸
丝氨酸	丝, Ser, S	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β -羟基- α -氨基丙酸
苏氨酸	苏, Thr, T	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β -羟基- α -氨基丁酸
半胱氨酸	半, Cysteine, Cys, C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	α -氨基- β -巯基丙酸
蛋氨酸	蛋, Methionine, Met, M	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	α -氨基- γ -甲酰基丁酸
天门冬氨酸	天, Aspartic Acid, Asp, D	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	α -氨基丁二酸
天门冬酰胺	天胺, Asparagine, Asn, N	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{OCCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	δ -氨基- β -甲酰胺丙酸
谷氨酸	谷, Glutamic Acid, Glu, E	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -氨基戊二酸
谷氨酰胺	谷胺, Glutamine, Gln, Q	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -氨基- β -乙酰胺丙酸
精氨酸	精, Arginine, Arg, R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	δ -胍基- α -氨基戊酸

赖氨酸	Lysine		$\alpha,\omega\text{-二氨基己酸}$
苯丙氨酸	Phenylalanine		$\beta\text{-苯基-}\alpha\text{-氨基丙酸}$
酪氨酸	Tyrosine		$\beta\text{-对羟苯基-}\alpha\text{-氨基丙酸}$
组氨酸	Histidine		$\beta\text{-咪唑-}\alpha\text{-氨基丙酸}$
色氨酸	Tryptophane		$\beta\text{-吲哚-}\alpha\text{-氨基丙酸}$
脯氨酸	Proline		氢化吡咯- α -羧酸

从上表可见 α -氨基酸分子中，所含的氨基数目与羧基数目不一定相等，如按分子中所含 R 基侧链及氨基和羧基数不同，可做以下分类：

(一) 脂肪族氨基酸

1. 一氨基一羧基类 甘氨酸，丙氨酸，缬氨酸，亮氨酸，异亮氨酸，丝氨酸，半胱氨酸，蛋氨酸。

2. 一氨基二羧基类 天门冬氨酸，天门冬酰胺，谷氨酸，谷氨酰胺。

3. 二氨基一羧基类 精氨酸，赖氨酸。

(二) 芳香族氨基酸 苯丙氨酸，酪氨酸。

(三) 杂环氨基酸 组氨酸，色氨酸，脯氨酸。

根据氨基酸侧链 R 疏水、亲水性质可以分类：

(一) 疏水侧链非极性氨基酸 甘氨酸，丙氨酸，缬氨酸，亮氨酸，异亮氨酸，蛋氨酸，色氨酸，脯氨酸，苯丙氨酸。

(二) 亲水侧链不离子化或离子化的氨基酸 丝氨酸，苏氨酸，半胱氨酸，天冬酰胺，谷氨酰胺、酪氨酸。

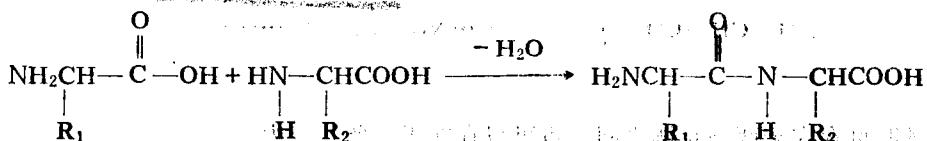
(三) 亲水侧链易离子化的氨基酸 天门冬氨酸，谷氨酸，赖氨酸，精氨酸，组氨酸。

在蛋白质组成中除上述二十种常见的氨基酸(都有各自相对应密码子的氨基酸)外，从一些蛋白质分子中有时发现一些其它的氨基酸，从结构上来分析这些氨基酸大多是二十种氨

基酸的化学修饰转变的产物。例如甲状腺球蛋白中的 $3,5$ -二碘酪氨酸， $3,5,3',5'$ -四碘甲腺原氨酸；胶原分子中的羟脯氨酸，羟赖氨酸。

第二节 蛋白质分子中氨基酸的连接方式

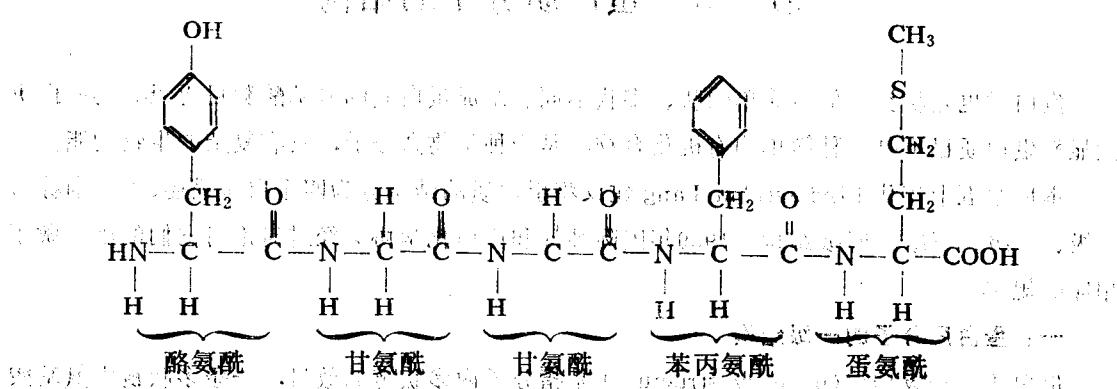
蛋白质水解后，游离氨基和游离羧基以等当量的数目增加，这提示氨基酸中 α -氨基和 α -羧基在蛋白质分子中是以脱水缩合方式相互连接起来的。一个氨基酸的 α -羧基与另一个氨基酸的 α -氨基脱水缩合形成肽键(peptide bond) ($-\text{CO}-\text{NH}-$)，



通过肽键联结起来的化合物称为肽(peptide)。两个氨基酸形成的肽叫二肽(dipeptide)，三个氨基酸形成的肽叫三肽(tripeptide)……，许多个氨基酸形成的肽叫多肽(poly-peptide)。因为多肽都是呈链状，又称为多肽链(polypeptide chain)。

在多肽链中，肽链的一端保留着一个 α -氨基，另一端保留着一个 α -羧基。带 α -氨基的末端称为肽链的氨基末端(amino terminal)也叫做N末端，带 α -羧基的末端称为肽链的羧基末端(carboxyl terminal)，也叫做C末端，因此肽链具有方向性。

肽链中的氨基酸由于参加肽键的形成已经不是原来完整的分子，称为氨基酸残基(amino acid residue)。肽的命名是根据参与其组成的氨基酸残基来确定的，从N末端开始，例如体内具有抑止痛觉的蛋氨酸脑啡肽，是一个五肽。



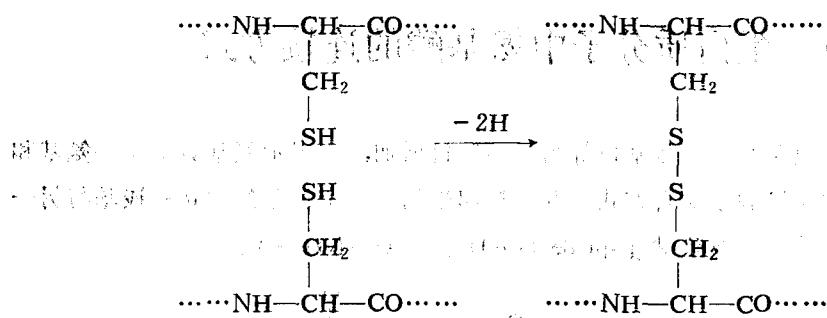
正式的化学命名为酪氨酸、甘氨酸、甘氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸。名称较冗长，类似多肽这样命名更是繁琐。需要使用简写和简称。

肽链的命名习惯上是从N端到C端、按氨基酸顺序来命名的。蛋氨酸脑啡肽的中文简写为：酪、甘、甘、苯丙、蛋。英文简写为：Tyr-Gly-Gly-Phe-Met。

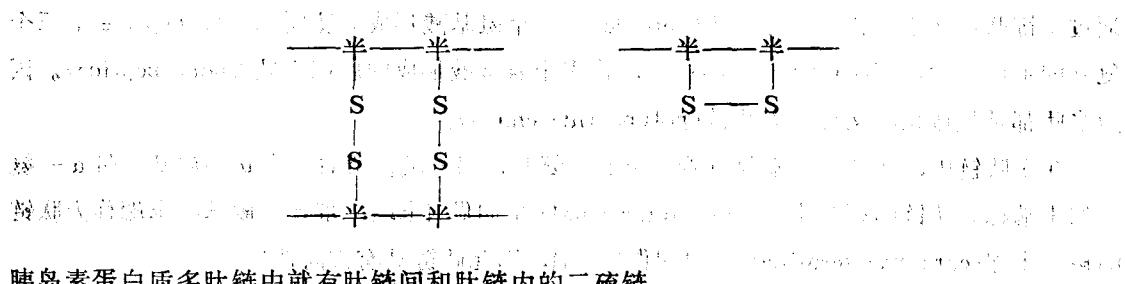
英文三字母简写为：Tyr-Gly-Gly-Phe-Met。

英文一字母简写为：Y·G·G·F·M

蛋白质分子中氨基酸相互间除肽键相连外，两个半胱氨酸残基中巯基还可以二硫键—S—S—，disulfide bond)相连。



这种二硫键既可存在于两条肽链之间；也可以存在于一条肽链内。



胰岛素蛋白质多肽链中就有肽链间和肽链内的二硫键。

第三节 蛋白质分子的结构

蛋白质也是肽类，但与简单的肽、多肽不同。组成蛋白质的氨基酸数目更多，分子更大显然蛋白质已不是一种简单的有机化合物，是一种生物高分子，具有复杂的生物功能。

本世纪五十年代 Linderström-Lang 建议将蛋白质的结构分为四个层次描述，可分别称为一级、二级、三级、四级结构。1969年国际纯粹和应用化学协会经过讨论对它们的涵义做了相应的规定。

一、蛋白质分子的一级结构

蛋白质的一级结构(primary structure)是指分子内多肽链的数目，一条多肽链中氨基酸的排列顺序，以及链内，链间二硫键的位置和数目。组成某种蛋白质的二十种氨基酸前后沿一定的排列顺序形成特定的结构，当氨基酸数目，种类和它们的排列次序不同，就形成不同的蛋白质。

一级结构的表达方法一般都是从左到右表示从N端到C端，顺序用氨基酸的符号表示。胰岛素(insulin)是胰岛 β -细胞分泌的一种蛋白质激素，是由A、B两条肽链组成。A链

含有21个氨基酸残基，B链含有30个氨基酸残基。A链和B链间有两个二硫键（ A_7 和 B_7 ， A_{20} 和 B_{19} ），另外A链本身还有一个链内二硫键（ A_6 和 A_{11} ）。图2—1。

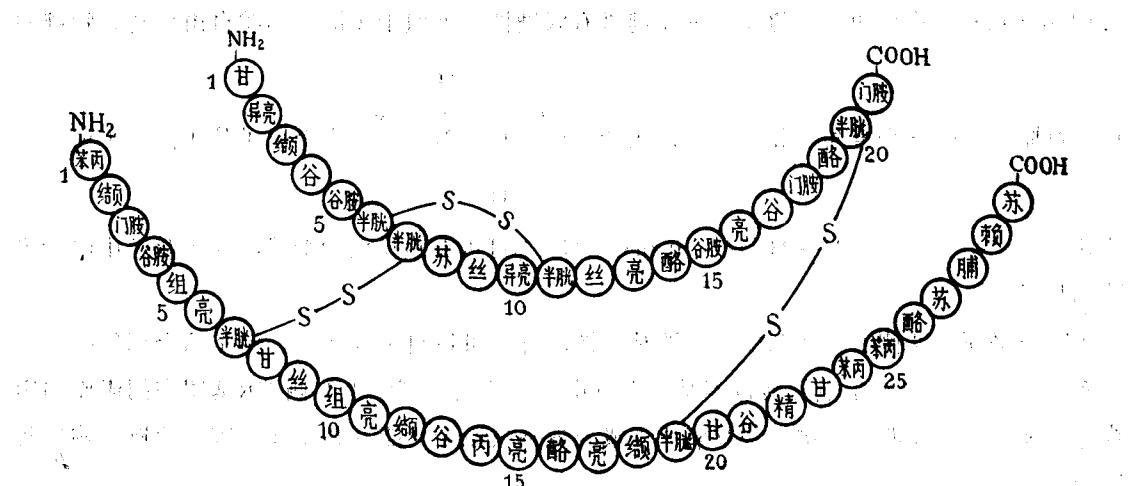


图2—1 胰岛素的一级结构

蛋白质的一级结构是其它层次结构的基础，生化工作者为阐明一级结构做了许多艰苦工作。1954年桑格(F.Sanger)首先发表了牛胰岛素的全部氨基酸排列顺序、奠定了测定一级结构的基础，这是分子生物学发展的一个突破。以后，蛋白质分子氨基酸顺序测定方法不断改进，完善。测定工作蓬勃发展。至今，近千个蛋白质的氨基酸排列顺序已经测出，其中分子较大的蛋白质，如 β -一半乳糖苷酶1021个氨基酸残基，骨胶原组分亚单位之一有1052个氨基酸残基。

二、蛋白质分子的二级结构

蛋白质分子中的肽链既不是呈直线，也不是任意的线团，而是在三维空间上有特定的走向和排布。蛋白质的二级结构(secondary structure)是指多肽主链原子的局部空间排布，不涉及侧链部分的构象。

(一) 肽键平面 Pauling等人根据肽类及一些有关化合物的X—射线结构分析数据，认为肽键的键长与键

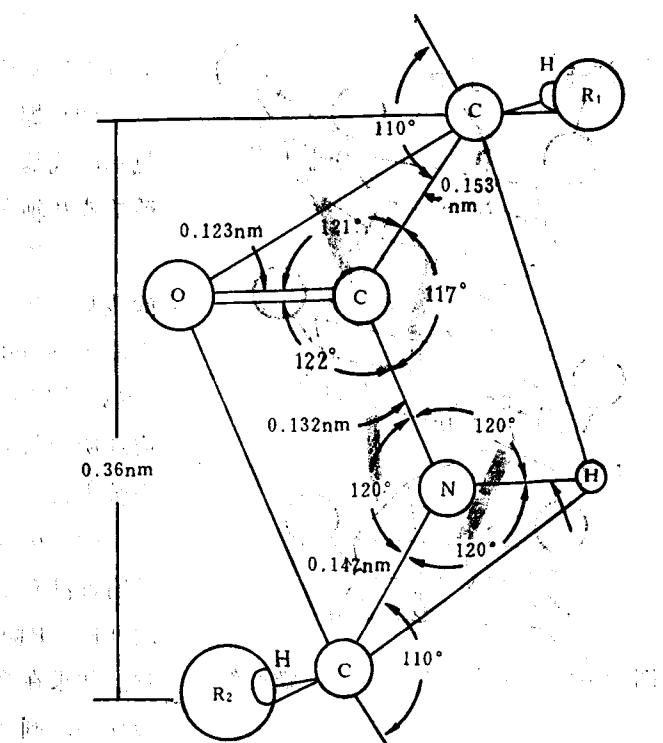


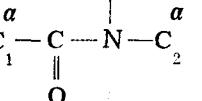
图2—2 肽键的键长与键角

角如图 2—2。

从图可见肽键的键长是 0.132nm。它比一般 C—N 单键 0.147nm 短些，较 C=N 双键 0.127nm 长些，由此可见肽键中 C—N 键带有双键性质近似于 π 键。不能自由旋转。肽键的

C 和 N 原子周围三个键角之和为 360°，表明 $\text{C}_1^{\alpha}—\text{C}—\text{N}—\text{C}_2^{\alpha}$ 六个原子位于同一平面上。

H



这就是肽键平面，其中 N—H 与 C=O 和 C $^{\alpha}_1$ 与 C $^{\alpha}_2$ 可以有顺反两种形式，在多肽链中绝大多数都是反式。

肽键平面的两侧 C $^{\alpha}$ —N 与 C—C $^{\alpha}$ 链是 σ 键，都是可以自由旋转的。但是两个相邻的肽键平面，以共用的 C $^{\alpha}$ 为定点旋转也不是完全自由的。这会受到 C $^{\alpha}$ 上的侧链 R 基团空间阻碍的影响；以及 C $^{\alpha}$ 上相邻两个肽键上羧基氧原子或亚氨基氢原子可能互相重叠，因而肽链的构象数目受到一定的限制。

(二) 几种主链结构单元 主链的化学结构主要有 $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{N}-\text{H}$ ，两者正好可形成氢键，以肽键平面折叠，盘曲可形成几种构象单元：

1. α -螺旋(α -helix) 1951 年 Pauling 和 Corey 提出 α -螺旋模型，结构形象如图 2—3 所示。有下列要点：

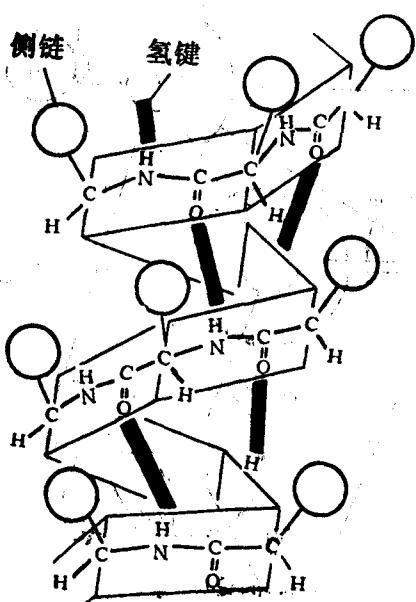


图 2—3 蛋白质分子的 α —螺旋结构

(1) 多肽链以肽平面为单位 C^{α} 为定点转折，形成右手螺旋样结构。

(2) 螺旋肽链盘曲前进，每转一圈上升 3.6 个氨基酸残基。形成螺距约为 0.54nm。每一个氨基酸的残基轴向高度约为 0.15nm。

(3) 第一个氨基酸残基的羧基氧与第五个氨基酸残基氨基氢原子形成氢键，构成闭合环。共有 13 个原子。Kendrew 等人，用 n_s 即 3.6_{13} 表示这种螺旋 n 是螺旋每上升一圈的残基数， s 是形成借氢键闭合成环所参与的原子数。氢键的方向大体上与螺旋中心轴平行。

(4) α -螺旋是具有原子密集堆积的结构，中心轴附近没有空腔，与 C^{α} 原子相连的 R 侧链位于 α -螺旋外侧。R 侧链对 α -螺旋形成和稳定有较大的影响。如果在多肽链上连续存在相同极性基团的氨基酸残基，则 α -螺旋构象就不稳定。

各种蛋白质中右手 α -螺旋含量不同，如酪蛋白， γ -球蛋白螺旋度 0—10%，血红蛋白则占 60—80%。

2. β -折叠 又叫 β -折叠层(β -pleated sheet)或 β -片层。是一种肽链相当伸展的结构。

图2-4. 特点是：

(1) 肽链伸展，主链骨架有一定折叠呈锯齿状。

(2) 折叠、顶点在C^a、C^a上氨基酸残基R侧链伸出锯齿顶端外侧。

(3) 若干肽链或一条链的若干肽段平行排列，相邻主链骨架之间靠氢键维系。由两条肽链之间的CO与NH构成。氢键大致与多肽主链走向垂直。两条肽链可以是平行的，即N—末端在同一方向；也可以是反平行的，即N—末端是反方向的，反平行或更为稳定。

β -折叠大量存于丝心蛋白和 β -角蛋白之中，在一些球形蛋白质分子如胰岛素中也有少量的存在。在蛋白质中发现有三段以上肽链相互并排形成 β -折叠的，也有只有单独一段肽链伸展成 β -折叠的。

3. β -转角(β -turn)蛋白质分子中肽链的走向还发现有180°的回折，在这种肽链的回折角上，就是 β -转角的结构。它常常形象的被称为U形转折(U-turn)或发夹回折(hair-pin bend)。在 β -转角中，肽链的第一个氨基酸残基的C=O与第四个氨基酸残基N—H形成氢键，稳定结构，成为一种螺旋n=3，氢键闭合的结构环含有10个原子，所以又称 3_{10} 螺旋。目前发现的大多数回折结构多处于蛋白质表面，因此它们大多含有亲水残基。

4. 无规卷曲(random coil) 在多肽链主干骨架中，与上述几种有规律性构象的部分不同，没有确定规律构象的那部分肽链。无规卷曲实际也是一种构象，有人用自由回转、自由折叠的名词，都不够准确。

三、蛋白质分子的三级结构

蛋白质分子的三级结构(tertiary structure)就是某种蛋白质分子特徵性的立体结构，也就是组成蛋白质分子的全部原子的空间排列。即多肽链二级结构单元相互配置在空间中的进一步盘曲、折叠、所成的三维结构。具备三级结构的蛋白质分子常有近似球状或椭球状的物理外形、疏水或非极性残基明显地趋于埋藏在分子内部，极性残基趋于分布在分子表面。

维持蛋白质部分构象的有下列化学键：

(一) 氢键 蛋白质分子含有许多可成氢键(hydrogen bond)的基团，所以有大量氢键存在。一般说来主链的氢键比侧链基团形成的氢键数量多，但侧链基团间形成氢键的也有好几种，如中性基团间的侧链氢键，侧链荷电基团间的氢键，和荷电基团与中性基团间的侧链氢键等。

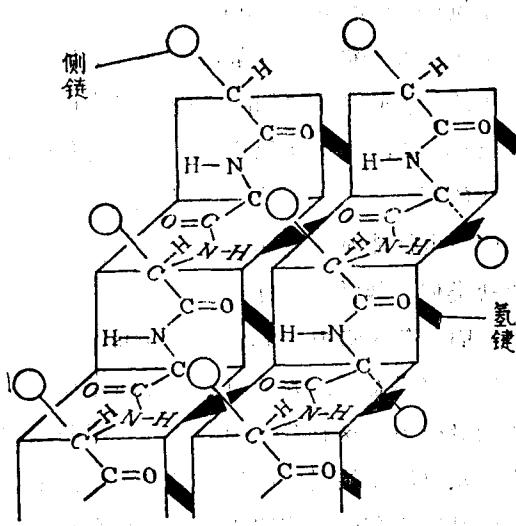


图2-4 蛋白质分子的 β 折叠层结构