

SHENGWU
YOUJIHUAXUE
ZHUANLUN

生物有机化学专论

Q 5
WRC

117187

山东科学技术出版社

生物有机化学专论

王汝聪 陈再成 孙昌俊

山东科学技术出版社

内 容 提 要

本书从分子水平上论述了化学与生物学、医药学、生命科学交叉渗透的某些内容,包括基础理论、生物立体化学、生物自由基化学、液晶与生物组织、生物多糖共五个部分,内容新颖,并提出了一些有待进一步探讨的问题。

本书对化学、生物化学、医药学、生命科学等专业的科研人员、教师、研究生、大专院校高年级学生有一定的参考价值。

生物有机化学专论

王汝聪 陈再成 孙昌俊

*

山东科学技术出版社出版

(济南市玉函路)

山东省新华书店发行

山东新华印刷厂印刷

*

850×1168毫米32开本 9.25印张 200千字

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

印数: 1—1700

ISBN 7—5331—0674—1/O·39

定价 3.70 元

内 容 提 要

本书从分子水平上论述了化学与生物学、医药学、生命科学交叉渗透的某些内容,包括基础理论、生物立体化学、生物自由基化学、液晶与生物组织、生物多糖共五个部分,内容新颖,并提出了一些有待进一步探讨的问题。

本书对化学、生物化学、医药学、生命科学等专业的科研人员、教师、研究生、大专院校高年级学生有一定的参考价值。

生物有机化学专论

王汝聪 陈再成 孙昌俊

*

山东科学技术出版社出版

(济南市玉函路)

山东省新华书店发行

山东新华印刷厂印刷

*

850×1168毫米32开本 9.25印张 200千字

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

印数: 1—1700

ISBN 7—5331—0674—1/O·39

定价 3.70 元

序

王汝聪教授于1950年夏毕业于山东大学化学系，继而留系任教，从事有机化学的教学与科学研究工作。他工作认真负责，任劳任怨，刻苦钻研，深受学生的爱戴和同事的好评。他先后发表了20多篇论文，取得多项科研成果。60年代，他组织研制的有机锡化合物性能良好，至今仍为我国涂料工业所沿用。70年代末，根据工作需要，王汝聪教授毅然转到生物有机化学方面，承担了繁重的教学和科研任务。对于一个年过半百的中年科学家，这种勇于攀登的精神，诚是难能可贵的。

在指导研究生的过程中，王汝聪教授开设了“生物有机化学专论”这门课，并印发了专论的手稿，论述了许多与生物直接有关的新概念、新问题，如生物自由基化学、生物立体化学规律、生物膜的液晶态结构、液晶与医学的关系、天然多糖的结构和生物学功能等，并且对某些疾病的发生和发展变化过程，从生物有机化学的角度进行了阐述，提出了个人的一些控制这些变化的措施和新颖的设想。这些都是化学、生物学、医药学等学科的一些边缘问题，是王汝聪教授多年来教学与科学研究工作的心得体会和结晶。虽然生物有机化学这门边缘学科的发展极其迅速，新概念、新问题、新设想日新月异，但这本手稿对于从事这方面工作的人员仍不失为一本具有参考价值的论著。本书多糖一章于王汝聪教授积劳成疾因病去世时未能完稿，日后由他的同事陈再成和孙昌俊两同志予以补充完成。

目 录

第一章 价键理论基础	(1)
一、原子轨道与波 函 数.....	(1)
二、原子的电子构型与电子云几何 图 象.....	(4)
三、共价键的 形 成.....	(6)
四、配位化合物与成键 原 理.....	(22)
第二章 生物立体化学 基 础	(31)
一、异构现象及其 概 念.....	(31)
二、优势构象与分子的物理和化学 性 质.....	(39)
三、顺序规则与构型表示 方 法.....	(43)
四、立体有择性反应和立体 专 一 性 反 应.....	(47)
五、分子具有光学活性的 条 件.....	(50)
六、柠檬酸循环的 立 体 化 学.....	(55)
七、生物分子中几种铁络合物的立体 化 学.....	(66)
八、某些 酶催化反应的立体 化 学.....	(76)
第三章 生物自由基 化 学	(87)
一、自由基的 概念与自由基的 产 生.....	(87)
二、自由基的结构与 性 能.....	(91)
三、碳烯的结构与 性 能.....	(96)
四、水合电子的结构、特性和产生方法.....	(101)
五、活性氧的概念及其性能与作用.....	(106)
六、生物体内自由基引发的一些反应与变化.....	(114)
七、生物体内防御自由基损害的一些天然物质.....	(126)
八、自由基与肿瘤.....	(135)

九、关于维生素c.....	(141)
第四章 液晶与生物组织	(156)
一、液晶态与液晶分类.....	(159)
二、液晶的结构.....	(169)
三、液晶态的某些特性.....	(183)
四、生物膜.....	(186)
五、液晶与医学.....	(194)
第五章 自然界中的多糖	(203)
一、单糖.....	(204)
二、多糖分子量和组成.....	(218)
三、多糖的结构测定.....	(220)
四、多糖的结构与功能.....	(231)
五、粘多糖的结构特性和药理作用.....	(262)
六、多糖的生物合成.....	(267)
七、真菌多糖的抗肿瘤活性及药理作用.....	(276)
八、多糖的分离提纯.....	(282)
九、多糖研究的重要意义.....	(289)

第一章 价键理论基础

一、原子轨道与波函数

本世纪初期,人们发现无法用经典力学的原理来阐明微观粒子的运动规律。

1926年,薛定谔(Schrödinger)根据电子运动的波粒二象性,为阐明原子核外电子运动的规律建立了著名的对于一个单粒子体系的运动方程,称为薛定谔方程,从而创立了量子力学。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \times 8\pi^2 m(E - V)\Psi$$

上式中: Ψ 波函数

E 总能量 (势能与动能之和)

V 势能

m 微粒的质量

$\hbar$ 普朗克常数 (6.63×10^{-34} 焦耳·秒)

x, y, z 为空间坐标

解方程就是要求解出其中的 E 和 Ψ 。

Ψ 的意义是什么? Ψ 是描述原子核外电子运动状态的数学函数。由于它是空间坐标的函数,即 $\Psi(x, y, z)$, 故可以粗略地把 Ψ 看成是在 x, y, z 三维空间里能找到该运动着的电子的一

个区域，这个区域叫做原子轨道。所以，波函数 ψ 这个数学函数和原子轨道是同义词。也有人称原子轨道为原子轨道函数。

波函数 ψ 是描写核外电子运动的数学函数，它的绝对值的平方 $|\psi|^2$ 有明确的物理含义，即代表原子核外空间某处找到电子的几率密度。

一个电子的运动，从统计学上考虑，它好象形成了一团带负电荷的云包围在原子核的外边。我们就把这种统计结果形象地称为电子云。电子云的密度与在原子核外找到电子的几率密切相关，哪里电子云密度大，哪里找到电子的几率也大。

薛定谔指出，H原子的电子状态可用三种量子数 n, l 和 m 来描述，由不同的一组量子数即可解出不同的 ψ 波函数。这三种量子数也可以粗略地描述其他原子的电子状态。

第一个量子数称主量子数，以 n 表示之。 n 永远是整数， $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 但不等于0。代表主能级层（或电子层），表示核外电子离核的远近。

第二个量子数称副量子数或角量子数，即原子内各主能层又分若干个亚层，叫做能级，用 l 表示。 n 值确定后， l 限于以下数值： $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ ， l 代表电子角动量，它决定原子轨道的大致几何形状和角度分布。

第三个量子数称磁量子数，以 m 表示之，每个能级含有一个或更多个轨道，每个轨道用量子数 m 来表示。

$$m = +l, l-1, \dots, 0, -1, \dots, -l$$

这个量子数与原子在外加强磁场作用下电子云的取向有关，或者说它决定原子轨道在空间的伸展方向。

第四个量子数称自旋量子数，以 m_s 表示之。自旋量子数与电子自身的自旋方向有关。这个量子数与前三个量子数 n, l, m

没有关系，它可以取两个可能值， $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 中的任何一个。

同一轨道中 m_s 值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的两个电子称为成对电子，这两个电子具有相同的能量，但自旋方向相反。

根据Pauli不相容原理“一个原子内不可能有两个电子具有相同的一套4个量子数”以及 m_s 只能等于 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ，我们也可以讲“任何原子轨道上不可能容纳两个以上的电子”，这样按分配量子数的规则，就能确定各主能层、能级和轨道内电子的容量，其规律如下：

- a. 每一个主量子数为 n 的主能层，一共含有 n 个能级。
- b. 每个副量子数为 l 的能级，一共含有 $2l+1$ 个轨道。
- c. 每个轨道只能容纳两个电子。

应用上述方法，通过一步一步的计算，我们很容易求出原子中任何主能层或能级内电子的最大数量。表1—1列出原子内各主能层与能级的电子数。

表1—1 原子内各主能层与能级的电子容量

主能层 n	主能层内的电子数	各能级内的电子数			
		$l=0$	1	2	3
1	2	2	—	—	—
2	8	2	6	—	—
3	18	2	6	10	—
4	32	2	6	10	14

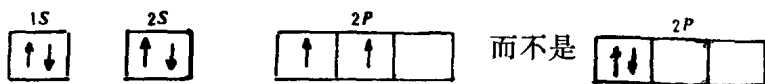
二、原子的电子构型与电子云几何图象

原子的电子构型是指各个电子按能级大小不同进行排布的一种表达形式。一般说来，电子依照能量递增的顺序，由低能级到高能级依次排布。

另外，还有一点要说明一下，历史上观察各种光谱线系所采用的符号还一直延用至今，即 $l=0,1,2,3,\dots$ 的电子分别称为s,p,d,f……电子。

按照能量增大的顺序逐个填入电子，一个能级填满后，再填下一个能级。经过这样排列后的顺序如下（注意能级间有的有交错现象）： $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$

在电子按能级高低排布的过程中，宏德（Hund）提出了另一原则：“原子中存在几个等能量轨道可供电子填入时，其顺序应使尽可能多的电子保持不成对状态。”这是一条实验性规则，也是一条最基本的规则。没有外界另加电场的影响，它是不会变的。如原子序数为6的碳原子的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，碳原子的原子轨道中电子的排布应取如下形式：



按照宏德规则， Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的3d轨道电子的排布方式如下：

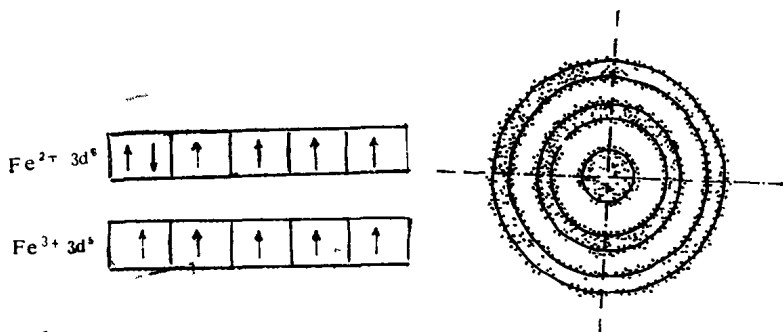


图1—1 s 电子云呈球形界面

前面我们提到过，电子出现几率大的地方，电子云密度也大，反之则小。一般说来， s 轨道上任何电子的电子云对于原子核都是呈球形对称分布的， $1s, 2s, 3s$ 等的电子云的界面都呈球形（图1—1）。

p 轨道电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的， p 轨道电子云界面通常呈哑铃形，而且有三个能量相等的 p 轨道，它们的对称轴互相垂直（图1—2）。

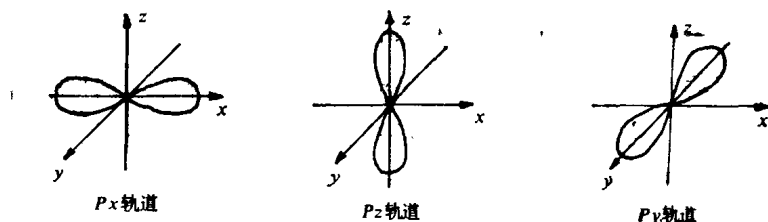


图1—2 p 轨道的形状和方向

至于 d 电子云，结构更复杂，5个 d 轨道的电子云空间取向如图1—3所示。

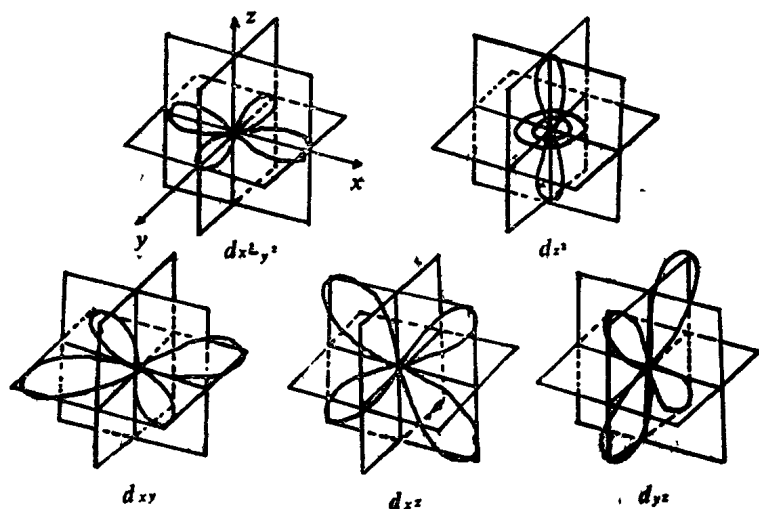


图1—3 d轨道的形状和方向

三、共价键的形成

各种原子结合成分子或形成晶体结构时，相邻原子间主要的较强的相互吸引作用称为化学键。化学键一般分离子键、共价键和金属键三类。这里主要介绍一下共价键。

(一) 电子配对法（即价键法）

自旋相反的单电子（或未成对电子）相互靠近，两两偶合成电子对，这时，原子轨道重叠交盖，就能形成稳定的化学键，这样形成的化学键称为共价键。

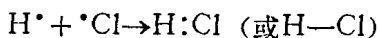
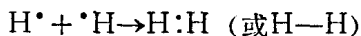
共价键的形成有如下几个规律。

1. 共价键的饱和性

一个原子有几个未成对电子，只能分别和相应的几个自旋相反的未成对电子配对成键，亦即，一个共价键只能由两个自

旋相反的电子配对而成，不可能有更多的电子参与成键，这就是共价键的饱和性。

例如一个氢原子只能和另一个氢原子作用形成氢分子，一个氢原子只能和一个氯原子形成一个氯化氢分子。



2. 电子云最大交叠原理与共价键的方向性

所谓电子云最大交叠原理，是指成键时电子云尽可能多地进行交叠，交叠越多，两核间电子云密度则越大，所形成的共价键也越稳定。因此，共价键的形成在可能范围内一定采取电子云交叠最大的方向。

例如一个氢原子和一个氯原子反应，由于氢原子有一个呈球形对称分布的s电子，而氯原子有一个未成对的p电子，两者反应时，只有采取如图1—4所示方向结合成键才能实现电子云的最大交叠。

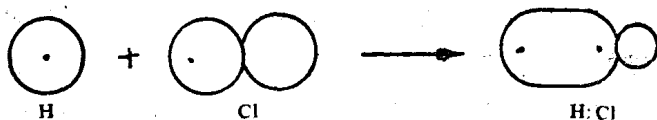


图1—4 轨道交叠示意图

相连两原子如H和H，或H和Cl等，它们在成键时是沿两原子核间的直线方向实现成键电子轨道的最大交叠。我们称这样形成的单键为 σ 键，构成 σ 键的电子称为 σ 电子。由于共价键的饱和性，两个原子之间只能有一个 σ 键。

(二) 原子轨道杂化

碳原子具有如下的电子结构，按照电子配对法的观点，它

似乎应该与两个氢原子作用，按图1—5的形式进行电子云的最

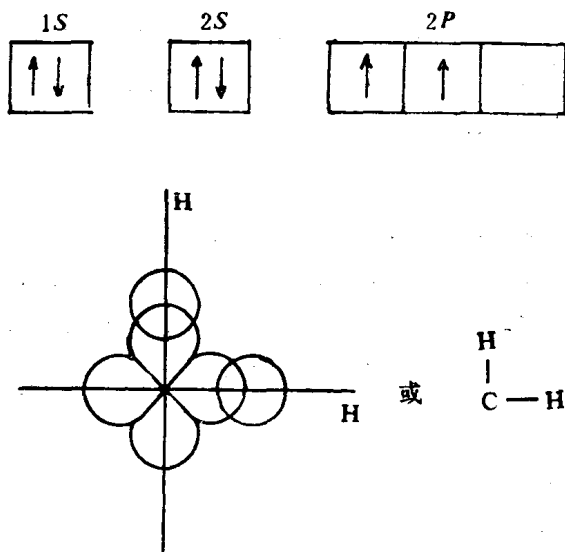


图1—5 碳-氢成键示意图

大交叠，形成两个C—H共价键。但是，在通常条件下，得不到稳定的 CH_2 这样一种化合物。实际上，碳总是以稳定的4个共价键的形式存在的。如果碳原子所连的4个取代基相同，它们还具有相同的键角，其值为 $109^\circ 28'$ 。很明显，这是一个正四面体结构。

为什么会出现这种情况呢？鲍林（Pauling）在电子配对理论基础上提出了原子轨道杂化理论，说明了这个问题，进一步发展了电子配对法。

所谓轨道杂化，是指在激发态下，原子轨道相互作用，重新组合而成另一种原子轨道的现象。例如 sp^3 杂化、 sp^2 杂化、 sp 杂化和 d^2sp^3 杂化等等。

1. sp^3 轨道杂化

一个 s 原子轨道和 3 个 p 原子轨道，互相杂化，重新组成 4 个新的、等价的成键轨道，称为 sp^3 轨道杂化。

例如，碳原子的最外层电子 $2s^2 2p^2$ ，在外界条件的影响下，一个 $2s$ 电子在激发状态下跃迁到未被电子占用的 $2p$ 空轨道上去，同时引起轨道的混合和杂化，形成四个等价的 sp^3 杂化轨道，分别指向正四面体的 4 个顶点（图 1—6）。

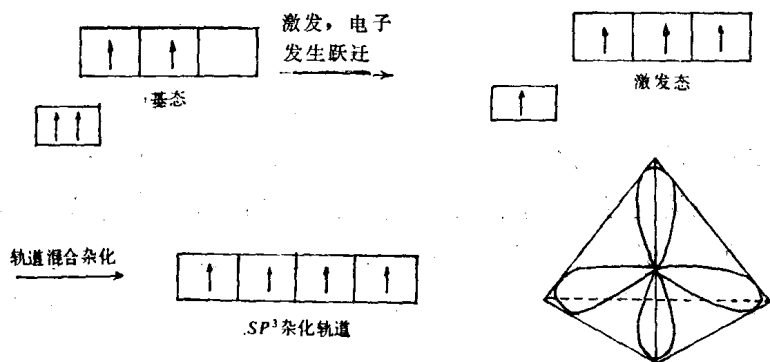


图 1—6 碳的 sp^3 杂化轨道

当四个氢原子分别沿着 4 个 sp^3 杂化轨道对称轴的方向接近碳原子时，氢原子的 $1s$ 轨道同碳原子的 sp^3 杂化轨道实现最大交叠，即生成甲烷分子 4 个均等的 C—H 键，键角为 $109^\circ 28'$ 。

2. sp^2 与 sp 轨道杂化

如碳原子激发后的 4 个轨道，反应条件只允许其中的一个 s 和两个 p 轨道进行混合杂化，则形成一个有共平面性的 sp^2 杂化轨道。剩下的一个 p 轨道与 sp^2 杂化轨道平面相垂直（图 1—7）。