

生物有机化学

Bioorganic Chemistry

古练权 马林

Q5
GLQ



Springer

高等教育出版社 施普林格出版社

生物有机化学

Bioorganic Chemistry

古练权 马 林



CHEP
高等教育出版社



Springer
施普林格出版社

(京) 112 号

内 容 简 介

生物有机化学是应用有机化学的理论和方法在分子水平上研究生命现象的化学本质的一门新学科,是目前有机化学最为活跃的前沿领域之一。本书全面系统地反映了生物有机化学的基本内容和学科特点,对学科前沿和发展趋势也做了必要的介绍。本书不仅讨论了如何应用有机化学理论和方法来研究和解释生命现象的本质,而且也讨论了应用生命科学的理论和技术研究及发展有机化学,使读者对现阶段有机化学和生命科学在深层次上相互渗透及相互促进有更多的了解。

本书适合化学专业高年级本科生、研究生使用,也可供药学专业、生化专业的学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

生物有机化学/古练权 马 林 . - 北京:高等教育出版社;
德国:施普林格出版社。1998.6

ISBN 7-04-006314-X

I . 生… II . ①古… ②马… III . 生物化学;有机化学 IV . Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 16321 号

*

高等教育出版社 出版
施普林格出版社

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京外文印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 14.5 字数 350 000

1998 年 6 月第 1 版 1998 年 6 月第 1 次印刷

定价 29.50 元

© China Higher Education Press Beijing and
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998

版权所有,不得翻印

序 言

有机化学是一门与生命科学密切相关的学科。生命科学中的许多重要发现和突破,都包含了大量与有机化学有关的研究工作。随着生命科学的迅速发展,对一些生命现象的研究已经进入分子水平。生物大分子的结构与功能,生物分子内和分子间的相互作用机制,生命过程中复杂的变化及其调控作用的分子机制和化学本质等许多带根本性的问题,已经摆在化学家们的面前。这既是一种挑战,同时又是一个重要的机遇,使生命科学和有机化学能在更深的层次上密切结合,相互促进,共同发展。从这个意义上讲,生物有机化学的产生和发展,既是现代有机化学和生命科学发展的必然结果,也是学科进一步发展的需要。

生物有机化学作为一门课程,是从20世纪80年代初开始的。Hermann Dugas 和 Christopher Penney 在1981年出版了第一本 *Bioorganic Chemistry* (第三版已经出版)。该书的出版和被广泛应用,标志着生物有机化学作为一个新的领域的崛起。从80年代后期,我国不少大学先后开设了生物有机化学课,效果很好,并受到学生们的欢迎。

古练权教授在酝酿编写本书时,曾经和我讨论过编写的基本指导思想和原则。我们认为,本书的基本读者是有机化学及相关专业(如医药学、农业化学等)的学生和研究人员。目的是使他们能够应用有机化学的观点和理论,发现并解释生命现象中的一些化学问题;或者是能够应用新的生物技术,发展并解决有机化学中的新问题。因此,本书的重点应该是阐明重要生命现象的化学本质及生物技术在有机化学研究中的应用。并根据本书读者的知识结构特点,适当增加生物化学的基本概念和知识,有利于读者理解和掌握。

我认为本书比较好地体现了上述的编写指导思想。首先,本书比较全面地反映了生物有机化学的基本内容,突出了学科特点,对学科的前沿和发展趋势也作了必要的介绍。内容的系统性和安排也比较合理。值得指出的是,本书不仅在论述如何应用有机化学的理论和方法来研究和解释生命现象的化学本质方面很有特色,而且用了较大的篇幅讨论如何应用生物技术研究和发展有机化学,这应该是本书的最主要特点。另外,由于本书的主要作者古练权教授长期从事有机化学和生物有机化学的教学和研究,比较了解有机化学专业读者的知识结构情况,用读者比较容易理解的方式进行讨论和叙述。因此,本书对有机化学专业读者,特别是对有机化学及相关专业的学生学习、了解生物有机化学是很适宜的。

由于本书对学科的前沿和发展趋势,对酶促有机化学反应进展等作了比较充分的介绍,将使读者对现阶段有机化学和生命科学在深层次上的相互渗透和相互促进有更多的了解。因此本书对于对生物有机化学感兴趣的有机化学研究人员,也是一本有价值的参考书。

金声(北京大学)

1997年3月

前 言

生物有机化学作为有机化学向生命科学渗透过程中形成的一个新的学科分支,近20年来取得了令人瞩目的迅速发展。生物有机化学的研究几乎涉及到生命科学的所有前沿领域,已经成为现代生命科学研究中的重要组成部分。同时生物有机化学的研究成果,又极大地丰富和发展了传统的有机化学。例如,抗体酶的发现,不仅令人信服地证明了有机化学反应过渡状态理论的正确性,而且为有机合成提供了新的概念和途径。

显然,作为新一代的有机化学家,了解和掌握生物有机化学的基本内容和发展方向是很有必要的。为了适应这种新的趋势,近年来国内外许多大学都为有机专业的本科生和研究生开设了生物有机化学课程,并出版了几本有关的论著。但是由于人们对生物有机化学概念的认识并不完全统一,所以在取材和重点的安排上有较大的差异。我们在认真研究了国外近几年出版的生物有机化学、生物化学以及有机化学等论著基础上,结合自己的教学和科研实践,希望写出一本适合有机化学专业学生使用的《生物有机化学》。

本书编写的基本原则是:1. 全面反映生物有机化学的基本内容,突出学科特点,介绍学科的前沿和发展趋势。原来打算写六章,即第1章绪论,第2章氨基酸和多肽的生物有机化学,第3章核酸的生物有机化学,第4章酶的生物有机化学,第5章酶促有机化学反应及其应用,第6章基因工程在有机化学反应及有机合成研究中的应用。第2,3和4章是生物有机化学最基本的内容,主要涉及如何应用有机化学的理论和方法来研究和解释生命现象本质。第5和6章则主要是讨论应用生物科学理论和技术研究和发​​展有机化学。很可惜,基因工程在有机化学反应及有机合成研究中的应用这一领域,目前还处于发展阶段,已有的文献资料还难于写成一章。所以这次定稿的一共是五章。希望本书以后有机会再版时,能将所缺的一章补充进去。2. 适于有机化学专业学生使用。考虑到目前有相当一部分读者的生物学和生物化学基础知识较少,本书适当增加这方面的内容,使其内容容易理解和掌握。3. 具有参考书价值。我们希望,本书不仅对有机化学专业读者有参考价值,而且对药物化学和生物化学专业读者也有参考意义。

本书初稿于1992年完成,并在我校几届研究生中试用。在经过多次的修改和实践以后,这次又作了全面的修改和补充。但是,由于作者水平限制,难免会有疏漏,诚恳希望得到读者的批评指正。

本书的第1至4章由古练权完成,第5章由马林写出初稿,由古练权修改并定稿。中科院成都有机化学研究所蒋耀忠教授,中科院北京化学研究所刘国诠教授为本书写了部分内容。

在本书编写过程中,北京大学金声教授一直给以热情的关怀和指导,并承主审了全书和作序。美国 Oklahoma State University 的高级教授(Regents Professor) C.A. Yu 博士和 Linda Yu 博士对本书的系统及内容安排提出过许多宝贵的指导意见。北京医科大学张礼和教授审阅了部分内容,北京大学叶蕴华教授,清华大学赵玉芬教授,兰州大学刘中立教授,武汉大学吴成泰教授,四川大学谢如刚教授等对本书的内容也提出了许多宝贵意见。作者向他们表示衷心的感谢!

我国有机化学界前辈北京大学邢其毅教授、张滂教授,中国科技大学刘有成教授,南开大学王积涛教授和中山大学曾陇梅教授、黄文洪教授对本书的编写工作给予了热情的支持和鼓励。在此向他们表示衷心的感谢!

国家教委科技司、国家自然科学基金委员会化学部多年来对我们进行的生物有机化学研究工作给予了大力的支持,在此一并表示感谢!

古练权(中山大学)

1996年12月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.7 氨基酸的化学合成	41
1.1 生物分子和生物有机化学	1	1. α -氨基酸经典化学合成法	41
1.2 生物大分子	2	2. α -氨基酸的不对称合成法	44
1. 生物大分子的官能团以及它们之间的相 互作用	2	2.8 多肽的化学合成	50
2. 生物大分子的立体结构	3	1. 氨基的保护方法	51
3. 构成生物大分子的基本结构单元	4	2. 羧基的保护方法	53
1.3 生物体内发生的基本生物有机化学反应 类型	6	3. 肽键形成的方法	54
1.4 生物有机化学中的立体效应	8	4. 多肽合成的策略	58
1. 对生物分子反应活性的影响——邻基效 应	9	5. 多肽的固相合成	59
2. 对反应立体选择性的影响	9	6. 组合合成法合成多肽	60
3. 生物分子的相互作用和生物超分子	13	2.9 分子识别在蛋白质化学中的意义	62
第 2 章 氨基酸和多肽的生物有机化学 ..	18	1. 具有分子识别功能的药物分子的设计 ..	63
2.1 蛋白质、多肽和氨基酸	18	2. 分子识别理论与亲和色谱技术	67
2.2 氨基酸	18	第 3 章 核酸的生物有机化学	68
1. α -氨基酸的结构	18	3.1 核酸和生命遗传的化学本质	68
2. α -氨基酸的离解性质	19	3.2 核酸(DNA 和 RNA)的结构	68
3. 氨基酸的侧链性质—— α -氨基酸的分 类	21	1. 构成 DNA 和 RNA 的结构单元分子 ..	68
4. 氨基酸的重要反应	25	2. 多聚核苷酸	70
2.3 肽键和多肽	29	3. DNA 的结构	71
1. 肽键	30	4. RNA 的结构和分类	73
2. 多肽	30	3.3 嘌呤碱基和嘧啶碱基的性质和重要的化 学反应	74
2.4 蛋白质的结构	31	1. 碱基环的芳香性和互变异构	74
1. 蛋白质的一级结构	31	2. 碱基的碱性	76
2. 蛋白质的三维结构	31	3. 嘌呤和嘧啶碱基的化学反应	76
2.5 多肽结构分析中的化学反应	33	3.4 核酸的性质	82
1. 多肽链的选择性水解	33	1. 核酸的离解性质	82
2. 多肽端基氨基酸分析法	35	2. 核酸的水解	82
2.6 多肽链的反应	38	3.5 核酸碱基顺序分析中的化学反应	84
1. 多肽侧链的反应	38	1. Maxam-Gilbert 碱基顺序分析法	84
2. 多肽链中氨基酸的邻基反应	40	2. Sanger 碱基顺序分析法	88
3. 多肽主链的反应和消旋化	40	3. RNA 的碱基顺序分析法	89
		3.6 核苷酸	89
		1. ATP 和 GTP	89
		2. cAMP 和 cGMP	92

3.7 多聚核苷酸的生物合成	93	2. 核酸酶制备的新途径	153
1. DNA 的生物合成	93	3. 核酸酶的催化性质	153
2. RNA 的生物合成	93	4.8 抗体酶和杂化酶	153
3.8 多聚核苷酸的化学合成	94	1. 抗体酶	153
1. 保护基	94	2. 杂化酶	158
2. 磷酸酯键的形成	103	4.9 酶模型	162
3. DNA 的固相合成法	106	1. 酯键水解酶模型	163
3.9 核酸和蛋白质的合成	108	2. 酰胺键水解酶模型	165
1. 氨基酸的活化	108	3. 环糊精酶模型	166
2. 蛋白质的合成	111	第5章 酶促有机化学反应及其应用	168
3.10 核酸化学中的几种重要新技术	112	5.1 酶和酶促有机化学反应	168
1. DNA 重组技术和基因工程	112	1. 酶促有机化学反应的特点	168
2. PCR 技术	114	2. 酶促有机化学反应的应用前景	169
3. 基因定点突变技术	116	3. 酶制剂的选择和修饰	169
4. 定向分子进化	117	5.2 酶催化的水解反应	171
第4章 酶的生物有机化学	119	1. 酶催化水解反应机制	171
4.1 酶是生物催化剂	119	2. 酶催化水解反应的立体选择性及其在 对映体拆分中的应用	172
1. 酶的催化作用特性	119	3. 水解酶的类型	172
2. 与酶的催化特性有关的因素	121	4. 提高酶选择性的方法	173
4.2 酶的非蛋白组分——辅酶和金属离子	126	5. 酶催化的酯水解反应	173
1. 辅酶	127	6. 酶催化的肽键水解反应	177
2. 酶分子中的金属离子	128	7. 酶催化的糖苷键水解反应	177
4.3 酶的催化作用机制	128	8. 酶催化的环氧化物水解反应	179
1. 催化作用	128	9. 酶催化的腈水解反应	180
2. 酶催化反应机制类型	129	5.3 酶催化的氧化还原反应	181
4.4 丝氨酸蛋白酶水解机制	135	1. 氧化还原反应和氧化还原酶	182
1. 水解作用的动力学模型	135	2. 脱氢酶催化的醇脱氢反应	184
2. 酶活性中心重要催化活性基团的 测定	136	3. 脱氢酶催化的烃基脱氢反应	186
3. 催化作用机制	138	4. 加氧酶催化的氧化反应	186
4.5 酶催化活性的调控和酶的抑制作用	141	5. 脱氢酶催化的醛和酮还原反应	190
1. 酶催化活性的生物学调控	141	6. 脱氢酶催化的 C=C 双键还原反应	193
2. 酶活性的化学调控和抑制剂	143	5.4 酶催化的碳-碳键形成反应	195
4.6 酶的作用机制与生物活性分子的设计	144	1. 醛缩酶催化的缩合反应及其机制	195
1. 酶的结构及其作用机制是设计生物活 性分子的基础	144	2. 酶催化非天然底物的醇醛缩合反应	197
2. 具有抗 β -内酰胺水解酶的青霉素	145	5.5 酶催化的加成反应	200
3. 具有抗癌活性的生物还原烷基化剂	147	1. 酶催化的 C=C 双键加成反应	200
4. 降高血压新药——血管紧张肽转化酶 抑制剂	149	2. 酶催化的羰基加成反应	201
4.7 非蛋白生物催化剂——核酸酶	151	5.6 酶催化的卤化反应和脱卤素反应	202
1. 核酸酶的发现	152	1. 酶催化的卤化反应	202
		2. 酶催化的脱卤素反应	203
		5.7 有机介质中的酶促有机化学反应	205

1. 有机溶剂中的酶学性质·····	205	应·····	211
2. 酶促反应的有机溶剂体系·····	206	6. 有机介质中酶催化的氧化还原反应·····	211
3. 有机介质中酶催化的酯化反应·····	207	7. 有机介质中酶催化的糖苷键形成反	
4. 有机介质中酶催化的酰胺键形成反		应·····	212
应·····	210	主要参考文献 ·····	214
5. 有机介质中酶催化的过氧酸形成反		索引 ·····	215

第1章 绪 论

1.1 生物分子和生物有机化学

自然界中所有的生物体都由三类物质组成：水、无机离子和生物分子。

生物分子是生物体最重要的组成部分，约占生物体质量的三分之一以上。它不仅是生物体的结构基础，更是生命现象的功能基础，也是研究生命现象和过程最基本的对象。

虽然自然界存在着千千万万不同的生物，但是组成这些生物体的生物分子类型并不多，主要是蛋白质、核酸、糖和脂这四类生物大分子以及某些特殊的小分子化合物，如维生素、激素等。

生物化学主要是研究生命现象和过程的分子基础——生物分子的结构和功能；生物分子在生命过程中的变化及其生理意义。生物化学发展到今天，提出了许许多多需要从分子水平上研究和阐明的问题。例如，为什么酶具有催化作用，而且具有特殊的选择性和高效性？为了阐明酶的这一特性，就需要详细研究酶分子的化学组成，特殊的立体结构，酶分子中各种官能团的相互影响、酶分子与底物分子相互作用等等，并且最终能够建立起人工合成的模拟酶。因此，除了要应用传统的生物化学知识和研究方法外，还要应用有机化学的理论和方法。这种生物化学和有机化学相结合就产生和发展成一门新的学科——生物有机化学。

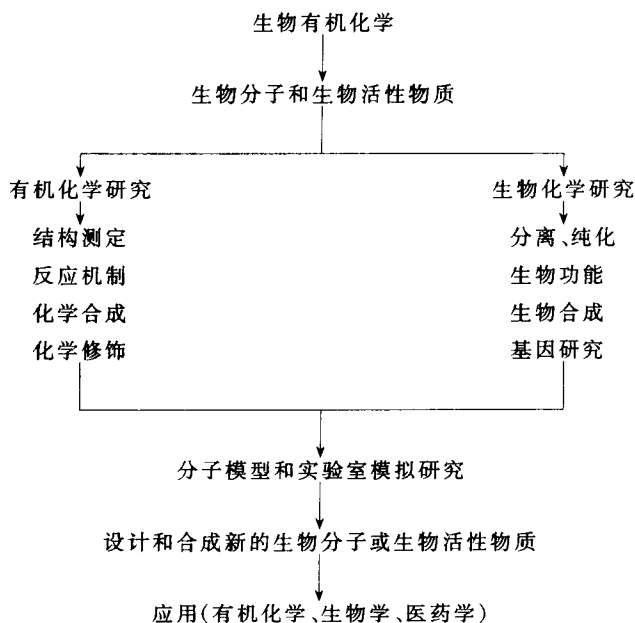


图 1-1 生物有机化学的研究对象、方法和结果

生物有机化学是本世纪 70 年代初发展起来的一门生物化学和有机化学之间的边缘学科。一方面,应用有机化学的结构理论、基团相互作用理论、有机化学反应机制和动力学理论,以及应用有机化学研究方法,在分子水平上研究生物分子的化学变化和反应规律。另一方面,通过模拟生物体系的化学变化,建立有机化学研究新体系(反应机制和有机合成新方法等)。

最近几年,生物有机化学已经成为非常活跃的研究领域,是目前有机化学重要的发展方向和前沿领域之一。三位生物有机化学家 Cram D J, Lehn J M 和 Pedersen C J 由于在分子识别及超分子模型研究方面的杰出贡献获得了 1987 年诺贝尔化学奖。现在生物有机化学作为一门独立的学科已经被广泛接受并显示出广阔的发展前景。

1.2 生物大分子

生物大分子主要包括四类化合物:蛋白质、核酸、糖和脂。它们是构成生物体和维持生命现象最基本的物质基础和功能基础。所有的生物大分子都是特殊的有机化合物。

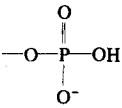
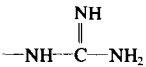




1. 生物大分子的官能团以及它们之间的相互作用

生物大分子中常见的官能团见表 1-1 和 1-2。生物分子中的这些官能团,在化学性质上都

表 1-1 生物大分子中的重要官能团

官能团	结 构	化合物类型
羟基	$R-O-H$	醇
醛基	$R-CHO$	醛
酮基	$R-CO-R$	酮
羧基	$R-COOH$	酸
氨基	$R-NH_2$	胺
酰胺基	$R-CONH_2$	酰胺
巯基	$R-SH$	硫醇
酯基	$R-COOR$	酯
醚基	$R-O-R$	醚

表 1-2 生物大分子中常见的其他基团

$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-S-S-$		
甲基	乙基	二硫基	磷酸基	胍基
				
	咪唑基	苯基	嘌呤基	吡啶基

很活泼。它们的化学性质决定了生物分子的各种生理功能。例如,结构蛋白和功能蛋白在氨基酸组成上有明显差别。酶是最重要的一种功能蛋白,它能特异性地催化某种底物分子发生化学反应,主要是由于酶分子中的某些官能团和底物分子之间相互作用的结果。

生物大分子中,往往包含许多不同类型的官能团,如上面所列举的重要官能团可能同时存在于一个蛋白质分子中。这些官能团之间的相互影响,对于生物大分子的生理功能具有十分重要的作用。正是这一点,生物大分子与简单的有机分子不同。这也是生物大分子具有复杂的生理活性的原因之一。

2. 生物大分子的立体结构

生物大分子的相对分子质量一般都很大。除了分子的骨架外,还包含有许多的官能团,甚至带电荷基团。因此生物大分子的立体结构非常复杂,其立体结构主要包括下述内容。

(1) 几何立体结构:许多生物大分子都有非常复杂的几何立体结构。例如分子盘绕成螺旋形,折叠成片层状;有的生物大分子以线状存在,有的则形成球形,等等。形成和维系生物大分子复杂的几何立体结构的力主要有以下几种。

a. 组成分子骨架原子的键角张力:如碳原子四个共价键之间保持 109.5° 的键角张力,在形成几何立体结构的过程中起着关键作用。

b. 分子中各种基团之间形成的氢键:生物大分子中所含的各种官能团,很多都可以形成氢键,其中主要是由氧或氮原子与氢原子之间形成的氢键。

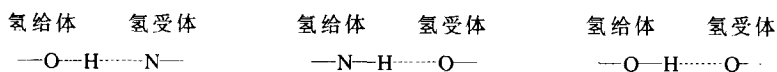


表 1-3 典型的氢键的键长

氢键类型	键长/Å
O—H…O	2.70
O—H…O ⁻	2.63
O—H…N	2.88
N—H…O	3.04
N ⁺ —H…O	2.93
N—H…N	3.10

由于氢键具有较大的键能(16.7~33.6 kJ/mol)和方向性、饱和性,因此在生物大分子的高级结构中具有重要意义。如蛋白质的 α -螺旋和 β -折叠、DNA 双螺旋结构等,氢键都起着决定性的作用,见图 1-2。

c. 配价键:它主要存在于含有金属离子的蛋白质中。金属离子通过配价键参与维系蛋白质的立体结构。如血红蛋白中,铁离子以配价键形式与卟啉的四个吡咯环中的 N 原子以及肽链中的组氨酸(His)相连,如图 1-3。

d. 离子键:生物分子中某些官能团在生理条件下($\text{pH} \approx 7$),能够离解成带电荷的基团。这些

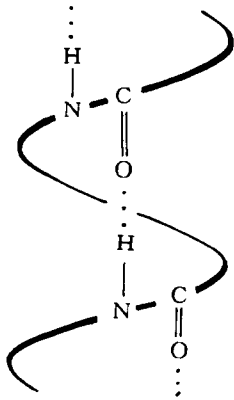


图 1-2 蛋白质 α -螺旋结构中氨基和羧基之间形成的氢键

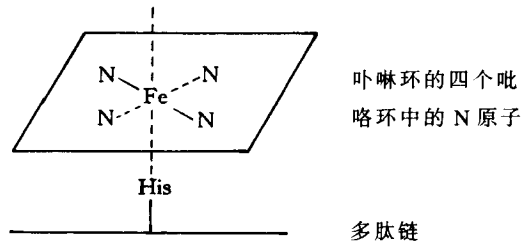


图 1-3 血红蛋白中的配价键

带电基团之间,或与带电的金属离子之间的相互作用,对生物大分子的立体结构也有很大的影响。例如,在 DNA 的双螺旋结构中,磷酸基位于双螺旋外侧,这与两条 DNA 链中带有相同负电荷的磷酸基相互排斥有密切关系。

e. 疏水键:所谓疏水键是指分子中的疏水基团在水溶液中的缔合趋势。在生物大分子中,非极性部分有缔合在一起的趋势。因此在生物大分子的复杂立体结构中,某一部分显示疏水性,某一部分显示亲水性。这种结构特性,对于生物分子的生理功能也是非常重要的。

f. 范德华力:范德华力是一种非特异性原子间作用力。这种作用力与原子之间距离相关(图 1-4)。

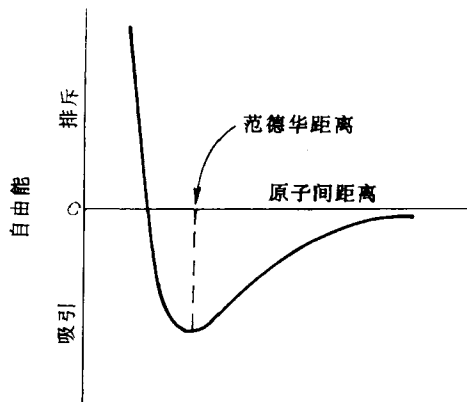


图 1-4 范德华力与原子间距离的关系

由于生物大分子的相对分子质量一般都很大,因此范德华力是一个不可忽视的作用力,它对生物大分子的立体结构,特别是高级精细结构也有明显影响。

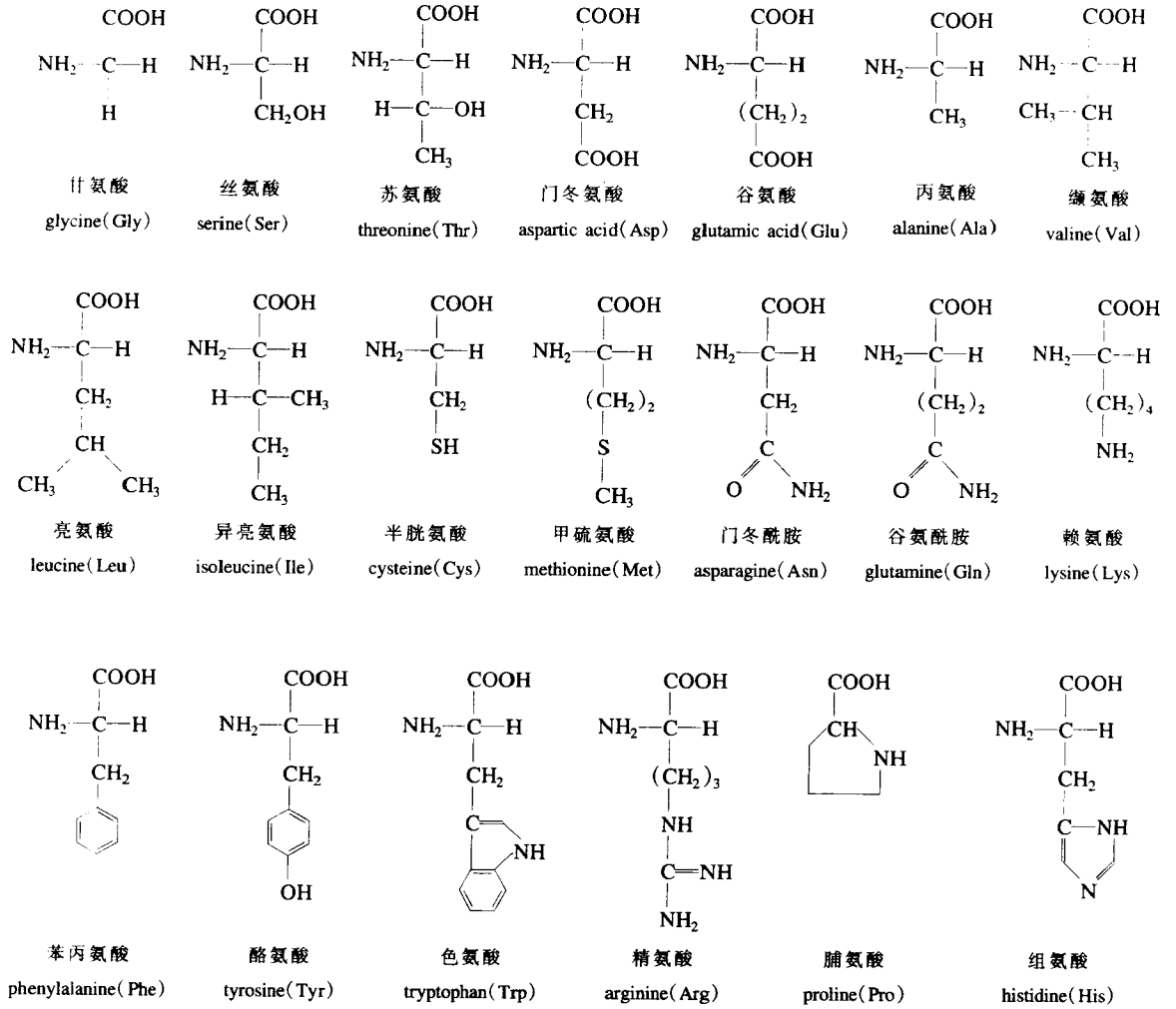
(2) 光学立体结构:生物大分子中存在许多手性中心(主要是手性碳原子),因此具有非常复杂的光学立体结构。生物大分子对于构成它的结构单元分子的光学结构有着严格的要求:组成蛋白质的所有氨基酸都是 L-型的,组成多糖的葡萄糖分子都是 D-型的。这种特殊的光学结构特性对于生物大分子的生理功能具有重要意义。

3. 构成生物大分子的基本结构单元

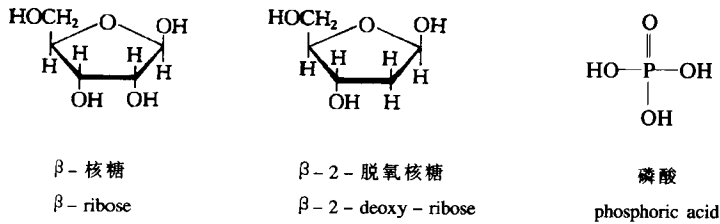
虽然生物体中含有许许多多不同类型的蛋白质、核酸、糖和脂等生物大分子化合物,但是对这些重要的生物分子结构进行分析,则发现它们都是由为数不多的、结构比较简单的小分子以某种方式连接而成。这些结构比较简单的小分子,被称为结构单元分子。最重要的结构单元分子

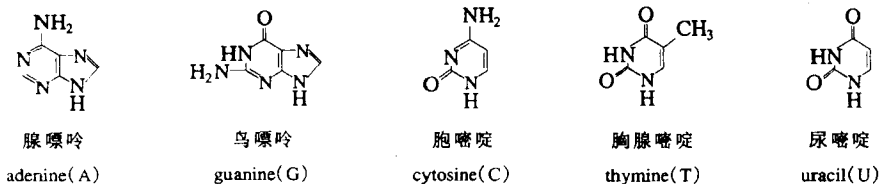
主要有以下几类。

(1) 构成蛋白质的 20 种基本氨基酸：

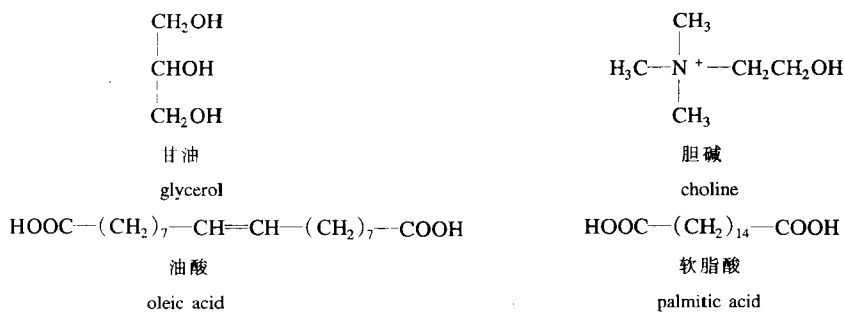


(2) 构成核酸的结构单元分子：

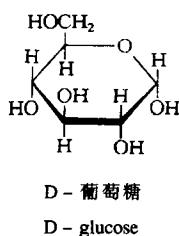




(3) 构成脂的主要结构单元分子:



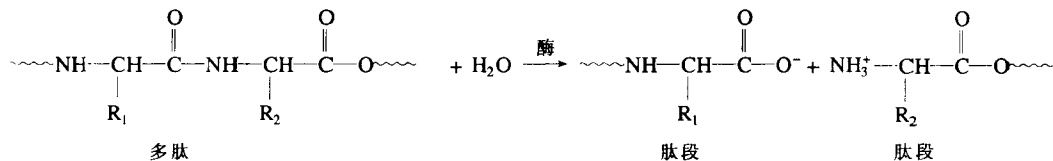
(4) 构成糖的结构单元分子:



1.3 生物体内发生的基本生物有机化学反应类型

生物体内各种复杂的反应和变化,是各种生命现象的分子基础。在生物体内发生的有机化学反应主要有下面几个类型。

(1) 水解反应:水解反应主要包括酯键、酰胺键和糖苷键的水解反应。它是生物体内最普遍的一类有机反应。如蛋白质的水解:

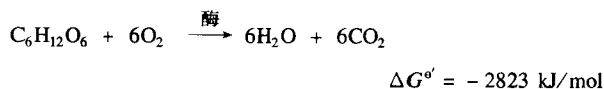


(2) 缩合反应:缩合反应是最基本的生物合成反应之一。主要的缩合反应有下面几类。

- a. 生成酰胺键反应:合成多肽和蛋白质等;
- b. 生成酯键反应:合成脂类化合物、核酸类化合物等;
- c. 生成糖苷键反应:合成多糖、核酸类化合物等。

这类反应实际上是水解反应的逆反应。

(3) 氧化反应:生物体内进行的氧化反应,是动物体获取能量的唯一来源。如葡萄糖在酶的催化下,最终氧化成水和二氧化碳,并释放出大量能量:

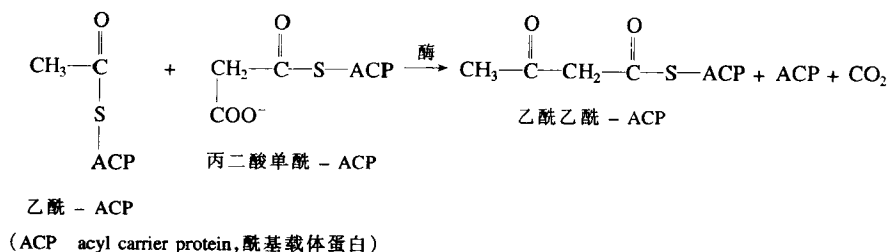


有机化合物在生物体内的氧化过程与一般有机化学中的氧化反应有很大的不同。生物体内进行的氧化反应特点是:

- a. 整个氧化过程分步进行;
- b. 有机化合物分子中的碳和氢的氧化非同步进行;
- c. 能量释放也是分步进行的。

(4) 还原反应:还原反应是生物体内发生的基本反应之一。在生物合成和能量传递及转换过程中特别重要。最重要的还原反应是 CO_2 和 H_2O 在光合作用过程中被还原并生成葡萄糖。生物体内进行的还原反应也有自己的特点。

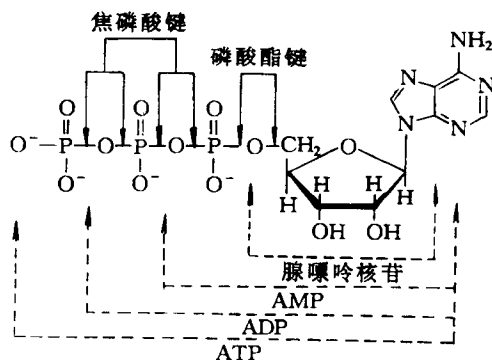
(5) 烷基化反应:烷基化反应是生物合成反应中碳链增长反应以及许多烷基转移反应的基本过程。例如脂肪酸碳链增长反应:



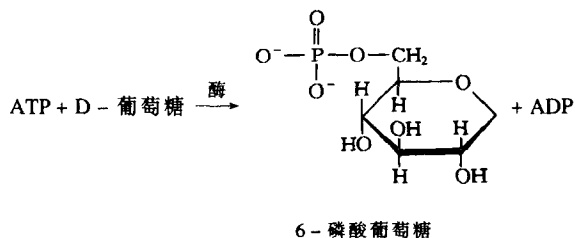
(6) 磷酸化反应:磷酸化反应是生物体内发生的重要的化学反应之一。它在生物能量的传递、转化,以及生物合成和分解代谢中都普遍存在。

在磷酸化过程中,ATP(adenosine triphosphate,三磷酸腺苷)起着极其重要的作用。

ATP分子中含有两个非常活泼的焦磷酸键。因此ATP是一个高能分子和很好的磷酸化剂:



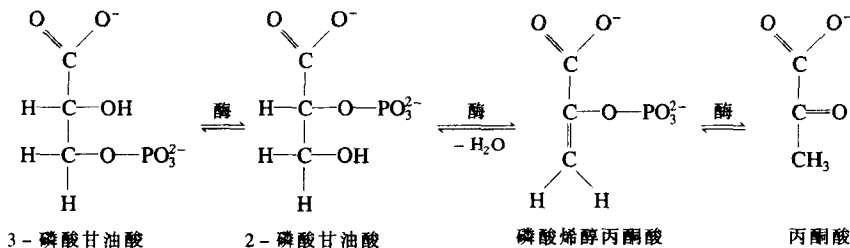
ATP 很容易和含有羟基的底物作用,生成磷酸化产物,如:



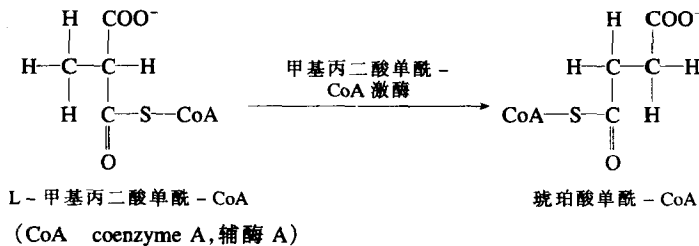
磷酸化的过程,实际上是底物分子被能量化或活化的过程。磷酸化的底物分子很容易发生进一步的分解或合成反应。

(7) 异构化和分子重排反应:在生物体内发生的各种复杂的生物化学变化中,异构化和分子重排反应也普遍存在。其目的是通过异构化或分子重排反应,进一步降低底物反应的活化能,或者是为了得到预定的合成或分解产物。

① 异构化反应:这类反应主要包括氢原子的迁移,双键位置变化,开环或闭环过程等。例如糖酵解过程中 3-磷酸甘油酸(3-phosphoglycerate)转变为丙酮酸(pyruvate)的过程,是通过一系列酶催化的异构化反应实现的:



② 分子重排反应:这类反应主要包括分子内的基团转移,C—C键的断裂和形成等。例如 L-甲基丙二酸单酰-CoA(L-methylmalonyl-CoA)在甲基丙二酸单酰-CoA 激酶催化下转变成琥珀酸单酰-CoA(succinyl-CoA)的反应。其结果使分子碳架发生了改变。



上述各类重要的生物有机化学反应,都是在相应的酶催化下进行的。

1.4 生物有机化学中的立体效应

生物分子都具有复杂的立体异构和光学异构。这是生物分子具有复杂的生物功能的分子基