

# 催化化学

(下册)

吴越著

科学出版社

92  
12-1

# 催 化 化 学

(下 册)

吴 越 著

3k594/05

科 学 出 版 社

1995

(京)新登字 092 号

## 内 容 简 介

《催化化学》分上下两册出版,上册介绍催化化学的现状和发展趋势以及均相催化这两个内容。本书为下册,内容包括酶和固体催化剂两部分。在酶一章中(第六章),还涉及酶的模拟,这实质上是高分子催化剂和均相催化剂的固载化问题。固体催化剂则包含金属(第八章)和氧化物催化剂中最为重要的酸-碱型(第九章)以及氧化-还原型(第十章)这两类催化剂。本书还从无机固态化学出发,分别对各类固体催化剂活性部位的形成和结构以及它们在催化反应中的作用作了阐述。可供催化化学方面的大学高年级学生和研究生、科研人员参考。

## 催 化 化 学

(下 册)

吴 越 著

责任编辑 林长青

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1995 年 6 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1995 年 6 月第一次印刷 印张: 25 3/8

印数: 平 1—562 插页: 精 2

精 1—438 字数: 675 000

ISBN 7-03-003593-3/O · 637(平)

ISBN 7-03-003592-5/O · 636(精)

定价: 平装 39.80 元  
精装 43.00 元

# 目 录

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第六章 酶及其模拟                    | 501 |
| 一、酶的组成、结构和功能                 | 502 |
| 1. 酶的分类和命名                   | 503 |
| 2. 酶的催化功能的特点                 | 506 |
| 3. 酶的化学组成                    | 508 |
| 4. 酶的结构                      | 534 |
| 二、酶反应——典型的配位催化作用             | 541 |
| 1. 溶菌酶                       | 541 |
| 2. 羧肽酶 A                     | 545 |
| 3. 血红蛋白                      | 547 |
| 4. 铜蓝蛋白                      | 550 |
| 三、由酶的催化作用获得的启迪               | 553 |
| 1. 活性部位的组成和构型                | 553 |
| 2. 催化作用力——互补原理               | 561 |
| 3. 催化作用机理                    | 564 |
| 4. 催化剂活性的调节和控制——变构效应         | 574 |
| 四、酶的模拟                       | 579 |
| 1. 酶的局部结构、功能的模拟              | 580 |
| 2. 简单酶的模拟——非金属高分子催化剂         | 604 |
| 3. 金属酶的模拟——金属高分子配合物；金属高分子催化剂 | 624 |
| 选读参考书                        | 648 |
| 参考文献                         | 649 |
| 第七章 固体催化剂的固态化学基础             | 656 |
| 一、固体催化剂的晶体结构                 | 659 |
| 1. 金属(合金)的晶体结构               | 659 |
| 2. 氧化物的晶体结构                  | 667 |
| 二、固体(态)和配位化学                 | 673 |
| 1. 简单氧化物的固态化学                | 674 |
| 2. 复合氧化物的固态化学                | 683 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 三、非化学计量化合物和固体中的缺陷 .....               | 705 |
| 1. 固体中的缺陷类型及其表示方法 .....               | 707 |
| 2. 点缺陷 .....                          | 709 |
| 3. 电子缺陷 .....                         | 716 |
| 4. 扩展缺陷 .....                         | 718 |
| 5. 线缺陷、面缺陷 .....                      | 723 |
| 6. 氧化物中的缺陷结构 .....                    | 725 |
| 四、固体的电子结构 .....                       | 760 |
| 1. 金属(合金)的电子结构 .....                  | 760 |
| 2. 半导体、绝缘体的电子结构 .....                 | 776 |
| 五、固体的表面 .....                         | 788 |
| 1. 洁净表面 .....                         | 791 |
| 2. 表面的几何结构 .....                      | 793 |
| 3. 气体和表面的相互作用 .....                   | 807 |
| 4. 表面的化学组成 .....                      | 823 |
| 5. 表面的电子结构 .....                      | 844 |
| 六、无机固态反应 .....                        | 861 |
| 1. 固态反应和相图 .....                      | 862 |
| 2. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体间的固态反应 .....     | 864 |
| 3. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体内的固态反应 .....     | 868 |
| 4. 固态反应的推动力和支配反应速度的过程 .....           | 877 |
| 选读参考书 .....                           | 887 |
| 参考文献 .....                            | 887 |
| 第八章 金属催化剂 .....                       | 899 |
| 一、金属催化剂的特征 .....                      | 900 |
| 二、过渡金属表面上的表面“配合物” .....               | 904 |
| 1. 过渡金属表面上的表面“配合物”——金属催化作用的几何因素 ..... | 904 |
| 2. 金属表面上吸附物种的能级——金属催化作用的能量因素 .....    | 912 |
| 三、载担金属催化剂 .....                       | 920 |
| 1. 晶粒大小及其分布 .....                     | 921 |
| 2. 金属和载体之间的相互作用 .....                 | 932 |
| 四、金属表面上的化学键的本质 .....                  | 940 |
| 1. 金属—碳(M—C)键 .....                   | 940 |
| 2. 金属—氢(M—H)键 .....                   | 952 |
| 3. M—CO键 .....                        | 957 |
| 4. 氧的吸附态 .....                        | 967 |

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| 5. 氮分子的吸附 .....                               | 975  |
| 五、金属催化剂上的反应 .....                             | 979  |
| 1. 和氢转移有关的烃类转化反应 .....                        | 979  |
| 2. 氮的合成 .....                                 | 995  |
| 3. 氧化反应 .....                                 | 999  |
| 4. $\text{CO} + \text{H}_2$ 转化 (F-T 合成) ..... | 1005 |
| 选读参考书 .....                                   | 1023 |
| 参考文献 .....                                    | 1023 |
| 第九章 金属氧化物催化剂(一)酸-碱型 .....                     | 1034 |
| 一、固体酸和固体碱 .....                               | 1036 |
| 1. 简单固体酸和固体碱 .....                            | 1036 |
| 2. 混合氧化物固体酸和固体碱 .....                         | 1045 |
| 3. 复合氧化物固体酸和固体碱 .....                         | 1054 |
| 二、固体酸(碱)的酸型、酸(碱)强度和酸(碱)度 .....                | 1072 |
| 1. 酸型及其测定法 .....                              | 1073 |
| 2. 酸(碱)强度 .....                               | 1076 |
| 3. 酸(碱)度和酸(碱)强度的测定 .....                      | 1077 |
| 三、均相、多相酸-碱催化反应的同一性 .....                      | 1083 |
| 1. 酸、碱催化的反应机理 .....                           | 1083 |
| 2. 固体酸、碱催化反应中的 LFER 规则 .....                  | 1100 |
| 四、有重要实际意义的固体酸、碱催化反应 .....                     | 1103 |
| 1. 石油裂解 .....                                 | 1103 |
| 2. 择形催化 .....                                 | 1110 |
| 3. 由甲醇制烃 (MTG) .....                          | 1118 |
| 选读参考书 .....                                   | 1131 |
| 参考文献 .....                                    | 1131 |
| 第十章 金属氧化物催化剂(二)氧化-还原型 .....                   | 1138 |
| 一、氧化-还原型氧化物催化剂的特点 .....                       | 1138 |
| 二、氧化-还原型氧化物催化剂的热力学性质 .....                    | 1151 |
| 1. 简单氧化反应与简单氧化物热力学性质之间的关系 .....               | 1151 |
| 2. 氧化-还原反应中的 LFER .....                       | 1160 |
| 三、氧化-还原型金属氧化物催化作用中的配位化学 .....                 | 1165 |
| 1. 问题的提出——均相、多相氧化-还原反应在机理上的同一性 .....          | 1165 |
| 2. 理论基础及模型 .....                              | 1169 |
| 3. 氧化物催化剂上的配位催化机理 .....                       | 1174 |
| 4. 反应分子的配位和反应性 .....                          | 1179 |

|                                         |      |
|-----------------------------------------|------|
| 四、氧化-还原型氧化物的复合效果 .....                  | 1191 |
| 1. 二元氧化物的热力学性质 .....                    | 1193 |
| 2. 固溶体及其催化作用 .....                      | 1198 |
| 3. 复合氧化物及其催化作用 .....                    | 1217 |
| 五、氧化-还原型氧化物氧化-还原性能的代表法 .....            | 1244 |
| 1. 表面过剩氧 .....                          | 1245 |
| 2. 还原性 .....                            | 1247 |
| 3. 平衡氧压 .....                           | 1252 |
| 4. 同位素交换 .....                          | 1255 |
| 六、重要氧化-还原型工业催化剂举例——多种活性组分的协<br>作用 ..... | 1257 |
| 1. 烯烃氧化的催化过程及工业催化剂 .....                | 1261 |
| 2. 催化剂的作用机理 .....                       | 1262 |
| 3. 不同组分的功能 .....                        | 1263 |
| 4. 单相还是多相 .....                         | 1269 |
| 选读参考书 .....                             | 1280 |
| 参考文献 .....                              | 1280 |
| 英文简、缩写词汇 .....                          | 1290 |
| 事物索引 .....                              | 1292 |
| 人名索引 .....                              | 1299 |

## 第六章 酶 及其模拟

在生物细胞中发生的无数化学反应，和在非生物环境中发生的同样反应相比，最一般的特点是反应速度不知要快多少倍。一个最突出的例子是在运动状态下，要在短时间内提供大量能量的肌肉收缩过程，被认为就是在生物催化剂作用下，依靠增大反应速度来实现的。生物催化剂俗称酶(enzyme)，意思是酵母中的(in yeast)。确实，历史上有关酶的性质的知识，都是源于对酵母和其他微生物的研究。酶和一般化学催化剂一样，本质上可以定义为能加速特殊反应的生物分子。现在知道，酶是生物体内的一类天然蛋白质，所有酶分子都是蛋白质，但并非所有蛋白质都是酶。

从人类有记载时起，就有关于在酒精以及奶酪生产中利用酶性质的记载，当然，这种利用完全是偶然和不好控制的。但是随着时间的推移，相信早期的人类已可能知道热和某些添加剂对这些发酵过程的影响，尽管如此，进展还是相当慢的；也许人类就是这样不知不觉地进入了生物化学的第一阶段。一直到18世纪末和19世纪初，才对发酵过程进行较为详细的研究。在这一段时间内，许多科学家作出了重要的贡献。例如，T. Schwann (1825) 认识到酵母是一种能使糖转化成酒精和二氧化碳的植物；后来 L. Pasteur (1822—1895) 研究了氧对这些过程的影响，并分析了多种发酵的最终产物等等。可惜进一步的发展却受到当时广泛流传的所谓活力学说(vitalism)的阻碍，根据这个理论，认为有机物的合成需要一种“活力(vital force)”，而这样的活力只存在于有机体之中。一直到 E. Buchner(1860—1917) 发现所有活酵母已被除尽的酵母抽提液也能使糖发酵之后，才为详细研究酶的化学和物理性质铺平了道路。20世纪初叶，发酵中的单体酶被分离了出



来,不仅如此,还发现了例如在由糖生产酒精时的中间化合物。近年来,已使人们看到,无论是有关代谢过程的知识,还是有关酶功能的知识都有很大进展。显然,这些进展是在当代科学技术突飞猛进和“活力学说”被摒弃的基础上获得的。现在,人们已经相信,所有在生物细胞中发生的过程,都能用已知的物理和化学科学进行概括。对酶的催化作用来说,尽管在以往的年代里,由于由蛋白质那样双性电解质组成的酶,出现活性的条件相当窄和严格的特点而建立起了一套自己特有的原理体系,以致和一般化学催化反应机理完全相同的反应也有不同的名称等等。现在看来,显然没有必要把酶反应和化学催化反应区别开来<sup>[1]</sup>。在以后的讨论中,本书将尽量列举事实,把酶反应归属于一般的化学催化范围之内,以弥合二者之间长期存在的间隙。

## 一、酶的组成、结构和功能

酶是一种具有生理功能的功能蛋白质或生理活性蛋白质,具有催化生物化学反应的功能,而酶的催化功能则存在于酶蛋白的高级结构中。酶作为一种蛋白质,因此,在了解其在催化过程中那种结构起何种作用时,就非了解酶蛋白质本身的结构不可。

酶在生物体内存在的状态因酶的种类而异,但大体上可分为游离型和结合型两大类。大部分酶包含于细胞之中,细胞内成游离状态的酶主要存在于细胞质、微粒体等之中,而结合酶则和细胞膜或细胞器等生物膜相连。除此之外,在血液、淋巴液、乳汁等液体中的酶大都是游离状的。酶的存在形态则有纯蛋白质的和与辅酶结合的复合蛋白质的之分,复合酶蛋白的结合形式和强度亦因酶的种类而不同。另外还有由单一分子组成的和由几个分子集合而成的酶。有些催化过程需有几个酶的参与才能完成。通常大部分酶均以活性形式存在于生物体内,而有些酶则以酶原或酶的前身等不活性的状态存在等等。

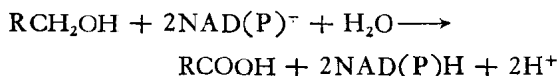
## 1. 酶的分类和命名<sup>[2]</sup>

以往,发明者发现一种新酶即自由给其命名,随着时间的推移,酶的数目增至千种以上,以致酶的分类与命名非常混乱而不统一:有些酶,例如黄色酶,中间酶之类不知能催化何种反应,不同酶用同一名称者有之,同一酶用不同名称者亦有之等等。1955年,国际生物化学协会(I. U. B.)决定成立酶分类和命名法国际委员会,并于1964年提出了审定报告,确定酶的名称应反映出底物和催化反应的本质,所有信息都要以所述反应的表现方程式为根据。为了便于命名,定义了六个范围较宽的反应类型,这样,很多酶都可归属于一种反应之中。这种体系,尽管带有一定的任意性,而且在某种情况下是不规则的,然而已证明有相当价值并已为大家所采用。

### (1) 酶的分类

根据国际酶分类和命名法委员会的决定,区分酶专一性的基本依据是它们催化的化学反应,据此确定的六种酶可按反应定义如下:

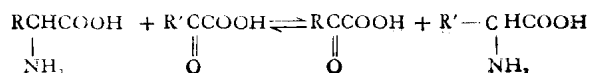
A. 氧化-还原酶。即可作为氧化-还原反应催化剂的酶,它们对氧化、加氧、脱氢、加氢等一般已知的反应均具有酶的作用,例如,含有烟酰胺的酶,可将醇类氧化成羧酸



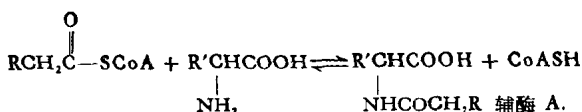
NAD = 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;辅酶 I.

NADP = 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸;辅酶 II.

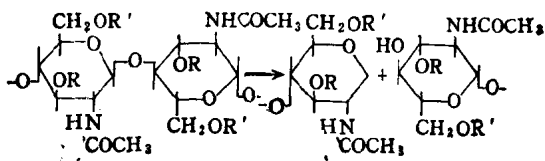
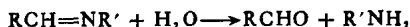
B. 转移酶。即可使官能团发生转移的酶。甲基、羧基、胺基、葡萄糖单元、磷酸基等都是组成生物体的重要官能团,它们在酶的作用下均可发生转移反应。例如,转氨酶有如下功能:



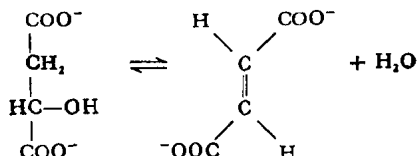
又如酮转移酶,有



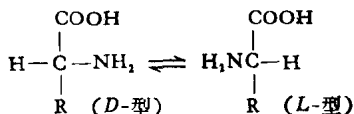
C. 水解酶。肽、核酸、多糖、脂肪等所有组成生物体的物质，几乎都含有可以水解的结构，另外，还有不少和消化、代谢等有关的水解酶，例如



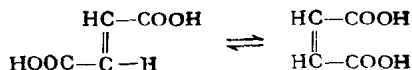
D. 裂解酶。催化消除反应并形成双键。例如，反丁烯二酸酶可以使羟基丁二酸除去水生成丁烯二酸的反应可逆地进行



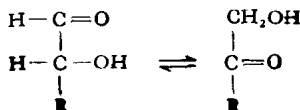
E. 异构酶。可作为各种异构化反应催化剂的酶。例如，消旋化反应中的消旋酶



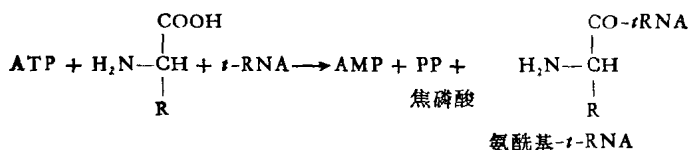
顺-反异构酶



以及分子内的氧化还原酶



F. 连接酶。催化二个分子之间的联结,并同时使 ATP 转变成 ADP 和无机磷酸盐或 AMP 和无机焦磷酸,这类酶都是合成性质的酶,并且都利用焦磷酸键水解所产生的能量。最典型的例子是合成蛋白质时氨基酸和 *t*-RNA 反应生成氨酰基 *t*-RNA 的反应



*t*-RNA = 转移核糖核酸

根据国际酶分类和命名法委员会对大多数酶反应进行的分类,由本书上册表 2-1 可见,它们都有相对应的化学催化反应,这就把所有催化反应从分类学上统一了起来。

## (2) 酶的命名法<sup>[2]</sup>

根据国际酶分类和命名法委员会的规定,酶的名称由“底物名”和“反应形式”加“ase”而成,这样,通过酶的名称就可以直观地知道,何种化合物承受何种反应。但是,正确的记述需要很长的学名,例如,像在氧化-还原酶中列举的将醇类分子中的氢转移到  $\text{NAD(P)}^+$  的反应,底物为醇和  $\text{NAD(P)}^+$  两者,由于反应是氧化-还原反应,所以学名应为醇:  $\text{NAD(P)}^+$  氧化还原酶,但很不方便,故通常采用简化了的名称,称为醇脱氢酶,这里没有说明接受醇分子中氢的物质,反应名也简化了。国际上公布的酶的名称表中都记载有学名、习惯名、酶的编号和反应,可作参考,现在,有些惯用名由于不合命名法的体系已有被废除的。

目前国际上对酶的编码采用四组数字。第一位数字表示酶反应的类别(分六大类),第二、三位数字表示该种酶属于何种亚群,第四位数字则为该亚群内的一系列编号。例如,氧化-还原反应的第一位数字为 1,根据底物中官能团或电子受体的种类可给以第二、三位数字进一步分类为:

### 1.1 以 $\text{CH-OH}$ 为电子供体的酶;

- 1.1.1 以  $\text{NAD}^+$  或  $(\text{NADP}^+)$  为电子受体的酶；
- 1.1.2 以细胞色素为电子受体的酶；
- 1.1.3 以  $\text{O}_2$  为电子受体的酶；
- 1.1.99 以其他物质为电子受体的酶；
- 1.2 以羧基为电子供体的酶；

⋮

以此类推。

上面谈到的醇脱氢酶应属于 1.1.1 亚群。

## 2. 酶的催化功能的特点

酶的催化功能和化学催化剂的相比，主要有以下五个特点。

A. 活性大。表 6-1 列出了若干酶的转换数。它表示酶分子

表 6-1 某些酶的活性(以转换数表示)<sup>[3]</sup>

| 酶 的 名 称        | 转换数 (min)          |
|----------------|--------------------|
| 溶菌酶            | $3 \times 10$      |
| DNA-聚合酶 I      | $9 \times 10^3$    |
| 胰凝乳蛋白酶         | $6 \times 10^3$    |
| $\beta$ -半乳糖苷酶 | $1.25 \times 10^4$ |
| 己糖激酶           | $2.0 \times 10^4$  |
| 乳酸脱氢酶          | $6.0 \times 10^4$  |
| 青霉素酶           | $1.2 \times 10^5$  |
| 乙酰胆碱酯酶         | $1.5 \times 10^6$  |
| 过氧化氢酶(肝)       | $5 \times 10^6$    |
| 碳酸酐酶           | $3.6 \times 10^7$  |

表 6-2 酶和非酶催化反应速度的比较<sup>[4]</sup>

| 酶            | 非酶催化的<br>同类型反应 | 酶催化<br>$V_{\text{酶}}(\text{s}^{-1})$ | 非酶催化<br>$V_0(\text{s}^{-1})$ | $V_{\text{酶}}/V_0$ |
|--------------|----------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 胰凝乳蛋白酶       | 氨基酸水解          | $4 \times 10^{-2}$                   | $1 \times 10^{-5}$           | $4 \times 10^3$    |
| 溶菌酶          | 缩醛水解           | $5 \times 10^{-1}$                   | $3 \times 10^{-9}$           | $2 \times 10^8$    |
| $\beta$ -淀粉酶 | 缩醛水解           | $1 \times 10^3$                      | $3 \times 10^{-9}$           | $3 \times 10^{11}$ |
| 富马酸酶         | 烯烃加水           | $5 \times 10^2$                      | $3 \times 10^{-9}$           | $2 \times 10^{11}$ |
| 尿素酶          | 尿素水解           | $3 \times 10^4$                      | $3 \times 10^{-10}$          | $1 \times 10^{14}$ |

表 6-3 固体催化剂的活性中心数及活性<sup>(x)</sup>

| 反 应   | 催 化 剂                                    | 反应温度<br>(°C) | 活性中心数<br>( $\text{cm}^{-2}$ ) | 转换数<br>$N_t$         | 转换数<br>$N_{25}$     |
|-------|------------------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| 异丙苯裂解 | $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共沉淀 | 420          | $9 \times 10^7$               | $5 \times 10^5$      | $3 \times 10^{-5}$  |
| 异丙苯裂解 | $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍  | 420          | $4 \times 10^8$               | $2 \times 10^4$      | $3 \times 10^{-8}$  |
| 异丙苯裂解 | 脱阳离子沸石                                   | 325          | $\sim 10^6$                   | $\sim 10^8$          | $\sim 10^3$         |
| 叔丁苯裂解 | $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共沉淀 | 160          | $1 \times 10^6$               | 9                    | $6 \times 10^{-4}$  |
| 叔丁苯裂解 | $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$     | 160          | $3 \times 10^3$               | $9 \times 10^4$      | 16                  |
| 环己烷脱氢 | $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$               | 150          | $\sim 10^{11}$                | 0.3                  | $7 \times 10^{-5}$  |
| 环己烷脱氢 | $\text{V}_2\text{O}_5$                   | 350          | $3 \times 10^9$               | $1 \times 10^2$      | $7 \times 10^{-11}$ |
| 环己醇脱水 | $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | 161          | $5 \times 10^{11}$            | $\sim 1$             | $9 \times 10^{-7}$  |
| 正丙醇脱水 | $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | 183          | $9 \times 10^9$               | 9                    | $2 \times 10^{-6}$  |
| 乙醇脱水  | $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$     | 180          | $1 \times 10^{11}$            | $3 \times 10^{-2}$   | $6 \times 10^{-10}$ |
| 蚁酸分解  | $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | 150          | $4 \times 10^7$               | $6 \times 10$        | $8 \times 10^{-4}$  |
| 蚁酸脱氢  | $\text{CuAu}$                            | 327          | $6 \times 10^{10}$            | $6 \times 10^4$      | $1 \times 10^{-4}$  |
| 蚁酸脱水  | $\text{TiO}_2$                           | 400          | $1 \times 10^{10}$            | $1 \times 10^5$      | $5 \times 10^{-6}$  |
| 正己烷异构 | $\text{AlCl}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$    | 60           | $\sim 10^{15}$                | $1.5 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-2}$  |

中一个活性中心在一分钟内使底物转换的分子数。和其他类似的催化剂的相比,不知要大多少倍,有的甚至要大好几个数量级。表 6-2 列出的是可资比较的某些酶和与之类似的非酶催化剂的活性数据。要把以转换数表示的酶的活性和固体催化剂的这样的数据直接进行比较是不容易的,因为反应条件非常不同。但考虑到固体催化剂在反应条件下求得的活化能通常和室温下的相接近,根据这个数值求得的室温下的转换数  $N_{25}$  列于表 6-3 中, 和同类型的酶催化相比,也反映出类似的情况。

B. 选择性高。概括地说,每种酶都有二种选择性。一种称为底物专一性,即只能催化一种或一族特定底物的反应,这种专一性在某些情况下,可以把二个主体异构体区别开来,例如, *D*-及 *L*-乳酸那样的光学对映体。另一种专一性叫作用专一性,即只能催化某种特定的反应。

C. 反应条件温和,一般均在室温、常压下进行。

D. 可自动调节活性。这是目前对其机理尚不十分清楚的一

个问题。这对生理过程十分重要。例如，肌肉在运动和静止状态时需用不同量的能源——糖，这一般靠分解糖原(glycogen)来补给。由于生物体内分解糖源的串联酶组(enzyme cascade)可以因外界条件的改变自动调节其活性，因而可以很容易地满足上述要求。所以酶又称可调节的催化剂。

E. 同时具有均相和多相的特点：酶本身是成胶态分散溶解的，接近于均相；但反应却是从反应物在其表面上积聚开始的，所以又和多相反应相仿。

正是由于酶具有这些特点，它才能在复杂的生命过程中，担负起形形色色的化学反应的催化剂的角色

### 3. 酶的化学组成<sup>[7]</sup>

过去，酶的化学组成是一个引起争论的问题，现在，酶的蛋白质本质已被确认并已为大家所接受。早期的科学家认为，酶是负载在高分子量胶体上的化学组成无法知道的物质，且不具有蛋白质结构；而这些大分子的作用，也不过就是在它们之间交换载担(传递)酶分子而已。这种观点看起来得到了酶的活性可以在不显示蛋白质化学颜色的稀溶液中测得所支持；当时，“载体”理论的支持者就是对有颜色的情况，例如，在有缩二脲反应或黄色蛋白反应时，也相信蛋白质不是专一的，载体不过是一种杂质，决不是真正的酶。另外一些学者尽管相信酶本质上是蛋白质，然而却认为，这一观点不可能通过精制获得绝对的证明，因为大多数酶在提纯过程中并不稳定。这种局面直到 1926 年 J.B. Sumner 从洋刀豆粉中精制和结晶出脲酶并确认其结晶由蛋白质组成之后才被打破。当然，现代的生物化学家在回顾生物化学发展的历史时对这一发现已不再有所怀疑，然而，在 20 年代后期，这个概念并未为所有生物化学家所接受，直至以后许多别的酶以晶体形式分离出来和证明都是蛋白质时，这才成为无可辩驳的事实。这里，值得一提的是由 J. H. Northrop 及其同事们对消化蛋白酶所完成的研究，后来在把酶作为蛋白质进行表征时，许多基本信息几乎都来源于

这些早期的研究。

这些以及以后的一些经典研究指出,所有酶都是由碳( $\sim 55\%$ )、氢( $\sim 7\%$ )、氧( $\sim 20\%$ )、氮( $\sim 18\%$ )以及有时有少量硫( $\sim 2\%$ )和金属离子所组成的大分子,它们都是胶质和不能透析的、在水和缓冲液中溶解度不同的两性电解质;定性地讲,酶和别的蛋白质一样,在浓溶液中比在稀溶液中稳定,在或接近等电点时不易溶解,也可以用蛋白质沉淀剂,例如,三氯乙酸或硫酸铵等从溶液中沉淀出来,并具有变性的特点等等。

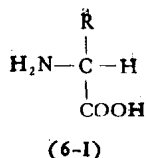
关于蛋白质化学结构,在许多年前就有大致上的了解,但单个蛋白质分子的详细结构和形状,只在近 20 年内,由于近代测试方法的发展才被确定下来,只有这些研究,才涉及到为什么特殊的蛋白质分子,包括酶能起专一的生理作用?为什么蛋白质的结构通过遗传突变就能从根本上影响其活性等等一系列问题。通过大量这方面的研究,现在知道,酶除了有单一蛋白质组成的简单酶外,还有蛋白质和各种辅酶、辅基组成的结合酶——全酶。辅因子和酶蛋白的结合型式和强度因酶而异,通常把藉共价键与蛋白质结合,在反应溶液内不易解离的辅因子称为辅基,而在反应溶液中易于从酶蛋白可逆解离而又保持平衡的辅因子称为辅酶;金属离子被认为是金属酶的一种辅酶、有时也称为活化剂。下面分别介绍酶蛋白和辅因子的化学组成。

### (1) 酶蛋白<sup>[6]</sup>

酶蛋白或简单酶的分子已被确认为蛋白质。如众所周知,蛋白质乃是由常见于动物蛋白中的 20 种氨基酸组成的大分子。从理论上讲,由这相对少的 20 种结构单元,可以组成无限个不同的蛋白质,但实际数目却要小得多;即使如此,每种氨基酸的性质以及它们在蛋白质大分子中的排列,对酶的结构及性质起决定作用是显而易见的。

每个氨基酸都在  $\alpha$ -C 上有一个氨基和一个羧基( $\alpha$ -氨基酸),所以,它们可以用下列通式表示





同时具有酸和碱性。这里 R 称为氨基酸残基，因氨基酸不同而不同。除去最简单的氨基酸，R 为 H 的甘氨酸，所有其他氨基酸的中心碳原子都和四个不同的基团相结合，从而使分子具有不对称结构和绕偏光面旋转，即旋光的能力，虽然 D 型和 L 型氨基酸两者都在细胞中发现，但在蛋白质中却只利用了 L 型氨基酸。蛋白质本身也有光学活性，这除了导源于组分氨基酸外，还有因氨基酸相互结合成大分子时形成非对称结构的关系。这可能是酶对所催化的反应具有独特选择性和精确生成产物的部分原因。

下面将要看到，在由氨基酸聚合成蛋白质时将同时涉及到氨基和羧基，而蛋白质对催化作用的贡献主要取决于 R 的本质，同时由蛋白质(酶)催化的反应的多样性则和 R 的多样性有关。因此，通常把不同的氨基酸残基 R 分成如表 6-4 所示的七种类型。表中还给出了各种氨基酸相应的 pK 和 pI 值。从这些氨基酸残基的化

表 6-4 氨基酸按残基 R 本质的分类<sup>1)</sup>

(a) 非极性的脂族基

|                                                                                    |                                                                                                        |                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-  \end{array}  $ | $  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ | $  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\    \\  \text{CH} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3  \end{array}  $ |
| 甘氨酸 (Gly)                                                                          | 丙氨酸 (Ala)                                                                                              | 缬氨酸 (Val)                                                                                                                                                     |
| pK <sub>s</sub> = 2.34, 9.6                                                        | pK <sub>s</sub> = 2.35, 9.69                                                                           | pK <sub>s</sub> = 2.32, 9.62                                                                                                                                  |
| pI = 5.97                                                                          | pI = 6.02                                                                                              | pI = 5.97                                                                                                                                                     |