

高等学校

生物化学简明教程

聂剑初 吴国利 张翼伸 杨绍钟 刘鸿铭 合编

人民教育出版社

高等学校试用教材

生物化学简明教程

聂剑初 吴国利 张翼仲 杨绍钟 刘鸿铭 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 13.5 字数 300,000

1981年12月第1版 1982年6月第1次印刷

印数 00,001—19,500

书号 13012·0664 定价 1.05 元

编者的话

本书是根据教育部 1980 年 6 月在武汉召开的高等学校理科生物学教材编审委员会扩大会议上制订的高等师范院校生物专业《生物化学》教学大纲编写的。可供师范院校生物专业学生作为教材使用,也可供其他院校有关专业师生、中学生物学教师和科技工作者参考。

本书在编写过程中注意选材,力求简明扼要,以体现“简明教程”的特点。全书共分十一章。其中绪言、脂类代谢、蛋白质生物合成、物质代谢的相互联系和调节控制由北京师范大学吴国利同志编写;蛋白质化学、蛋白质和氨基酸代谢由华东师范大学杨绍钟同志编写;核酸化学、核酸代谢由北京师范大学聂剑初同志编写;糖代谢、生物氧化由东北师范大学张翼伸同志编写;酶、维生素与辅酶由北京师范大学刘鸿铭同志编写。由于编者水平所限,错误在所难免,请读者批评指正。

在本书编写过程中承北京师院、华南师院、新乡师院、杭州师院、昆明师院、广西师院、哈尔滨师大等兄弟院校对教材初稿提出宝贵意见,对此,作者谨表示衷心的感谢。

编者

1981 年 6 月于北京

目 录

绪论

第一章 蛋白质化学.....4

一 蛋白质的生物学意义.....4

二 蛋白质的元素组成.....4

三 蛋白质的基本组成单位——氨基酸.....4

(一) 氨基酸的结构通式.....5

(二) 氨基酸的分类.....7

(三) 氨基酸的重要理化性质.....8

四 肽.....14

五 蛋白质的结构.....16

(一) 蛋白质的一级结构.....17

(二) 蛋白质的空间结构.....19

1 蛋白质的二级结构.....20

2 蛋白质的三级结构.....22

3 蛋白质的四级结构.....23

(三) 蛋白质分子中的重要化学键.....24

六 蛋白质分子结构与功能的关系.....24

(一) 蛋白质一级结构与功能的关系.....25

(二) 蛋白质构象与功能的关系.....26

七 蛋白质的性质.....27

(一) 蛋白质的分子量.....27

(二) 蛋白质的两性电离及等电点.....28

(三) 蛋白质的胶体性质.....29

(四) 蛋白质的沉淀反应.....30

(五) 蛋白质的变性.....30

(六) 蛋白质的颜色反应.....31

八 蛋白质的分类.....32

(一) 简单蛋白质.....33

(二) 结合蛋白质.....33

第二章 核酸的化学.....35

一 核酸的概念和重要性.....35

(一) DNA 是遗传信息的载体.....35

(二) RNA 在蛋白质生物合成中起重要作用.....35

1 核糖体 RNA (rRNA).....35

2 转移 RNA (tRNA).....36

3 信使 RNA (mRNA).....36

二 核酸的组成成分.....36

(一) 核糖和脱氧核糖.....37

(二) 嘌呤碱和嘧啶碱.....37

(三) 核苷与核苷酸.....38

三 核酸的结构.....39

(一) 核苷酸的连接方式.....39

(二) 核酸的一级结构.....40

(三) DNA 的双螺旋二级结构.....42

1 双螺旋结构模型的主要依据.....42

2 双螺旋结构模型的要点.....42

3 双螺旋结构的稳定因素.....44

4 DNA 双螺旋的不同类型.....44

(四) 左旋 DNA.....46

(五) DNA 的三级结构.....46

(六) RNA 的构象.....46

四 核酸的性质.....49

五 生物体内某些重要的核苷酸衍生物.....52

第三章 酶.....54

一 酶的概念.....54

二 酶的分类和命名.....55

(一) 酶的分类.....55

(二) 酶的命名.....56

三 酶的化学本质.....56

(一) 酶是蛋白质.....56

(二) 酶的辅因子.....57

(三) 单体酶、寡聚酶和多酶络合物.....57

(四) 必需基团和活性部位.....58

四 酶作用的专一性.....59

(一) 结构专一性.....59

(二) 立体异构专一性.....60

五 酶的作用机理.....60

(一) 酶的催化作用与分子活化能.....60

(二) 中间产物学说.....61

(三) 诱导契合学说.....61

(四) 酶原的激活.....62

六 酶促反应的速度和影响酶反应速度的因素.....63

(一) 酶反应速度的测量.....63

(二) 酶浓度对酶作用的影响.....63

(三) 底物浓度对酶作用的影响.....64

1 底物浓度对酶反应速度的影响	64
2 米氏方程式	64
3 米氏常数的意义及测定	66
(四) pH对酶作用的影响	67
(五) 温度对酶作用的影响	67
(六) 激活剂对酶作用的影响	68
(七) 抑制剂对酶作用的影响	68
七 酶活力的测定	70
八 酶的制备	71
九 酶的应用	72
第四章 维生素和辅酶	74
一 维生素 B ₁ 和羧化辅酶	74
二 维生素 B ₂ 和黄素辅酶	75
三 泛酸和辅酶 A	77
四 维生素 PP 和辅酶 I、辅酶 II	78
五 维生素 B ₆ 和磷酸吡哆醛	80
六 生物素	81
七 叶酸和叶酸辅酶	82
八 维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶	82
九 维生素 C	84
十 维生素 A	85
十一 维生素 D	86
十二 维生素 E	86
十三 维生素 K	87
第五章 糖代谢	39
一 新陈代谢概念	89
二 自由能与高能键	90
三 糖代谢	92
(一) 多糖和低聚糖的酶促降解	92
(二) 糖的分解代谢	93
1 糖的无氧酵解	93
2 糖的有氧分解	100
3 乙醛酸循环	106
4 磷酸戊糖途径	108
(三) 糖的合成代谢	112
1 蔗糖的合成	112
2 淀粉的合成	113
3 糖原的合成	113
4 糖原的异生作用	113
第六章 生物氧化	117
一 生物氧化的特点	117
二 生物氧化中二氧化碳的生成	117

三 生物氧化中水的生成	118
(一) 呼吸链	118
(二) 呼吸链的组成	119
(三) 呼吸链中传递体的顺序	121
四 氧化磷酸化作用	123
(一) ATP 的生成	123
1 底物水平磷酸化	123
2 电子传递体系磷酸化	123
(二) 氧化磷酸化作用机理	125
五 ATP 的重要作用	127
第七章 脂类的代谢	129
一 脂类的酶促水解	129
二 脂肪的分解代谢	130
(一) 甘油的氧化	130
(二) 脂肪酸的 β -氧化作用	130
1 β -氧化的反应过程	131
2 肉毒碱的作用	132
3 脂肪酸 β -氧化过程中的能量转变	133
4 其他的氧化方式	133
(三) 酮体的生成和利用	134
1 酮体的生成	134
2 酮体的氧化	134
三 脂肪的合成代谢	135
(一) 脂肪酸的生物合成	135
1 从头合成	135
2 线粒体中的合成	137
(二) 脂肪的合成	137
四 磷脂的代谢	138
五 胆固醇的代谢	140
(一) 胆固醇的合成	140
(二) 胆固醇的转化	140
(三) 胆固醇的排泄	140
第八章 蛋白质的酶促降解及氨基酸代谢	143
一 蛋白质的酶促降解	143
二 氨基酸的分解代谢	144
(一) 脱氨基作用	144
1 氧化脱氨基作用	144
2 转氨基作用	146
3 联合脱氨基作用	148
(二) 脱羧基作用	148
(三) 氨基酸分解产物的代谢	150
1 氨的代谢转变	150
2 α -酮酸的代谢转变	154

三 氨基酸的合成代谢	155
(一) 氮的参入	155
(二) 固氮作用	156
(三) 硝酸盐和亚硝酸盐的还原	157
(四) 氨基酸的合成	158
1 还原氨基化	158
2 转氨基作用	158
3 氨基酸之间的转化	159
第九章 核酸的代谢	160
一 核酸的酶促降解	160
二 嘌呤和嘧啶的分解	160
(一) 嘌呤的分解	160
(二) 嘧啶的分解	161
三 核苷酸的生物合成	162
(一) 嘌呤核苷酸的合成	163
1 次黄苷酸的合成	164
2 腺苷酸和鸟苷酸的合成	167
3 嘌呤核苷酸合成的补救途径	168
4 嘌呤核苷酸的抗代谢物	169
(二) 嘧啶核苷酸的合成	169
1 从头合成嘧啶核苷酸	169
2 嘧啶核苷酸合成的补救途径	171
(三) 单核苷酸转化成核苷三磷酸	171
(四) 脱氧核苷酸的合成	171
(五) 胸苷酸的合成	172
四 DNA 的合成	174
(一) DNA 的半保留复制	174
(二) 原核细胞 DNA 的复制(DNA 指导下的 DNA 合成)	175
1 DNA 聚合酶 I	175
2 DNA 聚合酶 II 和 DNA 聚合酶 III	176
3 多核苷酸连接酶	176
4 双链 DNA 的复制	177
(三) 真核细胞 DNA 的复制(DNA 指导下的 DNA 合成)	178
(四) 逆转录作用(RNA 指导下的 DNA 合成)	179
(五) DNA 的损伤与修复	179

五 RNA 的合成	181
(一) 多核苷酸磷酸化酶	181
(二) DNA 指导下的 RNA 合成(转录)	181
1 原核细胞的转录作用	181
2 真核细胞的转录作用	182
(三) RNA 指导下的 RNA 合成	183
第十章 蛋白质的生物合成	184
一 遗传密码	184
二 核糖体	186
(一) 核糖体是蛋白质合成的部位	186
(二) 核糖体的组成和结构	186
(三) 核糖体的功能	187
三 转移 RNA 的功能	187
四 蛋白质生物合成的分子机制	188
(一) 氨基酸的激活	188
(二) 在核糖体上合成多肽	189
1 肽链合成的起始	189
2 肽链的延长	190
3 肽链合成的终止和释放	190
(三) 肽链合成后的加工处理	190
第十一章 物质代谢的相互联系和调节控制	192
一 物质代谢的相互联系	192
(一) 糖代谢与脂肪代谢的相互关系	192
(二) 糖代谢与蛋白质代谢的相互关系	192
(三) 脂肪代谢与蛋白质代谢的相互关系	193
(四) 核酸和其他物质代谢的相互关系	193
二 代谢的调节	194
(一) 酶水平的调节	195
1 一级调节机制	195
2 二级调节机制	197
3 三级调节机制	198
(二) 酶在细胞内的集中存在与隔离分布	200
(三) 激素对代谢的调节	201
(四) 神经系统对代谢的调节	205

绪 论

一、生物化学的研究对象和目的

生物化学是生命的化学。它是主要利用化学的理论和方法研究生命现象的一门科学。它的研究范围大致可包括下列几个方面:

1. 生物体是由哪些物质组成的? 它们的结构和性质如何?
2. 这些物质在生物体内发生什么变化? 是怎样变化的? 变化过程中能量是怎样转变的? 也就是说这些物质在生物体内怎样进行物质代谢和能量代谢的?
3. 这些物质的结构, 代谢和生物功能及复杂的生命现象(如生长、生殖、遗传、运动等)之间有什么关系?

当然我们研究生物化学的目的并不限于了解上述现象, 而是在于利用已经了解的知识去改造自然, 并使其更好地为我们的社会主义建设和维护人民健康服务。

二、生物化学与有关科学

1. 生物化学与化学的关系: 在十九世纪末期以前生物化学的问题主要由化学(特别是有机化学)及生理学分别研究, 在十九世纪末和二十世纪初, 生物化学才成为一门独立科学。研究生物体的化学成分必须应用化学的方法把它分离出来, 加以纯化, 确定它的性质, 认识它的结构, 并把它合成出来, 因此, 生物化学的发展与有机化学及分析化学的发展有密切的关系。此外, 近年来在生物化合物的结构、性质、功能以及物质代谢的研究上已经广泛应用了物理化学的理论及技术。应用物理学、化学及生物学的方法而发展起来的生物物理化学也是解决生命现象问题的非常有用的科学。

2. 生物化学与其他生物科学的关系

生物化学是在生理学基础上发展起来的一门科学。生物化学的一个目的就是通过对体内的化学变化来认识生物体的生理机能, 找出其化学依据。因此生物化学的研究工作不能脱离生理学。生理学的研究也离不开生物化学。微生物学的研究更需要广泛应用生物化学的原理与技术, 例如微生物的生理活动, 病毒的本质、免疫的化学程序、抗体的生成机制等均与生物化学有密切关系。此外, 胚胎学、组织学、细胞生物学、遗传学、进化论甚至分类学的研究都离不开生物化学。

生物化学与有机化学、生理学、物理化学、分析化学等虽然有密切的联系, 但是作为一门独立的科学, 生物化学本身具有独特的研究对象和研究方法。今天人们根据一定的研究对象和目的以及人类生活的需要, 把生物化学分为植物生物化学, 动物生物化学, 人体生物化学, 微生物生物化学, 病理生物化学, 临床生物化学, 工业生物化学, 农业生物化学, 生物物理化学等等, 因此生物化学的研究和发展是多方面的。

三、生物化学在工农业、畜牧业及卫生医药业上的意义:

生物化学在工业上的应用很广,例如食品工业、发酵工业及抗菌素制造工业、制药工业、生物制品工业、皮革工业等都与生物化学有密切关系。生物化学研究不但为这些生产过程建立科学基础,并为其技术改造创造条件。

生物化学对农业有很大的实用意义,如研究植物的新陈代谢的各种过程,使我们有可能控制植物的发育,如我们能明确糖、脂类、蛋白质、维生素、生物碱、芳香油以及其他化合物在植物体内合成的规律,我们就有可能创造一定的条件,以获得多量优质的某种农作物。

很多植物新品种的培育,是以生物化学方法为基础的,因为在培育新品种时必须利用生物化学的方法测定该品种内的某种物质如蛋白质、氨基酸、糖、脂类、维生素等的含量。

研究植物各种器官的新陈代谢以及各种外界因素对它们的新陈代谢的影响对合理贮藏植物原料、谷物、果实或蔬菜有巨大意义。

此外,植物病虫害的防治、除草剂和植物激素的应用都离不开生物化学知识。

生物化学的研究对于家畜的营养问题和畜牧业生产率的提高如提高肉类、蛋类产量,牛乳分泌量,牛乳脂肪含量等方面都有实际意义。

生物化学乃是预防医学及治疗医学的重要基础。若不掌握生化知识,则难以确定病因或给患者以适当的治疗,临床的生化诊断今天已经成为一种不可缺少的诊断方法,如测定血糖浓度和糖耐量曲线才能确定糖尿病的诊断是否正确,血清中酸性磷酸酶活力的测定可以诊断前列腺癌,碱性磷酸酶的测定可以诊断骨癌血清和尿中淀粉酶活力测定可以协助诊断急性胰腺炎。

生物化学对预防医学也很重要。增进人体的健康是预防疾病的一种积极因素;如何供给人体以适当的营养,从而增进人体的健康,则是生物化学的一个重要问题。适当的营养不仅可以预防,而且还可以治疗疾病。维生素是治疗维生素缺乏症和不足症的最有效的“药物”,在膳食中增加蛋白质,则可以加速外科创伤的愈合。由此可见,今后的临床医学必将更广泛地应用生物化学。

四、我国生物化学研究工作的现状与将来

新中国成立以前我国的生物化学基础是很薄弱的,虽然在二三十年代在蛋白质变性、免疫化学、血液分析和营养方面做了一些很出色的工作,但是,总的说来当时的生化队伍很小,加上国民党统治下科研工作根本不受重视,所以,生物化学和其它自然科学领域一样是非常落后的。建国三十年来,我国的生物化学研究、生化教育和生化在工业、农业、医药国防上的应用有了巨大发展。无论在研究蛋白质、酶、核酸、代谢、激素、有机生化、植物生化、微生物生化基础理论方面,以及在临床生化、维生素与营养、食物化学、血浆及其代用品、工业发酵、抗菌素、药理等生化应用方面都取得了可喜的成绩,有一些工作已进入国际先进行列。生化研究最出色的成果是1965年结晶牛胰岛素人工合成的完成。这是世界上公认的第一个具有全部生物活性的蛋白质的人工合成。它是一项划时代的贡献,它为以后人工合成蛋白质开辟了道路,猪胰岛素 x 光晶体 2.5\AA 及 1.8\AA 的分析研究使我国生物高分子的 x 光晶体分析进入了世界先进行列,此外核酸的人工合成,在国际上也达到先进水平。但是,我们也要看到我国生物化学研究的水平和国际先进水平相比,差距仍然很大。今后我们要在基础理论方面特别注意生物大分子(蛋白质、酶、核酸)的结构与功

能、分子遗传学和遗传工程、生物膜的结构与功能、激素、活性多肽及重要活性小分子的结构与功能、代谢调节与控制等方面的研究,另一方面我们应该注意研究工农医国防各方面的急需解决的问题。在研究中应注意全面安排重点突出,并注意发展新技术和新方法在生化研究中的应用,加速现代化实验室建设,引进国外先进技术装备与自力更生相结合,并加速生化人才的培养。

总之,祖国社会主义建设给生物化学工作提供了无限广阔的天地,生化工作者应在党的领导下,根据社会主义建设的要求,贡献自己的力量,理论联系实际地进行工作,使祖国的生物化学迅速地发展。

第一章 蛋白质化学

一、蛋白质的生物学意义

生命是物质运动的高级形式,这种运动形式是通过蛋白质来实现的。因此,蛋白质有着极其重要的生物学意义。

生物体的各组成部分的自我更新是生命活动的本质,而构成新陈代谢的所有化学反应,几乎都是在—类特殊的生物高分子——酶催化下进行的,目前已发现的酶都是蛋白质。

生命活动所需要的许多小分子物质和离子,它们的运输均由蛋白质来完成。

生物的运动也离不开蛋白质。如高等动物的肌肉主要成分是蛋白质,肌肉收缩是由肌球蛋白和肌动蛋白的相对滑动来实现的。

生物体的防御体系,用以防御致病微生物或病毒侵害而产生的抗体,就是一类高度专一性的蛋白质。它能识别病毒、细菌以及其他机体的细胞,并与之相结合,起着保护机体的作用。

此外还发现蛋白质以干扰素形式存在于细胞内以消灭在抗体作用下“漏网”的入侵病毒。

近代分子生物学的研究还表明蛋白质在遗传信息的控制、细胞膜的通透性,以及高等动物的记忆、识别机构等方面都起着重要的作用。

蛋白质是一切生物体的细胞和组织的主要组成成分,也是生物体形态结构的物质基础。

总之蛋白质是生物体的主要组成成分,是生命活动所依赖的物质基础。没有蛋白质就没有生命。

二、蛋白质的元素组成

经元素分析,蛋白质一般含碳 50—55%,氢 6—8%,氧 20—23%,氮 15—18%,硫 0—4%。有些蛋白质还含有微量的磷、铁、锌、铜、钼、碘等元素。其中氮的含量较恒定,平均为 16%。因此,一般可由测定生物样品中的氮,粗略地计算出其中蛋白质的含量(每一克氮相当于 6.25 克的蛋白质)。

三、蛋白质的基本组成单位——氨基酸

蛋白质是一类含氮的生物高分子,分子量大,结构复杂。但如用酸、碱或蛋白酶处理,使其彻底水解,最后可以得到各种氨基酸。现已证明氨基酸是蛋白质的基本组成单位。

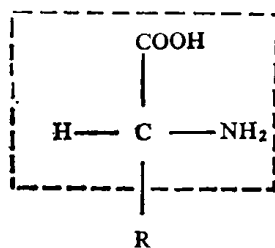
氨基酸是指含有氨基的羧酸。蛋白质是由 20 种氨基酸组成的,除脯氨酸外,均为 α -氨基酸,即羧酸分子中 α -碳原子上—个氢原子被氨基取代而成的化合物。各种蛋白质所含的氨基酸的数目和种类都各不相同,如表 1-1 所示。

表 1-1 几种蛋白质的氨基酸组成

氨基酸	清蛋白 (人)	酪蛋白	肌红蛋白 (牛)	胶原蛋白 (牛)	细胞色素 c	胰岛素	核糖核酸酶 (牛)	麦醇溶蛋白	鱼精蛋白	胃蛋白酶
丙氨酸	—	3.0	10.1	10.3	7.9	4.5	6.1	2.1	3.6	4.5
精氨酸	6.2	4.1	1.9	8.2	2.2	3.1	4.0	2.7	66.2	1.0
天冬酰胺	—	—	1.7	—	4.8	—	8.0	—	0.0	—
天冬氨酸	10.4	7.1	4.7	7.0	3.6	6.8	4.5	1.7	0.0	16.6
半胱氨酸	5.6	0.4	0.0	—	2.0	12.5	6.4	2.6	0.0	1.5
谷氨酰胺	—	—	2.8	—	3.3	—	6.4	—	0.0	—
谷氨酸	17.4	23.3	8.3	11.2	5.9	18.6	3.7	45.7	0.0	11.3
甘氨酸	1.6	2.7	8.7	26.2	12.2	4.3	4.0	< 0.5	4.1	8.1
组氨酸	3.5	3.1	7.5	0.7	2.5	4.9	3.7	2.3	0.0	0.5
羟脯氨酸	—	—	—	12.8	—	—	—	—	—	—
异亮氨酸	1.7	6.1	5.2	1.9	4.8	2.8	3.2	5.4	0.9	10.0
亮氨酸	11.9	9.2	11.4	3.7	6.2	13.2	1.9	6.5	0.0	10.4
赖氨酸	12.3	8.2	12.8	4.0	15.2	2.5	7.7	1.1	0.0	0.4
甲硫氨酸	1.3	3.4	1.5	1.0	1.7	0.3	3.5	1.7	0.0	2.1
苯丙氨酸	7.8	5.0	4.7	2.4	3.8	8.1	2.4	6.9	0.0	6.7
脯氨酸	5.1	11.3	2.5	14.4	4.2	2.5	4.8	13.4	8.1	4.9
丝氨酸	3.7	7.7	3.9	4.3	3.0	3.2	12.3	4.9	10.8	13.2
苏氨酸	5.0	4.9	3.4	2.3	7.2	2.1	6.9	2.1	1.4	9.5
色氨酸	0.2	1.2	1.3	—	1.0	0.3	0.0	0.6	0.0	3.5
酪氨酸	4.7	6.3	1.3	1.0	4.4	13.0	3.7	3.2	0.0	9.4
缬氨酸	7.7	7.2	4.6	2.5	3.6	7.8	6.7	2.7	5.0	7.1

(一) 氨基酸的结构通式

α -氨基酸的结构,可用下式表示。式中 R 为 α -氨基酸的侧链,方框内的基团为各种氨基酸的共同结构。



从上述结构通式可以看出,除 R 为氢原子(即甘氨酸)外,所有 α -氨基酸分子中的 α -碳原子都为不对称碳原子。因此,第一,氨基酸都具有旋光性,能使偏振光平面向左或向右旋转,左旋者通常用(-)表示,右旋者用(+)表示;第二,每一种氨基酸都有 D-型和 L-型两种立体异构体,这取决于 α -碳原子上氨基的位置。书写时将羧基写在 α -碳原子的上端,则氨基在左边的为 L-型,氨基在右的为 D-型,这是与甘油醛的构型相比较后确定的。

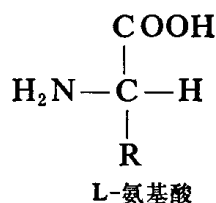
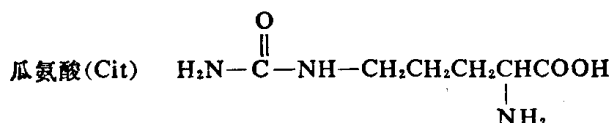
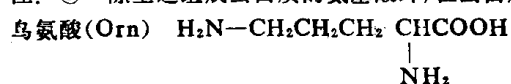


表 1-2 氨基酸分类表

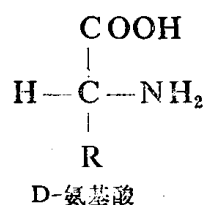
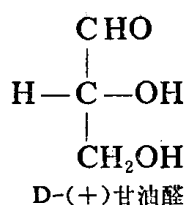
极性状况	带电荷状况	氨基酸名称	缩写符号 (三字)	化 学 结 构 式	
极 性 氨 基 酸	不 带 电 荷	丝氨酸	Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	
		苏氨酸	Thr	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	
		天冬酰胺	Asn	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	
		谷氨酰胺	Gln	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}\text{COO}^-$	
		酪氨酸	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}\text{COO}^-$	
		半胱氨酸	Cys	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	
	带 负 电 荷	天冬氨酸	Asp	$-\text{OOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	
		谷氨酸	Glu	$-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}\text{COO}^-$	
		带 正 电 荷	组氨酸	His	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
			赖氨酸	Lys	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}\text{COO}^-$
			精氨酸	Arg	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COO}^-$
		非 极 性 氨 基 酸	甘氨酸	Gly	$\text{H}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
丙氨酸	Ala		$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$		
缬氨酸	Val		$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$		

极性状况	带电荷状况	氨基酸名称	缩写符号 (三字)	化 学 结 构 式
非 极 性 氨 基 酸		亮氨酸	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$
		异亮氨酸	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$
		苯丙氨酸	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
		甲硫氨酸(蛋氨酸)	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
		脯氨酸	Pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{H}^+ \end{array}$
		色氨酸	Trp	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$

注：① 除上述组成蛋白质的氨基酸外，在蛋白质代谢中，存在下列氨基酸：



② 胱氨酸是蛋白质合成后两个半胱氨酸氧化而成的： $\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$



必须指出，构型与旋光方向二者没有直接对应的关系。各种 L-型氨基酸中有的为左旋有的为右旋，即使同一种 L-型氨基酸，在不同溶剂中测定时，其比旋光值和旋光方向也会不同。

从蛋白质水解得到的 α -氨基酸都属于 L-型的，所以习惯上书写氨基酸都不标明构型和旋光方向。虽然蛋白质组成成分中没有 D-型氨基酸，但在生物界有 D-型氨基酸存在，如某些细菌产生的抗菌素就含有。

(二) 氨基酸的分类

根据组成蛋白质的 20 种氨基酸的侧链 R 基的化学结构，可将它们分为四大类：

1. 脂肪族氨基酸(一氨基一羧基氨基酸)：甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、甲硫

氨酸、半胱氨酸、丝氨酸、苏氨酸；(一氨基二羧基氨基酸及其酰胺)：谷氨酸、谷氨酰胺、天冬氨酸、天冬酰胺；(二氨基一羧基氨基酸)：赖氨酸、精氨酸。

2. 芳香族氨基酸：苯丙氨酸、酪氨酸。

3. 杂环氨基酸：组氨酸、色氨酸。

4. 杂环亚氨基酸：脯氨酸。

按照氨基酸侧链 R 基团的不同，还可把二十种氨基酸分为两大类：极性氨基酸和非极性氨基酸。

极性氨基酸又根据它们在 pH6—7 范围内是否带电，区分为：(1)极性不带电荷：有丝氨酸、苏氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、酪氨酸、半胱氨酸；(2)极性带负电荷：有天冬氨酸、谷氨酸；(3)极性带正电荷：有组氨酸、赖氨酸、精氨酸。

非极性氨基酸：有甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、甲硫氨酸、脯氨酸、色氨酸共九种氨基酸。其中甘氨酸按理属于极性氨基酸，因 α -碳上的氢受到易解离的 α -氨基和 α -羧基的影响，体现不出它的极性，故列于非极性这一大类。氨基酸的分类，列于表 1-2。

(三) 氨基酸的重要理化性质

1. 一般物理性质

α -氨基酸为无色晶体，熔点极高，一般在 200°C 以上。其味随不同氨基酸有所不同，有的无味，有的味甜，有的味苦，谷氨酸的单钠盐有鲜味，是味精的主要成分。

氨基酸少数除外，一般能溶解于水，并能溶解于稀酸或稀碱中，但不能溶解于有机溶剂。通常酒精能把氨基酸从其溶液中沉淀析出。

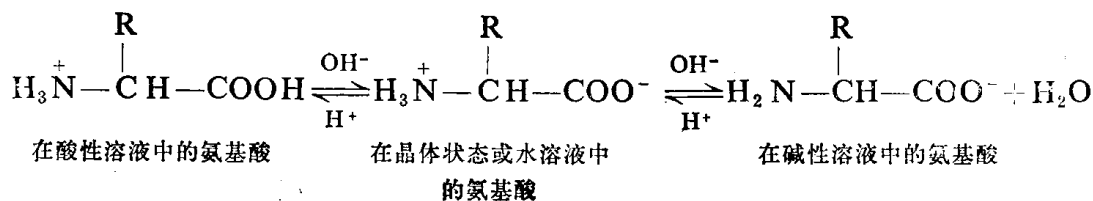
2. 两性解离和等电点

无机盐一般为离子化合物，具有高熔点，能溶解于水而不溶于有机溶剂。氨基酸也具有这两个特点，由此可推断氨基酸也为离子化合物。实验证明，氨基酸在水溶液中或在晶体状态时都以离子形式存在，与无机盐不同的是它以两性离子的形式存在。即 $\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$ 。所谓两性

离子是指在同一个氨基酸分子上带有能放出质子的 $-\text{NH}_3^+$ 正离子和能接受质子的 $-\text{COO}^-$ 负离子。因此，氨基酸是两性电解质。

当两性离子氨基酸溶解于水时，其正负离子都能解离，但解离度与溶液的 pH 有关，向氨基酸溶液加酸时，其两性离子的 $-\text{COO}^-$ 负离子接受质子，自身成为正离子 ($\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$)，在电场中向阴极移动。加入碱时，其两性离子的 $-\text{NH}_3^+$ 正离子解离放出质子(与 OH^- 结合成水)，其自身成为负离子 ($\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$)，在电场中向阳极移动。当调节氨基酸溶液的 pH，使氨基酸分子上的 $-\text{NH}_3^+$ 基和 $-\text{COO}^-$ 基的解离度完全相等时，即氨基酸所带净电荷为零，在

电场中既不向阴极移动也不向阳极移动,此时氨基酸所处溶液的 pH 值称为该氨基酸的等电点,以符号 pI 表示。上述情况如下式所示:

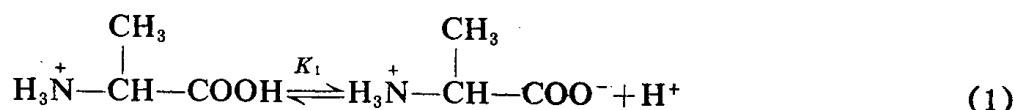


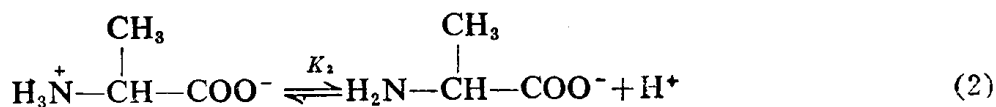
由于静电作用,在等电点时,氨基酸的溶解度最小,容易沉淀。利用这一性质可以分离制备某些氨基酸。例如谷氨酸的生产,就是将微生物发酵液的 pH 值调节到 3.22(谷氨酸的等电点)而使谷氨酸沉淀析出。利用各种氨基酸的等电点不同,可以通过电泳法、离子交换法等,在实验室或工业生产上进行混合氨基酸的分离或制备。氨基酸的等电点可由其分子上解离基团的解离常数来确定。各种氨基酸的解离常数 pK 和等电点 pI 的近似值列于表 1-3。

表 1-3 各种氨基酸在 25°C 时 pK 和 pI 的近似值

氨基酸名称	pK ₁ (α-COOH)	pK ₂	pK ₃	pI
甘氨酸	2.34	9.60		5.97
丙氨酸	2.34	9.69		6.0
缬氨酸	2.32	9.62		5.96
亮氨酸	2.36	9.60		5.98
异亮氨酸	2.36	9.68		6.02
丝氨酸	2.21	9.15		5.68
苏氨酸	2.71	9.62		6.18
半胱氨酸(30°C)	1.96	8.18(SH)	10.28(NH ₃ ⁺)	5.07
胱氨酸(30°C)	1.00	1.7(COOH)	7.48 和 9.02	4.60
甲硫氨酸	2.28	9.21		5.74
天冬氨酸	1.88	3.65(COOH)	9.60(NH ₃ ⁺)	2.77
谷氨酸	2.19	4.25	9.67(NH ₃ ⁺)	3.22
天冬酰胺	2.02	8.80		5.41
谷氨酰胺	2.17	9.13		5.65
赖氨酸	2.18	8.95(α-NH ₃ ⁺)	10.53(ε-NH ₃ ⁺)	9.74
精氨酸	2.17	9.04(NH ₃ ⁺)	12.48(胍基)	10.76
苯丙氨酸	1.83	9.13		5.48
酪氨酸	2.20	9.11(NH ₃ ⁺)	10.07(OH)	5.66
色氨酸	2.38	9.39		5.89
组氨酸	1.82	6.00(咪唑基)	9.17(NH ₃ ⁺)	7.59
脯氨酸	1.99	10.60		6.30
羟脯氨酸	1.92	9.73		5.83

根据等电点的条件是净电荷为零,换句话说,这时氨基酸的带正电荷的离子数目等于带负电荷的离子数目。以丙氨酸、天冬氨酸、赖氨酸为例,介绍从 pK 计算 pI。



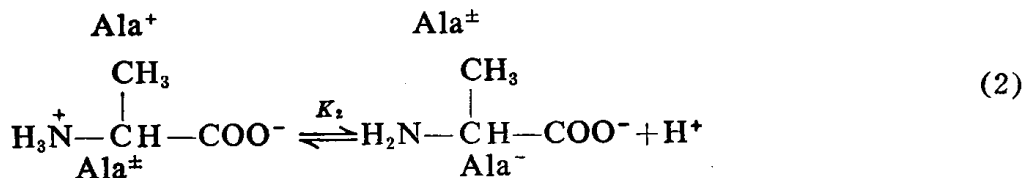
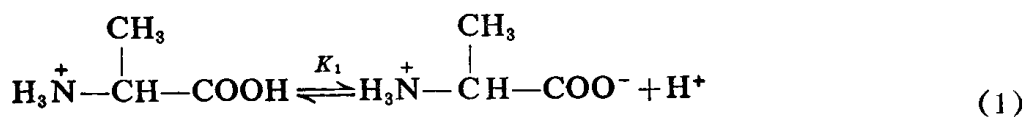


由(1)式 得 $K_1 = \frac{[\text{Ala}^+][\text{H}^+]}{[\text{Ala}^\pm]}$

由(2)式 得 $K_2 = \frac{[\text{Ala}^\pm][\text{H}^+]}{[\text{Ala}^-]}$

现分别以丙氨酸、天冬氨酸、赖氨酸为例介绍从 pK 计算 pI 的方法。

丙氨酸在酸性溶液中, 以 $\text{H}_3\text{N}^+-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ 的形式存在, 可以看作是一个二元弱酸, 具有两个可解离的 H^+ , 即 $-\text{COOH}$ 上的 H^+ 和 $-\text{NH}_3^+$ 上的 H^+ 。它的分步解离如下:



根据质量作用定律, 并以方括号表示浓度, 则得

$$K_1 = \frac{[\text{Ala}^\pm][\text{H}^+]}{[\text{Ala}^+]}, \quad [\text{Ala}^+] = \frac{[\text{Ala}^\pm][\text{H}^+]}{K_1}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ala}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ala}^\pm]}, \quad [\text{Ala}^-] = \frac{[\text{Ala}^\pm]K_2}{[\text{H}^+]}$$

K_1, K_2 为解离常数。

当到达等电点时, $[\text{Ala}^+] = [\text{Ala}^-]$

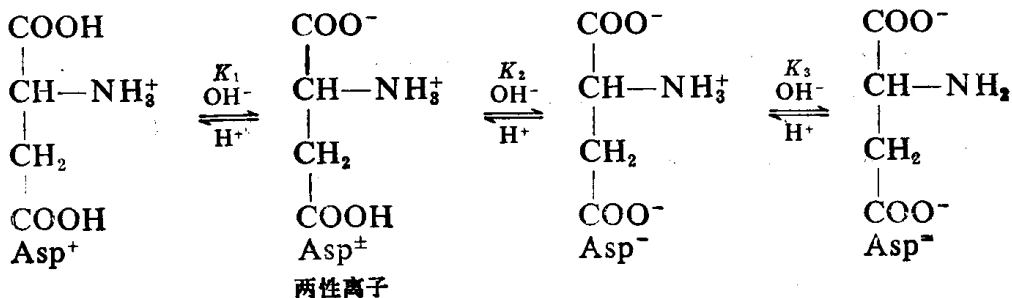
$$\therefore \frac{[\text{Ala}^\pm][\text{H}^+]}{K_1} = \frac{[\text{Ala}^\pm]K_2}{[\text{H}^+]}, \text{ 即 } K_1K_2 = [\text{H}^+]^2$$

方程两边取负对数, $-\lg[\text{H}^+]^2 = -\lg K_1 - \lg K_2$

$$\therefore -\lg[\text{H}^+] = \text{pH}, \quad -\lg K_1 = \text{p}K_1, \quad -\lg K_2 = \text{p}K_2$$

$$\therefore 2\text{pH} = \text{p}K_1 + \text{p}K_2 \quad \text{pH} = \text{pI} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 \quad (3)$$

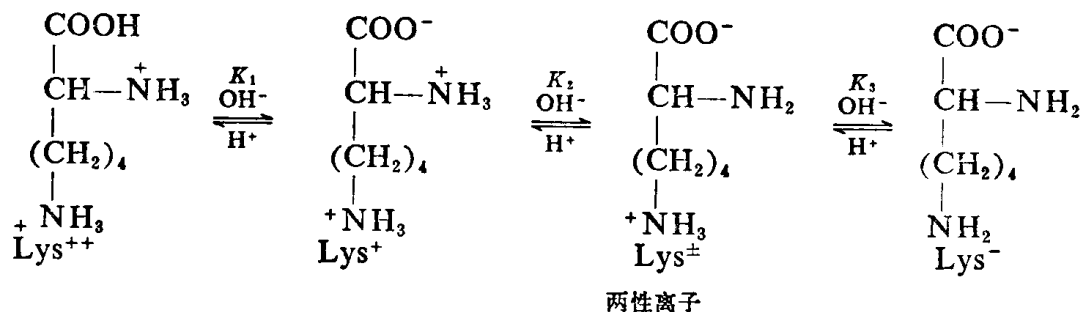
由表 1-3 查得丙氨酸的 $\text{p}K_1 = 2.34, \text{p}K_2 = 9.69$, 代入(3)式, 即得丙氨酸的等电点 $\text{pI} = (2.34 + 9.69)/2 = 6.02$ 。由此可见, 氨基酸的等电点 pI 值相当于该氨基酸的两性离子状态两侧的基团 $\text{p}K$ 值之和的一半。如天冬氨酸的解离方程如下:



天冬氨酸的等电点为:

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.88 + 3.65}{2} = 2.77$$

赖氨酸的解离方程为:



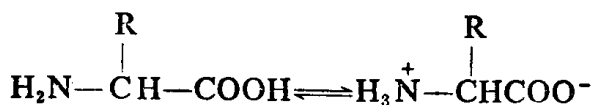
赖氨酸的等电点为:

$$pI = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{8.95 + 10.53}{2} = 9.74$$

通过上述实例可知, 由于羧基解离度大于氨基的解离度, 所以含有一个氨基和一个羧基的中性氨基酸的等电点都在 pH6.0 左右, 如甘氨酸为 5.97, 丝氨酸为 5.68, 缬氨酸 5.96, 异亮氨酸为 6.02。至于碱性氨基酸(二氨基一羧基)的等电点值就较大, 而酸性氨基酸(一氨基二羧基)的等电点值就较小。

3. 氨基酸的化学性质

氨基酸虽是离子化合物, 但在溶液状态时, 存在下列平衡:



当氨基酸的氨基或羧基起化学反应时, 就打破此平衡向 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ 方向移动, 使

反应按分子的形式进行, 因此在化学反应中可用左边的结构式 ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$) 表示氨基酸。

除氨基酸分子的 α -氨基、 α -羧基能参加反应外, 有的侧链 R 基团也能参加化学反应, 因此可以发生的反应很多, 现只择其重要的反应加以介绍。

(1) 与茚三酮的反应

α -氨基酸与水合茚三酮溶液一起加热, 经氧化脱氨变成相应的 α -酮酸, 酮酸进一步脱羧变成醛, 水合茚三酮则被还原成还原型茚三酮。在弱酸性溶液中, 还原型茚三酮, 氨和另一分子水合茚三酮反应, 缩合成蓝紫色的物质。其反应过程如下: