

第一章 绪 论

第一节 生物化学的概念和内容

生物化学是主要用化学的理论和方法,从分子水平来研究生物体的化学组成和生命过程中的化学变化规律的科学。所以,生物化学就是生命的化学。

生物化学的研究内容主要有以下几方面:

一、生物体的化学成分及组成

大自然中约有生物 200 多万种,它们是什么物质组成的呢 经过科学家们的不懈努力,现在已基本知道了。例如人体的组成物质 水约占 55~67%,蛋白质 15~18%,脂类 10~15%,无机盐 3~4%,糖类 1~2% 以及核酸、维生素、激素等。其中蛋白质、核酸、脂类及糖类因其分子大、结构复杂、种类繁多,故被称为生物大分子。

对这些生物大分子进行水解,可得到组成它们的基本单位,如蛋白质的氨基酸,核酸的核苷酸,脂类的脂肪酸及糖类的单糖等,人们称这些基本单位为构件分子。

由构件分子通过共价键而构成生物大分子,再逐步形成细胞器、细胞、组织、器官及完整的生物体。研究生物体的组成成分及其理化性质,是本学科的主要内容之一。

二、结构与功能的关系

欲要研究生物体某一生理功能,就必须先要了解其相应的结构,这是因为有了特定的结构,才能有特定的功能。所以,研究生物体的某一器官、组织、细胞、细胞器、生物大分子、构件分子的结构,

为研究生理功能打下必要基础。

现在已能应用最先进的科学技术，从分子水平来研究生物体的结构与功能关系。例如：研究某一酶的分子结构，以此来了解其相应的催化活性和功能。又例如：脱氧核糖核酸（DNA）的分子结构，它具有遗传信息载体的功能。

三、物质代谢

新陈代谢是生命的主要特征之一。生物体不断与外界进行物质交换，从外界吸取营养物，又不断排出废物，这是生物体不断地进行同化和异化的化学反应过程的结果。

因为整个生命活动如生长、发育、繁殖、遗传、变异、运动等，都要经过新陈代谢才能实现，所以，研究物质代谢是很重要的。最明显的例子，如发酵制酒就是微生物新陈代谢的结果，使原料发生一系列的化学变化，变成人们所需要的产品，以满足人们生活需要。

四、能量代谢

在生物体内发生物质代谢的同时，也伴有发生一系列的能量变化。例如：生物体内进行物质分解反应时释放能量；而合成反应时需要能量。又例如：高能化合物 ATP 的生成及其利用过程。其它如体内的机械能、化学能、热能等之间的相互转化、相互联系以及相互制约等。所以，研究能量的产生、转化及其规律，是生物化学的任务之一。

五、新陈代谢的调控

不论物质代谢或能量代谢，都是在酶的催化下进行的。它们是有条不紊，又相互密切配合，恰到好处，这显然有一套非常精密的自动调控机构。例如：在一个活细胞内，有近两千种酶在同一时间内催化各种不同代谢的化学反应。又例如：在活细胞内，只要几秒钟，就有千百个不同的蛋白质合成。

六、遗传信息的贮存、传递和表达

对这些生命现象的化学本质，在过去有些是不清楚的。现在随

着科学技术的发展,也能深入地进行研究,并得到可靠的证据。例如:基因是遗传信息的载体,而基因是 DNA 链上的一个有效片段。不同的基因就是核苷酸链上各种不同碱基的不同排列结果。

七、蛋白质、核酸与生命现象的关系

近代科学的研究,证实了核酸是遗传物质的基础。它是蛋白质生物合成的模板。而蛋白质与生命现象密切相关,故形成了以蛋白质、核酸为中心的现代生物化学的基本理论,从而促进分子生物学、遗传工程学等的创立,有着重大的意义。

第二节 生物化学发展简史

一、我国古代人民的贡献

我国古代人民在长期的生产和生活中,积累很多的知识和经验,对生物化学的发展作出了很大的贡献。

在公元前 15 世纪,从殷墟出土的青铜器、酒具来看,已能造酒。在《尚书》中记有‘若作酒醴,尔惟曲蘖。’已知酿酒用曲,曲即现在所知的酶。公元前 12 世纪,《周礼》中已有作酱的记载。

《黄帝内经·素问》中曾记载:‘五谷为养,五畜为益,五果为助,五菜为充。’知道从营养的观点来搭配膳食。又如唐朝的《食疗本草》等著作中提出饮食治疗的思想。

在《左传》一书中记载用‘曲’来治肠胃病。公元前 4 世纪,在《庄子》书中记载痼病。后人用含有碘的海带、紫菜等来治甲状腺肿,用猪肝治雀目(即夜盲症)。

到了明朝,伟大学者李时珍著有《本草纲目》,记载药物 1800 多种,对药物生化的发展做出杰出贡献。

二、外国近代学者的贡献

从 18 世纪开始,主要在欧洲有许多著名学者:德国谢利(Karl Scheele)从植物和动物中分离出乳酸、柠檬酸、甘油等,开创了对各种生物组成成分的化学分析研究。法国拉瓦锡(A. L. Lavoisier)

在氧化呼吸方面亦有很大的贡献。

到了 19 世纪,有德国魏乐 (F. Wohler)合成尿素,伯纳(C. Bernard)对消化、巴斯德(L. Pasteur)对发酵、李比希(J. Liebig)对生物物质定量、布霍奈兄弟 (H. Buchner 及 E. Buchner)对生物催化剂、费歇 (Emil Fischer) 对多肽等研究都作出了杰出贡献。

20 世纪,一些新兴的科学技术和手段被广泛地应用于生化的研究。如:同位素示踪,超速离心,氨基酸自动分析仪,X-射线衍射,层析技术,电泳,红外、紫外分光光度法,质谱仪,核磁共振等,使生化研究取得突飞猛进的发展。如著名学者克雷布斯 (Krebs) 提出了三羧酸循环假说、美国鲍林 Pauling)对蛋白质结构的研究、英国桑格(F. Sanger)对蛋白质的氨基酸顺序测定、霍莱那(Khorana) 对人工合成酵母丙氨酸 tRNA 的基因等方面研究,特别要提到沃森(Watson)和克里克 (Crick)创立 DNA 双螺旋结构模型学说是一次重大突破,使生化研究工作提高到分子水平。

三、我国近代学者的贡献

解放前,我国学者对血液分析、制备无蛋白血滤液、血糖定量、蛋白质变性、免疫化学、食品分析等研究工作均做出很大成绩。由于过去因种种原因,发展甚慢。解放后,由于党和人民政府的重视和关怀,社会主义制度优越,在短期内有了飞跃的发展,我国生化工作者作出了巨大的成绩。其中最突出的有:1965 年人工合成有活性的结晶牛胰岛素,1972 年 X-射线衍射法测定猪胰岛素分子空间结构,分辨率达到 $1.8 \text{ \AA}$,1979 年人工合成有 41 个核苷酸组成的酵母丙氨酸转运核糖核酸半分子及 1982 年完成含有 81 个核苷酸的酵母丙氨酸转运核糖核酸等研究,标志着我国生化研究的某些领域已达到世界先进水平。

四、生物化学发展的三个阶段

第一,叙述生物化学阶段:在生物化学发展的萌芽时期,学

者们还只能对生物体的组成成分及其含量等进行分析、测定等研究。

第二，动态生物化学阶段：在叙述生物化学的基础上，进一步深入研究生物体内各种物质代谢变化的规律及其动态平衡的机理。并探讨酶、维生素、激素等参与代谢反应的重要作用。

第三，机能生物化学阶段：由于科学技术的不断提高，有力地推动了生物化学研究工作向前发展。在动态生物化学的基础上，再结合生理机能来研究体内的化学变化。

第三节 生物化学与有关学科的关系

生物化学是当代自然科学领域中发展最迅速的一门边缘科学。由于它不断吸取化学、物理学和生理学等有关学科的新成就和新技术，使它成为生命科学中的非常重要的基础理论学科。它与其他有关学科是互相渗透、密切联系的。

一、生物化学与化学

现代生物化学是在 19 世纪末、20 世纪初从有机化学和生理学的基础上发展起来的。一直到今天，在生物化学的研究工作中仍是离不开化学的方法和技术。例如：对生物物质的分离、纯化或进行定性、定量的测试，对物质组分的结构及其在体内代谢变化等研究，都需要应用分析化学、有机化学、物理化学等理论和方法。

二、生物化学与其他生物学科

当今，生物化学已成为生物科学领域中的领头学科。由于广泛地应用生物化学的理论知识和技术方法、从分子水平来研究各种生命现象，从而促进了整个生物科学的全面发展，进入了分子生物学的新阶段。

生物化学与生理学的关系极为密切。例如：研究生理活动中的有关机理及其化学变化，这非但要有生理学而且还要应用生物化

学的知识和技术。

其他如研究微生物的代谢过程或研究免疫化学程序等，这都需要生物化学。在胚胎学、组织学、细胞学、遗传学等研究工作中，也常常应用生物化学的方法和技术。

三、各种生物化学学科兴起

人们根据研究对象、目的和需要的不同，创立了各种不同的生物化学学科。如植物生物化学、动物生物化学、医用生物化学、微生物生物化学、病理生物化学、食品生物化学及生物物理化学等。

第四节 生物化学在国民经济中的重要意义

生物化学不仅是一门对生命科学有着指导性的基础理论学科，而且也是一门对整个国民经济的发展有着重要性的实际应用学科。每当生物化学有惊人的成就时，这些成就即被迅速广泛地应用到工农业、畜牧业、卫生医药业中去，并有力地推动着这些事业的发展。

一、在工业上的应用

生物化学是食品发酵工业的理论基础。例如在酿造酒时，如何控制微生物的代谢活动，来提高产品的质量和数量，这就需要生物化学的知识。

对于制革工业上的脱毛脱脂，也常常应用生物化学的方法和技术，可得到较好的效果。

二、对农业、畜牧业的作用

在农业上，常要测定农作物的生理活动和新陈代谢的变化，以了解农作物的生长情况。又如对谷物、果实、蔬菜的贮藏或对植物病虫害的防治等工作，这都需要应用生物化学的知识。

要知道家畜家禽的肉、蛋、乳中的蛋白质、脂肪等含量，就要应用生物化学的方法和技术进行测定。

三、医药卫生业的基础

生物化学是临床医学的重要基础。在医疗过程中，常常要测定有关的生化指标，作为诊断疾病的主要依据。在保健工作中，要测定食品中的各种营养成分，使之合理搭配，以增加其营养价值，有益于人体的健康，这是预防疾病发生的一种有效办法。

当筛选某种药品或生产某种成药制品、生化药物、抗菌素时，也常要应用生物化学。

总之，生物化学对国计民生，对社会主义四化建设有着十分重要的意义。

第二章 蛋白质化学

第一节 概 述

蛋白质存在于一切生物体内，是生命现象最基本的物质基础。它在生物体内存在的形式和功能是多种多样的。生物体的各种结构及其功能，多数是通过蛋白质分子而实现的。

蛋白质是生物体的结构物质，一切生物体的细胞和组织的主要成分是蛋白质。人和动物的肌肉主要是蛋白质；软骨、腱是胶原蛋白；毛发、蹄等主要成分是角蛋白。所以蛋白质为生物体形态结构的物质基础。

蛋白质是生物体的功能物质。生物体在新陈代谢的过程中所发生的化学反应，几乎都是在酶的催化下进行的，而酶的本质为蛋白质。生命活动过程中所需要的小分子物质或离子的运转，也是由蛋白质的参与而完成的。生物体防御致病微生物或病毒侵害而产生的抗体，是一类具有高度专一性的蛋白质。大部分调节生理作用的激素是蛋白质或肽类。另外，如人和动物的运动、感觉也和蛋白质分子有关。例如人和动物的运动，要靠肌肉的收缩，也就是由肌球蛋白和肌动蛋白的相对滑动来实现。又例如已观察到，在高等动物的记忆过程中，大脑蛋白质的组成发生明显的变化。

蛋白质的分子组成根据分析，含有碳(50~55%)、氢(5~7%)、氧(20~23%)、氮(12~19%)四种基本元素，此外尚含有微量的硫、磷、铁、锌、铜等元素。其中氮的含量比较恒定，平均为16%，因此可用开氏定氮等方法，测定生物样品的含氮量，从而计

算出粗蛋白的含量（每克氮相当于 6.25 克蛋白质）。

现在完全证实，蛋白质是一类含氮的生物大分子，分子量很大，其分子量可以在 6000 左右到数百万，甚至数千万。结构也很复杂。但是如果用酸、碱处理或酶促降解，可以使其彻底水解，最后得到各种氨基酸，故蛋白质是由氨基酸组成的。一个蛋白质大分子中，含有许多种氨基酸，它们互相连接成长链分子。各种蛋白质分子链上的氨基酸的种类、数目、化学性质和排列顺序，决定着该蛋白质的空间结构和功能。因此，研究蛋白质，首先必须了解氨基酸的结构、性质和分析方法。

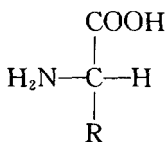
第二节 蛋白质的组成单位——氨基酸

一、氨基酸的结构

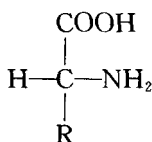
目前已经知道在蛋白质分子中存在的、受遗传密码支配的氨基酸有 20 种。20 种氨基酸的结构见表 2-1。它们在化学结构上有下列特点：

（一） α -氨基酸结构通式

除脯氨酸外，都为 α -氨基酸，氨基（ $-\text{NH}_2$ ）总是结合在与羧基（ $-\text{COOH}$ ）相连的 α -碳原子上。其结构通式为：



L- α -氨基酸



D- α -氨基酸

其中 R 代表侧链。各种氨基酸的区别在于侧链互不相同。

（二）构型

从结构通式可以看出，除 R 是 H 原子的甘氨酸外，其他所有氨基酸的 α -碳原子，都为不对称碳原子（或手性碳原子）。根据与 α -碳原子相连的四个基团在空间的构型，可将氨基酸分为 *L*-型

(绝对构型为 *S* 型)和 *D*-型(绝对构型为 *R* 型)。组成蛋白质的氨基酸都为 *L*-型(绝对构型为 *S* 型)氨基酸。但在生物体中尚有少量的 β -氨基酸,如大脑中有 β -丙氨酸,在某些细菌产生的抗菌素中,也含有 *D*-型氨基酸。

在蛋白质中存在的另一些氨基酸,不受遗传密码控制,它们是在多肽合成后再在氨基酸残基上进行修饰而成的。如 *L*-胱氨酸和 *L*-羟脯氨酸等。

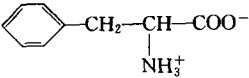
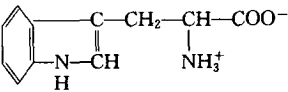
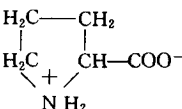
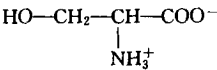
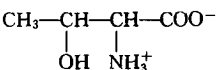
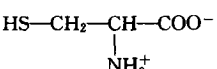
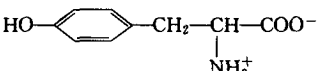
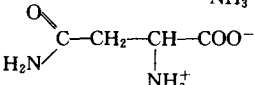
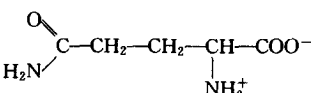
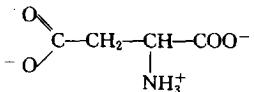
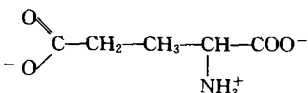
二、氨基酸的分类

20 种氨基酸,根据它们的组成、结构和性质,可以有几种分类法。由于各种氨基酸性质的区别在于侧链,并且侧链的性质与蛋白质的性质及其空间结构有重要关系。按侧链性质可分为五类,详细见表 2-1。

表 2-1 氨基酸分类表

侧链性质	氨基酸名称	缩写符号	化 学 结 构 式
非 极 性 脂 肪 类 侧 链 氨 基 酸	甘氨酸	Gly	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
	丙氨酸	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
	缬氨酸	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ / \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
	亮氨酸	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ / \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
	异亮氨酸	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \quad \\ \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
	蛋氨酸	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$

续表

侧链性质	氨基酸名称	缩写符号	化学结构式
非极性杂环及芳香侧链 氨基酸	苯丙氨酸	Phe	
	色氨酸	Try	
	脯氨酸	Pro	
不带电荷极性侧链氨基酸	丝氨酸	Ser	
	苏氨酸	Thr	
	半胱氨酸	Cys	
	酪氨酸	Tyr	
	天冬酰胺	Asn	
	谷氨酰胺	Gln	
带负电荷极性 侧链氨基酸	天冬氨酸	Asp	
	谷氨酸	Glu	

续表

侧链性质	氨基酸名称	缩写符号	化 学 结 构 式
带正电荷极性侧链氨基酸	赖氨酸	Lys	$ \begin{array}{c} \text{H}_3^+ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $
	精氨酸	Arg	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2^+ \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $
	组氨酸	His	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \quad \\ \text{HN}^+ \quad \text{NH} \quad \text{NH}_3^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} $

三、氨基酸的理化性质

(一)氨基酸的状态和溶解性

α -氨基酸为白色晶体,熔点很高,大多在 200°C 以上。绝大多数都能溶于水。也能不同程度地溶于稀酸或稀碱中。除脯氨酸和羟脯氨酸能溶于乙醇或乙醚外,其他都不能溶于有机溶剂。通常用酒精能把氨基酸从其溶液中沉淀出来。

(二)氨基酸的旋光性

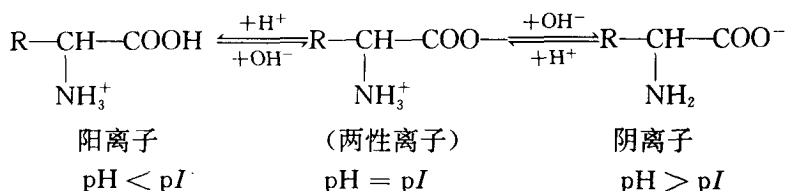
除甘氨酸外,其他 α -氨基酸都含有不对称碳原子,因此都有旋光性。组成蛋白质的各种 L -型 α -氨基酸中,有的为左旋(—),有的为右旋(+),但以左旋的比较多。

(三)氨基酸的两性离解和等电点

氨基酸分子中同时含有碱性的氨基和酸性的羧基,因此既可接受质子,也可离解出质子,具有酸、碱两性性质,是两性物质。现已证明,氨基酸分子中的羧基给出的质子,能为其氨基所接受,而成为带双重电荷的两性离子(即偶极离子)。氨基酸在水溶液及晶体中主要以两性离子形式存在。

由于氨基酸具有两性离子这一结构特点,它既能作酸式离解,

又能作碱式离解，这样在加碱或加酸时所起的变化，可用反应式表示如下：



从上式可以看出：在不同的 pH 值条件下，氨基酸能以阳离子、阴离子和两性离子三种不同的形式出现。例如甘氨酸在 pH5.97 的水溶液中主要以两性离子形式存在；当加入酸时，则变为阳离子；当加入碱时，则变为阴离子。所以氨基酸的羧基和氨基的离解度决定于环境的 pH 值。

在外电场中，阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动。当调节某种氨基酸溶液的 pH 值至不导电时，离子既不向阳极移动，也不向阴极移动，这时溶液的 pH 值，称为这种氨基酸的等电点。等电点以 pI 表示。氨基酸在等电点时主要以两性离子状态存在。如果溶液的 pH 值大于这种氨基酸的等电点时，则氨基酸成为阴离子；如果溶液的 pH 值小于这种氨基酸的等电点时，则氨基酸成为阳离子。

由于各种氨基酸的分子结构不同、氨基和羧基的相对数目不同、又受分子中其他基团的影响，各种氨基酸的等电点不同。氨基酸的等电点为氨基酸的特征常数。各种氨基酸的等电点，一般通过实验在一定的缓冲溶液中测定，也可从氨基酸的 pK 值求得。由氨基酸的解离公式推导可知，氨基酸 pI 就是该氨基酸为两性离子时的两侧解离基团的 pK 值之和的一半。例 丙氨酸的 pI：

$$\text{p}K_1(-\text{COOH}) = 2.35 \quad \text{p}K_2(-\text{NH}_3^+) = 9.69$$

$$\text{所以 } \text{pI} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{2.35 + 9.69}{2} = 6.02$$

组成蛋白质常见氨基酸的离解常数和等电点如表 2-2 所示。

表 2-2 各种氨基酸在 25℃时 pK 和 pI 的近似值

氨基酸名称	$pK_1(\alpha\text{-COOH})$	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	10.28	6.18
半胱氨酸(30℃)	1.96	8.18(SH)	(NH_3^+)	5.07
胱氨酸(30℃)	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)	9.6(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	10.53	5.65
赖氨酸	2.18	8.95($\alpha\text{-NH}_3^+$)	($\epsilon\text{-NH}_3^+$)	9.74
精氨酸	2.17	9.04(NH_3^+)	12.48(胍基)	10.97
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

因为羧基的离解度大于氨基的离解度，一般一氨基一羧基氨基酸的等电点都小于 $pH7$ (例脯氨酸 $pI = 6.3$)，二羧基一氨基氨基酸的等电点较低 (例天冬氨酸 $pI = 2.77$)，一羧基二氨基氨基酸的等电点则较高 (例精氨酸 $pI = 10.97$)。

各种氨基酸在等电点时其溶解度为最小，即氨基酸在其等电点时最易沉淀。根据这一原理，对于一个含有多种氨基酸的混合液，可以分步调节其 pH 值到某一氨基酸等电点，从而使该氨基酸沉淀，以达到分离的目的。

由于各种氨基酸的等电点不同，故在同一 pH 值溶液中，它们

所带的电荷也不同。例如在 pH6 的溶液中,甘氨酸、丙氨酸是两性离子,谷氨酸、天冬氨酸为阴离子,而赖氨酸、精氨酸则以阳离子状态存在。利用这一性质,可以通过离子交换法,电泳法等,在实验室或工业生产上将混合氨基酸进行分离。

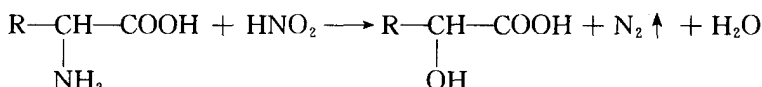
(四)氨基酸的化学反应

α -氨基酸中有多种功能基团,其化学反应可按功能基团分为四个方面: α -氨基、 α -羧基、 α -氨基与 α -羧基及侧链基团的反应。前三个方面是 α -氨基酸所共有的。现在选择主要的性质进行介绍。

1. α -氨基的反应:

α -氨基酸中的氨基是伯胺基,因此它具有伯胺的各种反应。

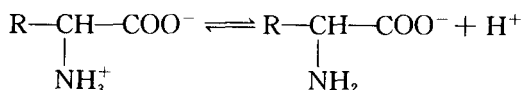
(1) 与亚硝酸反应:在室温下亚硝酸能与 α -氨基酸的氨基起反应,生成羟酸,并定量地放出氮气,所生成的氮气可用气体分析仪器加以测定,即可算出氨基酸的含量。这是文司莱克法测定氨基酸的原理。其反应式为:



脯氨酸、羟脯氨酸环中的亚氨基,精氨酸、组氨酸和色氨酸环中的结合氮都不与亚硝酸作用。 ϵ -氨基(赖氨酸)与亚硝酸作用很慢。

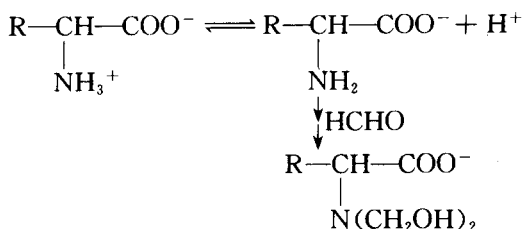
(2) 与甲醛的反应:

由于氨基酸是两性电解质,在水溶液中有如下平衡:

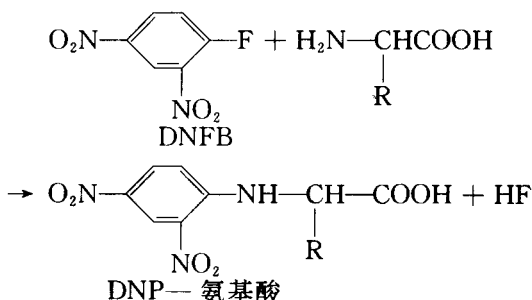


在溶液中,氨基酸分子主要是两性离子,故不能用酸、碱滴定其含量。而甲醛在常温下,可与氨基酸的一 NH_2 结合成二羟甲基氨基酸,促使一 NH_2 离解出 H^+ ,使溶液的 pH 值下降,酸性增加,这样就可使用酚酞作指示剂,用标准 NaOH 溶液滴定,故称为甲醛滴定法。此法用来测定游离氨基的含量,从而可知蛋白质水解程度。

(3) 与 2,4-二硝基氟苯反应,氨基酸的 α -氨基在碱性溶液

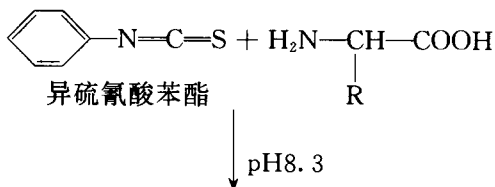


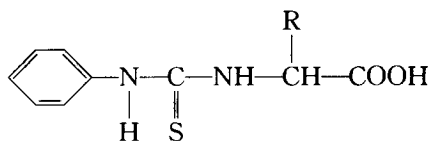
中很容易与 2, 4-二硝基氟苯作用, 生成稳定的黄色 2, 4-二硝基苯氨基酸(简称 DNP—氨基酸)。



多肽或蛋白质 N-端的氨基酸也能与 2, 4-二硝基氟苯作用生成 2, 4-二硝基苯多肽或 DNP—蛋白质。因硝基苯与氨基牢固结合, 不易水解, 因此当 DNP—蛋白质水解时, 其他肽键都水解, 只有 DNP 基仍与末端氨基酸结合, 形成黄色 DNP 氨基酸, 与其他氨基酸分开。如此反复进行, 便可从 N-端鉴定蛋白质分子中的氨基酸的连接方式。

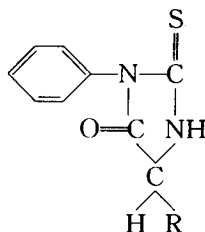
(4) 与异硫氰酸苯酯反应 在弱碱条件下, 氨基酸的 α -氨基与异硫氰酸苯酯反应, 形成相应的苯氨基硫甲酰衍生物, 后者在无水酸作用下发生环化, 生成相应的苯乙内酰硫脲衍生物。





苯氨基硫甲酰衍生物

↓ 无水 HF



苯乙内酰硫脲衍生物

蛋白质和多肽链 N-末端氨基酸也可与异硫氰酸苯酯起反应，生成苯氨基硫甲酰蛋白质。苯氨基硫甲酰蛋白质在酸性溶液中水解，生成苯乙内酰硫脲氨基酸，和比原来少一个氨基酸残基的多肽链。苯乙内酰硫脲氨基酸经乙酸乙酯抽提后，用层析法进行鉴定，确定肽链 N-末端氨基酸种类。如此重复进行，就可以测定出多肽链 N-端的氨基酸排列顺序。目前使用的多肽或蛋白质中氨基酸排列的自动分析仪是根据此原理设计的。

2. α -羧基的反应：

(1) 成盐或成酯反应：

氨基酸的 α -羧基能与碱作用生成盐，也能与醇作用生成酯。

反应式：

