

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第8章 酶通论



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

一、酶的特性

- （一）什么是酶？
- 酶是活细胞产生的一类具有催化功能的生物分子，所以又称为生物催化剂 **Biocatalysts** 。
- 绝大多数的酶都是蛋白质。
- 酶催化的生物化学反应，称为酶促反应 **Enzymatic reaction**。
- 在酶的催化下发生化学变化的物质，称为底物 **substrate**。

一、酶的特性

(二) 酶和一般催化剂的共性

- 1, 用量少而催化效率高;
- 2, 它能够改变化学反应的速度, 但是不能改变化学反应平衡。
- 3, 酶能够稳定底物形成的过渡状态, 降低反应的活化能, 从而加速反应的进行。

一、酶的特性

(三) 酶催化作用特性：高效率、专一性、可调控

1. 高效性

- 酶的催化作用可使反应速度提高 $10^6 - 10^{12}$ 倍。
- 例如：过氧化氢分解
- $$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$
- 用 Fe^{+} 催化，效率为 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/mol.S}$ ，而用过氧化氢酶催化，效率为 $6 \times 10^6 \text{ mol/mol.S}$ 。
- 用 α -淀粉酶催化淀粉水解，1克结晶酶在 65°C 条件下可催化2吨淀粉水解

一、酶的特性

(三) 酶催化作用特性

2、专一性或选择性

- 酶的专一性 **Specificity**
- 又称为特异性，是指酶在催化生化反应时对底物的选择性

一、酶的特性

(三) 酶催化作用特性

3. 反应条件温和，容易失活

- 酶促反应一般在pH 5-8 水溶液中进行，反应温度范围为20-40°C。
- 高温或其它苛刻的物理或化学条件，将引起酶的失活（不稳定性）。

一、酶的特性

(三) 酶催化作用特性

4. 酶活力可调节控制

- 如抑制剂调节、共价修饰调节、反馈调节、酶原激活及激素控制等。

5. 某些酶催化活力与辅酶、辅基及金属离子有关。

二、酶的化学本质及其组成

(一) Enzyme的化学本质

Enzyme的化学本质是蛋白质，具有蛋白质相同的理化性质。

(二) Enzyme的组成和分类

- 1、简单蛋白质：如脲酶、蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶及核糖核酸酶等。
- 2、缀合蛋白质：蛋白质部分，又叫酶蛋白
非蛋白质部分，又叫辅助因子

全酶 = 酶蛋白 + 辅助因子

如铁黄素蛋白

酶蛋白的功能：决定酶反应的专一性

辅助因子的功能：直接对电子、原子或某些化学基团起传递作用。

二、酶的化学本质及其组成

(三) 根据酶蛋白分子的特点分

- 1、单体酶：一条多肽链组成的酶，如溶菌酶、胰蛋白酶；
- 2、寡聚酶：由两个或两个以上的亚基组成的酶，如磷酸化酶a；
- 3、多酶复合体：是几种酶靠非共价键彼此嵌合而成，如脂肪酸合成酶复合体；

(四) Enzyme的辅助因子 (324页)

- 1、辅酶：与酶蛋白松散结合的辅助因子，可用透析方法除去；
- 2、辅基：以共价键和酶蛋白较牢固地结合在一起，不容易用透析方法除去，如细胞色素氧化酶与铁卟啉辅基。

三、酶的命名及分类

(一) 酶的命名

- (1) 习惯命名法（1961年以前）：
 - 1, 根据其催化底物来命名；
 - 2, 根据所催化反应的性质来命名；
 - 3, 结合上述两个原则来命名，
 - 4, 有时在这些命名基础上加上酶的来源或其它特点。

如 淀粉酶、蛋白酶、水解酶、胃蛋白酶等。

三、酶的命名及分类

(一) 酶的命名

(2) 国际系统命名法

国际酶学会议1961年提出的一个新的系统命名及系统分类的原则，规定每一种酶有一个系统名称和习惯名称。

- 系统名称包括底物名称、构型、反应性质，最后加一个酶字。

- 例如：

- 习惯名称：谷丙转氨酶

- 系统名称：丙氨酸： α -酮戊二酸氨基转移酶

- 酶催化的反应：

- 谷氨酸 + 丙酮酸 \longrightarrow α -酮戊二酸 + 丙氨酸

三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

“国际系统分类法及编号” (240页)

将所有的酶促反应按反应性质分为六大类，每一大类又分为若干个亚类和亚亚类，分别用1、2、3、4、5、……编号。

所以每一个酶的分类编号由四个数字组成，数字间用“.”隔开，编号之前冠以EC (Enzyme Commission)。

- 1、氧化还原酶类 如：乳酸脱氢酶： EC1.1.1.27
- 2、转移酶类 如：谷丙转氨酶： EC2.6.1.2
- 3、水解酶类 如：亮氨酸氨肽酶： EC3.4.1.1
- 4、裂合酶类 如：醛缩酶： EC4.1.2.7
- 5、异构酶类
- 6、合成酶类 或连接酶类

三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(1) 水解酶 hydrolase

- 水解酶催化底物的加水分解反应。
- 主要包括淀粉酶、蛋白酶、核酸酶及脂酶等。
- 例如，脂肪酶 (Lipase) 催化的脂的水解反应：



三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(2) 氧化-还原酶 Oxidoreductase

- 氧化-还原酶催化氧化-还原反应。
- 主要包括脱氢酶 (dehydrogenase) 和氧化酶 (Oxidase)。
- 如，乳酸 (Lactate) 脱氢酶催化乳酸的脱氢反应。

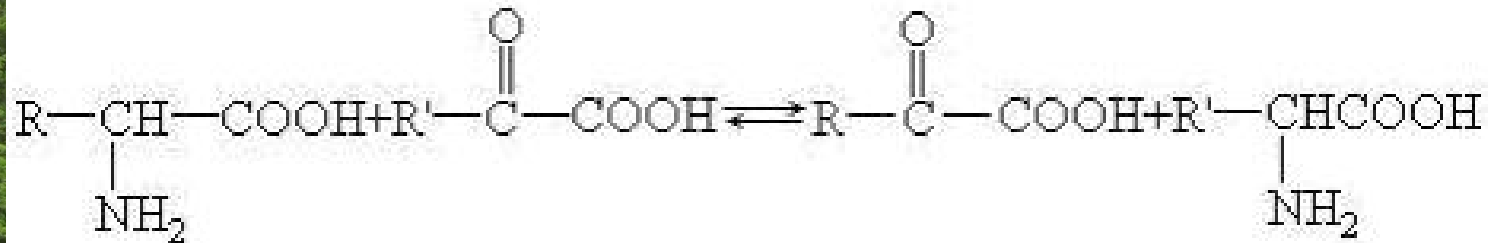


三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(3) 转移酶 Transferase

- 转移酶催化基团转移反应，即将一个底物分子的基团或原子转移到另一个底物的分子上。
例如，谷丙转氨酶催化的氨基转移反应。

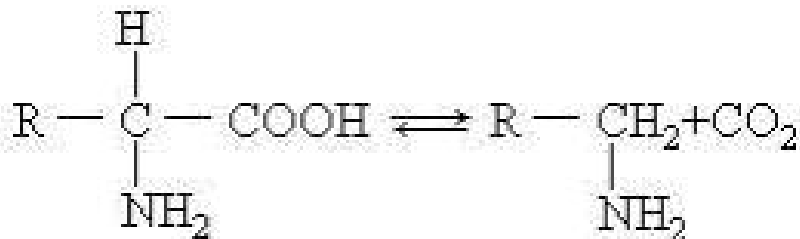


三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(4) 裂合酶 Lyase

- 裂合酶催化从底物分子中移去一个基团或原子形成双键的反应及其逆反应。
- 主要包括醛缩酶、水化酶及脱氨酶等。
- 例如，脱羧酶

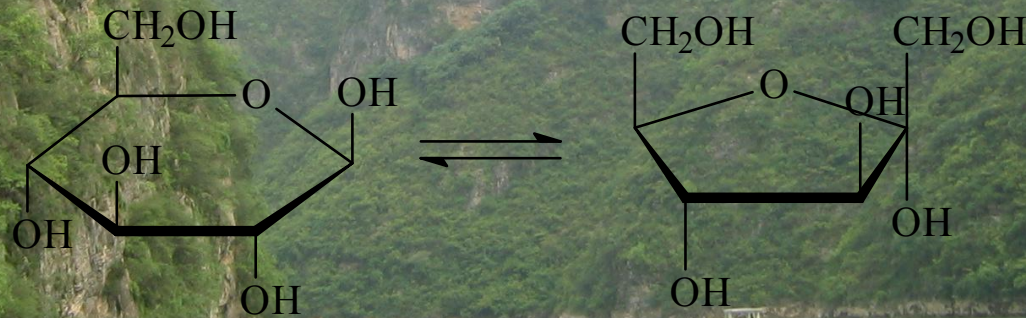


三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(5) 异构酶 Isomerase

- 异构酶催化各种同分异构体的相互转化，即底物分子内基团或原子的重排过程。例如，6-磷酸葡萄糖异构酶催化的反应。

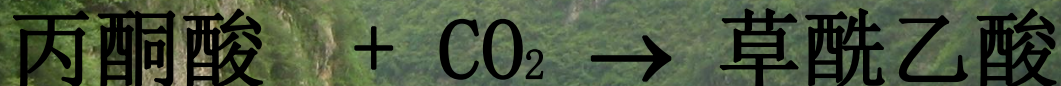


三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(6) 合成酶 Ligase or Synthetase

- 合成酶，又称为连接酶，能够催化C-C、C-O、C-N 以及C-S 键的形成反应。这类反应必须与ATP分解反应相互偶联。
- $A + B + ATP + H-O-H \rightleftharpoons A - B + ADP + Pi$
- 例如，丙酮酸羧化酶催化的反应。

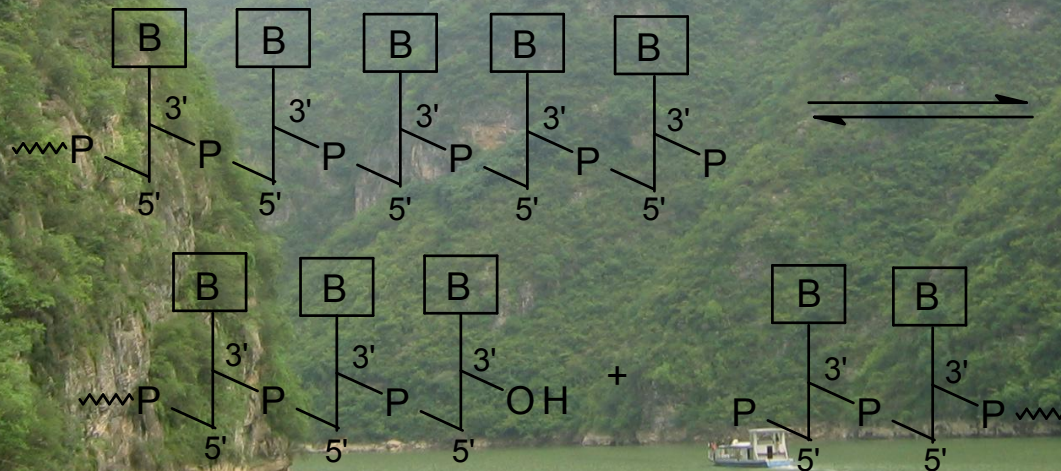


三、酶的命名及分类

(二) 酶的分类

(7) 核酸酶（催化核酸） ribozyme

- 核酸酶是唯一的非蛋白酶。它是一类特殊的RNA，能够催化RNA分子中的磷酸酯键的水解及其逆反应。



四、酶的结构及催化作用机制

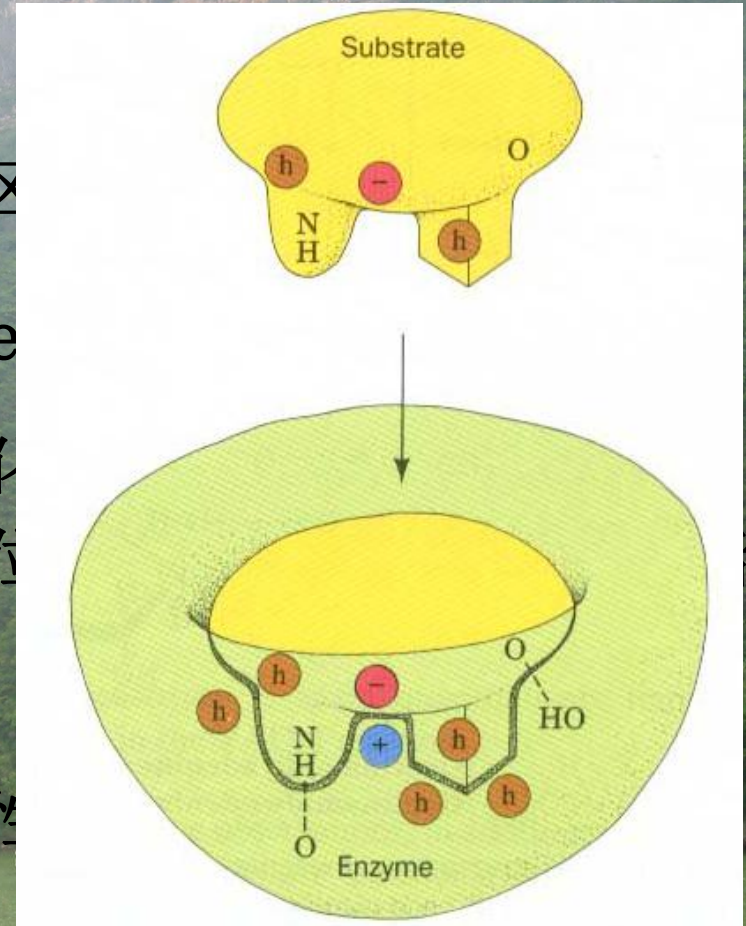
(一) 酶分子的结构特点

1. 结合部位 Binding site

酶分子中与底物结合的部位或区

2. 催化部位 catalytic site

- 酶分子中促使底物发生化学变化
- 通常将酶的结合部位和催化部位统称为活性中心。
- 结合部位决定酶的专一性，
- 催化部位决定酶所催化反应的性

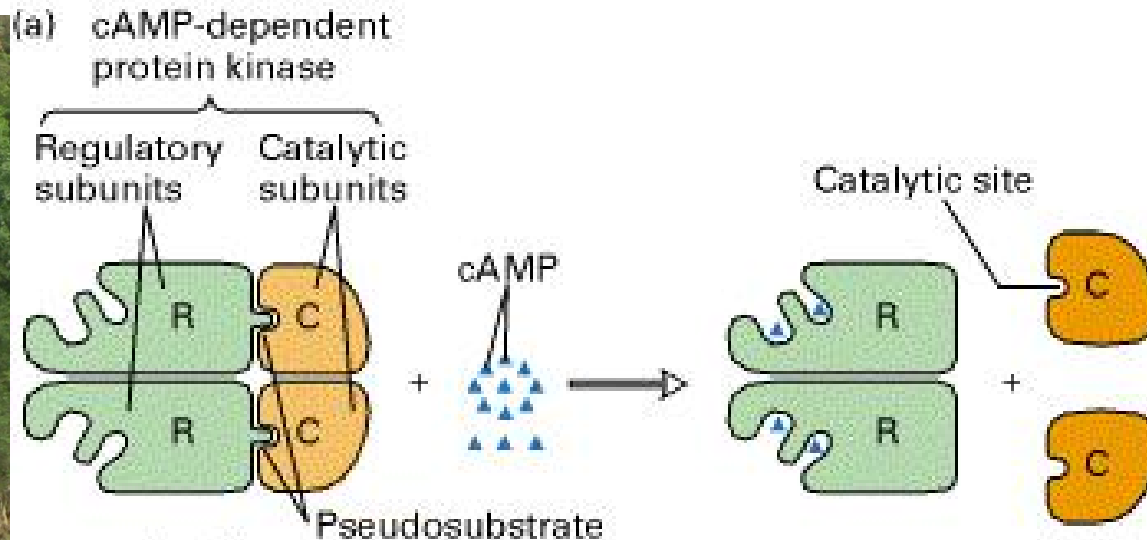


四、酶的结构及催化作用机制

(一) 酶分子的结构特点

3. 调控部位 Regulatory site

- 酶分子中存在着一些可以与其他分子发生某种程度的结合的部位，从而引起酶分子空间构象的变化，对酶起激活或抑制作用。



四、酶的结构及催化作用机制

(二) 酶催化反应的专一性

(1) 反应专一性

- 酶一般只能选择性地催化一种或一类相同类型的化学反应。

(2) 底物专一性

- 一种酶只能作用于某一种或某一类结构性质相似的物质。

① 结构专一性

② 立体化学专一性

A、绝对专一性

B、相对专一性

- 有些酶对底物的要求非常严格，只作用于一个特定的底物。这种专一性称为绝对专一性

(Absolute specificity)

B、相对专一性

- 有些酶的作用对象不是一种底物，而是一类化合物或一类化学键。这种专一性称为相对专一性(*Relative Specificity*)。
- 包括族(*group*)专一性。如 β -葡萄糖苷酶，催化由 β -葡萄糖所构成的糖苷水解，但对于糖苷的另一端没有严格要求。
- 和键(*Bond*)专一性。如酯酶催化酯的水解，对于酯两端的基团没有严格的要求。

② 立体化学专一性

Stereochemical Specificity

I、光学专一性 Optical Specificity

- 酶的一个重要特性是能专一性地与手性底物结合并催化这类底物发生反应。
- 例如，淀粉酶只能选择性地水解D-葡萄糖形成的1, 4-糖苷键

② 立体化学专一性

Stereochemical Specificity

II、几何专一性

geometrical specificity

- 有些酶只能选择性催化某种几何异构体底物的反应，而对另一种构型则无催化作用。
- 如延胡索酸水合酶只能催化延胡索酸水合生成苹果酸，对马来酸则不起作用。

四、酶的结构及催化作用机制

(三) 酶作用专一性的机制

- 酶分子活性中心部位，一般都含有多个具有催化活性的手性中心，这些手性中心对底物分子构型取向起着诱导和定向的作用，使反应可以按单一方向进行。
- 酶能够区分对称分子中等价的潜手性基团。

(a) “三点结合”的催化理论。认为酶与底物的结合处至少有三个点，而且只有一种情况是完全结合的形式。只有这种情况下，不对称催化作用才能实现。

(b) 锁钥学说：认为整个酶分子的天然构象是具有刚性结构的，酶表面具有特定的形状。酶与底物的结合如同一把钥匙对一把锁一样



- **(c) 诱导契合学说：**该学说认为酶表面并没有一种与底物互补的固定形状，而只是由于底物的诱导才形成了互补形状。

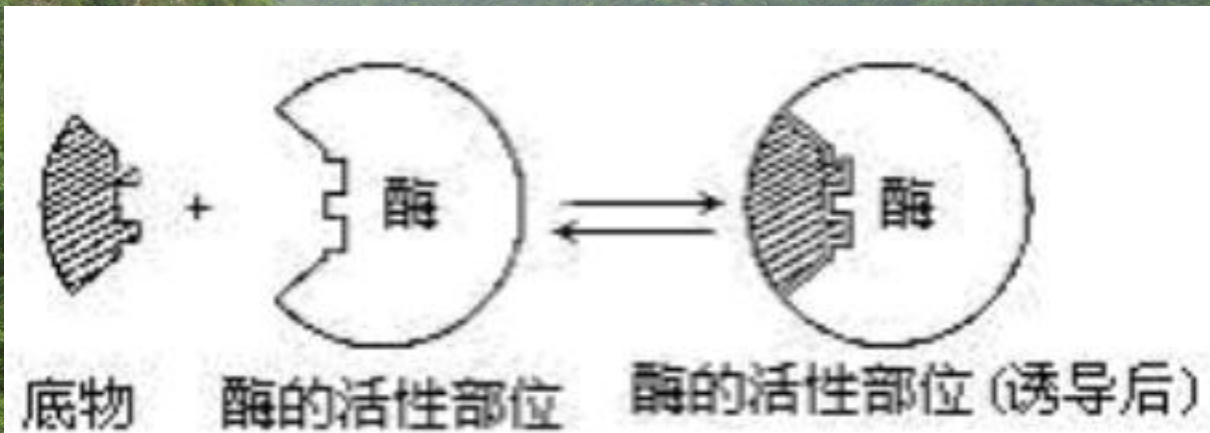


图7-8 酶的诱导契合示意

四、酶的结构及催化作用机制

(四) 酶作用高效率的机制

- 1, 中间产物学说

- 在酶催化的反应中，第一步是酶与底物形成酶—底物中间复合物。当底物分子在酶作用下发生化学变化后，中间复合物再分解成产物和酶。



- 许多实验事实证明证明了E—S复合物的存在。E—S复合物形成的速率与酶和底物的性质有关。

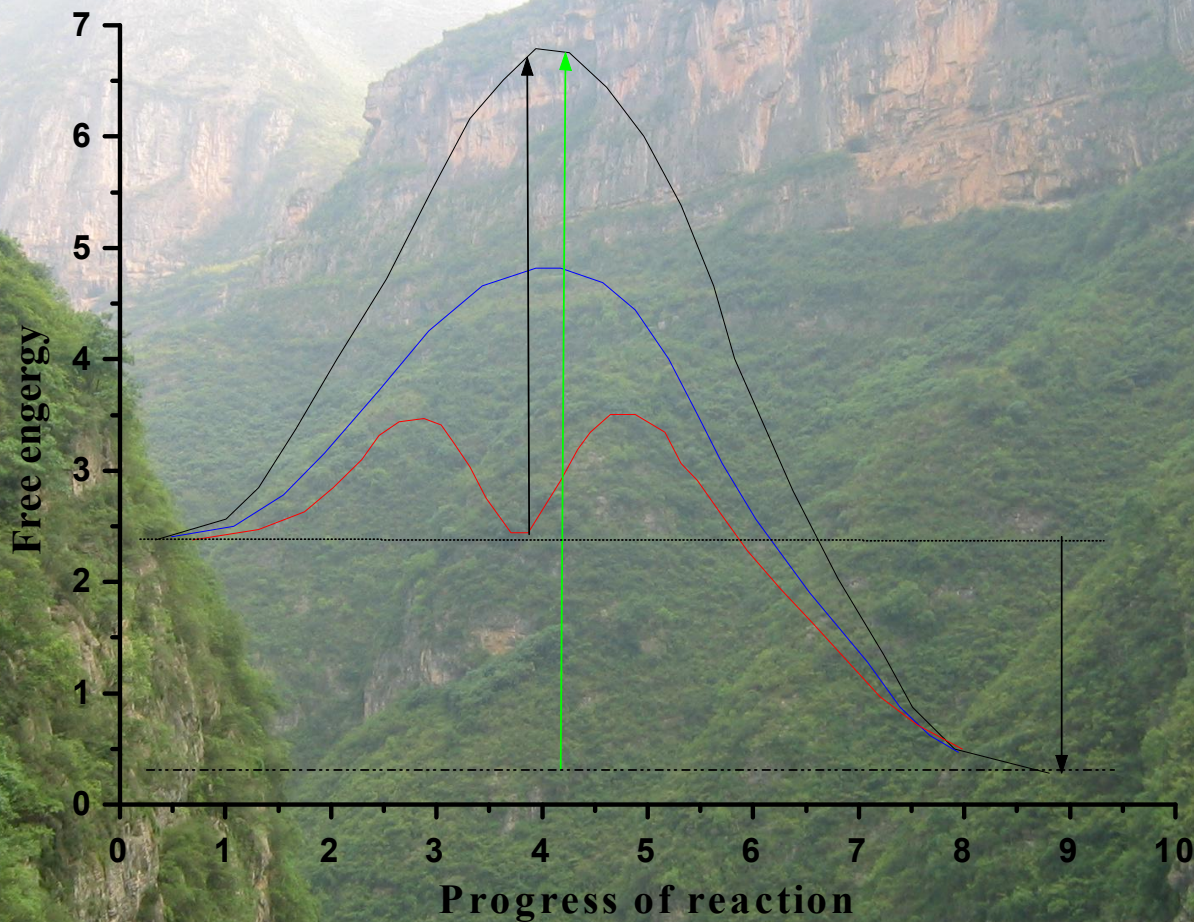
四、酶的结构及催化作用机制

(四) 酶作用高效率的机制

2. 活化能降低

- 酶促反应： $E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons ES^\ddagger$
- $\longrightarrow EP \longrightarrow E + P$
- 反应方向，即化学平衡方向，主要取决于反应自由能变化 ΔH^P 。
- 而反应速度快慢，则主要取决于反应的活化能 E_a 。
- 催化剂的作用是降低反应活化能 E_a ，从而起到提高反应速度的作用

反应过程中能的变化



- 酶催化作用的本质是酶的活性中心与底物分子通过短程非共价力(如氢键, 离子键和疏水键等)的作用, 形成E-S反应中间物,
- 其结果使底物的价键状态发生形变或极化, 起到激活底物分子和降低过渡态活化能作用。

五、酶活力的测定和分离纯化

(一) Enzyme活力的测定

1、酶活力与酶反应速度：活力越高，酶催化的反应速度越快

2、Enzyme的活力单位 (U, active unit)

1961年国际酶学会议规定：1个酶活力单位，是指在特定条件下（温度为 25°C ，pH及底物浓度等均为最适条件），在1分钟内能转化1微摩尔 (μmol) 底物的酶量，或是转化底物中1微摩尔的有关基团的酶量。

3、Enzyme的比活力(specific activity)

比活力的大小，也就是酶含量的大小，即每毫克蛋白所具有的酶活力，一般用“单位/毫克蛋白(U/mg)”来表示。

五、酶活力的测定和分离纯化

(二) Enzyme分离和纯化

Enzyme的分离提纯

- 1、选材；
- 2、破碎；
- 3、抽提；
- 4、分离及提纯；
- 5、结晶；
- 6、保存。

整个过程注意酶蛋白的变性与失活。

六、核酶（339页）

核酶(Ribozyme)

Cech 和Altman发现核酸分子也有酶活性，从根本上改变了以往认为只有蛋白质才具有催化功能的概念。由此，Cech 和Altman获得了1989年的诺贝尔化学奖。

- 意义：
- 1、作为RNA的限制性内切酶
 - 2、作为抗病因子
 - 3、生命起源的探索

七、抗体酶

抗体酶(Abzyme)

1986年美国《Science》周刊发表了来自Lerner和Schultz的有关具有酶催化性质的抗体研究报告。

意义：利用抗体酶专一性地破坏病毒蛋白质以及清除体内“垃圾”如血管凝快等。还可用于可卡因吸毒患者的治疗和减轻癌症治疗的副作用。在制药工业，立体专一性的抗体酶有助于解决令人头痛的对映体拆分的难题

八、酶工程简介

以上内容以自学为主，尤以核酶为重要。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第九章 酶促反应动力学

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

一、化学动力学基础

1、化学动力学基础：了解反应速率及其测定、反应分子数和反应级数、各级反应的特征（351页）。

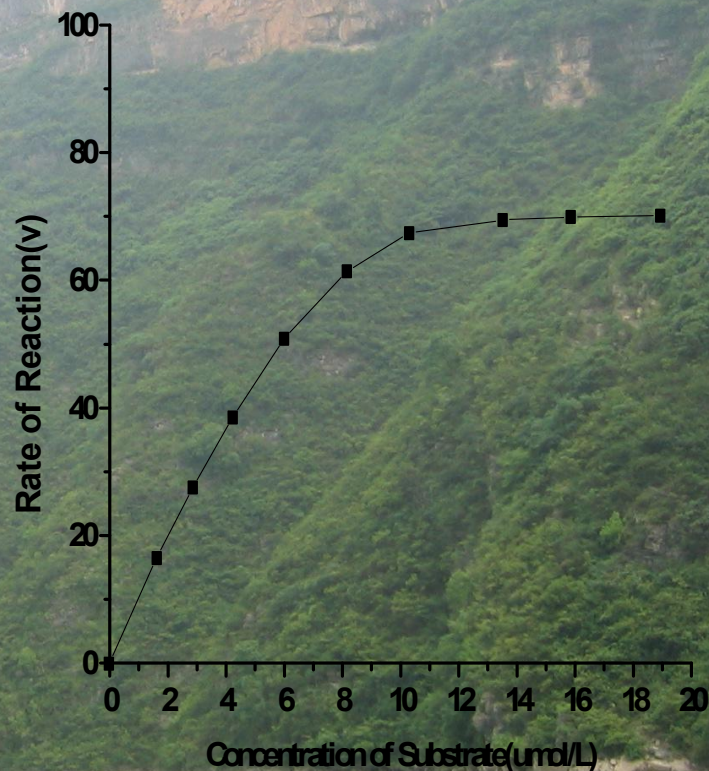
2、什么叫酶促反应动力学？(Kinetics of enzyme-catalyzed reaction)

酶促反应动力学是研究酶促反应的速度以及影响此速度的各种因素的科学，是酶工程研究中的一个重要内容。

二、底物浓度对酶反应速度的影响

1、底物浓度对酶促反应速度的影响

- 在低底物浓度时，反应速度与底物浓度成正比，表现为一级反应特征。
- 当底物浓度达到一定值，几乎所有的酶都与底物结合后，反应速度达到最大值（ V_{max} ），此时再增加底物浓度，反应速度不再增加，表现为零级反应。



酶被底物饱和现象和“中间络合物”假说



二、底物浓度对酶反应速度的影响

2、酶促反应的动力学方程式——米氏学说的提出

(1) 1913年Michaelis 和 Menten提出酶促动力学的基本原理——米氏方程

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

- K_m 即为米氏常数，
- V_{\max} 为最大反应速度

- 当反应速度等于最大速度一半时，即 $V = 1/2 V_{\max}$ ， $K_m = [S]$
- 上式表示，米氏常数是反应速度为最大值的一半时的底物浓度。
- 因此，米氏常数的单位为mol/L。

When $[S]$ is very low ($\ll K_m$), $V_o = V_{\max} [S] / K_m$

when $[S]$ is very high ($\gg K_m$), $V_o = V_{\max}$

二、底物浓度对酶反应速度的影响

2、酶促反应的动力学方程式——米氏学说的提出

(2) 米氏常数 (K_m) 的意义

- 1、 K_m 值是酶的特征常数之一，跟只跟酶的性质有关，而与酶的浓度无关（359页）。
- 2、 K_m 值作为常数只是对一定的底物、一定的pH、一定的温度条件而言，测定酶的 K_m 值可以作为鉴别酶的一种手段。
- 3、 $1/K_m$ 可以表示酶对底物亲和力的大小， $1/K_m$ 越大，表明亲和力越大，多底物酶有不同的 K_m 值，最适底物的 K_m 值最小。
- 4、 K_m 值与米氏方程的应用

二、底物浓度对酶反应速度的影响

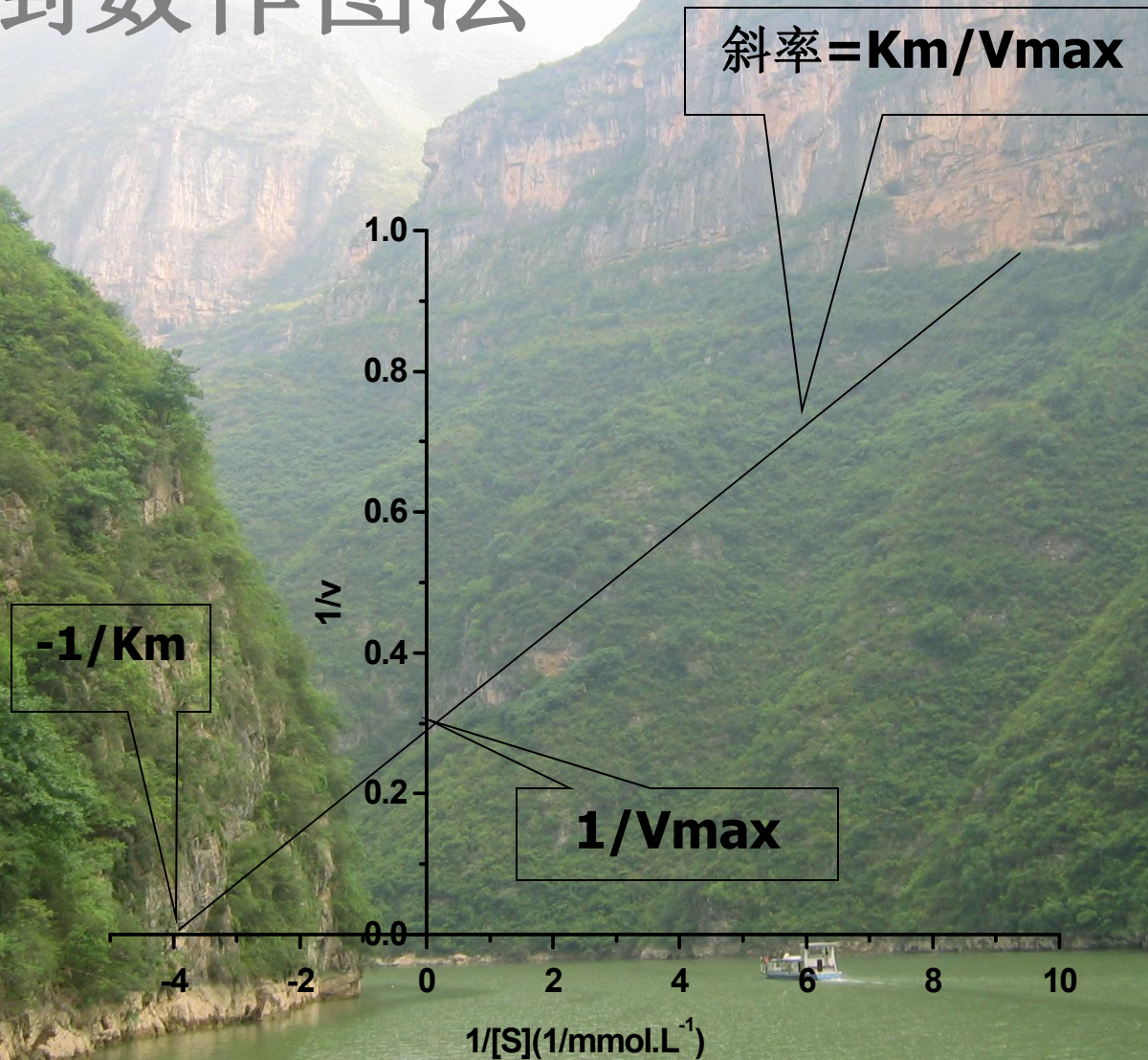
2、酶促反应的动力学方程式——米氏学说的提出

(3) 米氏常数的求法——双倒数作图法 (362页)

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

双倒数作图法

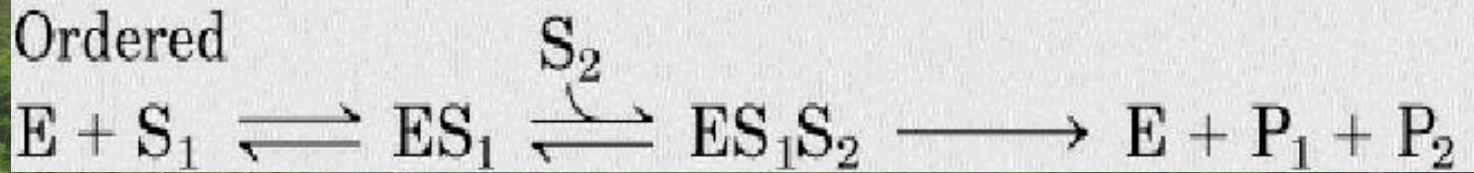


二、底物浓度对酶反应速度的影响

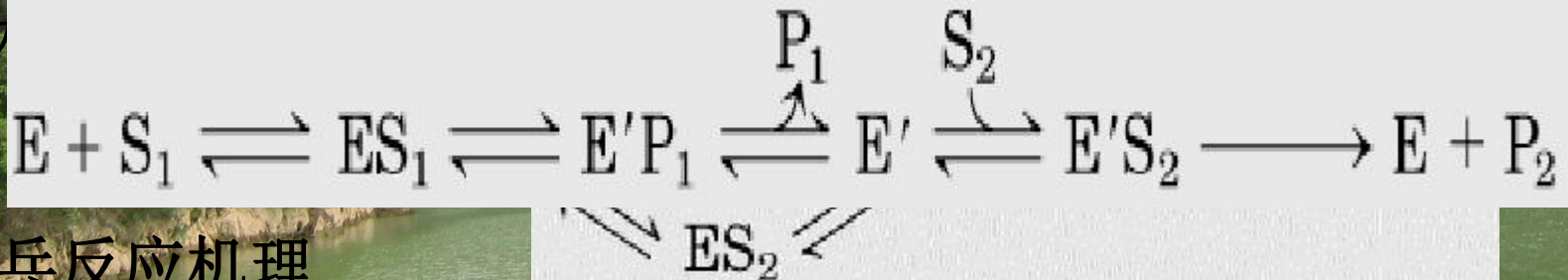
3、多底物的酶促反应动力学



1、依次反应机理



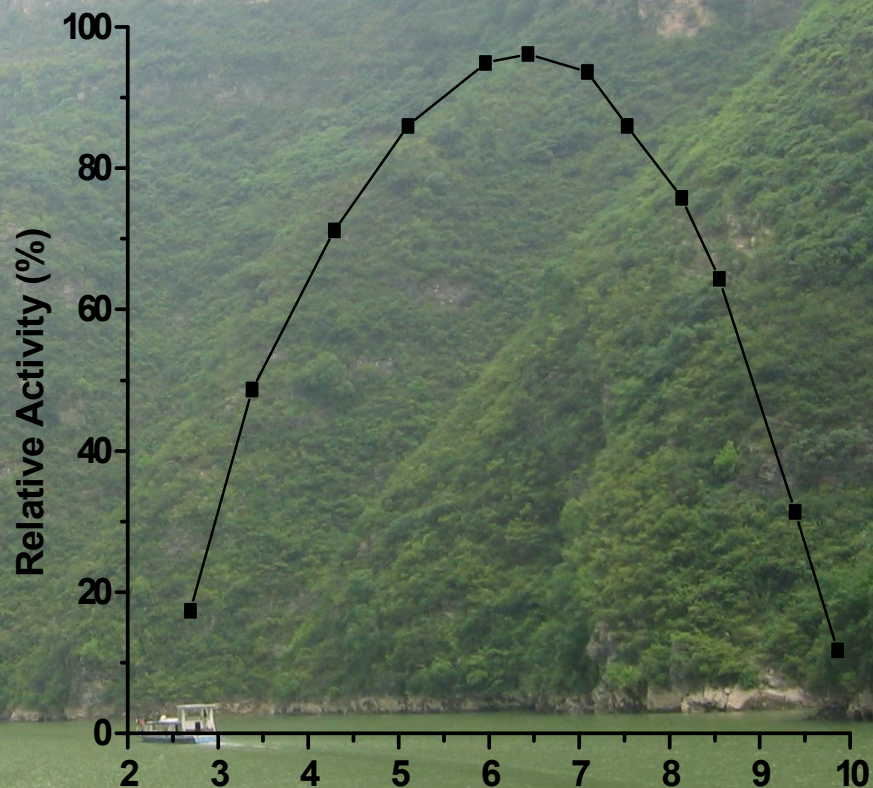
2、随



3、乒乓反应机理

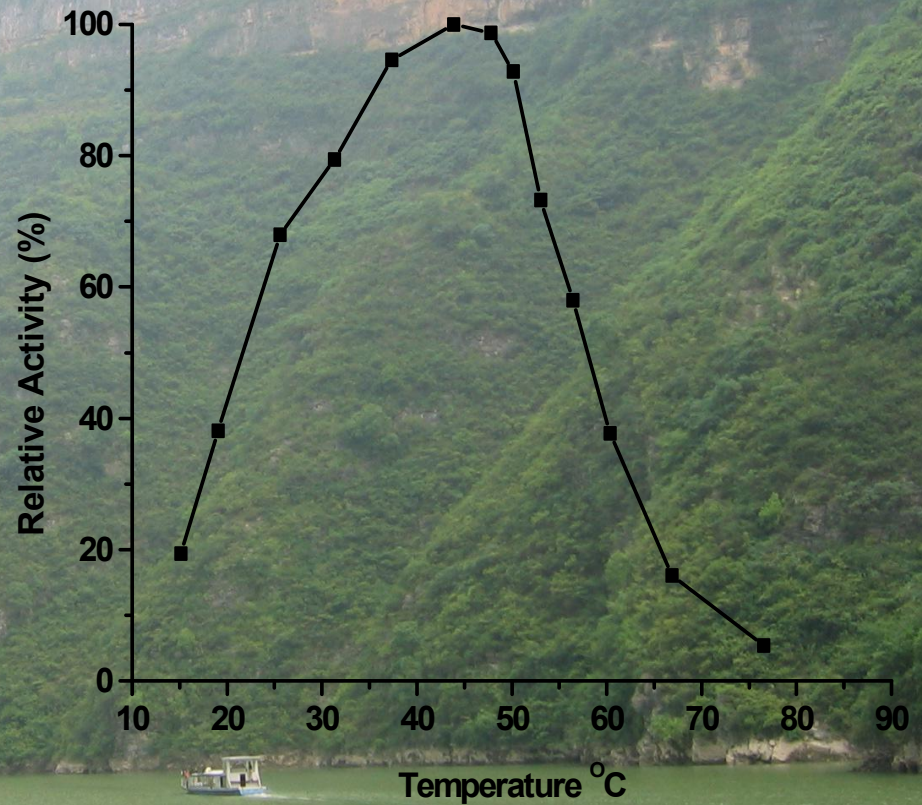
三、pH对酶反应速度的影响

- 在一定的pH 下，酶具有最大的催化活性，通常称此pH 为最适 pH。



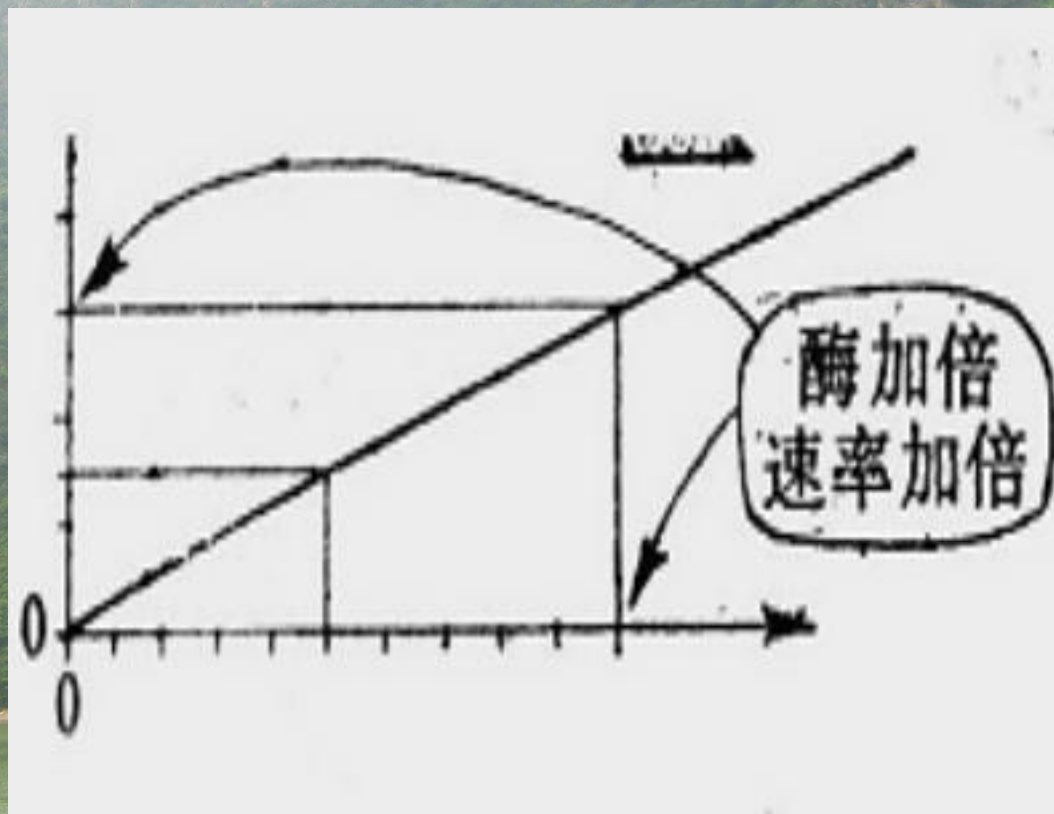
四、温度对酶反应速度的影响

- 一方面是温度升高，酶促反应速度加快。
- 另一方面，温度升高，酶的高级结构将发生变化或变性，导致酶活性降低甚至丧失。
- 因此大多数酶都有一个最适温度。在最适温度条件下，反应速度最大。



五、酶浓度对酶反应速度的影响

如果底物浓度足够大，足以使酶饱和，则反应速度与酶浓度成正比。



六、抑制剂对酶活性的影响

- 使酶的活性降低或丧失的现象，称为酶的抑制作用。
- 能够引起酶的抑制作用的化合物则称为抑制剂。
- 酶的抑制剂一般具备两个方面的特点：
 - a. 在化学结构上与被抑制的底物分子或底物的过渡状态相似。
 - b. 能够与酶的活性中心以非共价或共价的方式形成比较稳定的复合体或结合物。

六、抑制剂对酶活性的影响

抑制剂的作用方式

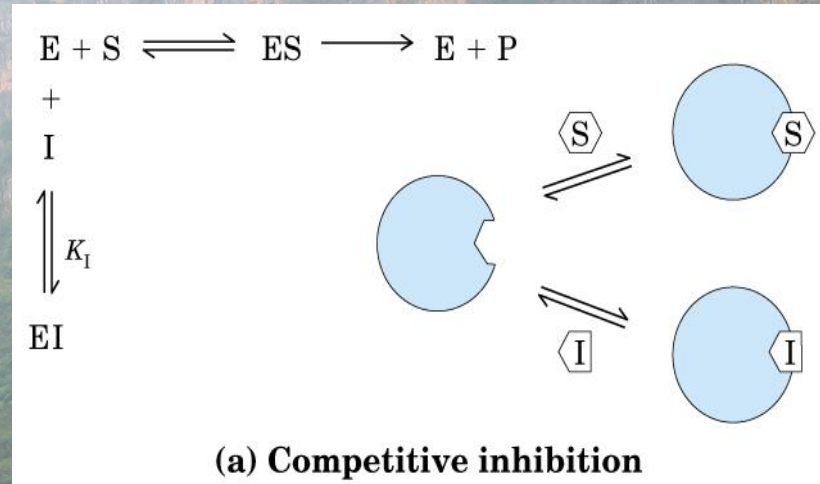
- 1. 不可逆抑制
- 抑制剂与酶反应中心的活性基团以共价形式结合，引起酶的永久性失活。
- 2. 可逆抑制
- 抑制剂与酶蛋白以非共价方式结合，引起酶活性暂时性丧失。抑制剂可以通过透析等方法被除去，并且能部分或全部恢复酶的活性。根据抑制剂与酶结合的情况，又可以分为两类

六、抑制剂对酶活性的影响

抑制剂的作用方式

2. 可逆抑制

(1) 竞争性抑制



- 某些抑制剂的化学结构与底物相似，因而能与底物竞争与酶活性中心结合。当抑制剂与活性中心结合后，底物被排斥在反应中心之外，其结果是酶促反应被抑制了。
- 竞争性抑制通常可以通过增大底物浓度，即提高底物的竞争能力来消除。

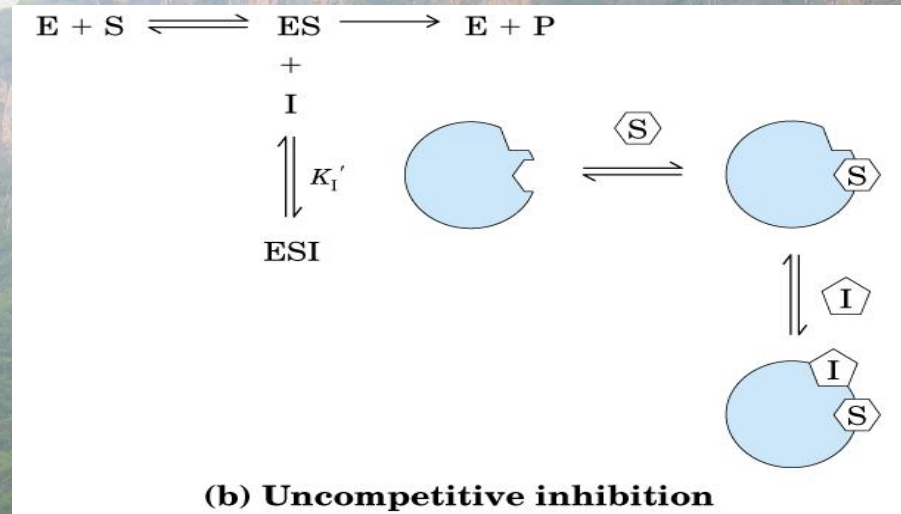
六、抑制剂对酶活性的影响

抑制剂的作用方式

2. 可逆抑制

(2) 非竞争性抑制

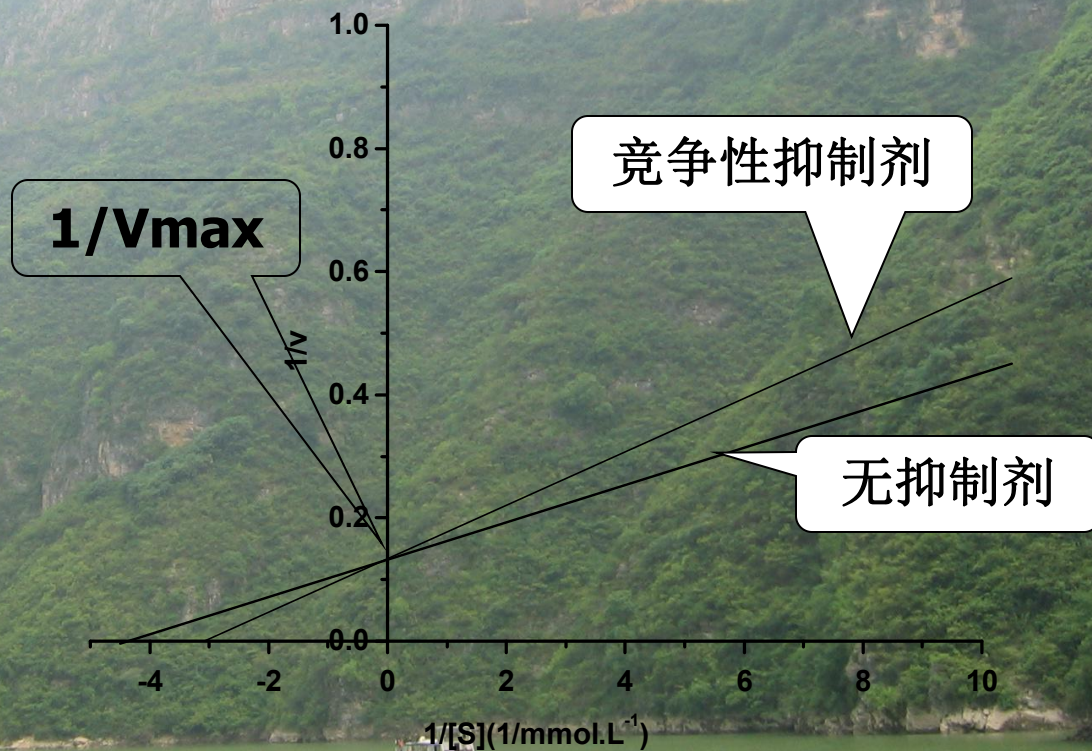
- 酶可同时与底物及抑制剂结合，引起酶分子构象变化，并导致酶活性下降。由于这类物质并不是与底物竞争与活性中心的结合，所以称为非竞争性抑制剂。
- 如某些金属离子（ Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} ）以及EDTA等，通常能与酶分子的调控部位中的-SH基团作用，改变酶的空间构象，引起非竞争性抑制。



可逆抑制作用的动力学特征

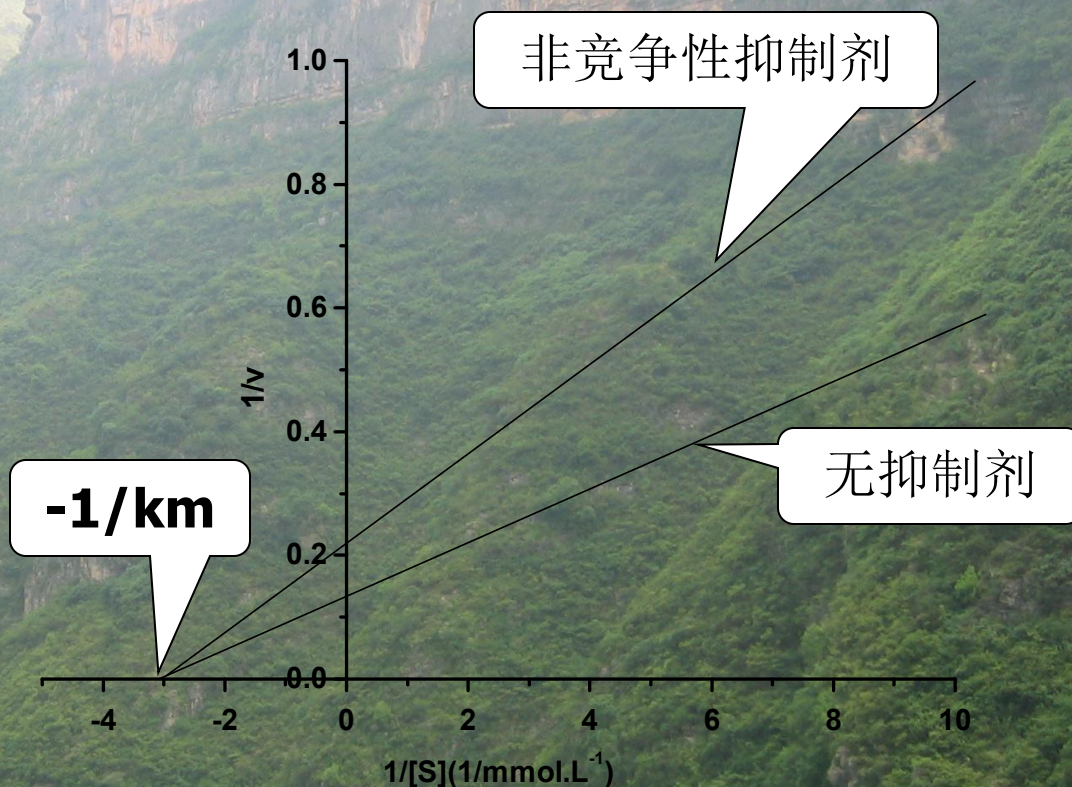
(1) 竞争性抑制

- 加入竞争性抑制剂后， K_m 变大，酶促反应速度减小。



(2) 非竞争性抑制

- 加入非竞争性抑制剂后， K_m 虽然不变，但由于 V_{max} 减小，所以酶促反应速度也下降了。



六、激活剂对酶活性的影响

激活剂(activator)对酶促反应速度的影响（380页）

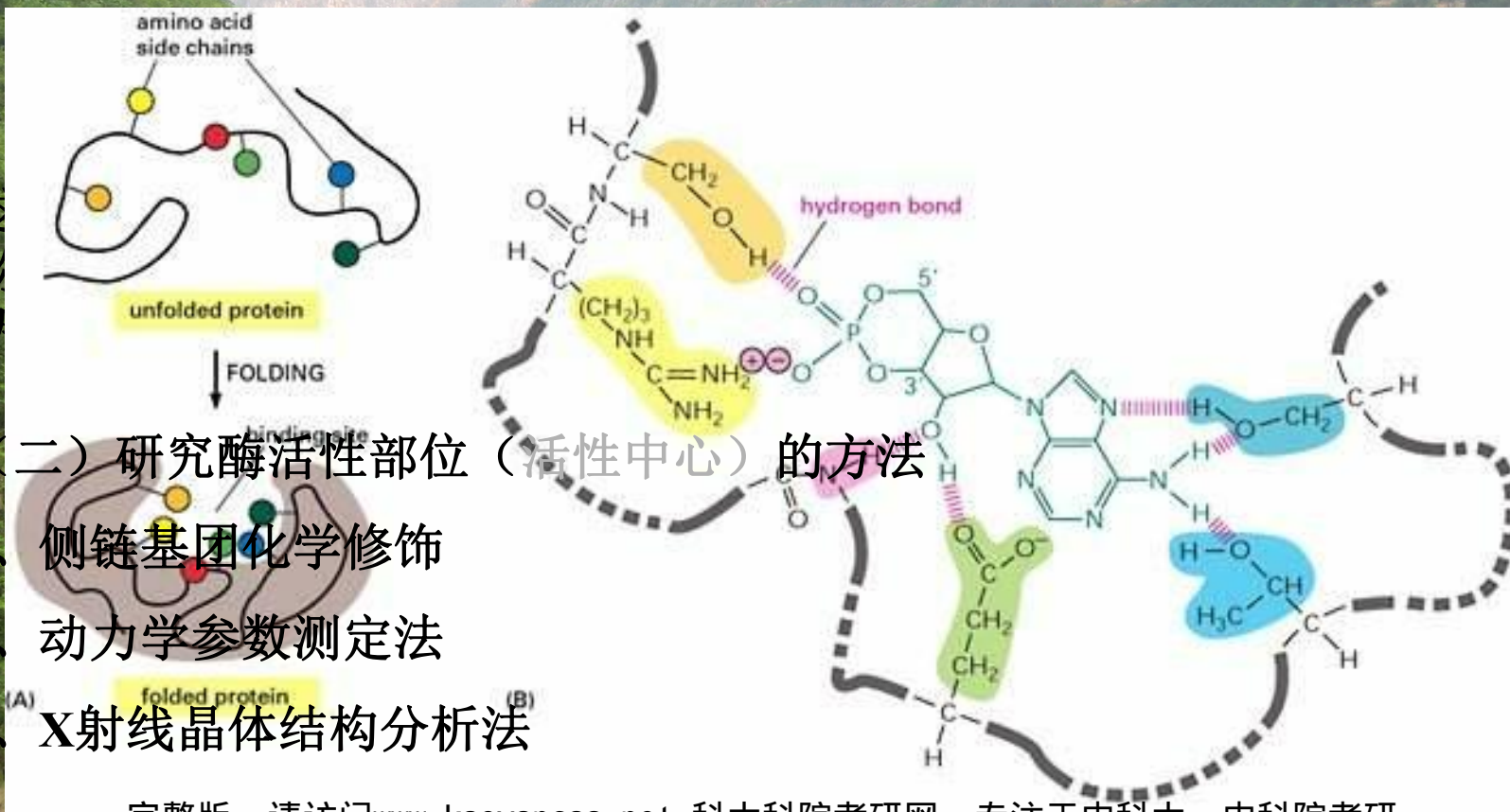
凡是能提高酶活性的物质，都称为激活剂，分为三种：

- 1、无机离子：金属离子、阴离子（氯离子、溴离子）和氢离子等。
- 2、中等大小的分子：谷胱苷肽、Cys、EDTA（乙二胺四乙酸）等。
- 3、具有蛋白质性质的大分子物质，如酶原的激活中起作用的酶。

THE END

Chapter 10 酶的作用机制和酶的调节

一、酶的活性部位



(二) 研究酶活性部位 (活性中心) 的方法

- 1、侧链基团化学修饰
- 2、动力学参数测定法
- 3、X射线晶体结构分析法

Chapter10 酶的作用机制和酶的调节

二、酶活力的测定

- 1) 酶活力：又称为酶活性，一般把酶催化一定化学反应的能力称为酶活力，通常以在一定条件下酶所催化的化学反应速度来表示。
- 因此酶活力可用单位时间内单位体积中底物的减少量或产物的增加量表示，单位为 mol/min 等。

2) 酶活力单位：一般用活力单位U (Unit)表示，许多酶活力单位都是以最佳条件或某一固定条件下每分钟催化生成一微摩尔产物所需要的酶量为一个酶活力单位。

Chapter10 酶的作用机制和酶的调节

二、酶活力的测定

- 3) 酶的比活力：是指每毫克酶蛋白所含有的酶活力单位数，它是酶制剂纯度的一个指标。
- 4) 酶的收率：指纯化过程中酶活性的收率。
- 5) 纯化倍数：指提纯后与提纯前酶比活力的比值。

Chapter10 酶的作用机制和酶的调节

三、酶活性的调节控制和调节酶（413页）

调节酶：可以在多酶体系中对代谢反应起调节作用，它们本身的活性受到严格的调节控制。主要指别构酶和共价调节酶。

（一）酶别构调控

别构酶：含有**活性中心和别构中心**，酶蛋白有多个亚基，有四级结构。当转一性的代谢物非共价地结合到别构中心时，它的催化活性就发生改变。

（二）可逆共价修饰调控

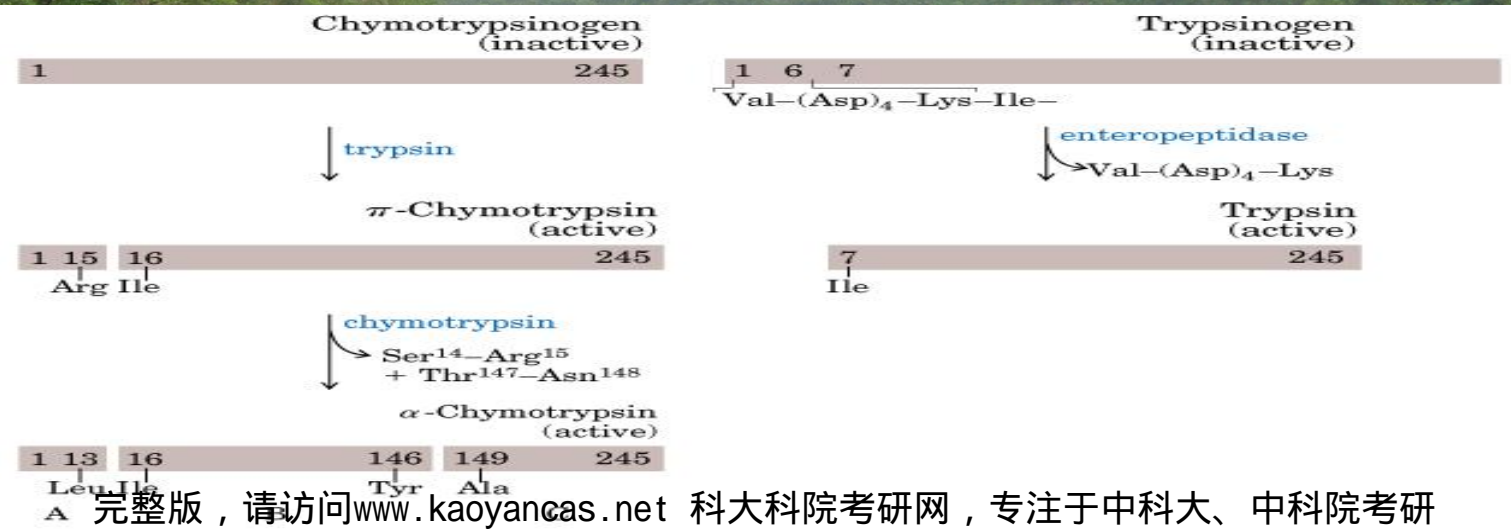
共价调节酶：其催化性质因受到一个小基团的共价修饰而发生显著的变化，有活性与无活性相互转变。如糖原磷酸化酶因它的一个专一性丝氨酸残基得失磷酸基团而发生活性变化。

Chapter 10 酶的作用机制和酶的调节

三、酶活性的调节控制和调节酶（413页）

（三）酶原的激活

有些酶在生物体内首先合成的是酶的无活性前体形式，称为酶原，这些酶原在一定的条件下，去掉一个或几个特殊的肽键，从而使酶的构象发生一定的变化，成为有活性的酶，这个过程叫**酶原的激活**。



Chapter10 酶的作用机制和酶的调节

四、寡聚酶、同工酶及诱导酶（428页）

（一）寡聚酶

酶蛋白由二个以上的亚基组成，有四级结构。大部分别构酶是寡聚酶。

（二）同工酶

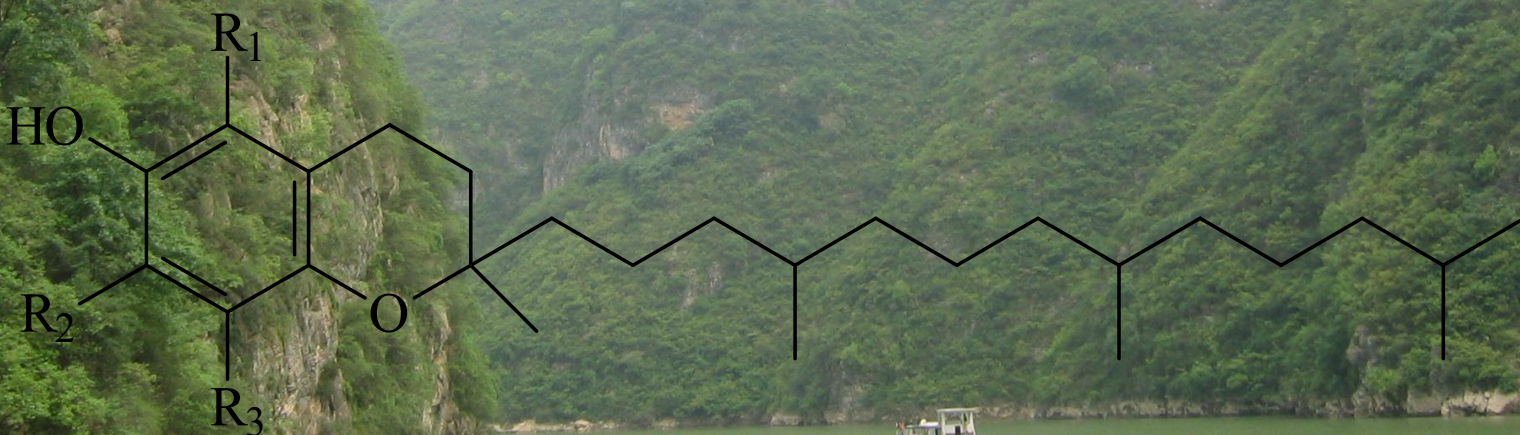
催化同一种化学反应，但其酶蛋白本身的分子结构和组成却有所不同的一组酶。如哺乳动物5种**乳酸脱氢同工酶（LDH）**

（三）诱导酶与结构酶

结构酶是指细胞中天然存在的酶，它的含量较为稳定，受外界的影响很小。

诱导酶是指当细胞中加入特定诱导物后诱导产生的酶，它的含量在诱导物存在下显著增高，这种诱导物往往是该酶底物的类似物或底物本身。

Chapter11 维生素与辅酶



Chapter 11 维生素与辅酶

一、维生素概论

(一) 维生素的定义

- 维生素是机体维持正常生命活动所必不可少的一类有机物质。需要量极微，主要由外界供给；
- 不是细胞组成成分，也不是供能物质，而是参与物质代谢的调节；
- 维生素一般习惯分为脂溶性和水溶性两大类。其中脂溶性维生素在体内可直接参与代谢的调节作用，而水溶性维生素是通过转变成辅酶对代谢起调节作用。

(二) 维生素的发现 (**433**页)

(三) 维生素和辅酶的关系 (**434**页)

Chapter 11 维生素与辅酶

二、水溶性维生素与辅酶

缺乏症

● 维生素C: 羟化酶的辅酶

坏血病

● 维生素B族:

维生素B1: α -酮酸脱氢酶的辅酶

脚气病

维生素B2: 黄酶的辅基

口角糜烂、口腔溃疡

维生素B6: 氨基酸转氨酶和脱羧酶的辅酶

维生素PP: 不需氧脱氢酶的辅酶

癞皮病

生物素: 羧化酶的辅酶

维生素B12和叶酸: 一碳单位转移酶的辅酶

恶性细胞贫血

Chapter 11 维生素与辅酶

二、水溶性维生素与辅酶

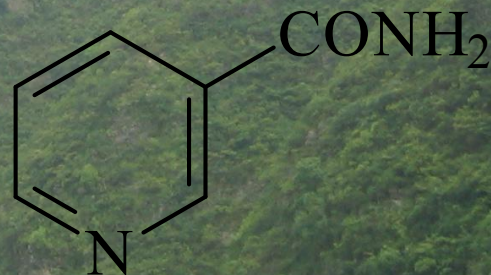
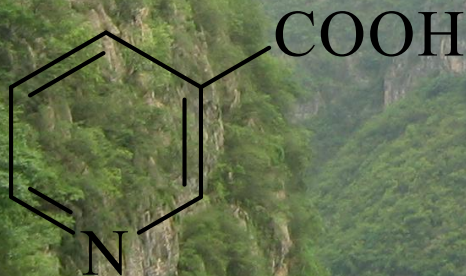
- 某些小分子有机化合物与酶蛋白结合在一起并协同实施催化作用，这类分子被称为辅酶（或辅基）。
- 辅酶是一类具有特殊化学结构和功能的化合物。参与的酶促反应主要为氧化-还原反应或基团转移反应。
- 大多数辅酶的前体主要是水溶性 B 族维生素。许多维生素的生理功能与辅酶的作用密切相关。

Chapter 11 维生素与辅酶

二、水溶性维生素与辅酶

(1) 维生素PP

- 烟酸和烟酰胺，在体内转变为辅酶I和辅酶II。
- 能维持神经组织的健康。缺乏时表现出神经营养障碍，出现皮炎。



二、水溶性维生素与辅酶

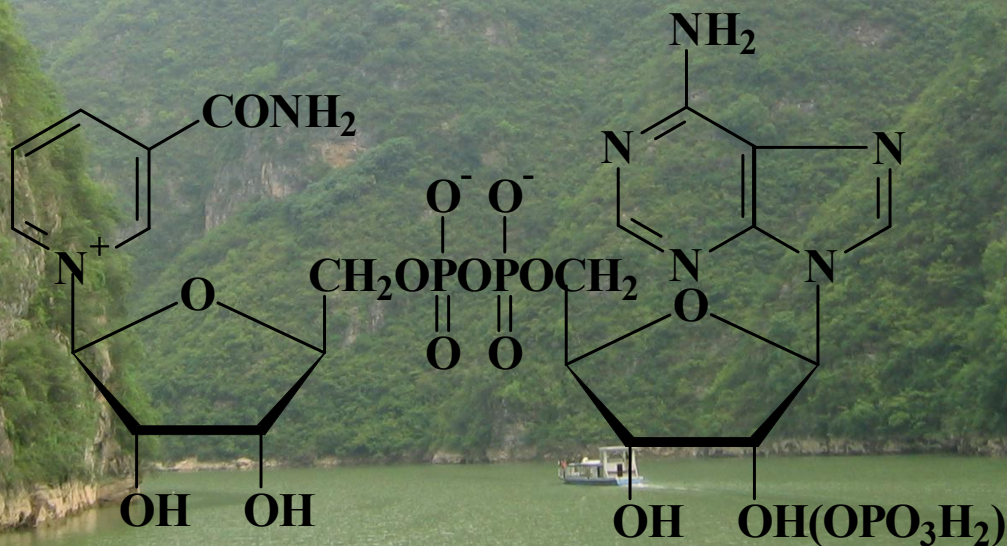
(1) 维生素PP和NAD⁺ 和NADP⁺

功能：

是多种重要脱氢酶的辅酶。

完整版

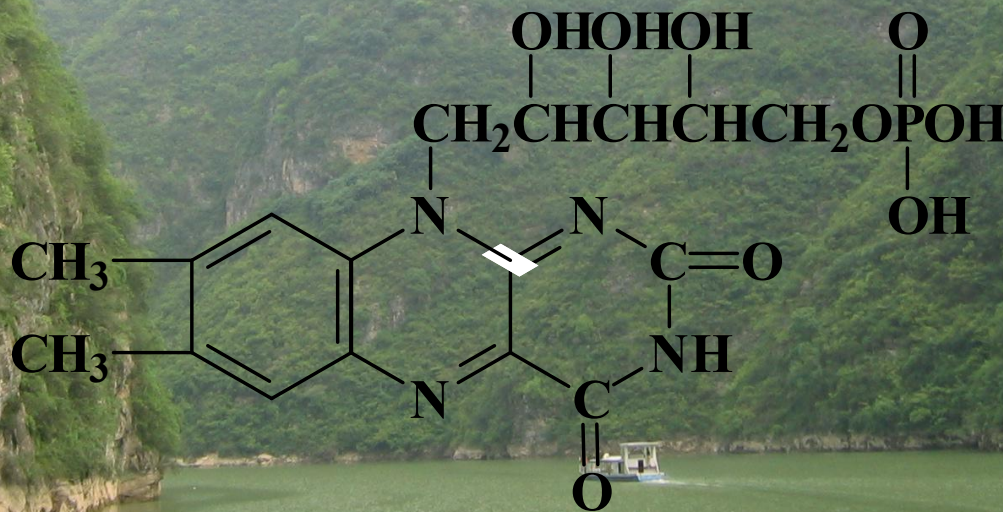
- NAD⁺ (烟酰胺-腺嘌呤二核苷酸，又称为辅酶I) 和NADP⁺ (烟酰胺-腺嘌呤磷酸二核苷酸，又称为辅酶II) 是维生素烟酰胺的衍生物，



二、水溶性维生素与辅酶

(2) 核黄素 (VB2)

- 核黄素(维生素B2)由核糖醇和6,7-二甲基异咯嗪两部分组成。
- 缺乏时组织呼吸减弱，代谢强度降低。主要症状为口腔发炎，舌炎、角膜炎、皮炎等。

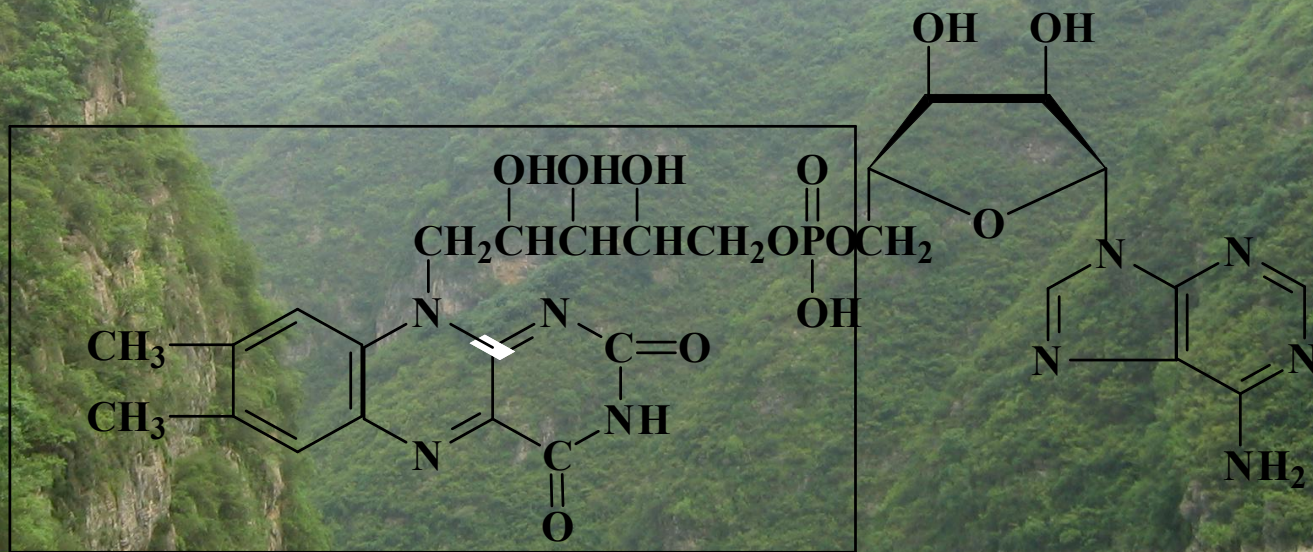


二、水溶性维生素与辅酶

(2) 核黄素和 FAD和FMN

功能：在脱氢酶催化的氧化还原反应中，起着电子和质子的传递体作用。

- FAD(黄素-腺嘌呤二核苷酸)和FMN(黄素单核苷酸)是核黄素(维生素B2)的衍生物，



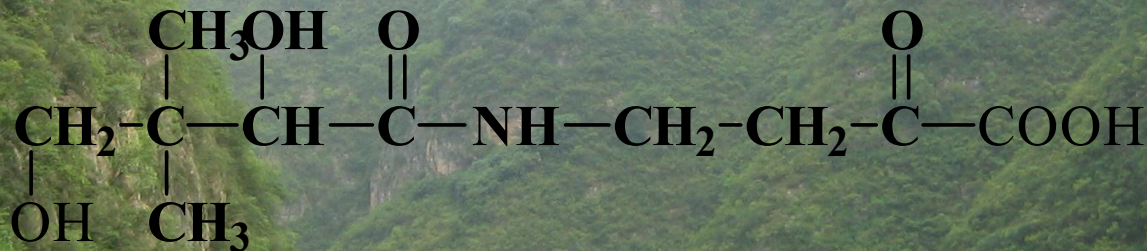
FMN

FAD

二、水溶性维生素与辅酶

(3) 泛酸和辅酶A (CoA)

- 维生素(B3)-泛酸是由 α , γ -二羟基- β -二甲基丁酸和一分子 β -丙氨酸缩合而成。

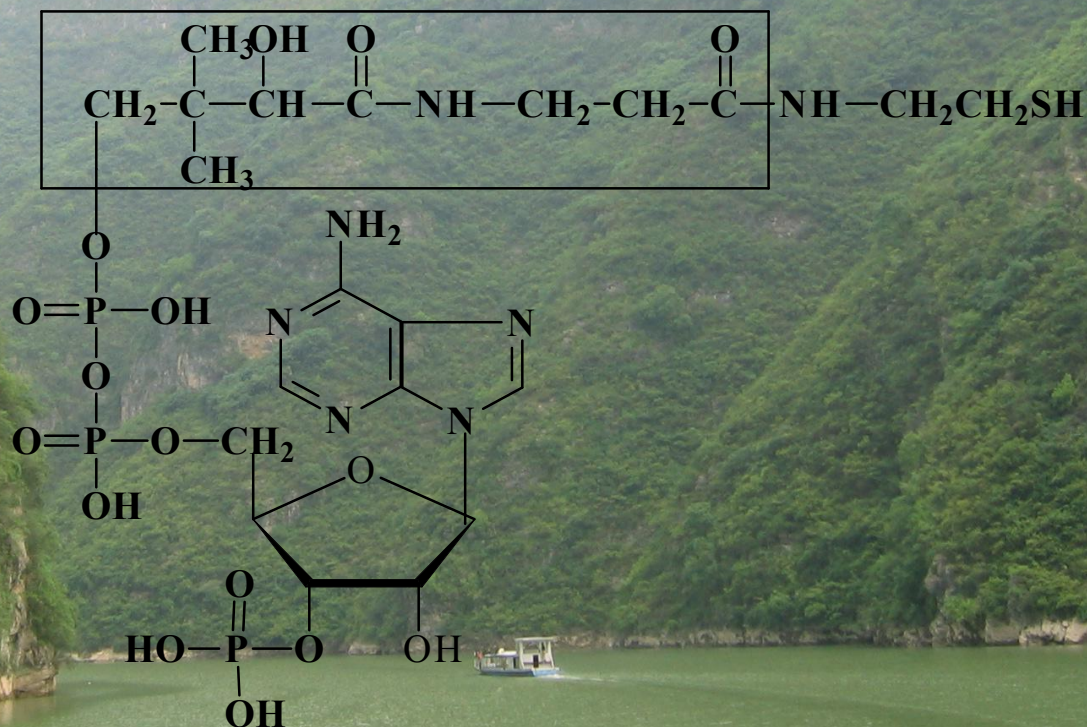


二、水溶性维生素与辅酶

(3) 泛酸和辅酶A (CoA)

功能：
中间产物的重要辅酶。
是传递酰基，
是形成代谢

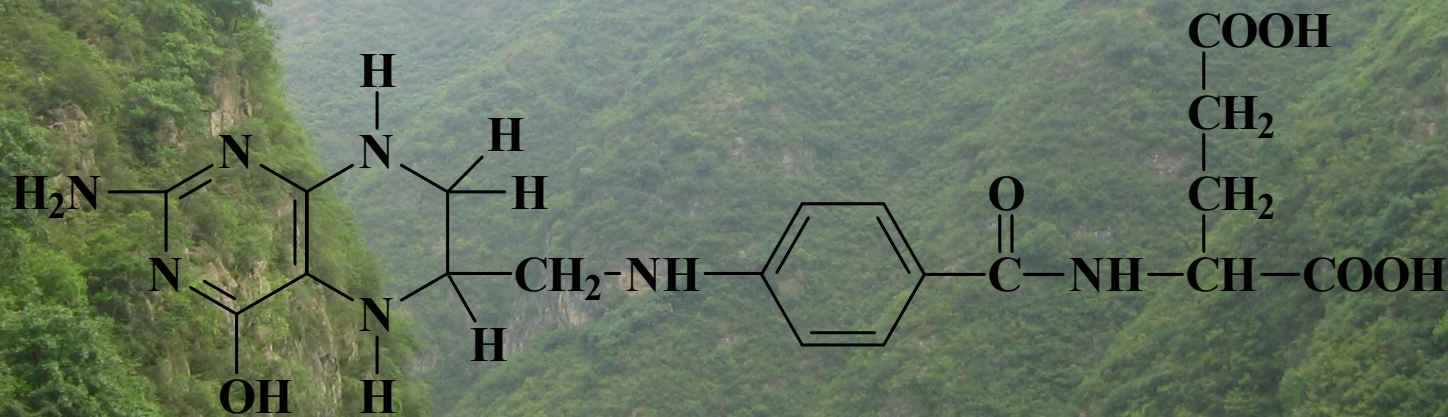
- 辅酶A是生物体内代谢反应中乙酰化酶的辅酶，它的前体是维生素(B3)泛酸。



二、水溶性维生素与辅酶

(4) 叶酸和四氢叶酸 (FH_4 或 THFA)

- 四氢叶酸是合成酶的辅酶，其前体是叶酸 (又称为蝶酰谷氨酸，维生素B11)。

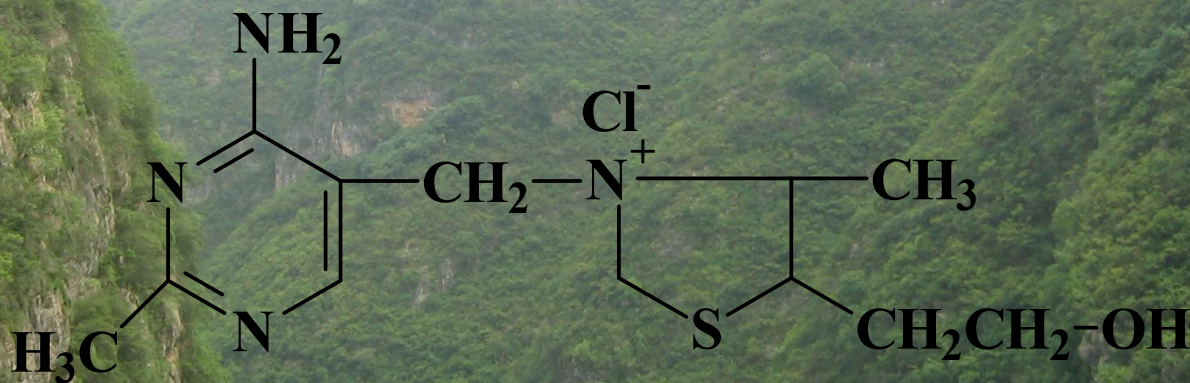


- 四氢叶酸的主要作用是作为一碳基团，如 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CHO}$ 等的载体，参与多种生物合成过程。

二、水溶性维生素与辅酶

(5) 硫胺素

- 硫胺素(维生素B1)在体内以焦磷酸硫胺素(TPP)形式存在。缺乏时表现出多发性神经炎、皮肤麻木、心力衰竭、四肢无力、下肢水肿。

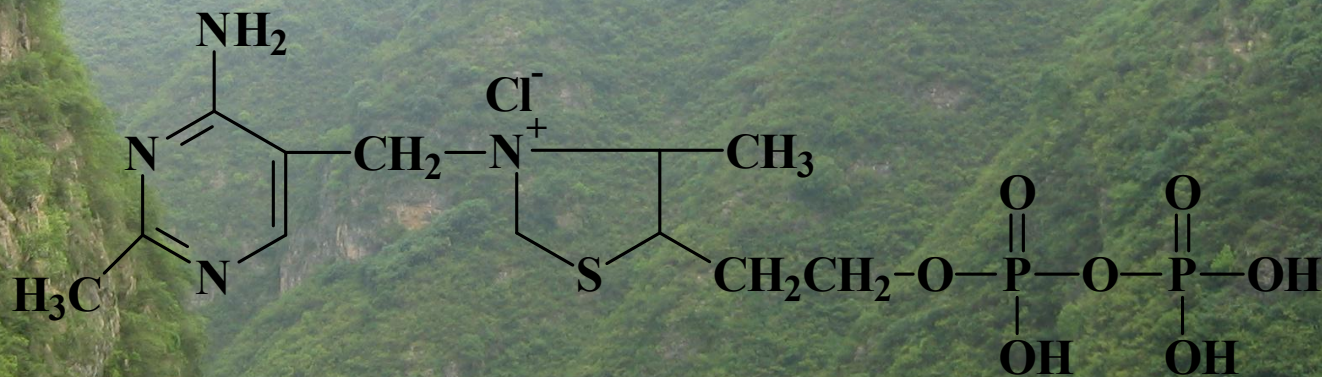


二、水溶性维生素与辅酶

(5) 硫胺素和焦磷酸硫胺素 (TPP)

功能：
是催化酮酸的脱羧反应

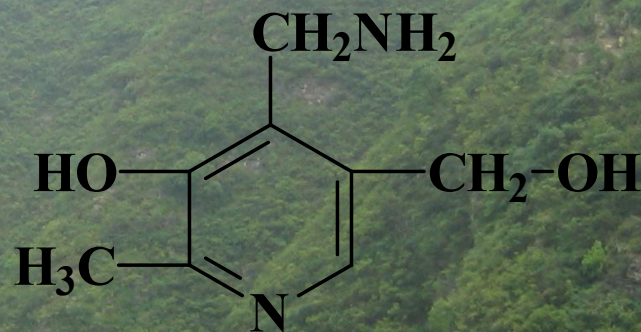
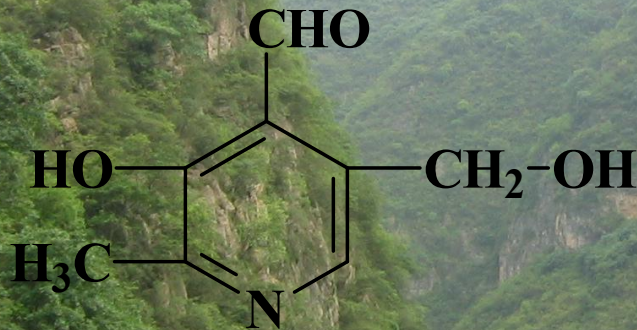
- 焦磷酸硫胺素是脱羧酶的辅酶，它的前体是硫胺素(维生素B1)。



二、水溶性维生素与辅酶

(6) 吡哆素

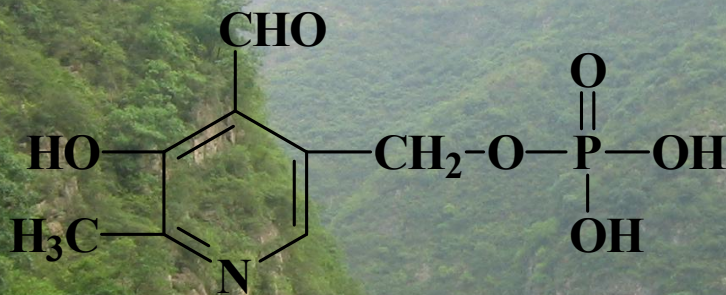
- 吡多素(维生素B6，包括吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺)。



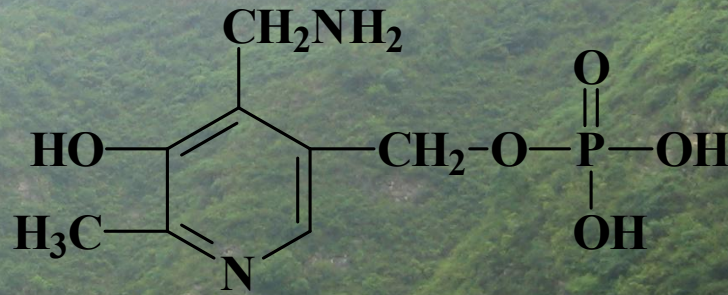
二、水溶性维生素与辅酶

(6) 吡哆素和磷酸吡哆素

- 磷酸吡哆素主要包括磷酸吡哆醛和磷酸吡哆胺。它的



磷酸吡哆醛



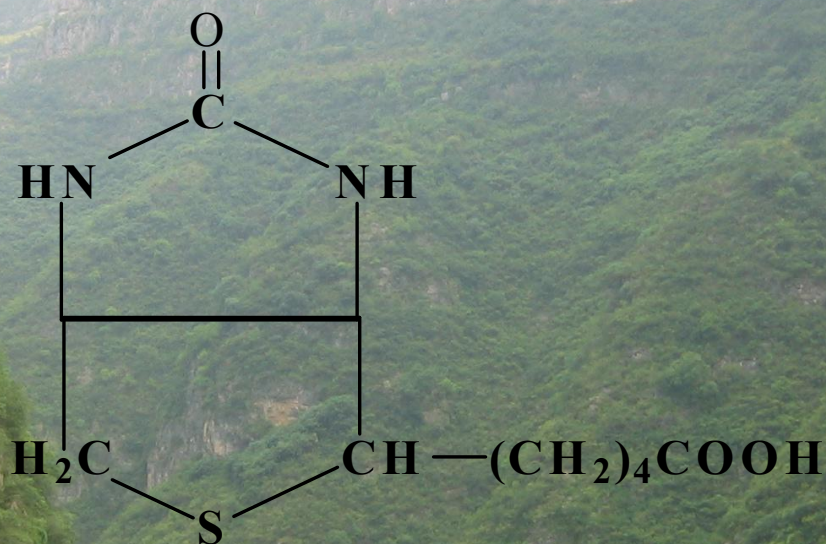
磷酸吡哆胺

■ 磷酸吡多素是转氨酶的辅酶，转氨酶通过磷酸吡多醛和磷酸吡多胺的相互转换，起转移氨基的作用。

二、水溶性维生素与辅酶

(7) 生物素

- 生物素是羧化酶的辅酶，它本身就是一种B族维生素B7。



生物素的功能是作为CO₂的递体，在生物合成中起传递和固定CO₂的作用。

二、水溶性维生素与辅酶

(8) 维生素B₁₂辅酶

- 维生素B₁₂又称为钴胺素。维生素B₁₂分子中与Co⁺相连的CN基被5'-脱氧腺苷所取代，形成维生素B₁₂辅酶。
- 维生素B₁₂辅酶的主要功能作为变位酶的辅酶，催化底物分子内基团(主要为甲基)的变位反应。

二、水溶性维生素与辅酶

(9) 硫辛酸

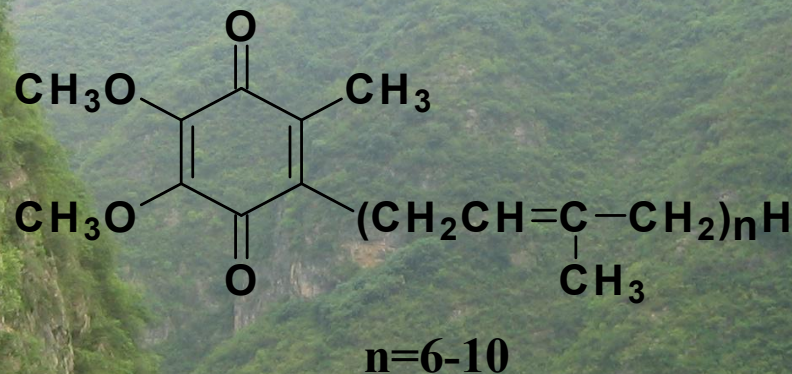
- 硫辛酸是少数不属于维生素的辅酶。硫辛酸是6,8-二硫辛酸，有两种形式，即硫辛酸（氧化型）和二氢硫辛酸（还原型）。



二、水溶性维生素与辅酶

(10) 辅酶Q (CoQ)

- 辅酶Q又称为泛醌，广泛存在与动物和细菌的线粒体中，其结构为：

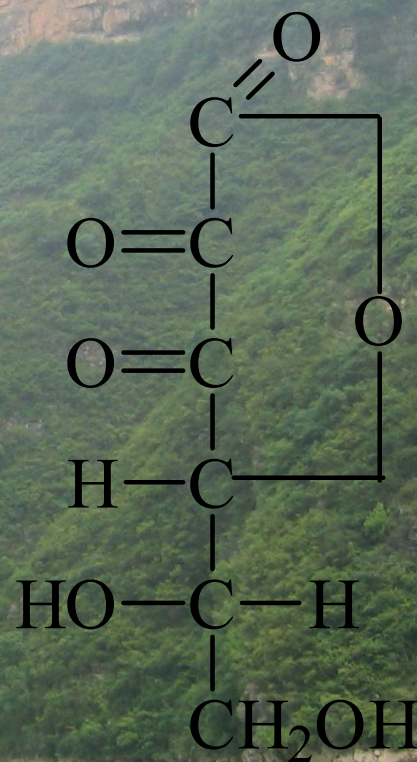
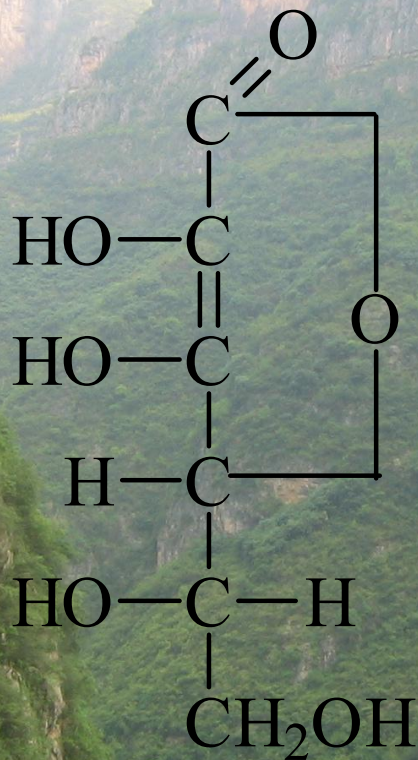


■ 辅酶Q的活性部分是它的醌环结构，主要功能是作为线粒体呼吸链氧化-还原酶的辅酶，在酶与底物分子之间传递电子。

二、水溶性维生素与辅酶

维生素C

- 在体内参与氧化还原反应，羟化反应。人体不能合成。



Chapter 11 维生素与辅酶

三、脂溶性维生素

- 维生素A：抗夜盲、维持上皮的正常发育、促进幼儿生长发育
 - 维生素D：抗佝偻病的作用
 - 维生素E：抗氧化和抗不育的作用
 - 维生素K：凝血作用
- 维生素A, D, E, K均溶于脂类溶剂，不溶于水，在食物中通常与脂肪一起存在，吸收它们，需要脂肪和胆汁酸。

三、脂溶性维生素

1, 维生素A

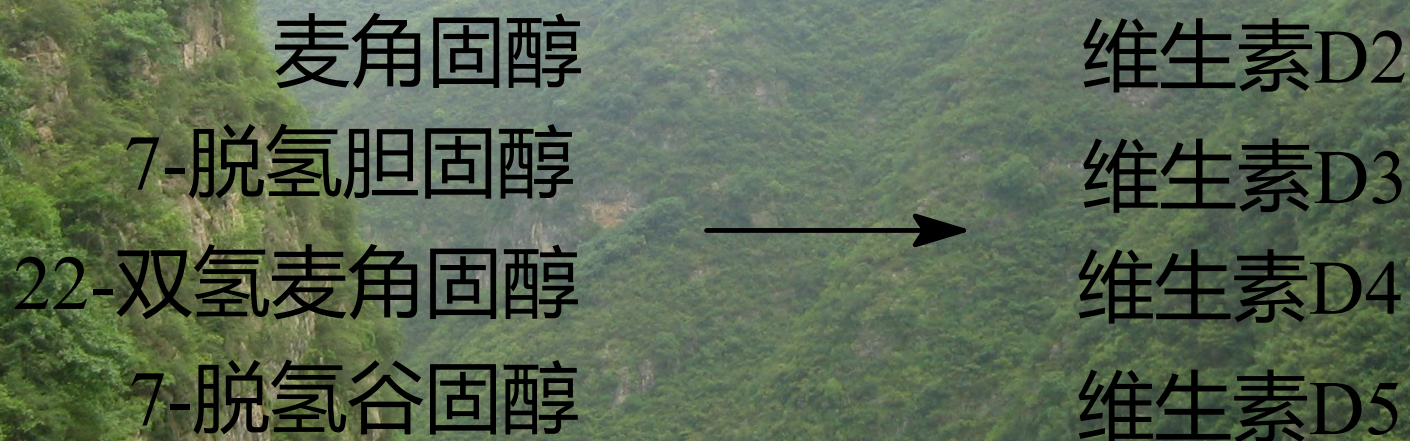
- 维生素A分A₁，A₂两种，是不饱和一元醇类。维生素A₁又称为视黄醇，A₂称为脱氢视黄醇。



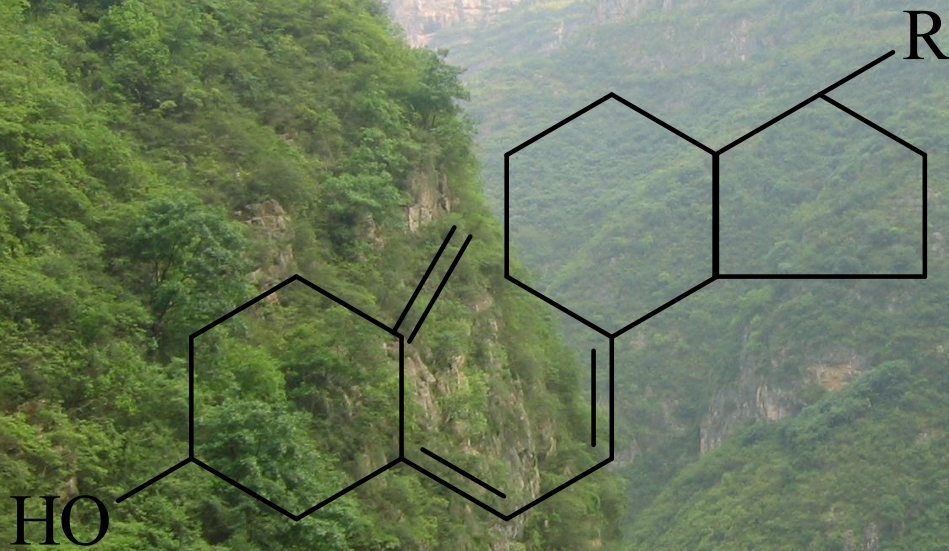
三、脂溶性维生素

2, 维生素D

- 维生素D是固醇类化合物，主要有D2,D3,D4,D5。其中D2,D3活性最高。



维生素D的结构

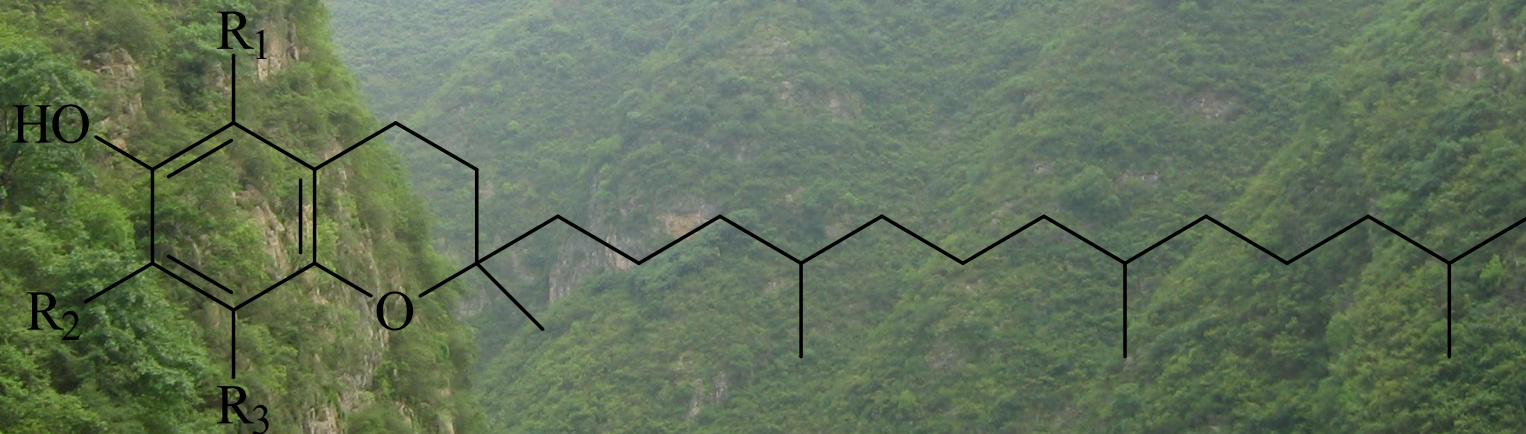


- 在生物体内，D2和D3本身不具有生物活性。它们在肝脏和肾脏中进行羟化后，形成1, 25-二羟基维生素D。其中1, 25-二羟基维生素D3是生物活性最强的。

三、脂溶性维生素

3, 维生素E

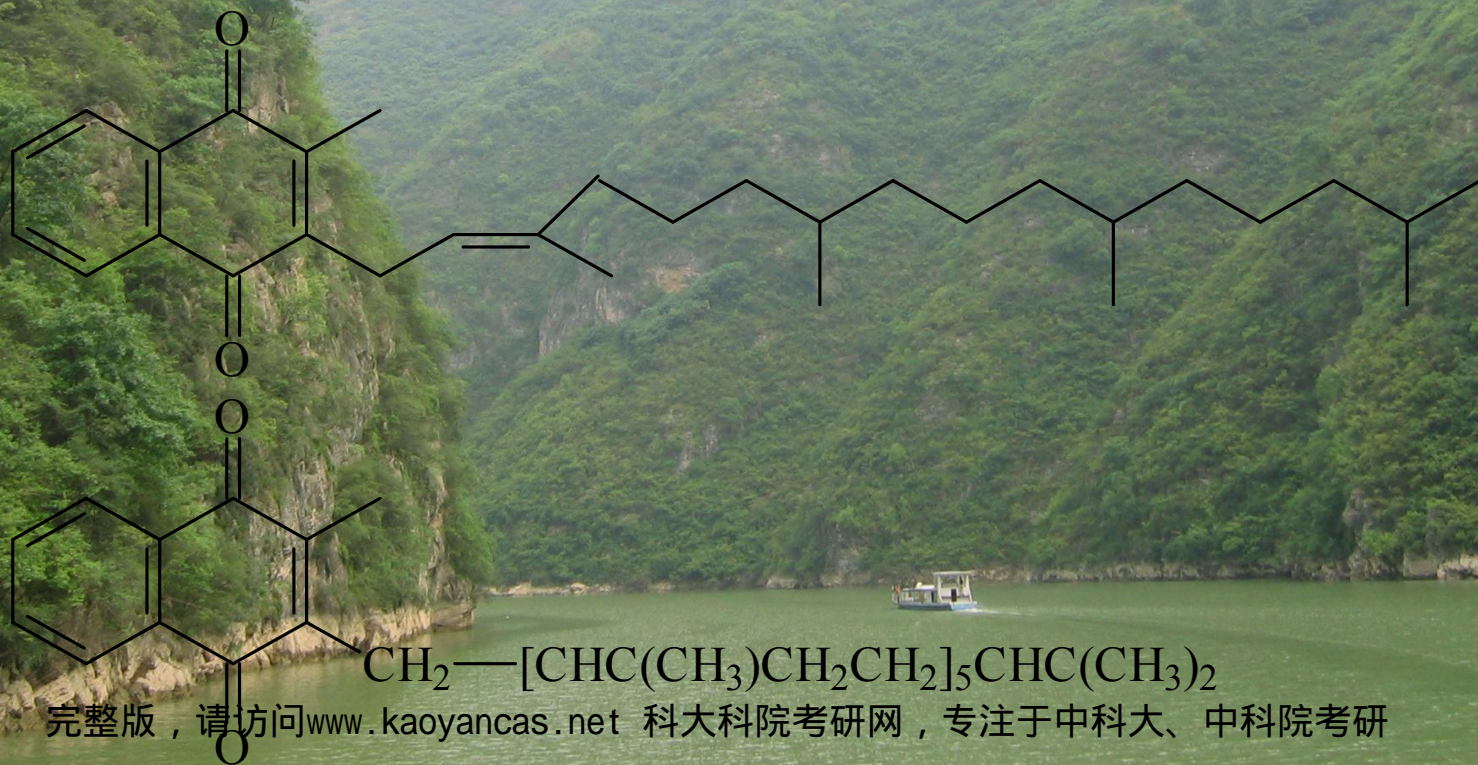
- 又叫做生育酚，目前发现的有6种，其中 α ， β ， γ ， δ 四种有生理活性。



三、脂溶性维生素

4, 维生素K

- 维生素K有3种，K1,K2,K3。其中K3是人工合成的。维生素K是2-甲基萘醌的衍生物。



Chapter 11 维生素与辅酶

四， 酶分子中的金属离子

- 根据金属离子与酶蛋白结合程度，可分为两类：金属酶和金属激酶。
- 在金属酶中，酶蛋白与金属离子结合紧密。如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{3+}$ 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等。
- 金属酶中的金属离子作为酶的辅助因子，在酶促反应中传递电子，原子或功能团。

金属酶中的金属离子与配体

金属离子	配体	酶或蛋白
• Mn^{2+}	咪唑	丙酮酸脱氢酶
• Fe^{2+}/Fe^{3+}	卟啉环，咪唑， 含硫配体	血红素， 氧化-还原酶， 过氧化氢酶
• Cu^+/Cu^{2+}	咪唑，酰胺	细胞色素氧化酶
• Co^{2+}	卟啉环	变位酶
• Zn^{2+}	$-NH_3$ ，咪唑， ($-RS$) ₂	碳酸酐酶，醇脱氢酶
• Pb^{2+}	$-SH$	d-氨基- g-酮戊二酸脱水酶
• Ni^{2+}	$-SH$	尿酶

金属激酶中的金属离子

- 激酶是一种磷酸化酶类，在ATP存在下催化葡萄糖，甘油等磷酸化。
- 其中的金属离子与酶的结合一般较松散。在溶液中，酶与这类离子结合而被激活。
- 如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。金属离子对酶有一定的选择性，某种金属只对某一种或几种酶有激活作用。

本节完