# 第四章 酶化学



## 什么是酶enzyme?

\* 酶是一类由生物活细胞产生的具有催化功能的生物大分子物质。



## 酶的研究历史(1)

- \* 1857年Pasteur首先提出酒精的发酵是活的酵母细胞作用的结果;
- \* 1897年, <u>Buchner兄弟</u>用不含细胞的酵母匀浆 实现了酒精发酵,提出发酵与活细胞无关,而 与细胞液中的活性物质有关,获1907年诺贝尔 化学奖;
- \* 1926年, Sumner从南美刀豆种子中分离得到脲酶结晶,首次证明酶是具有催化活性的蛋白质,获得1946年诺贝尔化学奖;

## 酶的研究历史 (2)

▶ 1982年,Cech和Altman在对四膜虫的研究中发现具有催化作用的RNA,从而发现核酶ribozyme,打破了酶是蛋白质的传统观念,获得1989年诺贝尔化学奖;

## 本章内容

酶的概述 酶的命名和分类

- 酶的结构与功能酶的作用机理
- 酶促反应动力学酶的活力测定和分离纯化酶的应用及其固定化

## 第一节 酶的概述



## 一、酶的催化共性

- \* 能够降低反应的活化能,加速反应的进行;
- \* 能够改变化学反应的速度,但是不能改变化学反应平衡;
- \* 酶本身在反应前后不发生变化。

## 二、酶的催化特性

- \* 1、酶的专一性 specificity
  - \* 一种酶只能作用于一种底物或者一类结构相似的物质,催化一种或者一类反应,也称底物特异性
  - \* 在酶的催化下发生化学变化的物质,称为底物 substrate

### 绝对专一性

\* 对底物的要求非常严格,只作用于一种特定的底物发生特定的反应,称为绝对专一性

\* 脲酶

$$H_2N - C - NH_2 + H_2O \xrightarrow{\mathbb{R}_2 \mathbb{N}} 2NH_3 + CO_2$$

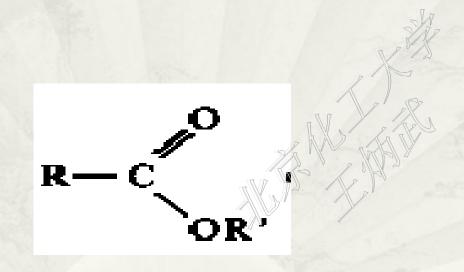
## 相对专一性

- \*有些酶作用的底物不止一种,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
  - \* 键专一性
  - \*基团专一性



## 1)键专一性

- \* 只作用于特定类型的键,而对键两端的基团 无严格的要求。
  - \* 酯酶



### 2) 基团专一性

- \*除了对键的类型有要求外,还对键两端的基团有要求,但只对其中一个基团要求严格
  - \* 胰蛋白酶



## 立体结构专一性

- \* 当底物具有立体异构体时,酶只能作用于其中的一种。
  - \* 旋光异构专一性
  - \* 几何异构专一性

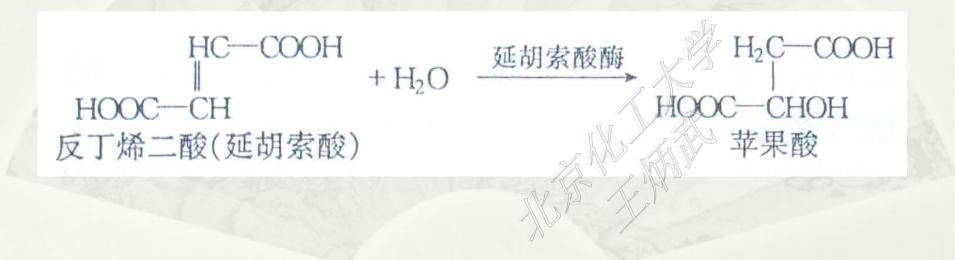


## 1)旋光异构专一性

\* L-氨基酸氧化酶只能催化L-氨基酸氧化;

## 2)几何异构专一性

\* 延胡索酸酶只能催化延胡索酸(反丁烯二酸)水合生成苹果酸,对马来酸(顺丁烯二酸)则不起作用



### \* 2、高效性

酶与一般催化剂催化效率的比较				
底物	催化剂	反应温度 (℃)	反应速度常数	
尿素	H+	62	7.4×10-	
(水解反应)	脲酶	21	5.0 × 106	
过氧化氢	Fe <sup>2+</sup>	22	50	
(氧化还原反)	立) 过氧	化氢酶 22	3.5×10	

## 3、条件温和但对环境敏感

- \*酶促反应一般在近似中性的水溶液中进行, 反应温度范围为20~40℃。
- \* 凡能使蛋白质变性的因素如强酸、强碱、高温等条件都能使酶被破坏而失去活性。

## 4、催化活力可调控

- \* 激活剂
- \* 抑制剂
- \* 变构酶



## 三、酶的化学本质

- \* 大多数酶的化学本质是蛋白质
  - \*单纯酶
  - \* 缀合酶 (结合酶、全酶)
    - \* 酶蛋白:也叫脱辅基酶 (决定反应的专一性和高效性)
    - \*辅因子:对热稳定的非蛋白小分子物质或者金属离子,包括辅酶和辅基(决定反应的类型和性质)

\* 辅酶:与酶蛋白通常以次 级键相连,结合比较松弛, 可透析除去 \* 辅基:与酶蛋白通常以共价 键连接,结合比较紧密,透 析法不易除去

## 第二节 酶的命名和分类



## 一、酶的系统分类法

- \* 六大类
  - \* 氧化还原酶类
  - \* 转移酶类
  - \* 水解酶类
  - \* 裂合酶类
  - \* 异构酶类
  - \* 合成酶类



#### 1 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。

CH₃CHCOOH+NAD<sup>+</sup> → CH₃CCOOH+NADH +H<sup>+</sup>
OH
O

### 2 转移域, Insferase

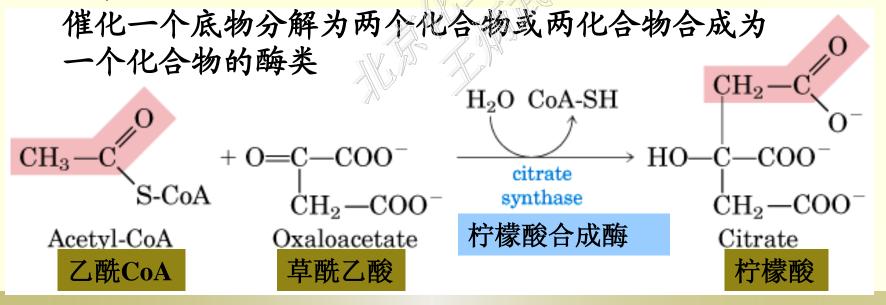
转移酶催化基团转移反应,即将一个底物分子的基团或原子转移到另一个底物的分子上。例如,谷丙转氨酶催化的氨基转移反应。

#### 3 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:

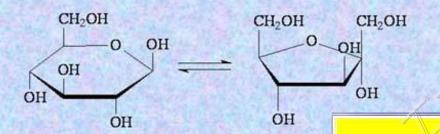
$$R-COOCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} RCOOH + CH_3CH_2OH$$

#### 4 裂合酶



#### 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, 葡萄糖异构酶催化的反应。



### 6 连接酶(合成酶) Ligase(Synthetase)

- · 催化C-C、C-0、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。
- $\bullet$  A + B + ATP + H-O-H ===A B + ADP +Pi
- 例如,丙酮酸羧化酶催化的反应。

丙酮酸 + CO2 → 草酰乙酸

## 酶的系统编号

例如: EC 3.1.3.9



- ◆ 习惯命名法
  - 1. 底物+酶: 淀粉酶、脂肪酶、蛋白酶
  - 2. 来源+底物+酶: 胃蛋白酶、唾液淀粉酶、胰脂肪酶
  - 3. 反应性质+酶:水解酶、转移酶、氧化酶
  - 4. 底物+反应性质+酶: 琥珀酸脱氢酶、谷丙转氨酶 缺点: 一酶多名, 多酶一名, 写出反应难等
- ◆ 系统命名法 (1961, 国际酶学委员会) 底物+反应性质+酶

(如果底物不止一个,应全部列出,用冒号分隔)

- > 举例
  - ① 乙醇脱氢酶(习惯名)
     乙醇: NAD+氧化还原酶(系统名)
     乙醇+NAD+→乙醛+NADH+(以)(反应)
  - ② 谷丙转氨酶 (习惯名) 丙氨酸: α-酮戊二酸氨基转移酶 (系统名)

丙氨酸+α-酮戊二酸→丙酮酸+谷氨酸 (反应)

## 三、酶的分类 (按结构分)

- \*单体酶
- \* 寡聚酶
- \* 多酶复合物



## 1、单体酶

- \* 一般由一条肽链组成,少数的由多条肽链组成, 分子量较小;
- \* 水解酶多数为单体酶

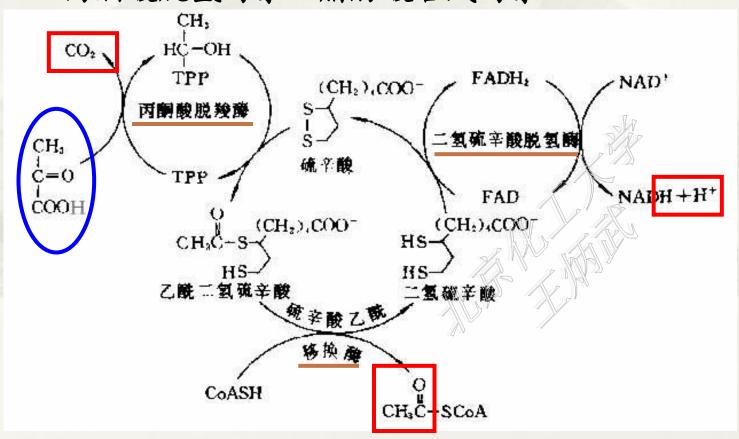


## 2、 寡聚酶

- \* 由几个或多个亚基组成
- \* 亚基之间以次级键结合
- \* 分子量较大
  - \* 由相同的亚基组成的寡聚酶
  - \* 由不同的亚基组成的寡聚酶

## 3、多酶复合物

- \* 由多个酶嵌合而成,完成一系列的酶催化反应
  - \* 丙酮酸脱氢酶系、脂肪酸合成酶系



## 练习题

- \* 下列有关酶的概念哪一项是正确的()
- \* A、所有的蛋白质都有酶活性
- \* B、底物都是有机化合物
- \* C、对底物都有专一性
- \* D、催化活性都需要特异的辅助因子

## 判断题

\* 对于结合酶,失去辅酶(辅基),酶就失去催化活性,说明辅酶(辅基)具有一定的催化活性。



## 第三节 酶的结构与功能



## 一、酶的活性部位

- \* 非必需基团
- \* 必需基团
  - \* 位于酶的活性部位
  - \* 位于酶的活性部位以外
- \* 活性部位 (活性中心)
  - \*接触基团
    - \*结合基团(结合中心):与底物结合,决定酶的专一性
    - \*催化基团(催化中心):直接作用于底物的化学键,催化反应进行,决定酶所催化反应的性质
  - \* 辅助基团

表 5-3 某些酶的活性中心残基

———— 酶 名 称	总氨基酸残基数	活性中心残基
牛胰核糖核酸酶 (ribonuclease)	124	组12,组119,赖41
溶菌酶 (lysozyme)	129	天52, 谷35
胰凝乳蛋白酶 (chymotrypsin)	241	组57, 天102, 丝195
胰蛋白酶 (trypsin)	238	组46, 天90, 丝183
木瓜蛋白酶 (papain)	212	半胱25,组159
弹性蛋白酶 (elastase)	240	组45, 天93, 丝188
枯草杆菌蛋白酶 (subtilisin)	275	组64,丝221
碳酸酐酶 (carbonic anhydrase)	258	组 <sub>93</sub> ,一Zn一组 <sub>95</sub> ,组 <sub>117</sub> 组 <sub>117</sub>
羧肽酶 (carboxypeptidase)	307	谷 <sub>270</sub> ,酪 <sub>245</sub> ,组 <sub>196</sub> Zn—组 <sub>89</sub>

\*组成酶的活性中心的氨基酸残基在一级结构上通常相距很远,但在高级结构上彼此相邻。

## 判断题

- \* 酶分子中形成活性中心的氨基酸残基,往往在一级结构中处于相邻的位置。
- \* 酶反应的专一性取决于其辅助因子的结构。



## 选择题

- \* 下列关于酶活性中心的叙述,其中正确的是()
- \* A、所有的酶都有活性中心
- \* B、所有活性中心都含有辅酶
- \* C、酶分子中的必需基团都位于活性中心内
- \* D、所有酶的活性中心都含有金属离子

### 二、酶活性的调节

- \*1、酶原的激活
  - \* 生理意义

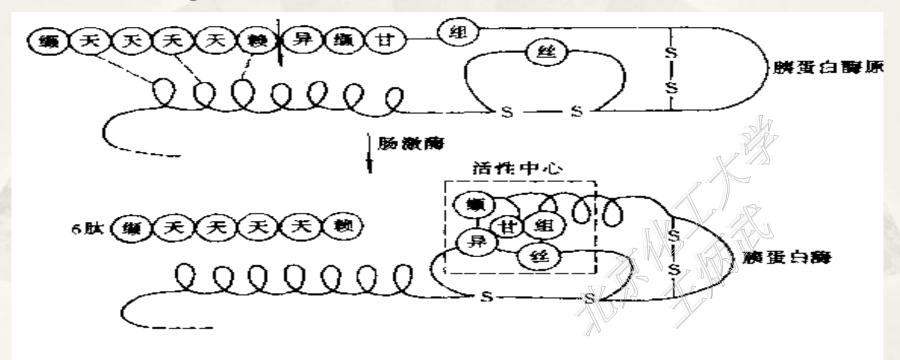
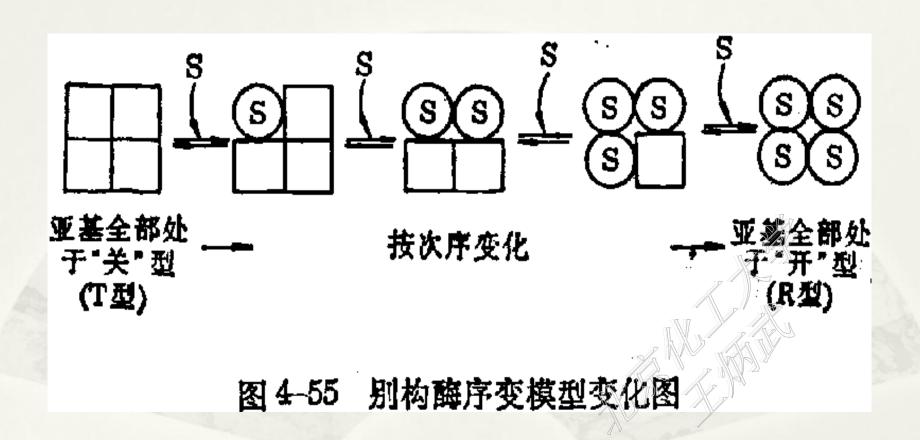
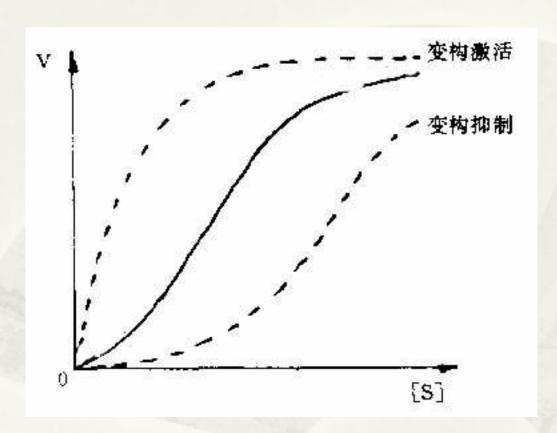


图 5-3 胰蛋白酶原激活示意图

#### 2、别构效应和别构酶



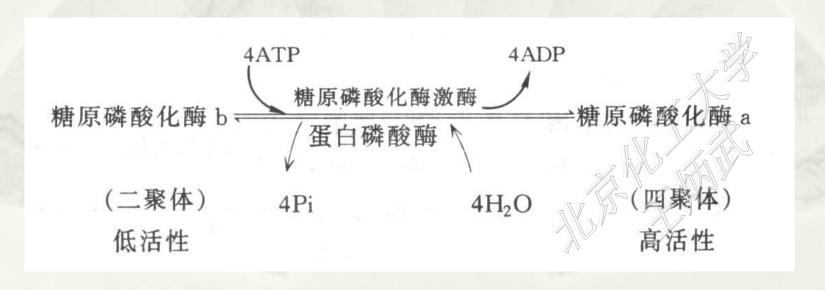
# 生理意义



$$r_S = \frac{r_{\text{max}} C_S^n}{K_H + C_S^n}$$

#### 3、共价修饰

\* 酶蛋白在另一种酶的催化下,在其分子上以 共价结合的方式接上或脱去某种特殊的化学 基团,从而引起酶活力改变的过程



#### 4、同工酶

- \* 具有不同的分子形式却能催化相同的化学反应的酶
- \* 乳酸脱氢酶、异柠檬酸脱氢酶、苹果酸脱氢酶



#### 同工酶的特点

- \* 催化相同的反应但是一级结构不同
  - \* 活性中心相同或者极为相似
- \* 电泳行为、米氏常数、理化性质不同
  - \* 非活性中心不同

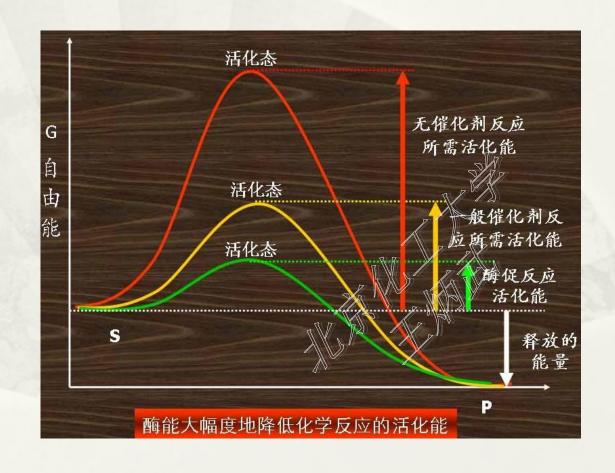
# 第四节 酶的作用原理



#### 一、为什么能提高反应速率?

- \* 活化分子
- \* 活化能

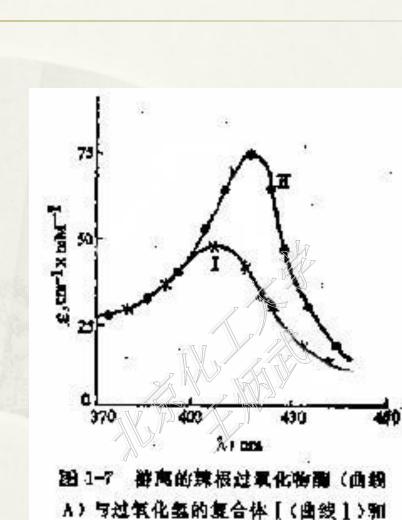
- \*加热
- \*降低能垒



#### 二、如何降低反应活化能?

\* 活性中间复合物学说

$$S+E \xrightarrow{k+1 \atop k-1} (ES) \xrightarrow{k+2 \atop k-1} E+P$$



A) 与过氧化氢的复合体 [(函线])剂 复合体』(曲线』) 的 Sozet 带的光谱

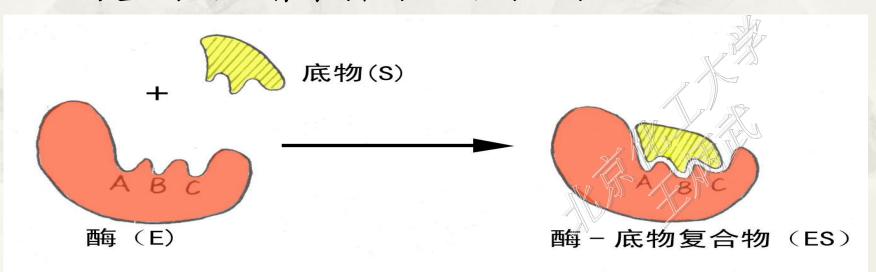
## 三、酶的专一性的解释

- \* 1890年Emil Fischer提出"钥匙学说"
- \* 1958年D. E. Koshland提出"诱导契合学说"
- \* 三点附着学说



## 1、锁与钥匙学说

\* 底物分子或底物分子的一部分象钥匙那样,专一地契入到酶的活性中心部位,即底物分子进行化学反应的部位与酶分子上有催化效能的必需基团间具有紧密的互补的关系



酶与底物严格互补

#### 2、"诱导契合"学说

\* 当酶分子与底物分子接 近时, 酶蛋白受底物分 子的诱导, 其构象发生 有利于底物结合的变化, 酶与底物在此基础上互 补契合, 进行反应

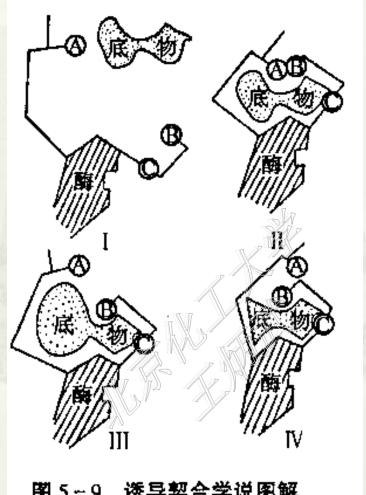
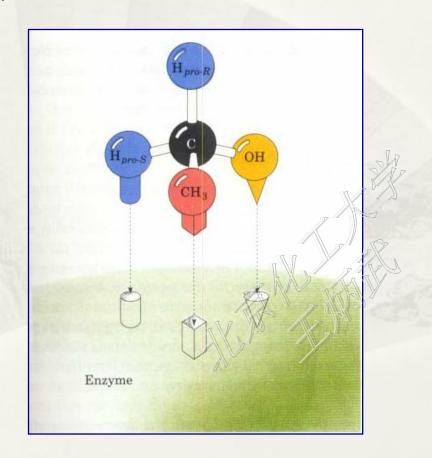


图 5~9 诱导契合学说图解

## 3、三点附着假说

\* 酶的立体异构专一性

\* 乳酸脱氢酶



# 填空题

\* 同功酶是指催化\_\_\_\_\_ 的化学反应,但是蛋白质分子结构\_\_\_\_\_ 的一类酶。



# 选择题

- \* 酶的诱导契合学说指的是()
- \* A 激活剂改变酶的构象
- \* B 酶的绝对专一性
- \* C 酶改变底物构象
- \*D底物改变酶的构象

是到