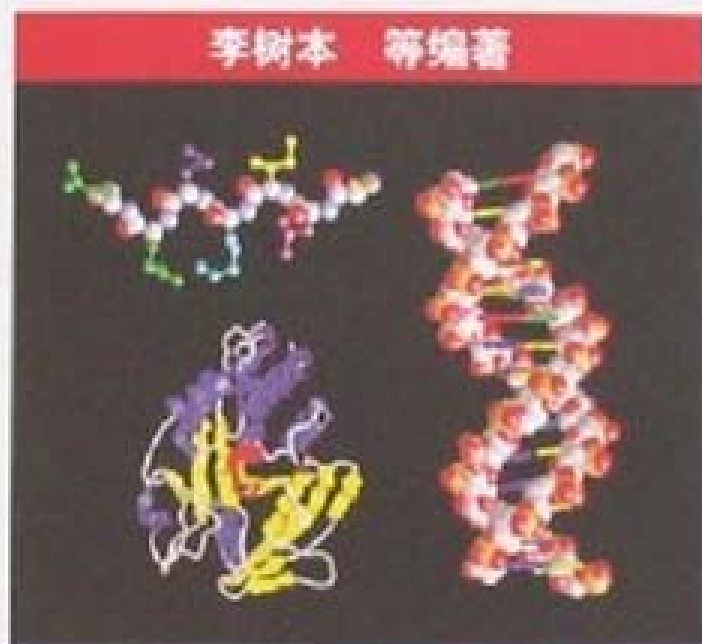


21世纪化学丛书

酶化学

李树本 等编著



Chemical Industry Press

 化学工业出版社

21 世纪化学丛书

酶 化 学

李树本 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以甲烷单加氧酶、细胞色素 P450 和脂肪酶的催化反应化学和人工模拟光合作用为主要内容,介绍近 20 年来生物酶和模拟酶化学的研究进展。全书共分九章,包括酶化学的发展历史及研究范围、甲烷与分子氧活化的生物催化基础、甲烷单加氧酶的结构与反应化学、细胞色素 P450 的结构与功能、单加氧酶催化功能的化学模拟、人工光合作用、脂肪酶催化手性药物合成与动力学拆分、酶的固定化及其应用和酶催化反应介质化学等。

本书可作为高等学校生物化学专业高年级本科生和研究生的教材,也可供相关专业的教师、科研院所研究人员以及化学化工领域的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

酶化学/李树本等编著. —北京:化学工业出版社, 2008.1
(21 世纪化学丛书)
ISBN 978-7-122-01907-3

I. 酶… II. 李… III. 酶学 IV. Q55

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 004834 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:战河红

文字编辑:林媛
装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
720mm×1000mm 1/16 印张 12 $\frac{1}{4}$ 字数 211 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学工业出版社约我写一本有关酶化学的书，纳入陈洪渊先生主编的《21世纪化学丛书》，作为高等学校相关专业的教材以及该领域的科研人员参考书。经网上检索发现，到目前为止关于酶化学的著作还只有《ENZYME CHEMISTRY—Impact and Applications》一书。该书由英国化学家 Colin J. Suckling 主编，1984 年出版。金道森先生曾组织将其翻译成中文《酶化学——影响与应用》并于 1991 年出版。该书从化学和生物两大学科的主要交叉点出发，突出酶是最具选择性的催化剂这一独特性质，通过不同作者执笔，分专题“综述了过去 30 年中酶研究对某些重要化学领域的影响”。他们认为，酶化学的发展，特别是有关酶的化学本质的阐释，已经对化学研究和药物分子的设计与合成起到了重要的促进作用。从这本书的英文版问世到现在又过去 20 多年了，随着分子生物学和生物技术的发展，酶化学的研究不但对有机合成、生物无机和结构化学的发展继续起着推动作用，而且进一步影响到能源、环境和化工等与催化密切相关的更广泛的学科领域。

我和我的同事共同编写的这本书主要是从催化反应化学角度出发，总结近 20 余年来生物酶和模拟酶化学的研究进展及其对化学催化所产生的影响。重点放在甲烷单加氧酶、细胞色素 P450 和脂肪酶的催化反应化学和人工模拟光合作用等我们所熟悉的领域。有关酶化学的基本知识只作一般介绍。

本书由华绍烽（第 2、3 章）、王荣民（第 4、5 章）、辛嘉英（第 7、9 章）、李晔（第 8 章）和我（第 1、6 章）分别编写，由我负责修改并作必要的补充后定稿。在编写过程中得到化学工业出版社编辑的热情支持和帮助，在此表示感谢。

感谢化学工业出版社和陈洪渊主编让我负责编写这本书，也给了我系统学习酶化学有关知识的机会；感谢陈英武先生、王弘立先生和 Michael Graetzel 教授以及长期与我合作的同事和研究生，在生物酶与模拟酶化学研究工作中给我的指引、支持和帮助。感谢金道森先生亲笔签名赠予我《酶化学——影响与应用》一书的中译本，启发了我如何编写《酶化学》这本书的思路。书中不妥之处，敬请读者批评指正。

李树本
2007 年 12 月

21 世纪化学丛书

主 编：陈洪渊

副主编：郭子建 黄晓华

编 委：（以姓氏笔画为序）

丁维平 王晓蓉 冯绪胜 吉 民 江 波

孙为银 李 惟 李铁津 吴辉煌 陆 云

陈 军 周志华 顾雪蓉 徐进宜 郭纯孝

颜肖慈 薛宽宏

目 录

第1章 绪论	1
1.1 酶化学的基本概念	1
1.2 酶化学发展的回顾	1
1.3 酶化学的研究范围	2
1.3.1 酶的催化剂制备化学	2
1.3.2 酶催化反应化学	2
1.3.3 酶的结构化学	3
1.4 酶的分类、来源和应用	3
1.5 酶的化学模拟	4
1.6 21世纪的酶化学	4
参考文献	5
第2章 甲烷与分子氧活化的生物催化基础	6
2.1 概述	6
2.2 甲烷氧化菌的微生物学特征	7
2.3 甲烷单加氧酶的分子生物学	12
2.3.1 甲烷单加氧酶的分子测序	13
2.3.2 甲烷单加氧酶的Cu离子调节表达	14
2.3.3 甲烷单加氧酶的克隆与表达	15
2.3.4 甲烷氧化菌的生物芯片研究	16
2.3.5 甲烷单加氧酶中组分D-orfY的发现与功能	17
2.3.6 甲烷单加氧酶的定点突变实验	17
2.3.7 颗粒性甲烷单加氧酶的分子生物学研究	18
参考文献	18
第3章 甲烷单加氧酶的结构与反应化学	23
3.1 概述	23
3.2 甲烷单加氧酶的结构化学	24
3.2.1 甲烷单加氧酶的总体构型	24
3.2.2 羟基化酶的晶体结构	25
3.2.3 MMOH双铁核中心构型	27

3.2.4	甲烷单加氧酶的谱学表征	29
3.2.5	调节蛋白 MMOB 的结构	34
3.2.6	还原酶 MMOR 的结构	36
3.3	甲烷单加氧酶的催化反应化学	37
3.3.1	甲烷直接催化氧化制甲醇	38
3.3.2	甲烷和分子氧的活化机理	38
3.3.3	烯烃的环氧化反应	40
3.3.4	氯代烃类的降解	40
	参考文献	41
第4章	细胞色素 P450 的结构与功能	47
4.1	生命体内的氧活化	47
4.2	加氧酶的发现与分类	48
4.3	细胞色素 P450 单加氧酶	50
4.3.1	细胞色素 P450 的结构	51
4.3.2	细胞色素 P450 酶催化氧化反应机理	54
4.3.3	细胞色素 P450 催化反应类型	55
4.4	其它血红素酶	60
4.4.1	Baeyer-Villiger 单加氧酶	60
4.4.2	过氧化物酶	61
4.4.3	氧化氮合酶	62
4.5	非血红素加氧酶与非含铁金属酶	62
	参考文献	63
第5章	单加氧酶催化功能的化学模拟	66
5.1	模拟酶催化剂及催化反应分类	67
5.2	典型模拟酶金属配合物的结构	69
5.2.1	类卟啉金属配合物	69
5.2.2	非类卟啉金属配合物	72
5.2.3	高分子金属配合物	72
5.3	催化烯烃氧化	77
5.3.1	烯烃环氧化	78
5.3.2	烯烃双键氧化制醇、酮、醛	84
5.3.3	烯丙基氧化反应	89
5.3.4	C=C 双键断裂反应	91
5.4	催化烷烃氧化	92

5.4.1	烷烃氧合作用	92
5.4.2	烷烃氧化脱氢制烯烃	96
5.5	催化芳烃氧化反应	97
5.5.1	芳环 C—H 键氧化	97
5.5.2	苯基氧化反应	99
5.6	醇氧化	101
5.6.1	均相催化氧化	102
5.6.2	异相催化氧化	104
5.7	Baeyer-Villiger 氧化	105
5.8	硫醚氧化	107
5.9	结语	108
	参考文献	109
第 6 章	人工光合作用	112
6.1	概述	112
6.1.1	光合作用的基本原理	112
6.1.2	人工光合作用的意义	113
6.2	太阳能分解水制氢	113
6.2.1	太阳能分解水的途径	113
6.2.2	太阳能光解水的难点	117
6.2.3	太阳能光解水制氢研究的发展方向	120
6.3	染料敏化太阳能电池	122
6.3.1	研究背景	122
6.3.2	循环光解水同时放氢放氧的“疑惑”	124
6.3.3	牺牲体系光解水分别放氢放氧	126
6.3.4	染料敏化太阳能电池	127
6.3.5	光催化的“圣杯”——可见光分解水	128
	参考文献	130
第 7 章	脂肪酶催化手性药物合成与动力学拆分	132
7.1	概述	132
7.2	脂肪酶的结构和作用机理	133
7.2.1	脂肪酶和酯酶的催化活性位点	133
7.2.2	脂肪酶的界面活化	133
7.2.3	脂肪酶的催化作用机理	135
7.2.4	脂肪酶的选择性及其分子基础	135

7.2.5	底物结构对脂肪酶催化反应速率的影响	137
7.2.6	<i>Candida rugosa</i> 脂肪酶的同工酶	138
7.3	脂肪酶催化反应的水-有机溶剂两相体系	138
7.3.1	两相反应体系的结构与性质	138
7.3.2	水的影响	139
7.3.3	有机溶剂的影响	141
7.3.4	载体的影响	141
7.4	脂肪酶催化的动力学拆分反应	142
7.4.1	酶促拆分反应的动力学	142
7.4.2	脂肪酶催化的 2-芳基丙酸类药物拆分反应	145
7.4.3	动态动力学拆分	149
7.5	结语	150
	参考文献	151
第 8 章	酶的固定化及其应用	156
8.1	概述	156
8.2	酶的固定化方法	157
8.2.1	表面担载法	157
8.2.2	交联法	158
8.2.3	包埋法	158
8.3	固定化酶的性质	160
8.3.1	固定化酶的催化活性	160
8.3.2	固定化酶的稳定性	162
8.3.3	最佳反应条件的变化	163
8.3.4	米氏动力学常数的变化	163
8.3.5	酶的可储存性	164
8.3.6	蛋白质工程与基因重组	165
8.4	固定化酶的评价指标	166
8.5	固定化酶的应用	166
8.5.1	食品工业	167
8.5.2	医学和临床分析	167
8.5.3	环境保护	168
8.5.4	生物传感器	168
8.5.5	有机合成	169
8.6	结语	169

参考文献	170
第9章 酶催化反应介质化学	172
9.1 概述	172
9.2 微水有机相酶催化体系	172
9.2.1 固定化酶微水有机溶剂体系	173
9.2.2 微水有机溶剂乳化体系	173
9.2.3 微胶束与微乳液体系	174
9.3 离子液中的酶催化反应	175
9.3.1 酯交换反应	175
9.3.2 酯合成反应	176
9.3.3 酰化反应	177
9.3.4 氧化还原反应	178
9.3.5 酶催化聚合反应	179
9.3.6 水解反应	180
9.4 离子液作为酶的固定化载体	181
9.5 结语	181
参考文献	182