

BIC

# 生物无机化学导论

计亮年 莫庭焕 等编著

中山大学出版社

BIOINORGANIC CHEMISTRY  
INTRODUCTION

● 计亮年 莫庭焕 等编著

---

# 生物无机化学

---

## 导论

---

● 中山大学出版社

责任编辑：张德贞 封面设计：罗 恕  
责任技编：黄少伟 责任校对：钟永源  
刘叔伦

**生物无机化学导论**  
**计亮年 莫庭焕等编著**

\*

中山大学出版社出版发行

广东省新华书店经销

广东第二新华印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 12.5 印张 1 插页 31.4 万字

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数：1500 册

\*

**登记证号(粤)第 11 号**

**ISBN7—306—00545—6/O·39**

**定价：(平装) 4.10 元 (精装) 15.00 元**

## 内 容 简 介

本书根据当今生物无机化学的研究热点和国内外报导的资料,以及作者的科研成果编著而成。全书分为绪论、重要的生物化合物及其金属配合物、生物无机化学体系中的配位化学原理、氧载体、生物氧化还原反应中的金属蛋白和金属酶、固氮作用及其化学模拟、光合作用及其化学模拟、催化水解反应的金属酶、生物体中的碱金属和碱土金属及其跨膜运送、环境金属与人类健康、金属蛋白和金属酶的结构分析等共 11 章,是一本比较系统的、具有中国特色的生物无机化学教材和参考书。

10 Q C3/10

## 序

近年来，生物过程中的无机化学问题成为一个吸引力极大的研究领域。许多人以各自不同的背景，从不同角度，抱着不同的目的从事这方面研究，积累了为数众多、丰富多采的成果，使生物无机化学成为一个兼容并蓄、百家俱陈的多样化的学科。这种情况一方面赋予生物无机化学以极大的生命力，使人感到无论在什么领域，生物无机化学的观点、方法似乎都可以起着“所到之处，触木逢春”的作用。但另一方面却使生物无机化学缺少自身的系统性特点。这在开设课程方面无论在教材和内容安排上都带来一个困难，即如何选择和组织教学内容。只要翻阅国外教材不难看出这一困难的表现。它们都缺乏系统性，缺乏自己的主导思想。我们一直希望能出版一本有中国特色的，比较系统的教材，计亮年教授等编写的这本书恰好弥补这一空白。我觉得他们重视生物活性物质的化学模拟这一主题。这是我国生物无机化学界，包括作者在内，近年来的主要活动领域之一，它还具有广泛的应用前景。不只在这一个方面，本书还始终注意了应用生物无机化学发展。这可算做我国生物无机化学研究的特色之一。在生物无机化学研究中，各种波谱学的综合运用是十分重要的。本书

↓

最后一章对几种方法做了适当的介绍，也是它的特点。

总之，这是一本值得推荐的教材。我想它会在使学生（无论是化学学科的还是生物学科的）了解生物无机化学的理论、知识和方法上发挥重要作用。

王 磊

1991年7月

## 前　　言

生物无机化学是介于生物化学与无机化学之间的内容十分广泛的边缘学科，是当前非常活跃的研究领域之一。为了把这门新学科介绍给学生，吸引一些优秀青年进入化学与生命科学交界的科学技术领域，几年前我们决定在我校化学系开设生物无机化学这门新课程。然而我们首先就遇到教材问题。国内专家编著的教材当时尚未出版，国外的教材又不适合采用。在这种情况下，我们只得大胆尝试自己编写讲义。

为了争取时间，由计亮年拟出大纲后，随即请几位同事一起动笔，很快就写出第一稿。我们两人对全稿进行修改、增删和统编后，写成生物无机化学课程的讲义。我们俩在为本校化学系几届高年级学生、研究生和进修教师开设了多次生物无机化学课程的基础上，反复修改了讲义，补写了几节，全部章节均再三易稿，才编著成这本书。

参加第一稿撰写工作有：计亮年（第一、二章）、曾添贤（第三、五章）、杨学强（第四章）、莫庭焕（第六、八、十章）、罗裕基（第七章）、林的的（第九章）、黄锦汪（第十一章）。最后一轮定稿时，曾添贤参加了校核工作，索引编排由黄锦汪完成。

由于我们学识浅薄，不当与错误之处在所难免，恳请国内外专家和读者批评指正。

中国国家自然科学基金会、中国国家教育委员会、瑞士国家研究基金会、英国皇家化学会给予我们从事生物无机化学研究以

财政支持。美国西北大学 F. Basolo 教授、香港大学潘宗光教授、中山大学客座教授-新加坡大学谢安康博士、瑞士巴塞尔大学 H. Sigel 教授与我们多年合作从事研究，并允许将我们共同的研究成果编入本书中。本校李宝健教授、杨燕生教授、黄坤耀教授多年来不断给予我们鼓励和帮助；在编写本书的过程中，有幸得到中国科学院学部委员、中国化学理事长、北京医科大学王夔教授的关怀和鼓励，并承审阅了全部书稿和为本书作序，我们在此表示衷心感谢！

计亮年 莫庭焕

1991年6月于广州，中山大学

# 目 录

<b>第一章 绪论 .....</b>	( 1 )
第一节 生物无机化学——一门新兴的边缘科学.....	( 1 )
第二节 生物无机化学在发展中的研究课题 .....	( 3 )
第三节 生命元素 .....	( 5 )
参考文献 .....	( 8 )
<b>第二章 重要的生物配体及其金属配合物 .....</b>	( 9 )
第一节 氨基酸 .....	( 9 )
一、氨基酸的分类 .....	( 10 )
二、氨基酸的立体异构和旋光性 .....	( 13 )
三、氨基酸的酸碱性质 .....	( 14 )
第二节 蛋白质 .....	( 15 )
一、蛋白质的分类 .....	( 15 )
二、蛋白质的一级结构 .....	( 16 )
三、维持蛋白质空间构象的作用力 .....	( 18 )
四、蛋白质的二级结构 .....	( 19 )
五、蛋白质的三级结构和四级结构 .....	( 22 )
六、蛋白质的某些重要性质 .....	( 23 )
第三节 氨基酸、肽、蛋白质的金属配合物 .....	( 25 )
一、氨基酸、肽的金属配合物 .....	( 25 )
二、蛋白质的金属配合物 .....	( 26 )

<b>第四节 核酸</b>	( 27 )
一、核酸的化学组成与分类	( 27 )
二、核酸降解产物的化学结构	( 28 )
三、体内重要的游离核苷酸	( 31 )
四、核酸的结构	( 32 )
五、核酸与遗传信息传递	( 37 )
<b>第五节 金属离子与核苷酸和核酸的配合物</b>	( 39 )
一、金属离子与核苷酸的相互作用	( 39 )
二、金属离子对 DNA 和 RNA 稳定性的影响	( 42 )
三、金属离子在 DNA 复制、遗传密码转录和翻译中的作用	( 44 )
四、DNA 构型的转变及测定	( 45 )
<b>第六节 酶</b>	( 48 )
一、酶的化学本质	( 48 )
二、酶的命名与分类	( 49 )
三、酶的催化功能	( 51 )
四、几种重要的辅酶或辅基	( 53 )
五、酶促反应动力学	( 57 )
<b>第七节 金属离子与酶的配合物</b>	( 60 )
一、金属离子作为酶的辅助因子	( 60 )
二、金属离子作为酶的激活剂	( 60 )
三、与金属有关的酶的抑制作用	( 61 )
四、金属离子、酶和底物的结合方式	( 61 )
<b>参考文献</b>	( 63 )
<b>第三章 生物无机化学体系中的配位化学原理</b>	( 64 )

<b>第一节 晶体场理论及其应用</b>	( 64 )
一、晶体场理论的基本要点	( 65 )
二、晶体场理论的应用	( 67 )
<b>第二节 过渡金属配合物的电子光谱</b>	( 70 )
一、配位体的电子光谱	( 71 )

二、荷移光谱	( 72 )
三、配位场光谱	( 72 )
<b>第三节 过渡金属配合物的磁性</b>	<b>( 77 )</b>
<b>第四节 混配配合物的形成及其生物意义</b>	<b>( 79 )</b>
一、混配配合物的形成及其影响因素	( 80 )
二、混配配合物的生物意义	( 84 )
<b>参考文献</b>	<b>( 86 )</b>
<b>第四章 氧载体</b>	<b>( 87 )</b>
<b>第一节 天然氧载体</b>	<b>( 87 )</b>
一、卟啉	( 88 )
二、血红蛋白和肌红蛋白	( 93 )
三、蚯蚓血红蛋白	( 103 )
四、血蓝蛋白	( 104 )
五、血钒蛋白	( 105 )
<b>第二节 氧载体的模型化合物</b>	<b>( 106 )</b>
一、氧载体模型化合物研究概况	( 106 )
二、钴(Ⅱ)氧载体	( 107 )
三、铁(Ⅱ)氧载体	( 114 )
四、Vaska型氧载体	( 121 )
五、铜(Ⅰ)氧载体	( 123 )
六、人造载氧血液	( 124 )
<b>参考文献</b>	<b>( 125 )</b>
<b>第五章 生物氧化还原反应中的金属蛋白和金属酶</b>	<b>( 126 )</b>
<b>第一节 生物体的氧化还原反应</b>	<b>( 126 )</b>
一、分子氧及其活化	( 126 )
二、生物氧化还原作用的类型	( 130 )
三、氧化还原酶的分类及其催化的反应	( 131 )
四、呼吸链与电子传递体	( 134 )

五、生物体内的氧化还原电位	(136)
<b>第二节 血红素蛋白</b>	(137)
一、细胞色素	(138)
二、细胞色素 P450 (简称P450)	(144)
三、过氧化物酶和过氧化氢酶	(150)
<b>第三节 铁蛋白与铁传递蛋白</b>	(153)
一、铁蛋白	(153)
二、铁传递蛋白	(154)
<b>第四节 铁硫蛋白</b>	(156)
一、 $\text{Fe}(\text{Cys})_4$ 蛋白——红氧还蛋白	(157)
二、 $\text{Fe}_2\text{S}_2^*(\text{Cys})_4$ 蛋白——植物型铁氧还蛋白	(158)
三、 $\text{Fe}_4\text{S}_4^*(\text{Cys})_4$ 蛋白——高电位铁硫蛋白和 细菌型铁氧还蛋白	(160)
四、含 $\text{Fe}_3\text{S}_4^*$ 簇的铁硫蛋白	(163)
五、铁硫蛋白模型物研究	(163)
<b>第五节 铜蛋白</b>	(165)
一、铜蛋白中三种类型的铜	(166)
二、质体蓝素——I型铜蛋白	(167)
三、牛超氧化物歧化酶——I型铜蛋白	(168)
四、漆酶——含 I, II, III型铜的铜蛋白	(170)
<b>第六节 维生素 <math>B_{12}</math> 和 <math>B_{12}</math> 辅酶</b>	(171)
一、维生素 $P_{12}$ 及其衍生物的结构	(171)
二、钴胺素的性质与功能	(173)
三、模型物研究	(177)
<b>第七节 铂酶</b>	(179)
一、黄嘌呤氧化酶	(180)
二、醛氧化酶	(180)
三、硝酸盐还原酶	(181)
四、亚硫酸盐氧化酶	(181)
<b>参考文献</b>	(181)

<b>第六章 固氮作用及其化学模拟</b>	( 183 )
<b>第一节 固氮酶</b>	( 183 )
一、固氮微生物	( 183 )
二、固氮酶催化的反应	( 184 )
三、固氮酶的组成	( 184 )
四、铁钼辅基结构的研究	( 186 )
五、固氮酶作用机理的研究	( 188 )
<b>第二节 双氮过渡金属配合物</b>	( 191 )
一、氮分子的不活泼性	( 192 )
二、双氮配合物成键方式	( 193 )
三、配位氮分子活化	( 193 )
四、配位氮分子的反应活性	( 195 )
<b>第三节 固氮酶模拟</b>	( 196 )
一、铝铁硫原子簇化合物的研究	( 197 )
二、其他模拟体系的研究	( 199 )
<b>第四节 氮循环的生物无机化学</b>	( 200 )
一、硝化作用	( 201 )
二、硝酸盐的还原作用	( 202 )
<b>参考文献</b>	( 204 )
<b>第七章 光合作用及其化学模拟</b>	( 205 )
<b>第一节 光合作用的生物无机化学</b>	( 205 )
一、光合色素	( 206 )
二、光合作用中的电子传递和两个光合系统	( 208 )
三、光合放氧	( 210 )
四、光合磷酸化	( 214 )
五、光解水放氢	( 215 )
<b>第二节 叶绿素a的结构与功能</b>	( 215 )

一、叶绿素 a 的分子结构	( 216 )
二、叶绿素 a 在活体内存在的状态	( 216 )
三、叶绿素 a 的功能	( 218 )
<b>第三节 氢酶</b>	<b>( 219 )</b>
一、氢酶的结构	( 220 )
二、氢酶的催化功能	( 220 )
三、氢酶的氧敏感性	( 222 )
<b>第四节 光合作用的化学模拟</b>	<b>( 222 )</b>
一、阳光分解水制氢的简略分析	( 222 )
二、阳光光敏电荷转移配合物的结构与功能	( 224 )
三、阳光分解水制氢的复合均相催化体系	( 228 )
<b>参考文献</b>	<b>( 230 )</b>

## **第八章 催化水解反应的金属酶** ..... ( 231 )

<b>第一节 概述</b>	<b>( 231 )</b>
一、水解酶	( 231 )
二、水解金属酶研究中的过渡金属离子探针	( 233 )
<b>第二节 羧肽酶</b>	<b>( 236 )</b>
一、羧肽酶 A	( 236 )
二、其他羧肽酶	( 244 )
<b>第三节 碳酸酐酶</b>	<b>( 245 )</b>
一、碳酸酐酶的组成、结构和功能	( 246 )
二、碳酸酐酶的催化机理	( 249 )
<b>第四节 其他水解金属酶</b>	<b>( 252 )</b>
一、亮氨酸氨肽酶	( 252 )
二、嗜热菌蛋白酶	( 252 )
三、碱性磷酸酯酶	( 254 )
四、 $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ -ATP酶	( 255 )
<b>参考文献</b>	<b>( 257 )</b>

## **第九章 生物体中的碱金属和碱土金属及其跨膜运送** ..... (258)

<b>第一节 碱金属和碱土金属在生物体内的分布与功能</b>	..... (258)
<b>第二节 生物膜</b>	..... (259)
<b>一、生物膜的化学组成</b>	..... (260)
<b>二、生物膜的结构</b>	..... (263)
<b>第三节 离子通过膜的运送</b>	..... (264)
<b>一、离子跨膜运送的方式</b>	..... (264)
<b>二、钠泵</b>	..... (266)
<b>三、钙泵</b>	..... (267)
<b>四、钠钙交换</b>	..... (268)
<b>第四节 天然离子载体</b>	..... (268)
<b>一、环状离子载体</b>	..... (268)
<b>二、链状离子载体</b>	..... (273)
<b>三、通道载体</b>	..... (275)
<b>第五节 合成离子载体</b>	..... (277)
<b>一、冠醚</b>	..... (277)
<b>二、穴醚</b>	..... (281)
<b>三、链状多齿配体</b>	..... (283)
<b>第六节 钙结合蛋白</b>	..... (285)
<b>一、钙调蛋白的结构</b>	..... (285)
<b>二、钙调蛋白在细胞代谢中的调控作用</b>	..... (290)
<b>三、其他钙结合蛋白</b>	..... (292)
<b>参考文献</b>	..... (294)

## **第十章 环境、金属与人类健康** ..... (295)

<b>第一节 生物体与环境</b>	..... (295)
<b>一、生物圈与食物链</b>	..... (295)

二、环境与生物体的元素组成	(296)
三、生物富集	(297)
第二节 生物体内微量元素的代谢	(299)
一、吸收	(299)
二、分布	(300)
三、生物化学转化	(301)
四、排泄	(302)
第三节 微量元素的体内平衡与金属中毒	(303)
一、微量元素摄入量对人体健康的影响	(303)
二、金属中毒的一般机理	(304)
三、生物体对金属毒害的某些防护机制	(305)
四、体内金属浓度的控制	(306)
五、几种常用的金属中毒解毒剂	(307)
第四节 金属硫蛋白	(311)
一、金属硫蛋白的结构	(311)
二、金属硫蛋白的生物合成与生理功能	(318)
第五节 工业污染金属元素	(319)
一、汞	(319)
二、镉	(321)
三、铅	(322)
第六节 铂配合物抗癌药	(323)
一、铂配合物抗癌活性与结构的关系	(323)
二、顺铂抗癌作用的机理	(325)
第七节 硒与人类健康	(329)
一、硒——人体的必需元素	(329)
二、含硒的谷胱甘肽过氧化物酶	(331)
参考文献	(332)
第十一章 金属蛋白和金属酶的结构分析	(334)
第一节 概述	(334)

<b>第二节 电子吸收光谱法</b>	(336)
一、电子跃迁的类型	(336)
二、电子吸收光谱的分析和应用	(336)
<b>第三节 红外光谱法</b>	(341)
一、金属蛋白和金属酶红外光谱研究的特点	(342)
二、红外光谱在金属蛋白和金属酶结构研究中的应用	(344)
<b>第四节 旋光色散与圆二色性法</b>	(347)
一、旋光色散和圆二色性与金属配合物	(347)
二、金属蛋白和金属酶的旋光色散与圆二色性及其应用	(351)
<b>第五节 高分辨率核磁共振谱法</b>	(354)
<b>第六节 金属蛋白的顺磁性金属中心及其环境的研究</b>	(356)
<b>第七节 铁蛋白的穆斯堡尔谱研究</b>	(361)
<b>第八节 金属蛋白和金属酶的X射线晶体结构测定</b>	(363)
<b>第九节 外延X射线吸收精细结构谱测定金属蛋白的结构</b>	(365)
<b>参考文献</b>	(370)
<b>索引</b>	(371)