

北京大学化学科学译丛 - 3

# 生物无机化学原理

[美] S. J. Lippard and J. M. Berg 著  
席振峰 姚光庆 项斯芬 任宏伟 译



北京大学出版社

著作权合同登记 图字：01-2000-1372

**图书在版编目(CIP)数据**

生物无机化学原理/(美)里帕得(Lippard, S. J.), (美)伯格(Berg, J. M.)著;  
席振峰等译, —北京: 北京大学出版社, 2000. 6

(北京大学化学科学译丛: 3)

书名原文: Principles of Bioinorganic Chemistry

ISBN 7-301-04503-4

I. 生... II. ①里...②伯...③席... III. 生物化学:无机化学 IV. Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 61267 号

2P25/38 10

**书 名: 生物无机化学原理**

译作责任者: 席振峰 姚光庆 项斯芬 任宏伟

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-04503-4/O. 0463

出版者: 北京大学出版社

地址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752021

电子信箱: [zpup@pup.pku.edu.cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

排 版 者: 兴盛达激光照排中心

印 刷 者: 中国科学院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 17.5 印张 450 千字

2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

定 价: 30.00 元

## 内 容 简 介

本书译自美国 University Science Books (1994 年)出版的“Principles of Bioinorganic Chemistry”(Stephen J. Lippard 和 Jeremy M. Berg 著)。

全书约 45 万字,分成十三章,通过研究得较为透彻的实例,系统地阐明了生物无机化学的原理,依次讨论了生物无机化学概要;与生物无机研究有关的配位化学原理;生物分子的性质;生物无机化学研究中的物理方法;生物体内金属单元的选择、摄取和组装;细胞内金属离子浓度的控制与利用;金属离子折叠与生物分子的交联;金属离子和配合物与生物分子活性中心的结合;电子转移蛋白;底物结合与活化的非氧化还原机理;原子和基团的转移化学;金属性质对蛋白质特定功能的调控和生物无机化学的前沿问题。

本书可供综合性大学化学和生物化学专业作为研究生及本科生的教学用书或教学参考书,也可作为从事生物无机化学、生物化学、含金属药物合成化学、无机化学及配位化学的教学、科研工作人员的参考书。

# 译 序

在 20 世纪的最后几年里,人们就科学的未来发展趋势进行了多种多样的分析和讨论。其结论之一是,生命科学与化学结合,将在 21 世纪取得重大突破。应用于生物学的化学将成为最令人激动的科学前沿之一。化学与生物学的交叉学科中,生物无机化学是一个主导学科。这是因为生物体系中许多关键的过程都需要金属离子,并且生物无机化学在医学中的应用受到了人们的极大关注。20 世纪 70 年代发展起来的这门新兴学科,现已积累了许多重要的发现和认识。我国部分高校已经开设了“生物无机化学”或类似的课程。

Stephen J. Lippard 和 Jeremy M. Berg 共著的“Principles of Bioinorganic Chemistry”,利用那些已研究得较为透彻的实例,系统地阐明了生物无机化学的原理,对于组织教学内容和开展有关研究工作具有很好的指导作用。本书是作者在著名的哥伦比亚大学(Columbia University)、麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)以及约翰·霍普金斯大学(Johns Hopkins University)讲授“生物无机化学”课程的基础上发展而成的,某些章节已在美国若干院校试用过。我们希望这个中译本,能对我国在该领域的教学与科研有所贡献。

本书的第 5、6、8、13 章由席振峰翻译,第 1、2、4 章由姚光庆翻译,第 9、10、11 章由项斯芬翻译,第 3、7、12 章由任宏伟翻译。为了全书体例的统一,编辑对第 4 章中节的编号予以改动(取消原 4.1 节,本章的目的)。希望读者能对译本中的不当之处给予指出和更正。

在本书的翻译过程中,北京大学出版社本书的责任编辑赵学范老师给翻译工作的顺利进行提供了多方支持,在此深表感谢。

译 者  
2000 年元月  
于北京大学

# 原 序

生物无机化学是化学和生物学的一个主导的交叉学科。许多关键的过程都需要金属离子,包括呼吸、大量的代谢、固氮、光合作用、发育、神经传递、肌肉收缩、信号传导、以及对毒剂和诱变剂的防护。非天然的金属已被引入人类生物学作为诊断的探针和药物。一旦发现更多的体系需要金属离子,许多生物无机化学的研究论文就扩大到那些曾经是发展前沿而现在已经成熟的领域。许多对生物无机体系卓越的研究,不仅深入洞察了单个的情况,而且把那些看似不相关的事实联系在一起,揭示了它们共同的本质。

本书试图通过使生物无机化学合乎逻辑和条理化的统一原理,来使该领域系统化。我们首先考虑那些对天然生物体有用的金属离子,为何大自然能选择它们,它们如何进入细胞,以及它们的浓度又是如何调节的。其次,我们讨论金属如何和生物高分子结合,金属的结合如何能使生物高分子折叠,导致具有功能,以及金属如何插入到它们的活性中心。最后,我们论述生物体系中金属离子的主要作用,诸如电子载体、结合和活化底物的中心、原子和基团的转移剂、以及作为核心单元或“生物无机芯片”,协调在特定的生物环境中起关键作用的功能。对上述每一个专题,我们首先确定基本原理,然后选择若干实例加以具体阐明,通常给出有关结构和机理的一致看法。注意力不仅集中在天然存在的金属离子上,同时也注意那些引入化学疗法,作为放射性药物或磁共振的显示剂,或那些必须限制其浓度以避免毒性抑或对环境有害的效应。因此,本书不仅对化学和生物界,即使对医学界也应具有同等的吸引力。

本书在内容上着重阐明原理,并辅以极其有限的经详细研究过的实例。通过对原理的阐述,本书有可能使讲授生物无机化学课程的教师用此教材作为组织框架,来运用他们手头现有的资料。至于那些未在现行课程中涵盖的材料,或对于新开设的课程或学生,希望研究其中某一专题,则可查阅每一章最后所列的原始文献。

本书是在 S. J. Lippard 于哥伦比亚大学(Columbia University)和麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)及 J. M. Berg 于约翰·霍普金斯大学(Johns Hopkins University)所讲授的生物无机化学课程的基础上发展起来的。此外,某些章节已在定稿前经若干其他院校相应的课程试用过,每一章均得益于生物无机化学领域中一位或几位专家的审阅。本书试图在文字上润色,力求简洁,以适合不同的读者群体,并尽力减少书中的错误。

Walther Ellis, Robert Scott 和 Thomas Sorrell 分别阅读了全书,并给予批评指正。Ronald Breslow, John Caradonna, David Christianson, James Collman, Robert Hausinger, Kenneth Karlin, David Lavalee, George McLendon, Thomas O'Halloran, William Orme-Johnson, Lawrence Que Jr., Wesley Sundquit 和 William Tolman 对个别章节提出过意见。我们对他们以及生物无机化学学会其他成员在完成此书中给予我们的帮助表示诚挚的感谢。需要强调的

是,本书存在的不足,则完全由我们俩人负责。

我们同样感谢许多 MIT 的学生,他们或对最后的书稿进行了校阅和订正,或花费了不计其数的时间来查寻插图和文献的出处,尤其是生物无机化学课程(编号为化学 5.067)的助教 Linda Doerr, Petra Turowski 和 David Wright。由于他们以及本课程的学生,特别是 Lippard 研究组成员对本教材的仔细校阅,才使印刷错误得以降至最低,我们在此一并表示感谢。

蛋白质的带状图是借助 MOLSCRIPT (P. Kraulis, J. Appl. Crystallogr., 24, 946 (1991).)完成的,我们感谢 Jeffrey Buchsbaum 帮助得到该程序并在 Johns Hopkins 付诸实施。我们还要特别感谢 Julie Croston, Kathleen Kolish, Colette, Laurecot, Marilyn Mason 和 Nancy Williams, 他们无偿地帮助打印了原稿。最后,我们感谢出版人 Bruce Armbruster, 是他确保了在可承受的价格下,制作出精美的书籍。我们也感谢 Audre Newman 和 Georg Klatt, 他们付出了大量创造性的时间绘制了插图,不仅装点了原文而且提高了原文的质量。

Stephen J. Lippard  
Jeremy M. Berg

# 目 录

<b>第 1 章 生物无机化学概要</b> .....	(1)
1.1 什么是生物无机化学 .....	(1)
1.2 金属蛋白中的金属功能 .....	(2)
1.2.a 双氧运输 .....	(2)
1.2.b 电子转移 .....	(4)
1.2.c 金属离子的结构作用 .....	(6)
1.3 金属酶的功能 .....	(6)
1.3.a 水解酶类 .....	(7)
1.3.b 双电子氧化还原酶 .....	(7)
1.3.c 多电子对氧化还原酶 .....	(8)
1.3.d 重排 .....	(8)
1.4 生物体中金属的信息传递作用 .....	(9)
1.5 金属离子和核酸的相互作用 .....	(9)
1.6 金属离子的运输和储存 .....	(11)
1.7 医药中的金属 .....	(11)
1.8 本书的内容安排 .....	(11)
习题 .....	(13)
参考文献 .....	(13)
<b>第 2 章 与生物无机研究有关的配位化学原理</b> .....	(14)
2.1 热力学要点 .....	(14)
2.1.a 软硬酸碱概念 .....	(14)
2.1.b 螯合作用和 Irving-Williams 序列 .....	(15)
2.1.c 配体的 $pK_a$ 值 .....	(15)
2.1.d 氧化还原电位的调节 .....	(18)
2.1.e 生物高分子的作用 .....	(19)
2.2 动力学要点 .....	(19)
2.2.a 配体交换速率 .....	(19)
2.2.b 取代反应 .....	(20)
2.2.c 电子转移反应 .....	(20)
2.3 生物体中金属离子的电子结构和几何结构 .....	(21)
2.4 配合物中配体的反应性 .....	(24)
2.5 模型配合物和自发自组装概念 .....	(25)
习题 .....	(26)
参考文献 .....	(27)

<b>第 3 章 生物分子的性质</b> .....	(28)
3.1 蛋白质及其构成 .....	(28)
3.1.a 天然存在的氨基酸 .....	(28)
3.1.b 作为配体的蛋白质 .....	(29)
3.1.c 蛋白质的结构 .....	(30)
3.1.d 高度有序结构 .....	(33)
3.1.e 基因克隆与表达对蛋白质的调控 .....	(33)
3.1.f 酶反应的动力学分析 .....	(35)
3.2 核酸及其构成 .....	(37)
3.2.a RNA、DNA 和它们的构件 .....	(37)
3.2.b RNA 结构 .....	(37)
3.2.c DNA 结构 .....	(42)
3.2.d 金属结合与核酸结构 .....	(42)
3.2.e 染色体的结构 .....	(46)
3.2.f 体外的核酸合成 .....	(47)
3.2.g 核酸分子中的硫原子 .....	(47)
3.3 结合金属的其他生物分子 .....	(47)
3.3.a 辅基 .....	(47)
3.3.b 辅酶 B <sub>12</sub> .....	(48)
3.3.c 博莱霉素和铁载体 .....	(48)
3.3.d 复杂的组装 .....	(48)
习题 .....	(50)
参考文献 .....	(50)
<b>第 4 章 生物无机化学研究中的物理方法</b> .....	(52)
4.1 时标评述 .....	(52)
4.2 X 射线方法 .....	(53)
4.2.a X 射线衍射 .....	(53)
4.2.b X 射线吸收光谱(XAS) .....	(57)
4.3 磁共振方法 .....	(58)
4.3.a 电子顺磁共振(EPR) .....	(58)
4.3.b 核磁共振谱(NMR) .....	(62)
4.4 穆斯鲍尔(Mössbauer)谱 .....	(63)
4.5 电子光谱和振动光谱 .....	(65)
4.5.a 电子光谱 .....	(65)
4.5.b 振动光谱 .....	(66)
4.5.c 圆二色性(CD)和磁圆二色性谱(MCD) .....	(66)
4.6 磁性测量 .....	(67)
4.7 还原电位测定 .....	(68)
4.8 电子显微探针分析 .....	(68)



习题 .....	(68)
参考文献 .....	(69)
<b>第 5 章 生物体内金属单元的选择、摄取和组装</b> .....	(71)
5.1 金属离子的生物利用率 .....	(72)
5.2 低丰度金属的富集策略和细胞内化学 .....	(77)
5.3 金属簇的自发自组装 .....	(79)
5.3.a 铁-硫簇合物 .....	(79)
5.3.b 多铁氧合簇和生物矿化作用 .....	(87)
5.4 特定结构单元 .....	(90)
5.4.a 卟啉 .....	(90)
5.4.b 咕啉和氢化卟啉 .....	(91)
5.4.c 金属核苷酸配合物 .....	(91)
5.4.d 钼结合辅因子 .....	(91)
习题 .....	(94)
参考文献 .....	(94)
<b>第 6 章 细胞内金属离子浓度的控制与利用</b> .....	(96)
6.1 金属离子的有益作用和毒性效应 .....	(96)
6.2 在严格调节之下的有益金属:铁 .....	(98)
6.2.a 溶解、摄取和传输 .....	(98)
6.2.b 摄取和储存的金属调节 .....	(100)
6.3 毒性金属实例:汞 .....	(103)
6.3.a 涉及汞解毒过程的酶 .....	(103)
6.3.b 汞解毒基因的金属调节 .....	(104)
6.4 金属离子浓度梯度的产生和应用 .....	(105)
6.4.a 离子梯度的产生 .....	(106)
6.4.b 通过离子通道进行的离子传输 .....	(107)
6.4.c 乙酰胆碱受体 .....	(108)
6.4.d 电压调控钠通道 .....	(112)
6.4.e 离子通道的合成模型 .....	(115)
6.5 金属药物分布的组织选择性 .....	(116)
习题 .....	(117)
参考文献 .....	(118)
<b>第 7 章 金属离子在生物分子折叠和交联中的作用</b> .....	(120)
7.1 蛋白结构中金属离子的稳定作用 .....	(120)
7.1.a 天冬氨酸氨甲酰基转移酶 .....	(120)
7.1.b 核酸结合蛋白中的锌结构域 .....	(122)
7.1.c 钙结合蛋白:结构互变稳定作用 .....	(127)
7.2 金属离子对核酸结构的稳定作用 .....	(132)
7.2.a 转运 RNA .....	(132)

7.2.b	RNA 分子的催化活性 .....	(133)
7.2.c	端粒 .....	(134)
7.3	蛋白质连接到金属结合的 DNA 上 .....	(135)
7.3.a	顺铂抗癌药物对 DNA 的解旋和弯曲作用 .....	(135)
7.3.b	高迁移率(HMG)蛋白对含顺铂链内 d(GpG)或 d(ApG)交联 DNA 的识别和结合作用 .....	(138)
7.4	作为构象探针的金属组装结构 .....	(141)
7.4.a	金属嵌入物 .....	(142)
7.4.b	构象识别 .....	(142)
	习题 .....	(143)
	参考文献 .....	(144)
<b>第 8 章</b>	<b>金属离子和配合物与生物分子活性中心的结合</b> .....	(146)
8.1	金属离子对蛋白质位置的选择和插入 .....	(146)
8.1.a	热力学控制 .....	(146)
8.1.b	动力学控制 .....	(148)
8.1.c	生物利用率 .....	(149)
8.2	电中性的保持 .....	(149)
8.2.a	单核点 .....	(150)
8.2.b	多核点 .....	(150)
8.3	金属离子和金属配合物与核酸的结合 .....	(151)
8.4	生物高分子促进的金属-配体的相互作用 .....	(153)
8.4.a	亚铁螯合酶 .....	(153)
8.4.b	DNA 促进的反应化学 .....	(156)
	习题 .....	(156)
	参考文献 .....	(157)
<b>第 9 章</b>	<b>电子转移蛋白</b> .....	(158)
9.1	电子载体 .....	(158)
9.1.a	铁-硫蛋白 .....	(158)
9.1.b	蓝铜蛋白 .....	(162)
9.1.c	细胞色素 .....	(165)
9.2	远程电子转移 .....	(166)
9.3	电子转移与距离及驱动力的相关性 .....	(168)
	习题 .....	(172)
	参考文献 .....	(172)
<b>第 10 章</b>	<b>底物结合与活化的非氧化还原机理</b> .....	(174)
10.1	水解酶 .....	(175)
10.1.a	羧肽酶 A 和嗜热菌蛋白酶:结构研究 .....	(175)
10.1.b	羧肽酶 A:金属取代和波谱 .....	(176)
10.1.c	动力学研究和酶机理假设 .....	(178)

10.1.d 碱性磷酸酶 .....	(180)
10.2 裂解酶:碳酸酐酶 .....	(182)
10.3 氧化还原酶:醇脱氢酶 .....	(184)
10.4 核苷酸活化作用.....	(187)
习题.....	(189)
参考文献.....	(189)
<b>第 11 章 原子和基团的转移化学 .....</b>	<b>(191)</b>
11.1 双氧运输.....	(192)
11.1.a 血红蛋白和肌红蛋白 .....	(192)
11.1.b 蚯蚓血红蛋白 .....	(196)
11.1.c 血蓝蛋白.....	(200)
11.2 氧原子转移反应: Fe .....	(204)
11.2.a 细胞色素 P-450 .....	(204)
11.2.b 甲烷单加氧酶 .....	(209)
11.2.c 儿茶酚和其他双加氧酶.....	(212)
11.3 氧原子转移反应: Mo .....	(214)
11.3.a 钼氧转移酶.....	(214)
11.3.b 钼氧转移酶的模型 .....	(217)
11.4 双氧的其他反应和副产物.....	(218)
11.4.a 保护性的金属酶:Cu-Zn 超氧化物歧化酶 .....	(218)
11.4.b 保护性的金属酶:过氧化氢酶和过氧化物酶 .....	(221)
11.4.c 产生双氧自由基的体系 .....	(224)
11.5 与辅酶 B <sub>12</sub> 相关的反应 .....	(226)
11.5.a 历史的回顾.....	(226)
11.5.b 酶催化反应和催化机理 .....	(226)
11.5.c 酶作用中的热力学因素 .....	(229)
习题.....	(231)
参考文献.....	(231)
<b>第 12 章 金属性质对蛋白质特定功能的调控 .....</b>	<b>(235)</b>
12.1 基本概念.....	(235)
12.2 蛋白质侧链对功能的调控:开放配位位点 .....	(236)
12.2.a 血红蛋白.....	(236)
12.2.b 铁-硫蛋白(顺)乌头酸酶 .....	(236)
12.2.c 锌蛋白.....	(239)
12.3 配体类型对功能的调控.....	(239)
12.3.a 血红蛋白.....	(239)
12.3.b 铁-硫蛋白: Rieske 中心 .....	(241)
12.4 配位位点几何构型对功能的调控:铜蓝蛋白 .....	(242)

12.5	间接因素对功能的调控	(243)
12.5.a	[Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Cys) <sub>4</sub> ]中心:疏水性与氢键作用	(243)
12.5.b	细胞色素中的静电势	(244)
12.6	底物特异性	(245)
12.6.a	蛋白酶	(245)
12.6.b	细胞色素 P-450	(246)
12.7	偶合过程	(248)
12.7.a	电子转移偶合:亚硫酸盐氧化酶	(248)
12.7.b	化学变化和电子转移偶合:固氮酶	(248)
12.7.c	底物结合:细胞色素 P-450	(249)
12.7.d	膜转移:光合反应中心	(252)
	习题	(252)
	参考文献	(253)
<b>第 13 章</b>	<b>生物无机化学前沿</b>	(255)
13.1	金属离子的选择与摄取	(256)
13.2	金属离子浓度的控制与应用	(256)
13.3	金属与生物分子的折叠和交联	(257)
13.4	金属离子与生物分子的结合	(258)
13.5	电子转移蛋白	(258)
13.6	底物的结合与活化	(258)
13.7	原子和基团的转移化学	(259)
13.8	活性位置的蛋白质调控	(260)
	习题	(261)
	参考文献	(261)

# 第 1 章 生物无机化学概要

- 1.1 什么是生物无机化学
- 1.2 金属蛋白中的金属功能
- 1.3 金属酶的功能
- 1.4 生物体中金属的信息传递作用
- 1.5 金属离子和核酸的相互作用
- 1.6 金属离子的运输和储存
- 1.7 医药中的金属
- 1.8 本书的内容安排

## 1.1 什么是生物无机化学

生物无机化学是经典无机化学和生物学的交叉学科。虽然生物学通常和有机化学联系在一起,但无机元素在生命过程中也很重要。表 1.1 列出了一些必需的无机元素和某些已知的生物效应。生物无机化学家研究的正是这些无机物种,特别着重研究它们在生物体内的功能。

表 1.1 重要金属离子的生物功能

金 属	功 能
钠	电荷载体,渗透压平衡
钾	电荷载体,渗透压平衡
镁	结构,水解酶,异构酶
钙	结构,触发剂,电荷携带
钒	固氮,氧化酶
铬	未知,可能和葡萄糖耐受性有关
钼	固氮,氧化酶,氧传递
钨	脱氢酶
锰	光合作用,氧化酶,结构
铁	氧化酶,双氧运输和储存,电子转移,固氮
钴	氧化酶,羟基转移
镍	加氢酶,水解酶
铜	氧化酶,双氧运输,电子转移
锌	结构,水解酶

无机元素已被作为结构和功能的探针,人为地引入到生物体系中。汞和铂等重金属被 X 射线晶体学家和电子显微镜专家用来帮助剖析大分子结构。顺磁金属离子在磁共振应用中也有价值。金属化合物已不仅用于生物探针,而且也用作诊断和治疗的药物。铂抗癌药、金抗关节炎药以及钨辐射药剂的作用机理,是当前生物无机化学研究的热门课题。图 1.1 中给出了生物无机化学家最感兴趣的元素。

生物无机化学包括两个主要部分:一是研究生物中天然存在的无机元素,二是把金属引入

I		II		d 区过渡元素										III			IV		V	
		Na	Mg																	
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn							
				Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd							
				La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							

· 图 1.1 生物无机化学中的重要元素

灰色表示天然存在的元素,加斜线者表示作为探针或药物的元素

生物体系中作为探针和药物。围绕这一学科还有一些重要的研究内容:营养物质中的无机元素;无机物种的毒性,包括自然体系和人为干预的解毒途径;生物体中金属离子的运输和储存。然而所有上述研究课题,仍没能包罗生物无机化学的全部研究领域。如同其他任何一门学科,生物无机化学的研究领域由那些最有创造性的研究者的工作来确定。因此,这一领域的研究工作也因时而异,因生物无机化学家的群体变化而异。

生物无机化学并非缺乏统一原则地罗列事实。本书的一个重要目的是使我们在该领域的知识系统化,并从当前人们感兴趣的诸多研究方向上,提取和归纳出重要原理。为了给后面讨论的原理和描述性内容奠定基础,本章的其余部分将以金属中心所表现出的功能为主线组织内容,概括目前这一研究领域的大部分专题。

## 1.2 金属蛋白中的金属功能

经常能在天然蛋白质的组成中找到金属。自然界学会了利用金属离子的特殊性质,来实现与生命过程相关的多种特殊功能。对这一问题,人们不禁会好奇地问,金属蛋白里的金属中心是否具有功能性?由于蛋白质周围环境的复杂性,生物无机化学家也许不可能复制出金属的这些功能,我们后面将讨论这一问题。具有催化功能的金属蛋白称为金属酶,在 1.3 节中将专门介绍这一类特殊物质。

### 1.2.a 双氧运输

金属酶专一执行的一个功能是呼吸作用。这里有三类已知的双氧运输蛋白:血红蛋白-肌红蛋白族,血蓝蛋白和蚯蚓血红蛋白。这些蛋白中的功能性金属核心示于图 1.2。在这些蛋白中,存在着一个精确的化学平衡,在  $O_2$  分子结合的铁或铜中心处,无一不进行着可逆的电子转移反应,或者说氧化还原反应。上述的反应导致  $O-O$  键的断裂并伴随氧化反应的化学过程。在血红蛋白(hemoglobin Hb)和肌红蛋白(myoglobin Mb)中,双氧结合部位是铁-卟啉配合物, $O_2$  结合以后,结构会发生变化。对于血红蛋白,结构的变化触发了蛋白质链的微妙运动,从而导致了摄取双氧的协同作用。卟啉环和一些有机辅因子的结构示于图 1.3。

其他两个呼吸蛋白在双氧结合反应中调用了一对金属离子(图 1.2)。在软体动物和节肢动物的血蓝蛋白(hemocyanin Hc)中,双氧结合在两个铜原子之间,而在海洋无脊椎动物的蚯

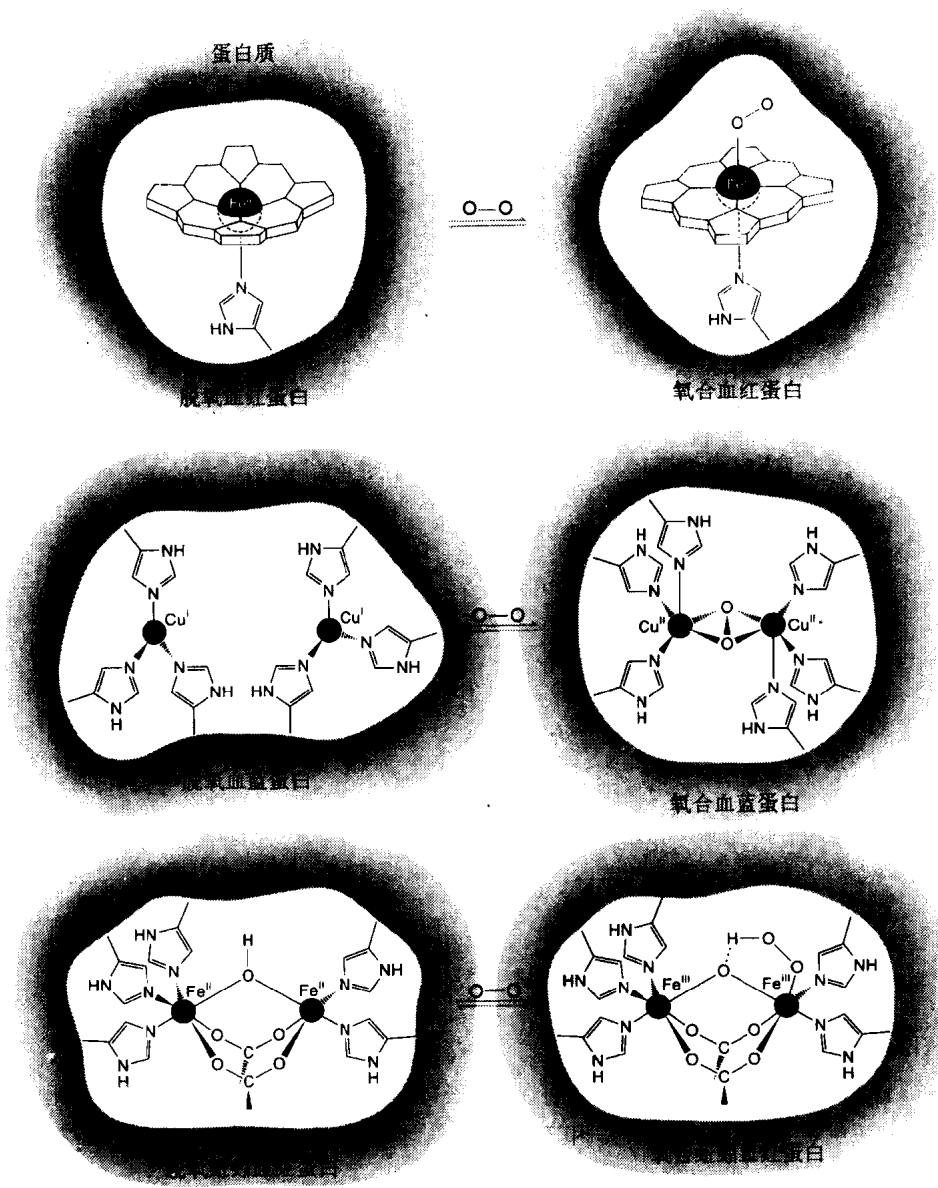
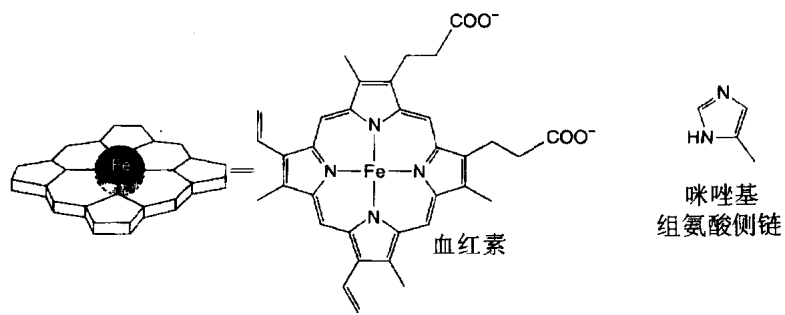


图 1.2 三类双氧结合蛋白中存在的功能单元  
其中原卟啉 IX 被描述为血红素



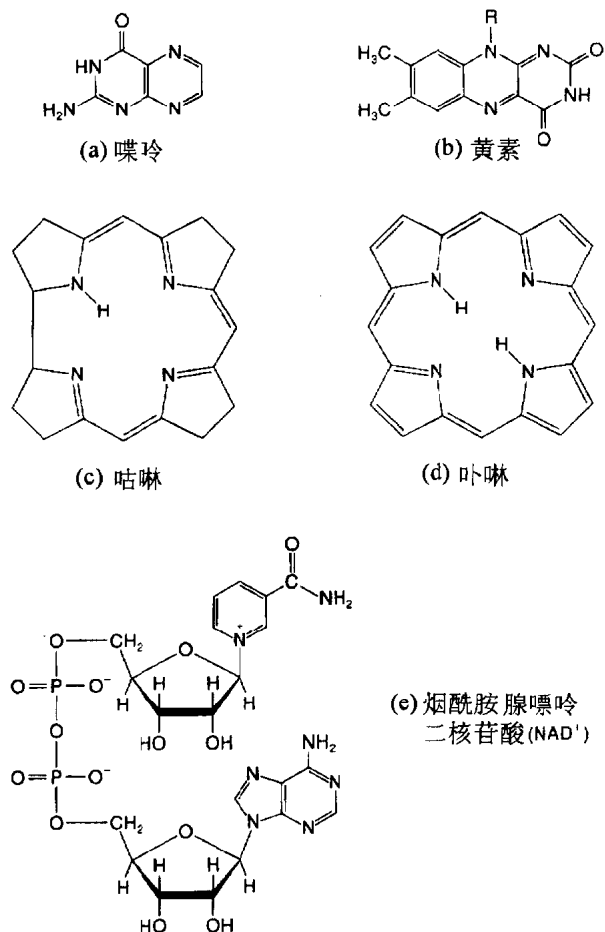


图 1.3 重要有机配体和辅因子

蜷血红蛋白(hemerythrin Hr)中, $O_2$ 分子配位于 $Fe_2$ 单元的端梢位置。在这两种结合方式中, $O_2$ 结合反应都包括对双金属中心还原(或脱氧)形的氧化加成,产生氧化形的过氧化物或氢过氧化物衍生物。在生物无机化学中,Hc和Hr是两个典型例子,其中一对金属离子表现出的功能(可逆结合氧),与不同类型的蛋白Hb或Mb中金属卟啉单元所表现出的作用是相同的。而且,在这三类反应中应用的化学策略也非常相似。自然界就是这样用不同的过渡金属,在不同的有机体中,执行着相同的功能。类似的这些认识,构成了生物无机化学原理的基础,这是本书的核心。

### 1.2.b 电子转移

血红蛋白中的双氧结合金属中心,表明了生物无机化学如何应用酸碱反应这一化学反应的主要类型。 $O_2$ 作为Lewis碱,能够可逆地结合Lewis酸,即与卟啉环键合的铁。另一类包括净电子转移的主要化学反应存在于蛋白质中,蛋白质发生氧化还原转型,但并未催化底物分子整体发生化学变化。这样的生物无机载体通常把电子传递给酶,或从酶得到电子,这类酶要具有氧化还原化学反应性,才能执行诸如固氮作用这样的特殊功能。有时,氧化还原活性中心直接结合在金属酶中。在生物无机化学中,两电子转移中心经常能在铁硫簇合物和细胞色素中



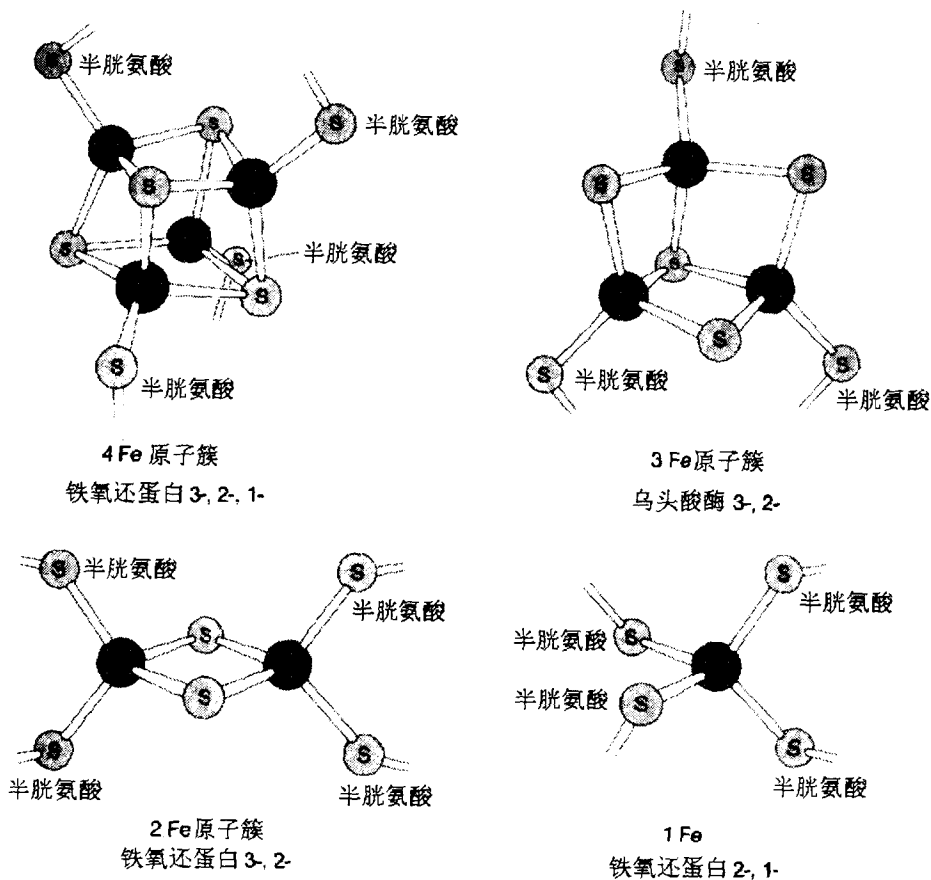


图 1.4 生物体内存在的铁-硫原子簇结构

图中给出典型的蛋白质,它们包围着这些原子簇以及全部簇电荷

碰到。后者中的铁卟啉基团用于双氧运输,类似于图 1.2 所示。一些  $Fe_nS_n$  单元的结构和它们最常见的生物无机氧化还原态示于图 1.4。表 1.2 列出了生物学中常见金属离子的氧化还原电位及  $O_2$  的对应值, $O_2$  是常和金属酶作用的底物。所引用的金属电位是指在水溶液中标准态时的数值,当金属离子和生物配体配位并嵌入到蛋白质基质中时,其数值会明显不同。

表 1.2 生物体内重要氧化还原活性金属离子及其氧化物种的特定还原电位<sup>a</sup>

金属离子或底物的酸性溶液			
物 种	$E^0/V$	物 种	$E^0/V$
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0.153	$O_2(g) + e^- = O_2^-$	-0.33
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771	$O_2(g) + H^+ + e^- = HO_2$	-0.13
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	+1.51	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2(aq)$	+0.281
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1.842	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+0.815
		$O_2^- + e^- + 2H^+ = H_2O_2$	+0.89
		$OH + H^+ + e^- = H_2O$	+2.31

<sup>a</sup> V. vs. NHE @ pH 7, 25°C.