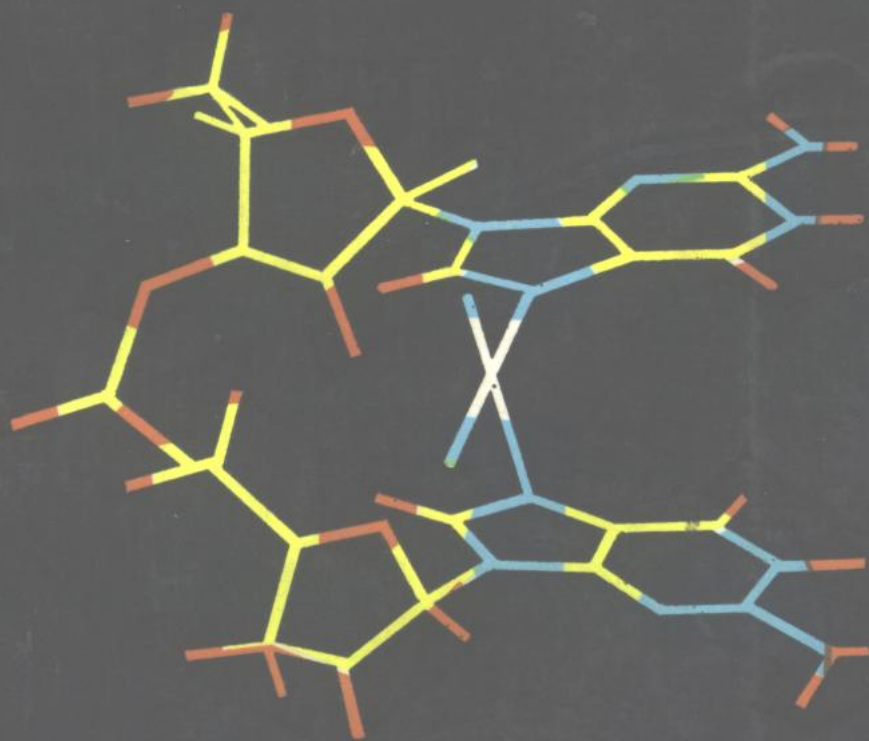


王 夔 等 编 著

生 物 无 机 化 学



清华大学出版社

生物无机化学

王 夔 等 编著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是第一次全国生物无机化学会议上决定编写的生物无机化学教材。全书以人为主,重点联系医药卫生及环境保护,体现了理论与实际结合的特点。为便于学习,每章都附有学习指南,使读者能由个别问题的学习达到更概括的了解。为使读者既能学到结论又能学到取得结论的过程,各章都注意到方法的介绍。本书共分十二章。每章的作者都是专门从事各有关课题研究的专家。在叙述中注意做到由浅入深,而且充分反映生物无机化学的最新成就。

本书适于作为生物、医学、药物、环境保护以及生物化工等专业的本科生和研究生的教材,也可作为这些领域的科学工作者了解生物无机化学这门新兴交叉学科的参考书。

生 物 无 机 化 学

王夔 等 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 15.5 字数: 370 千字

1988 年 9 月第 1 版

1988 年 9 月第 1 次印刷

印数: 0001—5000

定价 3.00 元

ISBN 7-302-00196-0/O·39 (课)

序

本书是在第一次生物无机化学学术会议上决定编写的。鉴于国内外现有的生物无机化学书籍虽然不少,但没有一本合用的教材。Ochiai、Williams 或 Hughes 的三本书虽然都是当做教材写的,但都因取材不平衡,叙述方式过于学院式等原因,不能使学生对生物无机化学的观点、方法和基本内容有一个全面的了解。当然,在很大程度上,这是因为生物无机化学是一个发展中的学科,系统地整理研究成果不够。针对这一情况,本书采取通过一些典型问题的讨论来掌握生物无机化学基本原理和方法。为了使学生对各章的精神,能够由个别的理解到一般的理解,每章(或几章)之后写了一个学习指南,希望有助于学习。

本书的内容是在第一次生物无机化学会议中讨论确定的,参加讨论的包括全国已经开设和准备开设生物无机化学课的教师。他们提出的意见和提供的讲义对于我们完成本书编写工作是非常有益的。另外,原来推举杨维达、唐雯霞和我任主编,全部编写提纲是由三人讨论制定的。但是,当各章书稿完成时,杨维达和唐雯霞同志出国进修,因此请许善锦、区耀华和李荣昌同志参加校订工作。最后由许善锦和李荣昌定稿。对以上各位同志和为此书提供帮助的所有同志表示感谢。

王 夔

一九八六年六月

全书学习指南

生物无机化学是一门正在发展其体系的新学科。因此,它有两个特点,一是做这方面研究的人来自生物学、无机化学、医学科学、农业科学等各个领域,对这门尚未定型的学科有不同的见解与思路,使初学者感到只要涉及生物体甚至生态环境中的各种无机元素的问题都是生物无机化学问题。这样就把传统上本属流行病学、营养学、土壤化学、水化学等方面的一部分内容都划入生物无机化学之中;另一个特点是目前的研究工作多属点上的工作。比如,载氧配合物、细胞色素、少数几种金属酶等正吸引着大量科学家的注意,研究工作虽然很深入,但是很少把这些点上的工作总结成为生物无机化学的整体学科体系。因此,目前国内外出版的生物无机化学教材都缺乏系统性和概括性。我们编写这本教材时,仍然遇到这两个问题,而这两个问题又不是在短时期内能解决的。只能武断地订下我们自己的编写方针。第一,本教材以研究生物体内有无机元素参与的有生物活性的化合物的结构-性质-活性关系为主要线索;第二,选择了有典型性的,各有特点的几个内容。这些都是点上的工作。为了便于从整体上来学习,每章均附有学习指南,承上启下,并且指出如何从这一典型实例学到一般性的东西。

借此机会向读者们介绍两本生物无机化学的参考书:

- [1] Ochiai, Ei-ichill, Bioinorganic Chemistry an Introduction, Boster Allyn and Bacon, 1977.
- [2] Williams, David, R., ed, An Introduction to Bio-inorganic Chemistry, springfield, Thomas, 1976.

目 录

序.....	vii
全书学习指南.....	ix
第一章 绪论(作者: 邵子厚、王夔)	1
1.1 生物无机化学的研究对象	1
1.1.1 历史的回顾	1
1.1.2 对象	1
1.1.3 生命元素	3
1.1.4 生物配体	7
1.2 环境	8
1.2.1 外环境与人	8
1.2.2 金属的摄入和生物利用度	10
1.3 生物无机化学的研究方法	11
第一章学习指南.....	17
第二章 溶液配位化学在生物体系中的应用(作者: 王夔、许善锦、李荣昌).....	18
2.1 生物大分子配体的化学行为的特点	18
2.1.1 生物大分子的特性	18
2.2 大分子配体的结构特性	23
2.2.1 结合部位的组成	23
2.2.2 异配现象	23
2.2.3 结合部位的柔性与刚性	24
2.3 配体间的竞争与合作	25
2.3.1 配体间相互作用的基本形式	26
2.3.2 表征 MLC 在溶液中的稳定性的热力学参数	27
2.3.3 稳定化因素	29
2.3.4 形成和析出 MLC 的条件	33
2.3.5 混配配合物的一些有生物意义的性质	35
2.4 多金属多配体体系	37
2.4.1 生物体内的多金属多配体体系	37
2.4.2 多金属多配体体系的平衡模型	38
2.4.3 热力学-动力学模型.....	42
第二章学习指南.....	44
第三章 生物膜的物质运送和离子载体(作者: 邵子厚).....	46
3.1 生物膜及跨膜运送的方式	46
3.1.1 生物膜的结构	46

3.1.2 跨膜运送的几种方式	46
3.2 金属离子跨膜运送的物理化学	48
3.2.1 被动运送的物理化学	48
3.2.2 离子载体	51
3.2.3 离子的主动运送	52
3.3 环状离子载体	54
3.3.1 缬氨霉素和羧胺菌素	54
3.3.2 大四内酯	58
3.4 链状离子载体	61
3.5 合成离子载体	62
3.6 通道载体	65
3.6.1 形成通道的载体	65
3.6.2 离子通道的组装与离子运送过程	66
第三章学习指南	68
第四章 生物矿化(作者: 王夔)	69
4.1 生物矿物与生物矿化	69
4.1.1 矿化组织和病理矿化	69
4.1.2 重金属蓄集	70
4.1.3 生物矿物与生物矿化的特点	70
4.2 硬组织的结构	71
4.2.1 生物矿物的基本结构	71
4.2.2 硬组织的结构	73
4.3 钙离子的生物化学特征	78
4.3.1 钙盐的形成	78
4.3.2 配合物的形成	79
4.4 正常生物矿化过程	80
4.4.1 钙的磷酸盐形成的化学过程	80
4.4.2 生物体内的矿化过程	84
第四章学习指南	88
第五章 氧载体(作者: 李志贤)	90
5.1 O_2 的性质与过渡金属双氧配合物	90
5.1.1 O_2 分子结构及其活化态	90
5.1.2 过渡金属双氧配合物	91
5.2 天然氧载体	93
5.2.1 血红蛋白与肌红蛋白	94
5.2.2 蚯蚓血红蛋白	107
5.2.3 血蓝蛋白	108
5.3 合成氧载体	109
5.3.1 $Fe(II)$ 卟啉配合物	109

5.3.2 钴(II)-Schiff 碱配合物	113
5.3.3 Vaska 配合物	115
第五章学习指南	115
第六章 呼吸链中的金属蛋白——细胞色素(作者: 黄仲贤)	117
6.1 生物体中的呼吸链及细胞色素的分类	117
6.1.1 呼吸链	117
6.1.2 细胞色素及其分类	120
6.2 细胞色素 c	121
6.2.1 概述	121
6.2.2 细胞色素 c 分子的基本化学结构	122
6.2.3 细胞色素 c 分子的构象特点	125
6.2.4 电子在细胞色素 c 内的传递途径	127
6.3 细胞色素 c 氧化酶——细胞色素 aa ₃	132
6.3.1 细胞色素 c 氧化酶的分子结构	132
6.3.2 细胞色素 c 氧化酶的反应性	133
6.4 细胞色素 b	134
6.4.1 细胞色素 b ₅	135
6.4.2 细胞色素 bc ₁ 复合物	136
6.4.3 细胞色素 P-450	136
第六章学习指南	138
第七章 锌酶(作者: 区跃华)	140
7.1 金属酶	140
7.1.1 金属离子对酶功能所起的作用	141
7.1.2 研究金属酶的实验手段	142
7.2 锌酶	144
7.2.1 锌酶	144
7.2.2 重要的锌酶	144
7.2.3 锌在金属酶中所起的作用	144
7.2.4 锌酶中锌与钴的可互换性	146
7.3 碳酸酐酶	146
7.3.1 碳酸酐酶的结构	146
7.3.2 Co(II) 碳酸酐酶的电子吸收光谱与其在水溶液中的结构	148
7.3.3 碳酸酐酶与抑制剂的相互作用	151
7.3.4 碳酸酐酶催化作用机理	152
7.4 碱性磷酸酯酶	153
7.4.1 金属锌在碱性磷酸酯酶中所起的作用	153
7.4.2 碱性磷酸酯酶作用机理	156
第七章学习指南	157
第八章 维生素 B₁₂ (作者: 徐辉碧)	159

8.1	维生素 B ₁₂ 研究过程概说	159
8.2	维生素 B ₁₂ 的结构概述	159
8.2.1	钴胺素及其类似物的一般结构	159
8.3	B ₁₂ 的波谱	161
8.3.1	B ₁₂ 的电子光谱	161
8.3.2	B ₁₂ 衍生物的红外光谱	163
8.3.3	核磁共振谱	163
8.4	钴-碳键	164
8.4.1	钴-碳键的本质	164
8.4.2	钴-碳键的形成与裂断	165
8.5	维生素 B ₁₂ 的光化学和电化学反应	169
8.5.1	B ₁₂ 的光化学反应	169
8.5.2	B ₁₂ 的电化学	170
8.6	B ₁₂ 的生物功能	172
8.7	维生素 B ₁₂ 辅酶	174
8.7.1	B ₁₂ 辅酶的结构和性质	174
8.7.2	B ₁₂ 辅酶参与的酶反应	176
	第八章学习指南	178
第九章	环境生物无机化学(作者: 彭安)	179
9.1	人类活动的环境效应	179
9.1.1	水及大气污染对人类健康的影响	179
9.1.2	元素及污染物在自然界的循环	180
9.1.3	某些生物的选择性积累	181
9.2	污染物的存在形态与环境效应	182
9.2.1	污染物在自然界的存在形态	182
9.2.2	食物链	182
9.2.3	不同形态与生物效应	183
9.2.4	金属及类金属的甲基化	185
9.3	无机污染物的毒性	187
9.3.1	砷、硒及氰的毒性	187
9.3.2	元素间的相互作用(协同作用和拮抗作用)	189
9.4	生物地球化学与健康(地方病)	192
9.4.1	克山病	192
9.4.2	大骨节病	193
9.4.3	地方性氟中毒症	193
9.4.4	地方性甲状腺肿及地方性克汀病	194
9.4.5	砷中毒	195
	第九、十、十一章学习指南	195
第十章	微量元素——硒(作者: 徐辉碧)	197

10.1	硒的化学特征	197
10.1.1	人体中必需微量元素与元素周期律	197
10.1.2	硒的无机化学性质	198
10.1.3	含硒有机配体的配合物	200
10.2	硒化合物的生物功能	200
10.2.1	硒化合物在疾病防治中的作用	200
10.2.2	硒的生物功能和代谢	202
10.3	谷胱甘肽过氧化物酶	204
10.3.1	GSH-px 的结构和性质	204
10.3.2	GSH-px 的生物化学性质	205
10.3.3	GSH-px 的生物合成	205
第十一章	金属中毒及解毒(作者: 李荣昌)	207
11.1	金属毒物的代谢途径	207
11.1.1	金属毒物的吸收	207
11.1.2	金属毒物的运送与分布	207
11.1.3	金属毒物的生物转化	208
11.1.4	排泄	208
11.2	金属毒物的毒性及量效关系	209
11.2.1	金属的毒性及计量指标	209
11.2.2	剂量-效应关系	210
11.3	重金属与生物大分子的相互作用	211
11.3.1	重金属与细胞的相互作用	211
11.3.2	重金属的生物靶分子	212
11.3.3	量效关系的大分子配位模型	214
11.4	血清白蛋白——重金属运送蛋白质之一	215
11.4.1	血清白蛋白的一般结构	215
11.4.2	血清白蛋白与重金属离子相互作用的热力学研究	215
11.4.3	血清白蛋白上的重金属结合部位	217
11.5	金属硫蛋白	217
11.5.1	金属硫蛋白的存在与分离	218
11.5.2	MT 的结构分析	218
11.5.3	MT 与金属的相互作用及 MT 结合金属的活动化	222
11.5.4	金属硫蛋白的生理作用	223
第十二章	抗癌铂配合物(作者: 管荫桐)	225
12.1	铂配合物的结构、抗癌活性和毒性的关系	225
12.2	铂配合物的抗癌作用机理	228
12.2.1	顺铂的水解和作用物种	228
12.2.2	主要靶分子——DNA	229
12.2.3	顺铂与 DNA 的相互作用	230

12.2.4 顺铂与寡核苷酸生成配合物的研究·····	234
12.3 顺反异构体的化学性质和活性差异·····	237
12.3.1 顺铂和反铂水合取代反应的差异·····	237
12.3.2 反式的易修复性·····	237
第十二章学习指南·····	237
附表 人体蛋白质中氨基酸的名称与英文代号·····	238

第一章 绪 论

1.1 生物无机化学的研究对象

1.1.1 历史的回顾

一个活的机体必须具有储存和传递信息、繁衍后代、调节和适应、利用从环境来的物质与能量等功能。经典生物学从细胞水平看问题,所以无法充分理解和解释这些功能的由来。生物化学改变了经典生物学的面貌。人们试图从分子水平解释生命现象。人类对生命的认识进入了一个新的境界,开始认识到各种生物功能无非是许多生物分子之间有组织的化学反应的表现。于是,展现在人们面前的是许多配合准确、默契的化学反应的复杂组合。尽管人们可以在实验室里合成一个一个复杂结构的化合物,在试管中重复一个反应,但不能把它们组织起来,因而不能产生生命。自然界巧妙安排的这种反应组合具有高度选择性和准确性,物质与能量的利用经济合理,而且以极高的灵敏度被调控。从而实现了由低级运动形式到高级运动形式的转化。实际上,自然界只利用为数不多的结构单元——氨基酸、核苷酸、脂肪酸、单糖等有机基本成分和一些无机离子,构成大量具有生物功能的分子,它们可以在指定时间和部位被合成和利用,而又在另一时间或部位转化成另一种分子,它们可以相当准确地对体内外的刺激或信息做出应答,而从不浪费能量和物质。

经典生物化学发现了这些特点,但不能理解这些特点。自从化学研究的观点和方法被引入这一领域后,把对生物系统化学本质的研究引向了亚分子水平。化学家按其传统的思路力求研究各种生物分子的结构-性质-生物功能三者间的关系。他们使用他们熟悉的方法测定生物分子结构,研究热力学和动力学性质,确定生物化学反应机理。开始,他们只研究个别化合物,如血红蛋白,羧肽酶等。后来,从各化合物和各反应的关系发现了一个长期被忽视的方面,这就是金属离子在上述反应的实现和组合中起着重要作用。公平地说,生物化学家在研究酶时就已经认识到绝大多数的酶要靠金属离子表现其活性。他们还认识到维持生物体内水和电解质平衡也需要金属离子。此外,血液凝固、肌肉收缩等都与金属离子有关。但这还只是点上的认识。一旦从面上看,眼界顿开,觉得所有生物功能直接间接地都依靠金属离子。没有金属离子,就没有生命。在这个基础上,从60年代后期起逐渐形成了生物无机化学这门新学科。

1.1.2 对象

生物无机化学的研究对象是在生命过程中起作用的金属(和少数非金属)离子及其化合物。这些物质有的是生命必需的,它们所参加的反应起着物质和信息的运送,反应速度和进度的调节,生物体的结构组成以及在众多反应中发挥开关、调节、传递、控制等作用。此外我们还研究一些并非生物必需的、甚至有害的元素及其化合物。无论必需元素化合

含金属和需要金属的生物分子

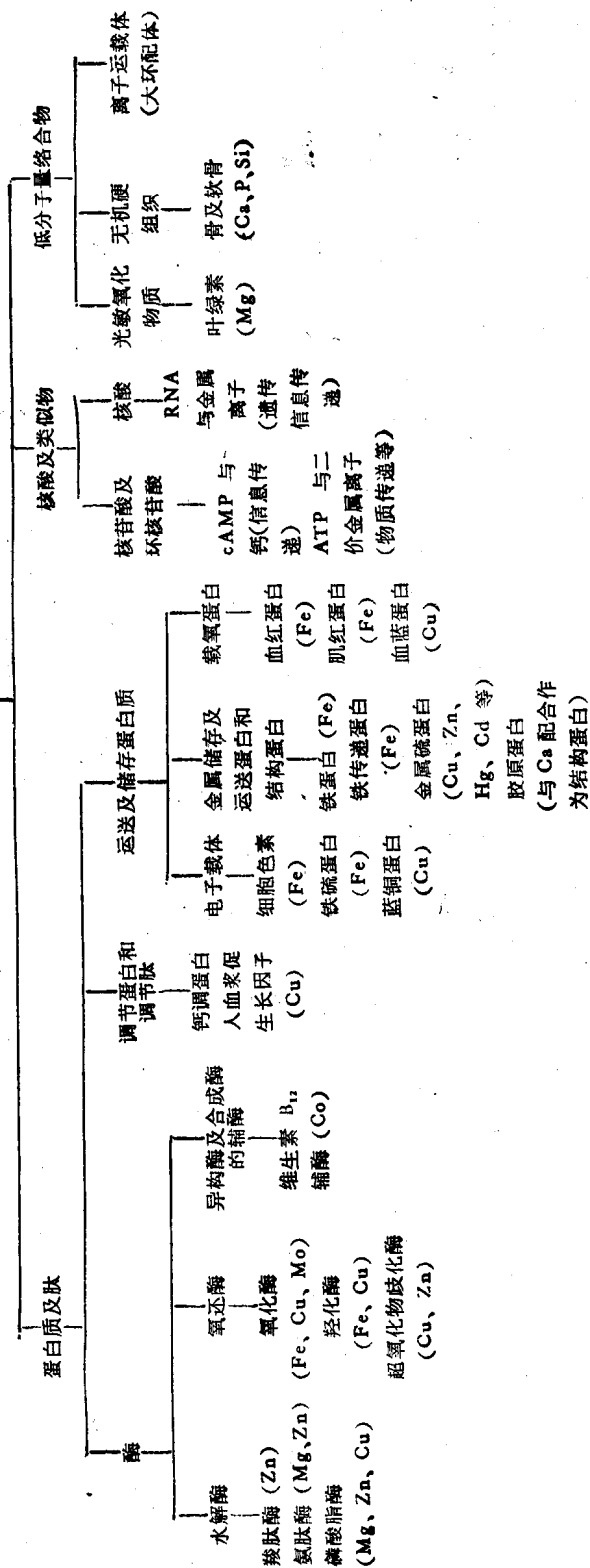


图 1.1 含金属和需要金属的生物分子

物的功能,还是有害元素的毒性都是它们的生物活性。我们就是要研究这些生物活性物质的结构-性质-活性的关系,以及它们在体内环境中所参与的反应机理。

可以把含金属的生物分子大体分作图 1.1 中所示的几类。这些生物分子都是由金属离子与生物配体(主要是蛋白质)组成的各种配合物。因此生物无机化学的研究对象主要是这些有生物功能的金属和生物配体以及由它们构成的含金属(和少数非金属)的生物分子。

1.1.3 生命元素

(一) 人体必需元素

可以把各种元素按对人体的必要性和有害性分成必需元素和有害元素。必需元素中,又按体内含量高低分为宏量元素(C、H、O、N、Na、K、Ca、Mg、S、P等)和微量元素(Mo、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、V、Cr、I、F等)。表 1.1 给出这些必需元素在周期表中的位置。

表 1.1 人体必需元素

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	VIII	VIII	IX	X	XI	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	H*																			He
2	Li	Be												B	C*	N*	O*	F		Ne
3	Na*	Mg*												Al	Si	P*	S*	Cl*		Ar
4	K*	Ca*	Sc	Ti	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	Ga	Ge	<u>As</u>	<u>Se</u>	Br		Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	<u>Sn</u>	Sb	Te	<u>I</u>		Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
7	Fr	Ra	Ac																	

* 宏量元素;—微量元素。

由于人体各部位所含各种化合物,特别是能与金属结合的有机成分的不同、pH及基质的亲水或亲脂性的不同,所以每种元素在人体各器官中的分布并不均一(见表 1.2)。

这些元素的含量虽因人因地略有出入,但是平均正常值是基本恒定的。因为人体内有一套控制系统以量出为人,缺则取之,多则排之。不过在患病时,控制系统功能降低或变化,某些元素的含量或分布情况就会表现出不同程度的变化。这种变化可能是致病的原因,也可能是病理变化的结果。

现在把这些元素称为生物元素(生命元素),并不意味着生物元素仅仅只限于这些,随着人们对微量元素在体内的分布和功能的认识的不断深化,还可能有更多的元素加入到这个行列中来。

(二) 元素的选择与演化

人类是经过漫长的进化过程而逐渐形成的。最近,根据对微化石的研究,认为生命的起源约在 35 亿年前。至于在生命演化中,上述这些生命元素是怎样被生物所选择、所利用的,还有待研究。

可以认为生物的初期进化是在海洋中进行的。首先是将比较容易得到的物质作为构成生命形态的素材而逐渐在进化过程中加以完善。因此,认为生命的最初形态是由海洋

表 1.2 人体组织中的元素浓度 (ppm, 按灰化重量计)

组织	Cu	Zn	Mn	Cr	Mo	Co	Se
副肾	210	1600	36	10	14—15*	4—5	
大动脉	100	1900	11	4.5	0—4	2—4	
脑	370	1100	20	3.5	0—4	0—2	0.6
心脏	350	2800	23	3.4	0—4	2—3	
食道	140	3000	17	5.1	0—4	0—2	
十二指肠	300	2500	70	3.4	1—4	1—3	
肾脏	300	5000	90	2.1	21	2	5.2
喉头	59	1300	8	2.1	0—4	0—2	
肝脏	700	5000	130	3.0	40	2	4.4
肺	120	1400	24	16	0—4	3—5	0.1
筋肉	85	5000	9	2.3	0—4	3—5	3.5
卵巢	130	1800	18	49**	0—4	0—2	
胰脏	150	2400	110	3.7	0—4	0—3	0.6
脾脏	100	1500	11	1.5	0—4	0—3	
皮肤	120	1000	22	41	1—5	3—5	3.0
胃	230	2600	47	4.1	1—4	2—3	
睾丸	95	1700	19	2	0—4	2—4	
甲状腺	100	2900	19	2.5	0—4	2—4	
膀胱	120	3200	18	10	1—5	3—5	

* 有人报告小于 2ppm;

** 有人报告为 10—40ppm。

中比较多的几种元素所构成,至于微量金属也是优先利用在海洋中浓度较高者(丰度规则)。具体地说,就是各种元素有个临界浓度,它的存在量若在临界浓度以上,则对生物进化有所影响,生物体将会以它们作为必需元素;若在临界浓度以下,则对生物进化影响不大。

如把海水中的元素按浓度高低分为以下几类,则可看出它们与人体必需元素体含量的关系。

① $>10^6\text{nM}$ ($\ln M = 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{l}^{-3}$), 如 H、O、Na、Cl、Mg、S、K、Ca、C、N 等。

② 10^2 — 10^6nM , 如 Br、B、Si、Sr、F、Li、P、Rb、I 和 Ba 等。

③ 5 — 10^2nM , 如 Mo、Fe、Zn、Al、Cu、Ti、Sn、V、Mn、Ni、Co、Se、Cr 等。

④ 浓度更低的元素

显然第①类构成人体宏量必需元素;而第③类和部分第②类元素构成人体或生物体必需微量元素。

这一局面是地球演化的结果。而这一结果说明了在生物演化过程中,生物不断地从环境中选择某种元素去完成某一需要的功能。从低等到高等生物,为完成同一功能可能选用同一元素(如胞色素C都以铁为中心)或具有同样性质的元素。

生物演化过程中,生物选择元素时,必定遵循什么规律,可以从以下几方面考虑:

(1) 丰度规则和生物可利用规则 根据丰度规则,当某一生物功能可以从几种可用的元素中选择其一去完成时,生物体选择在自然界存在较丰富的那种元素。例如,人体内的宏量元素都是溶在海水中的最丰富的元素。

在酶所依赖的金属中,最常见的是铁、钼、铜和锌。它们在海水中的浓度也都比较高。

表 1.3 生物元素及其功能

元素	符号	功 能
氢	H	水,有机化合物的组成成分
硼	B	植物生长必需
碳	C	有机化合物组成成分
氮	N	有机化合物组成成分
氧	O	水,有机化合物的组成成分
氟	F	鼠的生长因素,人骨骼的成长所必需
钠	Na	细胞外的阳离子
镁	Mg	酶的激活,叶绿素构成,骨骼的成分
硅	Si	在骨骼,软骨形成的初期阶段所必需
磷	P	含在 ATP 等之中,为生物合成与能量代谢所必需
硫	S	蛋白质的组分,组成 Fe-S 蛋白质
氯	Cl	细胞外的阴离子
钾	K	细胞外的阳离子
钙	Ca	骨骼、牙齿的主要组分,神经传递和肌肉收缩所必需
钒	V	鼠和绿藻生长因素,促进牙齿的矿化
铬	Cr	促进葡萄糖的利用,与胰岛素的作用机制有关
锰	Mn	酶的激活,光合作用中水光解所必需
铁	Fe	最主要的过渡金属,组成血红蛋白,细胞色素,铁-硫蛋白等
钴	Co	红血球形成所必需的维生素 B ₁₂ 的组分
铜	Cu	铜蛋白的组分,铁的吸收和利用
锌	Zn	许多酶的活性中心,胰岛素组分
硒	Se	与肝功能肌肉代谢有关
钼	Mo	黄素氧化酶,醛氧化酶,固氮酶等所必需
锡	Sn	鼠发育必需
碘	I	甲状腺素的成分

特别是钼,它以 MoO_4^{2-} 形式存在于海水中,浓度与铁差不多。锌在海水中的浓度也和铁差不多。铜的浓度大约为它们的一半。

再如,不多数生物用钙的碳酸盐或磷酸盐作为构成内或外骨骼的材料。无疑,这是利用碳酸钙和磷酸钙的难溶性。然而,相应的锶的化合物也是不溶的。用钙而不用锶主要是因为钙比锶要丰富得多的缘故。这条规则的实质是生物要适应环境,它以环境中易得的元素当作必需元素。除丰度外,各元素的生物利用度的高低也起决定作用。丰度虽高,可利用度低,也不会被选为必需元素,反之亦然。

(2) 有效规则 生物体要选择更加有效的化合物加以利用。例如,黄素氧还蛋白和铁氧还蛋白都有传递电子的功能。它们有许多相似的方面,在大多数情况下可以互换。然而,它们的组成则是完全不同的。黄素氧还蛋白是以黄素单核苷酸作为辅酶,而在铁氧还蛋白中的功能单位则是铁硫原子簇。黄素氧还蛋白一般不及铁氧还蛋白有效。值得注意的是,铁含量丰富的细胞就不含黄素氧还蛋白;而在缺铁的介质中,则会利用黄素氧还蛋白。

(3) 基本适宜规则 按照基本适宜规则,一种无机元素(通常为金属)若被选择,它应具有能完成某种功能的能力。换句话说,某种元素本来就适应于某一特定的功能。

大家知道,金属离子对氧化还原反应的催化作用可以受许多因素的影响。其中主要

的因素,一是金属离子本身的价电子数和最佳配位数;二是受配体和外部因素影响的氧化还原电位和 Lewis 酸度。例如,自然界选择金属组成氧化还原酶时,就利用了这个规则。选择的标准是氧化还原电位。

生物体系基本上都是水体系,在这种体系中起电子传递作用的金属酶必须在氧化还原电位上满足两个条件:①在水溶液中稳定;②能与底物可逆地传递电子。从理论上来看,当任何一个氧化剂在 $\text{pH}=7$ 时的电极电位高于 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 时,这个氧化剂就会把水氧化而分解出氧;当任何一个还原剂在 $\text{pH}=7$ 时的电极电位低于 $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ 时,这个还原剂就会将水还原而分解出氢。相反,如果任何一个氧化剂在 $\text{pH}=7$ 时的电极电位低于 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$,或任何一个还原剂在 $\text{pH}=7$ 时的电极电位高于 $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ 时,那么,水既不被氧化,也不被还原。如图 1.2 所示,处于两条实线之间的区域表示水的稳定区,而处于两条实线之外的区域则为水的不稳定区。但是,应该指出,实验表明, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的实际作用线都各自从理论值伸展出约 0.5 伏,也就是说水的稳定区变得更大。

从 $E\text{-pH}$ 图(图 1.2)我们可以获得以下两点:

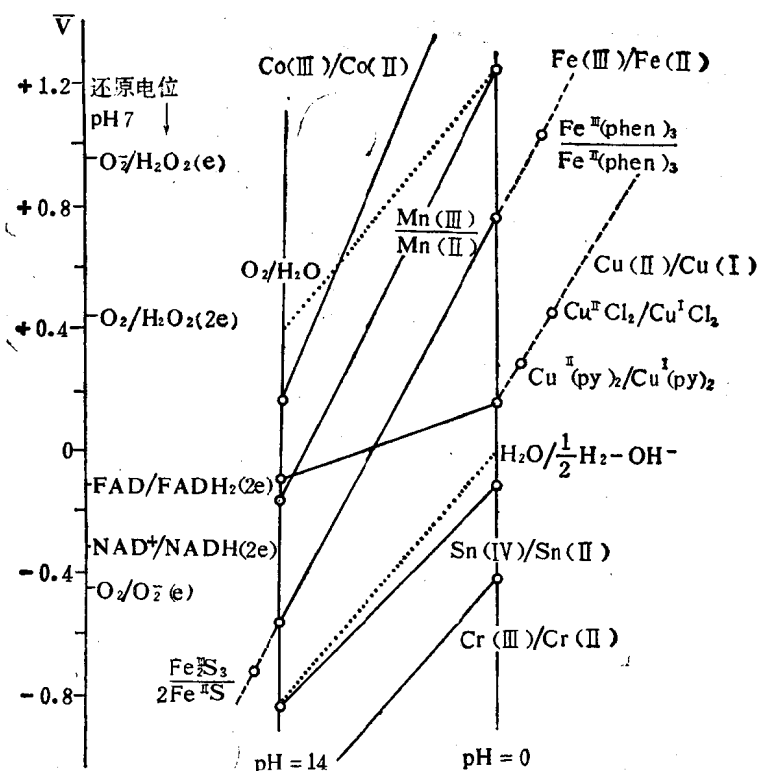


图 1.2 一些金属离子和氧还系统的还原电位

首先,处于水不稳定区域的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 体系,从热力学意义上说,易使水氧化或还原,所以在水溶液中不太稳定,不适于在水溶液中作为催化实体。

其次,许多铁酶和铁蛋白的还原电位都位于水的稳定区域内,如铁硫蛋白的电位接