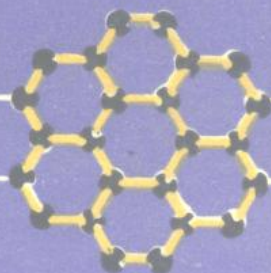


生物无机化学导论

INTRODUCTION OF BIOINORGANIC CHEMISTRY

杨 频等编著

西安交通大学出版社



生物无机化学导论

杨 频 等编著

西安交通大学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了生物无机化学的基本知识,基本理论和主要研究方法,特别是对溶液中生物分子的结构和构象的测定方法及其应用实例作了详细的讨论。全书共分五章,包括生物元素和生物配位体、生物金属配合物及其配位化学基础、生物分子溶液状态结构的测定、生物金属的生物功能、生物无机化学的应用等。

本书不仅可作为高等院校化学、生物、医学、药物、农业、环境科学及生物化学等专业的高年级大学生和研究生的教材,也可供这些领域的科技人员参考使用。

(陕)新登字 007 号

生物无机化学导论

杨 频 等编著

责任编辑 黄德琇

*

西安交通大学出版社出版

(邮政编码 710049)

西安交通大学轻版印刷厂印装

陕西省新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 20.125 插页 2 字数: 496 千字

1991年9月第1版 1991年9月第1次印刷

印数: 1—1500

ISBN7-5605-0380-2/O·69 定价: 5.70 元

前 言

生物无机化学是近 20 年来在无机化学和生物学相互交叉、渗透中迅速发展起来的一门边缘学科。它的基本任务是从现象学上以及从分子量子水平上研究金属和生物配体之间的相互作用。而对这种相互作用的阐明有赖于无机化学和生物学两门学科水平的高度发展。由于应用理论化学方法和近代物理实验方法研究物质（包括生物分子）的结构、构象和分子能级的飞速进展，使揭示生命过程中的生物无机化学行为成为可能，生物无机化学正是在这个时候作为一门独立学科应运而生。

近 10 年来，国内外关于生物无机化学的著作陆续出版。但这些著作大多是对这一学科已取得的研究成果的叙述和总结，而对如何取得这些成果，亦即对生物无机化学的理论方法和实验研究方法（如有关结构-构象以及其与生物活性和功能关系的研究方法）的论著和教材尚不多见。对这门边缘学科进行研究需要具备无机化学、配位化学、结构化学、量子化学和生物化学等多方面的知识以及关于结构-构象-性能和功能的测定方法和多种实验技术。如何把这些最基本的知识和技能恰当地介绍给大学生、研究生以及从事这方面的教学和研究的教师 and 科学工作者，这正是本书的任务。

本书共分五章：第一章介绍生物元素和生物配位体，着重介绍了具有生物功能（包括毒性）的金属离子的存在、分布、结构特点及其作用，介绍了生物配位体及有关生物分子的类型、结构特征和有关的生物功能。这是生物无机化学研究的物质对象和基础。第二章介绍生物金属配合物及其配位化学基础。这部分偏重配位化学原理的内容，为对生物无机体系进行研究提供了物理化学、结构化学和量子化学的基本知识。其目的是使读者通过学习有可能从分子量子水平研究生物无机体系。书中还列举了应用实例供读者参考。第三章介绍生物分子溶液状态结构的测定方法，目的是使读者掌握如何通过实验来测定金属离子在生物分子中的结合部位、结合数、结合稳定常数及其微环境，以及生物分子的结构和构象。在方法上除了通用的各种光谱法、磁共振法外，还着重介绍了近几年新发展起来的离子探针技术，扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 法和分子力学在研究生物分子构象中的最新成就。这些都是目前研究溶液中生物分子结构和构象的最有效的方法，是为阐明生物无机化学作用机理和揭示生命的奥秘所不可缺少的方法。第四章是在前三章的基础上讨论生物金属的生物功能。第五章介绍了生物无机化学在医学、农业、环境科学以及仿生化学中的应用。

本书是在总结我们多年来从事研究生的生物无机化学教学和科学研究的工作基础上写出的，大部分内容都在我们的教学和科研实践中应用过，有一些则是我们的研究成果。

本书可作为有关专业高年级大学生和研究生及有关研究人员学习生物无机化学的教材或参考书。

参加本书编写的还有郝鸣鸿、高飞、马贵斌、魏文燕和张晓萍同志。他们分别担任了部分章节的材料整理和编写工作，付出了大量劳动。杜立英同志在书稿的最后誊抄、打印和绘图中也付出了许多心血。最初拟与我合著此书的杨斌盛同志，后因另有任务而未能参加编写，但对此书的内容、要点和系统曾提出过许多好的意见。西安交通大学出版社的吴寿镛教授和山西大学丁士章副教授对本书的出版曾给予大力支持。在此一并致以衷心的感谢。

杨 频

1989 年 5 月于太原，山西大学

000418

目 录

第一章 生物元素和生物配位体

§ 1-1	生物元素	1
1.1.1	生物元素的分类	1
1.1.2	最适营养浓度定律	2
1.1.3	生物非金属元素	3
1.1.4	闭壳层金属离子	6
1.1.5	过渡金属离子	11
1.1.6	稀土金属离子	14
§ 1-2	生物体中的重要化合物和生物配位体	16
1.2.1	生物配体	16
1.2.2	水分子和水相中的阴离子	16
1.2.3	多糖类配位体	18
1.2.4	氨基酸-多肽-蛋白质类配位体	19
1.2.5	平面环状配位体	28
1.2.6	维生素辅酶类配位体	51
	参考文献	57

第二章 生物金属配合物及其配位化学基础

§ 2-1	生物金属配合物的构成以及热力学、动力学和光学性质	61
2.1.1	生物金属配合物的生成及其稳定性	61
2.1.2	金属配合物的反应动力学	70
§ 2-2	生物金属配合物的化学键、电子结构和配位场理论	73
2.2.1	生物金属配合物的分子几何和化学键	73
2.2.2	配位场理论基础	74
2.2.3	双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型	95
§ 2-3	金属离子同生物分子的作用及其光谱性质	99
2.3.1	铜兰蛋白的配位化学分析	99
2.3.2	铁卟啉的配位化学分析	102
2.3.3	维生素 B ₁₂ 的配位化学分析	106
2.3.4	人血清白蛋白铜运输过程的电子光谱及配位化学分析	112
2.3.5	细胞色素 c 的光谱研究	116
	参考文献	119

第三章 生物分子溶液状态结构的测定

§ 3-1	紫外-可见-近红外吸收光谱	122
-------	---------------	-----

3.1.1	光谱的产生和选择定则	122
3.1.2	电子吸收光谱的分类	126
3.1.3	重叠吸收带按高斯 (Gauss) 误差曲线的解析	132
3.1.4	振子强度测定原理及其应用	133
3.1.5	重复扫描和时间扫描法研究反应动力学	137
3.1.6	生物配合物电子吸收光谱的研究	138
§ 3-2	荧光光谱	145
3.2.1	基本原理	146
3.2.2	福斯特 (Forster) 偶极-偶极无辐射能量转移机理	163
§ 3-3	旋光光谱和磁圆二色谱	167
3.3.1	基本原理	167
3.3.2	测量方法	172
3.3.3	应用实例	174
3.3.4	科顿效应	181
§ 3-4	核磁共振谱	182
3.4.1	基本原理	182
3.4.2	利用磁共振加强效应测定顺磁离子与观察核间距离 以及生物大分子结合数和解离常数	187
3.4.3	镧系离子作为核磁探针测定溶液中生物分子的构象	193
§ 3-5	分子力学方法在研究生物分子和生物无机配合物构象中的应用	209
3.5.1	分子力学原理概述	209
3.5.2	分子力学力场	211
3.5.3	分子力学计算方法	215
3.5.4	分子力学计算的应用举例	220
§ 3-6	扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)	230
3.6.1	概述	230
3.6.2	基本原理	231
3.6.3	实验方法	238
3.6.4	数据分析	241
3.6.5	应用	244
	参考文献	250

第四章 生物金属的生物功能

§ 4-1	在生物氧化还原过程中过渡金属离子的作用	259
4.1.1	含过渡金属离子辅基的蛋白质的生物功能	259
4.1.2	在蛋白质功能中过渡金属离子的作用	264
4.1.3	在含过渡金属离子蛋白质功能中多肽的某些作用	265
§ 4-2	闭壳层生物金属的生物功能	266
4.2.1	闭壳层金属离子在生物体系中的分布、状态和作用	266

4.2.2	离子通过膜的输送机理	268
4.2.3	钙离子在控制机理中的作用	270
4.2.4	水解性金属酶中金属离子的生物功能	271
§4-3	DNA 与金属离子的作用	274
4.3.1	铝离子与 DNA 的作用	275
4.3.2	B 型 Cs-DNA 的 X 射线衍射的研究	275
4.3.3	在 Li^+ 、 Na^+ 和 Mn^{2+} 存在下, Cu^{2+} 和 DNA 的作用	276
4.3.4	金属离子手性探针识别 DNA 的二级结构	276
§4-4	生物化学中的稀土元素	277
4.4.1	稀土的生物效应	277
4.4.2	稀土的生物无机化学	279
4.4.3	稀土与生命过程研究展望	283
	参考文献	284

第五章 生物无机化学的应用

§5-1	生物无机化学在医学上的应用	286
5.1.1	生物金属离子在人体中的分布和控制	286
5.1.2	金属离子同药物的作用	294
5.1.3	合成的金属螯合物的使用	298
5.1.4	生物无机化学在医学应用中需要研究的几个问题	299
§5-2	生物无机化学在农业上的应用	299
5.2.1	农药	300
5.2.2	微量元素肥料	300
5.2.3	固氮酶的模拟	302
§5-3	生物无机化学在环境科学中的应用	303
5.3.1	环境中金属离子的地质循环和生物循环	303
5.3.2	环境中金属离子进入人体后的病变	305
5.3.3	污染的防治	307
§5-4	生物无机化学在仿生化学中的应用	309
	参考文献	311

附录:	一些名词的缩写	313
-----	---------------	-----

第一章 生物元素和生物配位体

生物无机化学是近 10 余年来发展起来的一门新兴的边缘学科。它是无机化学（特别是配位化学）、生物化学、医学临床化学、营养化学、环境科学等学科相互渗透、相互融合的产物，是近年来自自然科学中十分活跃的一个领域，是在分子水平上研究生物金属与配位体之间的相互作用，研究分析测定这些生物化合物结构和性能以及它们在活体中的作用的一门学科。

随着无机化学和生物化学的发展，近代物理仪器的涌现和实验技术的不断提高，人们已能在分子水平上研究生物体的化学本质和生物体在生命活动中的变化规律了。在研究中，人们发现某些金属元素在各种不同的生物过程中扮演着极其重要的角色。这就吸引了无机化学家研究生物学问题，从而促进了生物无机化学的形成。

生物无机化学的研究对象是各种元素以及它们的有生物活性的化合物，主要是各种金属与生物配体形成的配位化合物。在分子水平、甚至量子水平上研究和探讨各种生命金属和生物配体之间的相互作用，阐明各种元素所完成的生物学功能、组成中存在这些金属时的生物分子结构及其转移形式等。

生物无机化学的理论基础是，应用量子化学和结构化学的概念解释生物体及其模型。当然，目前应用量子化学方法解决复杂的生物分子问题还有困难，因为最简单的“生物结”也是含有几十或几百个原子的复杂体系。然而由于新的 X_α 多重散射波等量子化学方法的建立和结构测定方法的发展，加之计算机的广泛应用，将会引导人们作出更深入的研究。

在实践上，生物无机化学的理论成果已在某些领域中获得了实际应用。较多的成果是应用在医学上的，而在农业上，特别是在植物栽培上的应用还比较少。当有毒元素化合物进入环境中时，它们首先与不同的有机体相互作用，在研究这种有毒元素的生物循环时，生物无机化学的方法是很有效的。另外，仿生化学在生物无机化学中具有重大的意义，例如化学模拟生物固氮一直是人们研究的重要课题。生物体中微量元素及其在生物体中的重要作用日益为人们所发现和了解，使得微量元素与疾病和健康关系的研究迅速发展起来。这方面的研究成果将为人类预防和战胜疾病，提高健康水平，消除公害提供科学依据。

§ 1-1 生物元素

1.1.1 生物元素的分类

元素周期表中有 100 多种元素。它们与生命的关系应该存在一定规律，只不过目前我们还未完全了解这些规律。就目前已知（或推测）的生物元素^[1]约有 32 种，图 1-1 给出了这些元素在周期表中的位置。可以设想，随着科学技术的发展，微量元素测定方法的成熟，新的生物微量元素及其作用还会不断地被发现。此外，还有几十种元素对生物体所显示的生理功能目前还不清楚，它们主要是稀有气体和某些稀有元素，但这也将会逐渐被人们所认识，所以生物元素的数目还会扩大。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

图 1-1 生物元素在元素周期表中的位置

—必需元素； □—有益元素； ▢—有害元素

生物元素分为 4 类：必需元素、有益元素、沾染元素和污染元素。这里“必需”的含义是：①元素存在于健康组织中，并和一定的生物化学功能有关；②元素在各种、属中都有一恒定的浓度范围；③从身体中排除这种元素会引起再生性生理变态，这种生理变态在重新引入这种元素后是可复性的。上述定义把必需元素限于 18 种。另外有 9 种元素属于有益元素参见图 1-1，没有这些元素时生命尚可维持，但不能认为是健康的。此外，约有 20~30 种普遍存在于组织中的元素，它们的浓度是可变的，其生理作用还没有被完全确定，这些元素被称为沾染元素，如果沾染元素的浓度已达到可以觉察到的生理或形态症状的地步时，就称为污染（有害）元素。必需元素和有益元素以及沾染元素和污染元素之间的界限并不是十分固定的，同一种元素有时是有益的，有时又成为有害的，这与元素在生物体内的浓度和存在形式有关。例如，正三价的铬（Cr（Ⅲ））对防治心血管病有重要作用，而正六价的铬（Cr（Ⅵ））有致癌作用。又如在生物体中，含 0.1ppm 硒是有益的，而含 10ppm 则是致癌的。

生物元素按其人体中的含量，又分为主量（或称宏量）元素和微量（或称痕量）元素两类。

主量元素——O、C、H、N、Ca、P、S、K、Na、Cl、Mg，这 11 种元素为人体总重的 99.95%，其中 C、H、O、N、P 的丰度最大，Na、K、Mg、Ca、Cl 和 S 次之。

微量元素——Fe、F、Zn、Cu、Br、V、Mn、I、Cr、Se、Sn、Mo、Si、Co、B、Ni、Cd、As、Pb、Hg、Be，它们在生物体中的含量不足 0.01%。它们的含量虽小，但在人体中起着重要的作用。

1.1.2 最适营养浓度定律^[2]

化学元素在生物体内的浓度范围，明显地影响着它对生物体是“必需”、“有益”还是“有害”的性质。在这方面，法国科学家 G·伯特兰（G·Bertrand）在研究了锰元素对植物生长的影响后提出了一个最适营养浓度定律：即植物缺少某种必需的元素时就不能成活，当元素适量时则植物就能茁壮成长，但若过量时又是有毒的。这个定律不仅适用于植物，而且适用于一切生物。图 1-2 示出了这个定律的大意，即浓度低时，生物体生长不好，随着浓度增加，其生理效应逐渐变好，曲线的中部或高台部分表示这种元素处于足量状态，此时功能最佳。高台的宽度因不同的元素和不同的生物体而异。在曲线直线下降区域外，则是致死的浓度区。由

此可见,当人体中任何一种必需的元素缺乏时,人便处于生理上不正常状态;过量时,则不论该元素在适量时对生命是多么重要,也会对人体产生毒害,而使人处于病态情况;严重时会有致命的危险。总之,即便是必需元素,当浓度超过一定界限时也会成为有害元素;而某些有害元素在极低浓度下也可能有一定的生物功能。这正是有的人把所有生物元素都叫做必需元素的原因所在^[3]。

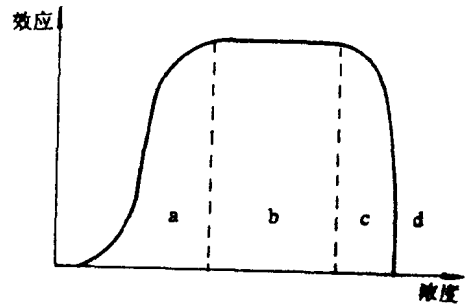


图 1-2 G·伯特兰最适营养浓度定律示意图
a-缺乏 b-足量 c-中毒 d-致死

生物元素中有金属元素,也有非金属元素。金属元素又分为闭壳层金属元素、过渡金属元素和稀土金属元素。由于后者在生物体中的含量很小,因此只在近年来它们的生物化学行为才日渐引起人们的注意。

1.1.3 生物非金属元素

1. 生物非金属元素的分区和结构特征

生物非金属元素都是主族元素。除氢以外它们集中分布在周期表的右上角位置(表 1-1),价电子层结构为 ns^2np^{1-5} ,属于 P 区元素。非金属元素同金属元素形成化合物时,常倾向于得到电子而呈现负氧化数;非金属元素之间形成化合物时易形成共价结合,电负性高的元素呈现负氧化数而电负性低的呈现正氧化数。氢和氧的氧化数只可能是单一的,其它非金属元素,如氮、磷、硫等常有可变的氧化数。氮原子的电子构型是 $1s^22s^22p^3$,其中 3 个 p 电子自旋平行地分布在 p_x, p_y, p_z 轨道中,氮原子还有一对孤对电子易于形成多重键,成键方式有若干种,故其氧化数是可变的。磷、硫也可以形成多重键,而且它们的 d 轨道也可以参与成键,或利用 3d 空轨道接受 p 电子形成 $d-p \pi$ 配键,所以磷和硫也具有可变的氧化数。此外,氮、硫和氧常作为配位原子参与形成配合物。

表 1-1 元素周期表中的生物非金属元素

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
H						
		B	C	N	O	F
			Si	P	S	Cl
				As	Se	Br
						I

2. 生物非金属元素的一般性质

(1) 生物非金属元素的生物功能

碳、氢、氧、氮、磷、硫等 6 种元素在生物体系中起着非常关键的作用。这 6 种元素组成了人体中所有的有机分子:蛋白质、碳水化合物、脂肪、核苷酸和能量传递分子 ATP 与 ADP 等。磷是构成许多生物活性化合物的重要结构单元的元素之一,硫是蛋白质和生物化合物的重要组成部分之一^[4]。

以上 6 种元素在生物体中占极大的比例,而其它非金属元素如 Si、Se、F、I 等都是微量

元素。硅在体内起着重要的结构作用，如 SiO_2 是硅藻和放射虫的主要成分^[9]，而且硅也是合成粘多糖的必需成分，以及维持大动脉弹性的必需成分^[6]。对于硼的认识较少，已知它在植物中有一些作用，可能和膜功能以及核酸的生物合成有关。

硒的生物功能在很大程度上取决于浓度，而且缺乏和过量的间隔较小。这可以从图 1-3 得到很好的解释。现已发现，硒对一些动物是必需的，如牛和小鸡。此外，适量浓度的硒还有抗癌和防癌作用^[7]。目前人们较多的兴趣集中在研究谷胱甘肽过氧化物酶，有些实验说明它能催化过氧化物还原反应，从而破坏体内的环氧化物和过氧化物，这种环氧化物是

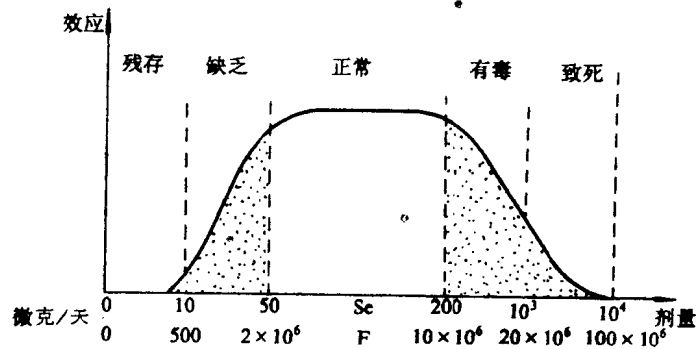


图 1-3 硒和氟的最适营养浓度示意图

化学致癌剂在体内作用形成的。化学致癌剂是“母体”化合物，而真正活泼的致癌剂则是在体内形成的环氧化物。由于含硒的谷胱甘肽过氧化物酶能破坏这些活泼的致癌剂，这可能是硒抑制癌症的原因之一。这方面的工作仍在进行中。我国学者徐辉碧近年来一直致力于硒的生物无机化学的研究工作，著述甚丰。

碘是最重要的微量元素，它是甲状腺素和三碘甲状腺素的必要组分。氟对于牙齿的健康和骨组织的形成是有益的。

砷是有害元素，但极微量的砷可能对人体有用。

(2) 生物非金属元素的一些性质

生物体系中非金属元素的化学性质主要是指它们与有机化学相联系的一些性质。除氢外它们大都有 3~7 个价电子，非金属元素之间易形成共价键，尤其是碳和硅的成链性质是生物体内诸多有机物质形成的基础。上述非金属元素的一些性质见表 1-2。

表 1-2 生物非金属元素的一些性质

元素	主要氧化数	电离能 (eV)				电负性 ^a	共价半径 ^b (Å)
		第一	第二	第三	第四		
C	+4, +2 (-4, -2)	11.264	24.376	47.864	64.476	2.5~2.6	0.77
Si	+4 (+2)	8.149	16.34	33.46	45.15	1.8~1.9	1.17

a. H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55, 745 (1955).

A. J. Smith, W. Adcock and W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 6140 (1970).

b. 从四面体得来，即 sp^3 半径。

续表 1-2

元素	主要氧化数	第一电离能 (eV)	第一电子亲和能 (kJ/mol)	电负性	离子半径 (Å)	共价半径 (Å)
N	-3, -2, -1 +1, +2, +3, +4, +5	14.53	20	3.04	1.71 (N ³⁻)	0.74
P	-3, +3, +5	60.4 (总)	74	2.06 ^c	2.12 (P ³⁻)	1.10 ^d
As	-3, +3, +5	58.0 (总)	77	2.20	—	1.21
O	-2, 0	13.61	141	3.50	1.32 (O ²⁻)	0.66
S	-2, 0 +2, +4, +6	10.36	200	2.44	1.90 (S ²⁻)	1.03
Se	-2, 0 +2, +4, +6	9.75	195	2.48	2.02 (Se ²⁻)	1.17

c. 奥尔雷德—罗乔 (Allred-Rochow) 型,

d. 对于三价状态。

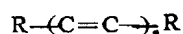
续表 1-2

元素	主要氧化数	电离能 (eV)	电子亲和势 (kJ/mol)*	电负性	晶体半径 X ⁻ (Å) ^f	共价半径 (Å)
F	-1, 0	17.42	339	3.98	1.19	0.71
Cl	-1, 0, +1 +3, +4, +5, +7	12.96	355	3.16	1.70	0.99
Br	-1, 0, +1 +3, +5, +7	11.81	331	2.96	1.87	1.14
I	-1, 0, +1 +3, +5, +7	10.45	302	2.66	2.12	1.33

e. R. S. Berry and C. W. Reiman, *J. Chem. Phys.*, 38, 1541 (1963).

f. 拉德 (Ladd) 半径。

碳化学的重要特点是碳原子不仅能以单键而且还能以多重键形成链或环:



这正是生物体中各种有机物的结构基础。其次硅和硫也易于成链, 形成交链桥与蛋白质分子结合在一起, 并给予这些组织以强度和弹性。但在这方面它们比碳差, 这可以从表 1-3 所列的键能数据得到说明。

生物非金属元素的电负性较大, 特别是 N、O、Cl、F 在含氢化合物中广泛地参与氢键的

形成，它们既可以作为质子给予体，又可作为质子接受体，一般表达式为： $X^{\ominus}-H^{\oplus}\cdots Y$ 。氢键普遍地支配着有关水、水溶液、羟基溶剂及含有 OH^- 物质的化学性质，而这些物质在生物界是极为重要的，如蛋白质的二级结构主要是通过肽链之间的氢键稳定的；核酸中碱基对之间也是通过氢键而相互结合的，如图 1-4 所示。

表 1-3^[9] 某些含有碳、硅和硫的键能

键	键 能 (kJ/mol)
C—C	356
Si—Si	226
S—S	226

硫、磷原子可以利用 $3d$ 轨道接受氧原子上的孤对电子而形成多重键 ($d-p \pi$ 配键)。如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ，这些阴离子和一些简单阴离子如 Cl^- ，通常作为平衡离子维持体中和细胞中的电荷平衡，并且还维持血液和其它体液体系适当的体积。

1.1.4 闭壳层金属离子

1. 生物体系中闭壳层金属离子的分区和结构特征

非过渡元素是以恒定的氧化数（价态）以及生成带有闭壳层电子结构的离子为特点。生物金属^[9]中属于闭壳层的元素有 Na、K、Mg、Ca、Zn、Cd、Sn、Pb 等。从

图 1-1 中看到，钠、钾、镁、钙 4 种金属元素分属于 IA 和 IIA 族，锌、镉属于 IIB 族，锡和铅是 IVA 族元素，它们的电子结构见表 1-4 所示。

表 1-4 生物闭壳层金属的电子结构

元 素	构 型	元 素	构 型
Na	$[Ne] 3s^1$	Zn	$[Ar] 3d^{10}4s^2$
K	$[Ar] 4s^1$	Cd	$[Kr] 4d^{10}5s^2$
Mg	$[Ne] 3s^2$	Sn	$[Kr] 4d^{10}5s^25p^2$
Ca	$[Ar] 4s^2$	Pb	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

碱金属原子 (Na、K) 和碱土金属原子 (Mg、Ca) 的最外层比其相邻的惰性气体原子 (Ne、Ar) 的结构多 1~2 个 s 电子，从其电子结构看。它们易失去其最外层电子，而形成 +1 价或 +2 价离子。这些离子都是闭壳层电子结构的离子，它们在体内的作用就是基于它们的静电键合性质。锌、镉原子最外层类似于碱土金属原子具有 2 个 s 电子，也易失去两个电子而形成正二价金属离子，但是它们与碱土金属的性质有明显的差别，即锌、镉能生成多种共价键

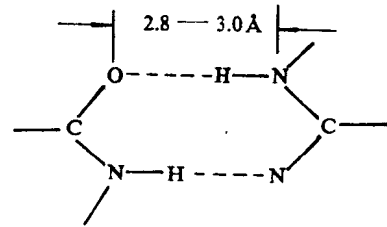


图 1-4 腺嘌呤-胸腺嘧啶碱对或胞嘧啶-鸟嘌呤碱对间的氢键

的化合物，并且能形成类似于过渡金属离子性质的配合物。

2. 生物闭壳层金属的一些性质

(1) 一般性质

钠、钾、镁、钙、锌等元素在生物体中含量很大，这5种金属元素占人体中金属元素的99%以上。锡是有益的微量元素，镉和铅是有害的微量元素。

碱金属原子仅比相应的情性气体原子在最外层多一个电子，所以它的电离能不大而电极电势的负值很大，极易形成正一价离子且离子的体积相当大。钠和钾的一些性质列于表1-5中。

表 1-5 钠和钾的一些性质

金属的性质	钠	钾
电子构型	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹
第一电离能 (eV)	5.138	4.339
第二电离能 (eV)	47.29	31.81
电极电势 ($M^+ + e = M_{(M)}$)	-2.71	-2.92
离子半径 (配位数 6) Å	0.98	1.33
水合热, (kJ/mol)	422.58	338.90

钠离子和钾离子的主要差别是离子的大小不同 ($r_{Na^+} = 0.98 \text{ \AA}$, $r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$), 因而水合能有明显差异。这些差别表现在生物体系中使其生物功能有本质的不同, 比如, 钠离子属于细胞外元素, 而钾离子属于细胞内元素。

碱土金属原子比其同周期的碱金属原子多一个电子, 它们也易失去外层的2个电子而形成正二价离子。表1-6给出了它们及锌、镉的物理化学特性。值得注意的是, 碱土金属彼此之间在性质上的差别比起碱金属之间的差别更为显著。钙和镁离子的半径不同, 它们的水合热也有很大不同。另外由于它们的第一电离能和第二电离能间的明显差别, 使镁离子比钙离子更容易形成共价键。例如镁和钙不同, 镁可以和胺基团中的氮形成相当牢固的授受键。

表 1-6 钙、镁、锌和镉的一些性质

金属的性质	钙	镁	锌	镉
电子构型	[Ar] 4s ²	[Ne] 3s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
第一电离能 (eV)	6.11	7.64	9.39	8.99
第二电离能 (eV)	11.87	15.03	17.89	16.84
电极电势 ($M^{2+} + 2e = M_{(M)}$)	-2.87	-2.37	-0.762	-0.402
离子半径 M^{2+} (Å)	1.06	0.78	0.82	0.92
水合热, (kJ/mol)	1615.0	1953.9	2075.3	1811.7

K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的离子电荷和离子半径在生物无机化学中是至关重要的。这些离子无色、无顺磁性，并且不参加氧化还原反应，它们的配合物是通过静电相互作用稳定的。后面我们将详细讨论。

锌离子的半径与镁离子的半径相差无几，但其第一和第二电离势明显地大于钙和镁的电离势，因此它比碱土金属离子更易呈共价结合。锌属于非过渡元素，但它也能形成类似过渡金属离子的配合物。在生物体系中，它是较强的路易斯酸，是很多酶中不可缺少的组成部分。

锡能形成+2价和+4价两种不同价态的离子，这种变价性能在生物体内可能是有用的功能。其次锡具有与碳形成共价键的强烈倾向，因而存在许多有机锡的化合物。锡是生物体中的有益元素，但人们对其功能还知道得甚少。

人们很早就知道铍具有很大的毒性，即使低于致死量的铍也会引起严重的中毒症状。人们设想这是因为铍具有较大的电荷/半径比，常易形成共价键且有较强的结合力，因此它能置换其它二价金属离子（特别是镁），但是它又起不到被它所替换离子的生物作用，因而可以抑制正常的生理功能。铅和镉亦是有害的微量元素^[10]， $Cd(II)$ 能取代 $Zn(II)$ 酶中的 $Zn(II)$ ，从而抑制了含锌酶的活性。

(2) 离子载体

生物金属中的碱金属、碱土金属的配合物都是不稳定的。一般来说，这些配合物不是简单中性配体，就是螯合阴离子配体。如 β -二酮类和中性氧供体配体——（三羟基）膦化氢 ($R_3P:O$)。碱金属离子趋于形成配位数高的配合物，而且不稳定。相对于碱金属离子而言，碱土金属的离子电荷较高，半径较小，它们形成配合物的能力比碱金属强。 Mg^{2+} 趋向于被氮供体所束缚，而 Ca^{2+} 易于与氧供体结合。

近些年来，人们发现一些新的天然化合物能与碱金属和碱土金属阳离子形成配合物^[11~12]。这些化合物常用作抗菌素，其分类为尼日利亚菌素类、大环内酯类、缩肽类和环肽类^[11]等。表 1-7 列出了由这几类化合物所形成的一些典型配合物的稳定常数。由此可见这些化合物具有选择性地络合某特定阳离子的性质。大多数化合物，特别是缬氨霉素对 K^+ 有较高的选择性，而且高于对 Na^+ 的选择性。为了明确起见，这些化合物又称离子载体，它们的结构见图 1-5。

$Ca(II)$ 的两种特效的离子载体是 X-537^[13] 见图 1-5 和 A23187^[14~15]。这两种离子载体经常被用来研究 $Ca(II)$ ^[16]。X-537 (见表 1-7) 具有严格的专一性^[17]。A23187 的化学组成为 $C_{29}H_{37}N_3O_6$ (antibiotic calcimycine)，它对二价阳离子，特别是 $Ca(II)$ 和 $Mg(II)$ 有严格的专一性^[14]。

目前，一些人工合成的离子载体受到人们的关注^[17]，它们分为环状聚醚和“窝穴”醚两类。图 1-6 给出了一些配位体的结构式。

图 1-6 中，(a)、(b)、(d) 对 K^+ 的亲合力大于对 Na^+ 的亲合力，它们与碱金属离子形成的配合物的稳定常数说明了这一点。对二环二胺的一系列化合物来说，形成配合物时，腔穴的直径起决定性作用，随着配位原子大小和数目的增加，腔穴的直径渐渐增大，它们对较大阳离子的亲合力就会越大。如 (3) 对 Na^+ 有专一性，而 (4) 对 K^+ 表现出最大的亲合力。

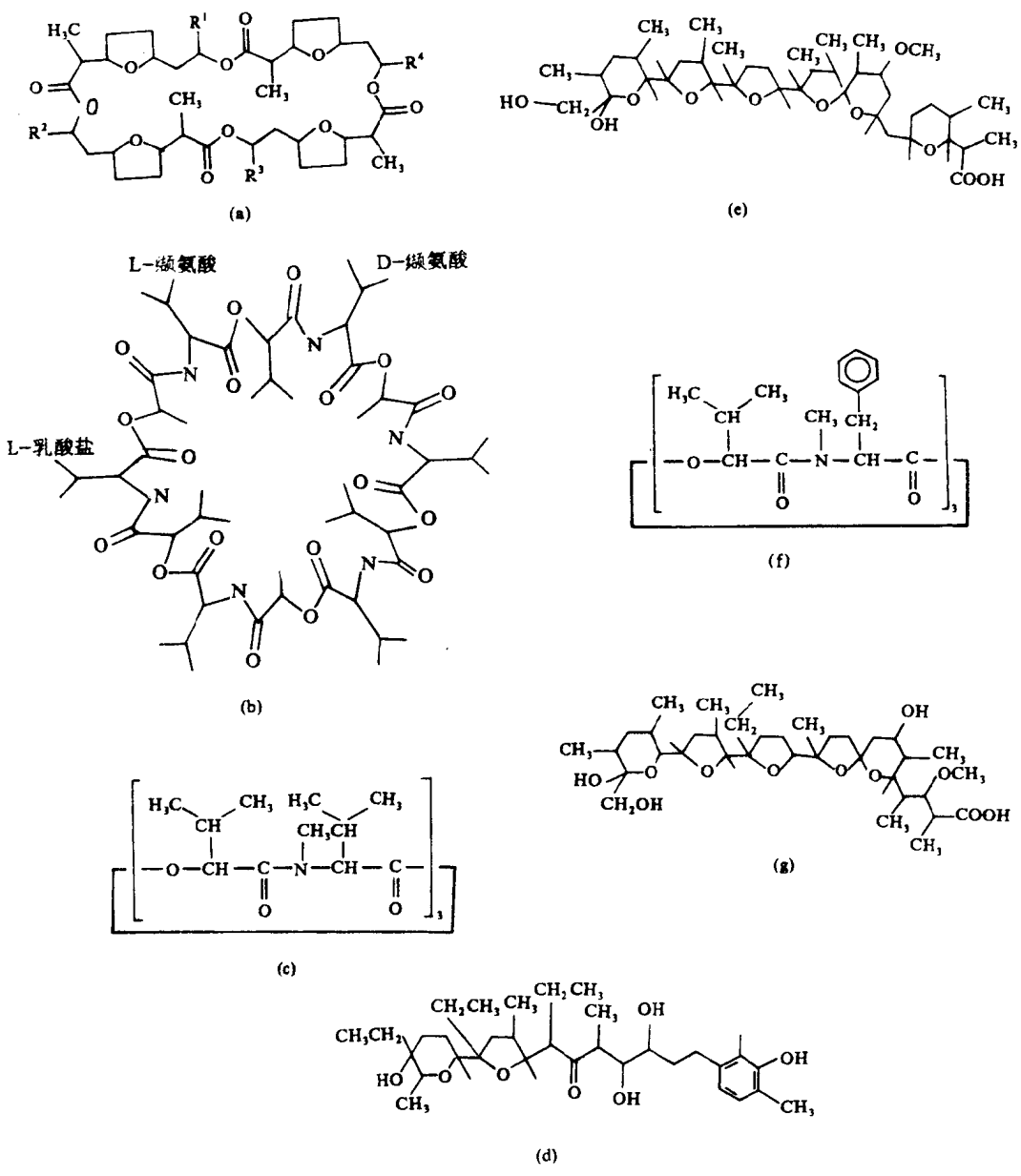


图 1-5 天然离子载体的结构

- (a) 大环内酯； (b) 缬氨霉素； (c) 恩替刀菌素 B₁； (d) X-537A₁；
 (e) 尼日利亚菌素； (f) beauvericin； (g) 巴西全叶树武

大环内酯类：无活菌素 $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$ ，
 单活菌素 $R^1=R^2=R^3=CH_3, R^4=C_2H_5$ ，
 双活菌素 $R^1=R^3=CH_3, R^2=R^4=C_2H_5$

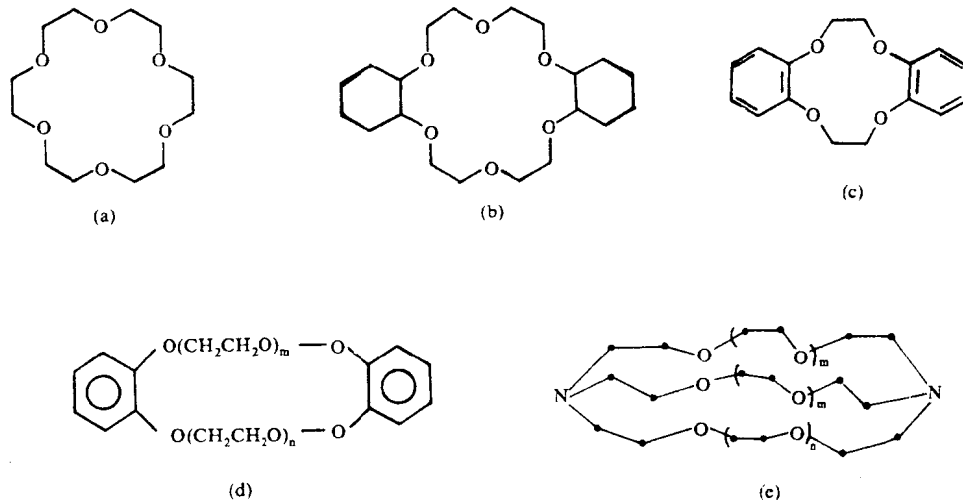


图 1-6 合成离子载体的结构

- (a) 18-冠-6; (b) 双环己基-18-冠-6; (c) 二苯-12-冠-4;
 (d) $m=n=2$ 二苯基-18-冠-6; (e) 二环二胺
 $m=2, n=3$ 二苯基-21-冠-7; (1) $m=0, n=0$; (5) $m=1, n=2$;
 $m=n=3$ 二苯基-24-冠-8; (2) $m=0, n=1$; (6) $m=2, n=1$;
 $m=n=4$ 二苯基-30-冠-10; (3) $m=1, n=0$; (7) $m=2, n=2$;
 (4) $m=1, n=1$;

表 1-7 一些载阳离子抗菌素配合物的稳定常数 K

抗 菌 素	溶 剂	温 度 (°C)	K (相对值)	
			Na^+	K^+
大环内酯类				
无活菌素	MeOH	30	2.1×10^2 (0.054)	3.9×10^3 (1.00)
单活菌素	MeOH	30	3.3×10^2 (0.030)	1.1×10^4 (1.00)
双活菌素	MeOH	25	7.6×10^2 (0.14)	5.3×10^3 (1.00)
缩 肽 类				
缬氨霉素	MeOH	25	3.7 (5.9×10^{-5})	6.3×10^4 (1.00)
恩维刀菌素 B	MeOH	25	2.1×10^2 (0.32)	6.6×10^2 (1.00)
bauvericin	EtOH	25	2.4×10^2 (0.10)	2.4×10^3 (1.00)
环 肽 类	EtOH	25	2.0×10^3 (10)	2.0×10^2 (1.00)