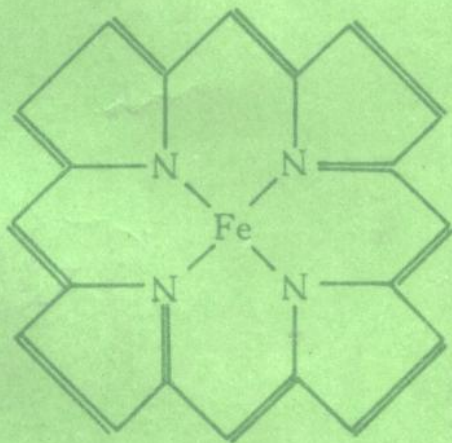


生物无机化学导论

主 编 李桂芝 王慎敏

主 审 于文锦



哈尔滨工程大学出版社

生物无机化学导论

主 编 李桂芝 王慎敏
副主编 刘凤华 崔凌飞 周 群
主 审



哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书概括了生物无机化学的基本知识和基本原理。较详细地介绍了碱金属和碱土金属,过渡金属和锌、稀土元素、氮硫磷硒非金属元素等元素生物无机化学。对环境生物无机化学和应用生物无机化学及生物配合物结构性质的现代分析方法也做了介绍。

本书可作为高等院校化学、生物、医学、药物、农林、环境等专业学生、研究生主修、选修课教材,也可供有关科技人员参考。

DJ76/18

生物无机化学导论

主 编 李桂芝 王慎敏
副 主 编 刘风华 崔凌飞 周 群
主 审 于文锦
责任编辑 尚鲜利

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市庆大印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.75 字数 263 千字
1997 年 3 月第 1 版 1997 年 3 月第 1 次印刷
印数:1~500 册

ISBN 7-81007-773-2

0.52 定价: 15.00 元

前 言

生物无机化学是二十多年来在无机化学和生物学间互相渗透而逐步发展起来的一门新兴的边缘学科,也是当前研究比较活跃的领域之一。我们在80年代初开始给本科生和研究生开设了生物无机化学课,并编写了生物无机化学讲义。由于近十年来生物无机化学迅速发展,也为总结几年来的教学实践,在原讲义基础上,参考了近几年国内外出版的教材,编写了本书,以期为本科生选修课提供一本合适的教材。

由于生物无机化学是新兴的发展中的学科,所以目前在国内外还没有形成一个规范、系统、公认的内容。有的重点介绍生物配合物的生物功能,突出了无机化学在生物学或生物化学中的应用。有的以生物化学的论述方法介绍元素,使其象元素生物化学。有的突出配位化学的理论,使其成为配位化学在生物学中的应用。本书力图接近无机化学规范和系统,以无机化学的基本理论,特别是配位化学的理论和方法处理素材,并以元素周期律和元素周期表按元素化学编排各章。根据教学实际需要编入了第二章基础知识部分,根据学科接近实际特点编入了环境生物无机化学和应用生物无机化学的部分内容,为开展生物无机化学实验和科研,编入了生物配合物的结构和性质研究法。使本书内容较为丰富,以利于扩大本书的使用范围和应用价值。

哈尔滨工程大学出版社尚鲜利编辑、哈尔滨师范大学刘宗绪教授对本书出版给予大力支持,在此致以衷心感谢。

编 者

1997.1

目 录

第一章 绪 论	(1)
§ 1.1 生物无机化学的形成和发展	(1)
§ 1.2 生物无机化学研究的内容	(2)
§ 1.3 研究生物无机化学的意义	(2)
第二章 生物元素和重要生物配体	(4)
§ 2.1 生物元素	(4)
§ 2.2 重要的生物配体及金属配合物	(6)
第三章 配位化学原理与生物无机化学	(48)
§ 3.1 配合物化学键理论与生物配合物	(48)
§ 3.2 配合物热力学、动力学理论与生物配合物	(49)
§ 3.3 混配配合物理论在生物无机中的意义	(51)
第四章 碱金属和碱土金属	(57)
§ 4.1 碱金属和碱土金属的一般特征	(57)
§ 4.2 生物膜与物质的运送	(58)
§ 4.3 离子载体	(63)
§ 4.4 生物矿化	(75)
§ 4.5 钙结合蛋白	(78)
§ 4.6 叶绿素	(82)
第五章 锌	(86)
§ 5.1 羧肽酶	(86)
§ 5.2 碳酸酐酶	(89)
§ 5.3 碱性磷酸酯酶	(92)
第六章 生物过渡金属及其配合物	(95)

§ 6.1	生物过渡金属元素的一般特征	(95)
§ 6.2	铁及其配合物	(96)
§ 6.3	铜及其配合物	(141)
§ 6.4	维生素 B ₁₂ 及其辅酶	(150)
§ 6.5	钼及其配合物	(155)
§ 6.6	锰及其配合物	(165)
第七章	稀土元素及配合物	(172)
§ 7.1	稀土元素的配合化学	(172)
§ 7.2	稀土元素的生物化学效应	(175)
第八章	非金属无机化合物的生物转化	(180)
§ 8.1	氮的化合物	(180)
§ 8.2	硫的化合物	(187)
§ 8.3	磷的化合物	(192)
§ 8.4	硒的化合物	(194)
第九章	环境生物无机化学	(211)
§ 9.1	生物体与环境	(211)
§ 9.2	环境中的无机污染物	(218)
§ 9.3	氧自由基的环境生物无机化学	(236)
第十章	生物无机化学的应用	(251)
§ 10.1	生物无机化学在医学上的应用	(251)
§ 10.2	生物无机化学在农业上的应用	(269)
§ 10.3	生物无机化学在环境科学中的应用	(272)
§ 10.4	生物无机化学在仿生化学中的应用	(280)
第十一章	生物配合物研究方法	(284)
§ 11.1	概述	(284)
§ 11.2	紫外可见分光光度法	(285)

§ 11.3	红外及拉曼光谱法.....	(292)
§ 11.4	荧光分光光度法.....	(302)
§ 11.5	旋光光谱和圆二色谱法.....	(307)
§ 11.6	核磁共振谱和顺磁共振谱法.....	(310)
§ 11.7	穆斯堡尔谱法.....	(315)
§ 11.8	差热、差示扫描热谱法	(321)
§ 11.9	外延 X 射线吸收精细结构法	(332)
参考文献		(335)

第一章 绪 论

§ 1.1 生物无机化学的形成和发展

生物无机化学成为一门学科只有二十多年的历史。近年来研究的内容不断加深,成果大量涌现,已成为发展最快的新兴学科。配位化学、生物化学、医学、药理学、营养学、环境科学的工作者纷纷参加到这一领域中来,使其成为最活跃的前景广阔的边缘学科。

生物无机化学的形成是从人们认识生物体需要碘、铁等微量元素开始,到现在只有稀有气体和某些稀有元素对生物体显示的生物功能不十分清楚外,大多数元素和生物体内物质形成的有一定生物功能的生物化合物的组成、结构、性能、活性被揭示出来。生物无机化学发展成为一门新学科比较晚,不是因为它是边缘学科,而是由于受到研究条件制约,也就是现代大型物理测试仪器的出现,如 X 衍射仪、UV、IR、NMR、CD、ESR、原子吸收仪等,使微量元素、分子结构分析成为可能。又由于结构化学、分子生物学、配位化学的发展,为生物无机化学的形成创造了条件。

生物无机化学的第一部论著是 1970 年由 R. F. Gould 把当年在美国举办的国际生物无机化学学术讨论会的 19 篇论文汇编成书,名为《生物无机化学》。1971 年美国著名化学家 G. N. Schrauzer 主编的杂志《生物无机化学》创刊。1977 年成立了国际生物无机化学协会。我国的生物无机化学起始于 80 年代中期,到目前可以说已蓬勃发展起来了,论著、教材、科技成果越来越多,并已接近国际水平。

§ 1.2 生物无机化学研究的内容

生物无机化学是应用无机化学特别是用配位化学的理论和研究方法研究生物元素和生物配体形成的具有一定生物功能的化合物,研究其组成、结构、生物活性及生物功能的关系。其中研究之一为金属酶和金属蛋白。金属酶是具有生物催化功能的金属蛋白,金属酶占酶总数的 1/3。金属多处于活化中心部位。目前研究较多的有铁酶、锌酶、铜酶、钼酶。如钼铁固氮酶,可在常温常压下,催化大气中的 N_2 还原成 NH_3 。生物催化剂条件温和、效率高,是目前任何人造催化剂无法达到的。金属蛋白具有贮存运送金属离子的功能、氧化还原反应电子传递功能、输送氧气功能。研究之二是离子载体。离子载体可运送金属离子通过生物膜,是保持金属离子生物作用的前题。研究之三是微量元素与生物体的关系,如 Fe, Mn, Se, Cu, Si 稀土元素等与生物体功能关系,及与某些地方病、职业病关系。研究之四是环境与生物体的关系,防止有害元素、污染元素对生物体影响,以及可抗癌、抗病毒、抗炎症的生物无机药物。

生物无机的研究方法一:从生物提取分离提纯生物活性配合物,然后研究其结构、性质、功能之间关系。特别是金属元素的作用。研究生物配合物在生物环境中的热力学及动力学行为。研究方法二:外部化学模拟合成具有多种生物功能的配合物,搞清模型化合物的结构、性质、功能关系。实现模拟物代替生物活性物。

§ 1.3 研究生物无机化学的意义

研究生物无机化学有重要的意义。首先是人类揭示自身和生物界奥秘所必须。当今人类可以改变自然,可以爆炸氢弹,可以飞向宇宙,但对自身和生物界的研究可以说刚刚打开大门,很多问题

有待研究解决,这就必须依靠生物无机化学的发展。

生物无机化学彻底的打破了“生命活动和无机物无关或关系不大”的观点,还生命起源之初两者就不可分的面目,为“生命的起源”研究引入正确的道路。

生物无机化学对人类抗击各种疾病、提高健康水平、保护环境,有着直接密不可分的关系,对自然、对人类、社会、生产、科学都有重大意义,所以我们需要生物无机化学,我们必须研究生物无机化学。

第二章 生物元素和重要生物配体

§ 2.1 生物元素

一、生物元素分类

元素周期表中有 100 多种元素,其中有 90 种稳定元素。在自然界地球表面,有岩石圈、水圈、大气圈、生物圈。生物体和环境不停地在进行物质交换。生物体内普遍存在于组织中的元素就有 60 多种,我们称它为生物元素。这其中有 32 种已知生理作用,其余 30 来种还没有被完全确定。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被发现,已知生物元素的数目还会扩大。我们把已知生物元素分为三类。它们是:

必需元素: C, H, O, N, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, I 18 种。

有益元素: B, F, Si, V, Cr, Ni, Se, Br, Sn 9 种。

有害元素: Be, As, Cd, Hg, Pb 5 种。

必需元素也叫生命元素、营养元素。有害元素也叫污染元素、有毒元素。有益元素和必需元素界限不十分固定,也有人把它归为必需元素一类。必需元素最简单的定义:维持生命所需要的元素。确定为必需元素的条件是:(1)元素存在于健康组织中和一定生物化学功能有关。(2)在各组织中有一定浓度范围。(3)从机体中排除这种元素会引起生理变态,重新引入这种元素变态可以消除。所谓有益元素是说有这种元素生命可维持但不是健康的。由于目前对微量元素的生理功能了解比较肤浅,认识不大一致,因此不同文

献或教材中列举的数目不完全一致,但大致相同,那些存在生物体内,会障碍机体正常代谢,影响生理功能的元素为有害元素或称有毒元素。

根据元素在生物体中含量又可分为主量元素或宏量元素(占生物体总重量的 0.01%以上),微量元素或痕量元素(占生物体总重量的 0.01%以下)。如我们把必需元素、有益元素按生物体中含量分为:

主量元素: C, O, H, N 占人体总量的 96%;

Ca, P, S, K, Na, Cl, Mg 占人体总量的 3.95%;

微量元素: Fe, Si, Zn, F, Cu, Br, V, Mn, I, Cr, Se, Sn, Mo, Co,
Ni, B 占人体总量的 0.06%。

还可按金属元素(14种),非金属元素(13种)分类。

生物元素特别是必需元素在生物体中形成的化合物的成键情况,及其生物功能将在后续章节中介绍。

二、最适营养浓度定律

在确定某一元素是必需、有益元素,还是有害元素时,必涉及浓度。在确定必需元素的条件中也有这一条,就是必需元素超过需要浓度也可变成有害元素。如有益元素 Se 浓度是在 0.1ppm 有益,而含 10ppm 则致癌,变成有害元素。有的元素价态不同作用不同,如三价铬对防治心血管病有重要作用,而六价铬有致癌作用。

某些有害元素,在极低浓度下也可能有一定的生物功能,因此有人主张 Cd, As, Pb 应划入必需元素,甚至把所有生物元素都叫必需元素。

关于生物体内元素浓度对生物体的影响,法国科学家伯特兰德提出了一个最适营养浓度定律:即植物缺少某种必需元素时就不能成活。当元素适量时则植物能茁壮成长,但过量时又是有毒的。这个定律不仅适用于植物,而且适用于一切生物。图 2-1 表示

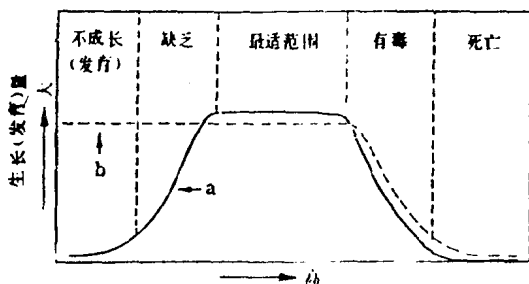


图 2-1 元素最佳营养浓度曲线

a—必需元素的情形；

b—非必需元素的情形。

出这个定律的大意。曲线表明元素低浓度时生长不好，随浓度增加生长变好，高台部分表示生物处最佳生长状态。高台宽度随不同元素不同生物体也不同。曲线下降区域是生物体处于病态以至死亡。所以元素适量对生命是很重要的。

§ 2.2 重要的生物配体及金属配合物

生物体中存在氨基酸、羧酸、叶啉、核苷酸，还有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 等小分子、离子。还有蛋白质、核酸、多糖等大分子。这些分子离子都能和金属离子形成配合物，并具有一定的生物功能。

下面介绍一下重要生物配体的生物化学知识及与金属配位情况。


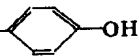

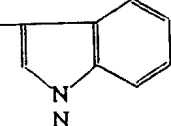
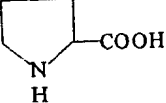
一、氨基酸

氨基酸是蛋白质的基本结构单位。从蛋白质水解产物分离出来的氨基酸通常只有 20 种,见表 2-1。它们都是与羧基相邻的 α 碳原子上有氨基,称 α -氨基酸(脯氨酸除外)。它们都是白色晶体,各有特殊的结晶形状,熔点一般在 200℃ 以上,大多易溶于水。

表 2-1 主要天然氨基酸

名称	简称	-R	等电点
甘氨酸	Gly	H	5.97
丙氨酸	Ala	-CH ₃	6.00
缬氨酸	Val	$\begin{array}{c} \text{— CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.96
亮氨酸	Leu	$\begin{array}{c} \text{— CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.98
异亮氨酸	Ile	$\begin{array}{c} \text{— CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.02
丝氨酸	Ser	-CH ₂ OH	5.68
苏氨酸	Thr	$\begin{array}{c} \text{— CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	6.16
半胱氨酸	Cys	-CH ₂ SH	5.07
蛋氨酸	Met	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	5.74

续表

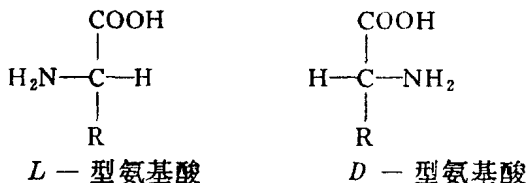
苯丙氨酸	Phe	$-\text{CH}_2-$ 	5.48
酪氨酸	Tyr	$-\text{CH}_2-$ 	5.66
天冬氨酸	Asp	CH_2COOH	2.77
谷氨酸	Glu	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3.22
赖氨酸	Lys	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	9.74
精氨酸	Arg	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}-\text{NH}_2$ NH	10.76
天冬酰胺	Asn	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	5.41
谷氨酰胺	Gln	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$	5.65
组氨酸	His	$-\text{CH}_2-$ 	7.59
色氨酸	Try	$-\text{CH}_2-$ 	5.89
脯氨酸	Pro		6.30

(一)氨基酸分类

根据氨基酸的组成结构性质有多种分类方法,表 2-1 是以照天然氨基酸侧链 R 基结构的极性分为极性氨基酸和非极性氨基酸。依照分子中含氨基和羧基的数目不同可分为中性氨基酸,即氨基数羧基数相等,其水溶液 pH 略小于 7。酸性氨基酸,即羧基数多于氨基数,其水溶液 pH 小于 7。碱性氨基酸,即氨基数多于羧基数,其水溶液 pH 大于 7。也有按 R 侧基有机结构分类,如脂肪族: (甘氨酸 R 为 H)丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸。羧的含羧基: 丝氨酸、苏氨酸。含苯环的苯丙氨酸、酪氨酸。含羧基的天冬氨酸、谷氨酸。含氨基的赖氨酸、精氨酸。含酰胺基的天冬酰胺酸、谷氨酰胺酸。含巯基、硫醚基的半胱氨酸、蛋氨酸。含杂环的脯氨酸、色氨酸、组氨酸(含咪唑基)。这种按有机结构分类法便于记忆氨基酸的结构。

(二)氨基酸的立体异构和旋光性

α -氨基酸的 α 碳原子都是不对称碳原子,因此有立体异构体存在。蛋白质水解产物中 α -氨基酸都属于 L 型,细菌中也有 D 型氨基酸。D 型和 L 型氨基酸结构式如下:



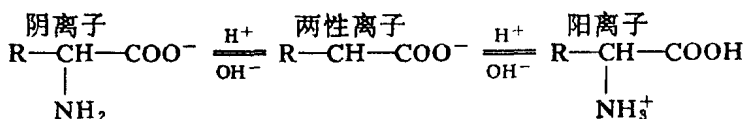
氨基酸除甘氨酸外都有光学活性。以 (+) 表示右旋体,以 (-) 表示左旋体。L 和 D 只表示立体构型,不表示旋光性。人体蛋白质水解 α -氨基酸均为 L 型,但有左右旋之别。

(三)氨基酸的两性和等电点

从氨基酸有高熔点、溶于水、不溶有机溶剂可说明氨基酸为离子化合物。

实验证明氨基酸在水中或晶体状态时都以离子形式存在。即

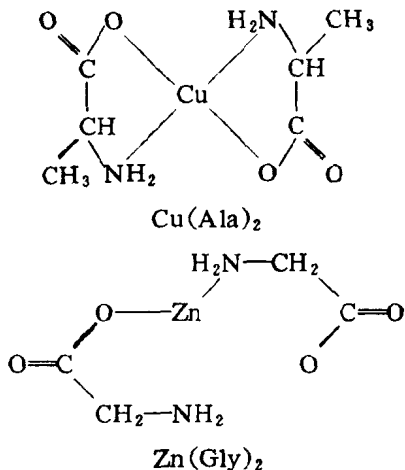
所谓的两性离子,并有如下平衡:



在电场中即不向阳极也不向阴极移动时,所处的 pH 称这种氨基酸的等电点。不同氨基酸有不同的等电点见表 2-1。等电点时溶解度最小,容易聚集沉淀析出。

(四)氨基酸同金属离子的配合

就 α -氨基酸而言,最常见的情况是它作为二齿配体,以 α -碳上的氨基和羧基作为配位基团同金属离子配合,形成具有五员环结构的较稳定的螯合物。如



当氨基酸的侧链含有能配位的基团时,情况可能会复杂一些。例如组氨酸同 Zn^{2+} 离子配合,可形成如下的螯合物: