

生物无机化学导论

[加拿大] E.I.奥西埃 著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自国际著名生物无机化学家 Ochiai 教授 1977 年出版的专著《BIOINORGANIC CHEMISTRY An Introduction》。

本书系统地介绍了生物无机化学的基本理论、基本内容和研究方法；分章论述了一些重要的无机元素在生物体内的分布范围、存在状态、生物功能以及结构与功能的关系；介绍了各种模型化合物的发展概况；还论述了一些新型的无机药物和重金属致毒机制等重要课题，并引入了作者的研究成果。

本书各章均列有较详细的参考文献。

余启祥和姜士英分别对书中生物学术语和部 分章节作了审校。

EI-ICHIRO OCHIAI BIOINORGANIC CHEMISTRY An Introduction

Allyn and Bacon, Inc 1977

生物无机化学导论

罗锦新

张乃正 合译

陈汉文

戴安邦 审校

责任编辑：叶铁林

封面设计：许立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 850 × 1168¹/₃₂ 印张 18¹/₄ 字数 502 千字 印数 1—2, 970

1987年12月北京第1版 1987年12月北京第1次印刷

统一书号 15063·3939 定价 4.60 元

中 文 版 序

生物无机化学是介于生物化学和无机化学之间的边缘学科。它所涉及的范围极为广泛，尤其对于生命科学的开拓具有重要意义，是当前化学最为活跃的研究领域之一。

我国生物无机化学的研究工作正处于开始阶段，有关生物无机化学的中文资料极为缺乏，系统介绍这门新兴学科的专著则更为少见。因此，《生物无机化学导论》中译本的出版似有必要。本书系统地介绍了生物无机化学的基本理论、基本内容和研究方法；分章论述了一些重要的无机元素在生物体内的分布范围、存在状态、生物功能以及结构与功能的关系；介绍了各种模型化合物的发展概况。此外，还论述了一些新型的无机药物和重金属致毒机制等引人注目的课题。本书各章均列有较详细的参考文献，大大扩充了有关论题的内容。原书著者Ochiai教授是国际著名的生物无机化学家，对此领域做了大量的研究工作，并在书中引进自己的成果，在许多问题上颇有创见，说理透彻，文笔精练，实为介绍这门新兴学科的一本简明好书。

本书译者在从事教学和科研工作中，参考、使用了原著，颇有心得，感到有责任将其翻译出来，介绍给国内读者。译文忠于原意，表达准确，文字通顺。此书出版必将有利于生物无机化学在我国的传播和发展，故乐为之序。

戴安邦

前 言

“无机”这个词，意味着“与有机体无关”。但现在发现，“无机”元素及其化合物在有机体中起着重要的作用。生物化学家已着手研究酶和其它具有生物活性的化合物分子细节，为此，他们不得不研究无机化合物，特别是金属配合物。另一方面，无机化学家已逐渐认识到，在他们所研究的化合物与含有金属离子的重要生物化合物之间，存在着许多相似之处。于是，这两种研究趋势就发展成为一门生机勃勃的新学科——生物无机化学。这门新学科正在迅速地把传统的无机化学和生物化学紧密地联系起来。

本书可供大学高年级学生和研究生作为学习这门新学科的入门。此外，对于想要把自己的研究工作转到这个新领域的无机化学家，以及对这领域的发展概况感兴趣的生物化学家，本书也是同样有用的。

具体地说，本书有三个目的：第一，为从事生物无机化学的研究人员提供有关基本资料的总结。这些资料原来就有，但分散在各种文献中，因此，要把它们搜集起来，则是一项不容易的工作；第二，以适当的篇幅扼要地总结每一特定领域的技术现状；第三，发表我自己对整个生物无机化学以及对各个课题的观点。由于这个活跃的新学科正在与日俱进地迅速发展，所以要详细地报道所有的课题和致谢全部有贡献的科研人员，是非常困难的。我预先向那些没有被提名的每一位研究人员表示歉意。关于本书的份量，必须作些综合权衡。当然，我熟悉的那些课题要讨论得比其它的课题更详细些。除最近发表的原始论文而外，所列的参考文献主要是有关专题的评论文章。

本书分为两篇。第一篇简要地叙述有关的基础知识，并对读者把这个领域作一般介绍。第二篇是本书的主要部分，它讨论了大部

分较重要的无机元素。

我非常高兴向许多直接或间接帮助我写作这本书的人员表示谢意。衷心感谢Daryle H. Busch博士，他阅读了全部手稿，并提出了许多批评和建议。如果说没有他的帮助，本书就不会出版，这是一点也不夸张的。我也要感谢Dennis Riley博士，他校订了原稿的大部分术语；也要感谢Larry T. Taylor博士，他也阅读了全部原稿，而且提出了许多有益的建议。还应该感谢Brian R. James博士、Vladimer Palaty博士和Anthony W. Addison博士，他们分别审阅了一章或多章，并提出了宝贵意见。但是，存在的错误和缺点仍应由我负责。我感谢C. A. McDowell博士对全书的编写工作所给予的鼓励和关怀，感谢所有的作者、编辑和出版者，他们允许我使用他们版权所有的资料。

在本书中，我考虑题材的方法是我以前的导师Shoji Makishima博士教导的结果。他教导我要以尽可能广阔的眼光观察事物。最后，我感谢我的家庭所给予的鼓励和体谅。

E.I.奥西埃

符 号 系 统

1. 国际单位制

由于化学家和生物学家更熟悉传统的 c. g. s. 单位制，所以，本书不采用国际单位制。至于原子间距离和波长使用 nm (1nm = 10^{-9} m) 则属例外；例如， $0.251\text{nm} = 2.51\text{Å} = 251\text{pm}$ 。

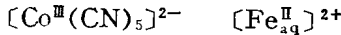
一些有用的换算因子如下：

$$1\text{cal} = 4.184\text{J}(\text{焦})$$

$$1\text{B. M.}(\text{波尔磁子}) = 9.273 \times 10^{-24}\text{Am}^2$$

2. 氧化态和电荷的表示方法

用罗马数字表示元素的氧化态，用阿拉伯数字表示整个原子团的电荷；例如：



在书中当论及有一定氧化态的某种元素时，就以如 Co(III) 的形式表示之。

3. 氨基酸的缩写

每种天然氨基酸的名称都缩写为三个英文字母，详见表 2-1。

4. 酶的编号

酶的号码前冠以 EN(enzyme nomenclature)，而不是冠以较惯用的 EC(enzyme commission)。号码则是 1972 年国际酶学委员会正式通过的号码 (见 2.3.1)。

目 录

中文版序

前言

符号系统

第一篇 绪 论

第一章 概述	1
1.1 生物无机化学的范围	1
1.2 地球化学对于生命体系的影响	3
1.3 生物体中的无机元素	6
参考文献	11
第二章 生物化学概论	13
2.1 生物体的结构单位——细胞	13
2.2 重要的生物化合物	14
2.3 酶	24
参考文献	29
第三章 配位化学的基本原理	30
3.1 配体场理论	30
3.2 配位化合物的磁性和光谱性质	41
3.3 热力学和动力学性质	52
参考文献	66
第四章 生物无机化学的研究法	67
4.1 引言	67
4.2 模拟研究	69
4.3 生物分子的结构和成键特征确定	70
4.4 酶催化反应的机制	73
参考文献	75

第二篇 元素分论

第五章 铁卟啉和血红素蛋白的物理性质和电子性质	77
--------------------------------------	----

40020

5.1	卟啉	77
5.2	金属卟啉	80
5.3	血红素蛋白	83
	参考文献	98
第六章	血红蛋白和肌红蛋白: O₂载体	99
6.1	分子结构	99
6.2	氧合作用的热力学和动力学	102
6.3	电子结构和立体结构	106
6.4	合成的载氧体模拟体系	109
	参考文献	118
第七章	加氧酶和细胞色素	120
7.1	含血红素的加氧酶	120
7.2	过氧化物酶和过氧化氢酶	140
7.3	细胞色素	148
	参考文献	163
第八章	非血红素铁蛋白质和酶及其有关化合物	166
8.1	非血红素铁蛋白质和酶的生物功能	166
8.2	铁在动物体内的代谢	166
8.3	铁储存和铁载体	169
8.4	铁-硫蛋白——电子载体	178
8.5	蚯蚓血红蛋白——一种O ₂ 载体	194
8.6	加氧酶	201
8.7	其它铁酶和蛋白质	212
	参考文献	214
第九章	铜蛋白和铜酶	218
9.1	生物化学	218
9.2	无机化学	230
9.3	反应机制	244
	参考文献	260
第十章	氧的生物无机化学	264
10.1	生物体系中的氧反应	264
10.2	氧的反应性	264
10.3	氧分子的输送和储存	267

10.4	O ₂ 的活化作用:加双氧酶	272
10.5	O—O键断裂, 模式 I: 加单氧酶	273
10.6	O—O键断裂, 模式 II: 过氧化物酶	276
10.7	O—O键断裂, 模式 III: O ₂ 还原为2H ₂ O	277
10.8	结论	277
	参考文献	278
第十一章 钼酶和有关的蛋白质		279
11.1	生物化学	279
11.2	无机化学	285
11.3	黄嘌呤氧化酶和黄嘌呤脱氢酶	287
11.4	醛氧化酶	293
11.5	固氮	293
	参考文献	308
第十二章 维生素B₁₂和B₁₂辅酶		311
12.1	维生素B ₁₂ 的结构	311
12.2	有关B ₁₂ 和B ₁₂ 辅酶的反应的概述	313
12.3	维生素B ₁₂ 和模型化合物的无机化学	319
12.4	关于B ₁₂ 辅酶的酶催化反应的有机化学	336
12.5	酶催化反应机制	341
12.6	结论	355
	参考文献	355
第十三章 锌酶和钴酶		360
13.1	锌酶	360
13.2	锌和钴的互换性	367
13.3	高自旋Co(II)配合物的电子特性	372
13.4	Co(II)酶的无机化学	374
13.5	锌酶和钴酶的结构和机制	379
	参考文献	388
第十四章 关于金属离子的其它反应		391
14.1	锰酶和锰蛋白	391
14.2	金属离子与核苷酸的相互作用	400
14.3	吡哆醛-金属离子体系	408
14.4	光合作用	412

参考文献	415
第十五章 碱金属和碱土金属	420
15.1 生物化学	420
15.2 无机化学	425
15.3 阳离子跨膜的主动输送	437
15.4 钙的生物学	441
参考文献	454
第十六章 非金属无机化合物的生物转化	459
16.1 氮的化合物	459
16.2 硫的化合物	462
16.3 磷的化合物	466
参考文献	467
第十七章 环境生物无机化学	468
17.1 金属元素和化合物的有害作用概述	468
17.2 个别元素的毒性	478
17.3 生物防御机制	485
17.4 非金属元素及其化合物的有害作用概述	489
参考文献	490
附录A 离子半径	494
附录B 特征标表	495
附录C 塔纳比-苏加诺 (Tanabe-Sugano) 图	497
附录D 关于Fe(III)体系自旋哈密顿算符微扰效应的计算	499
索引	506

第一篇 绪 论

本篇先给生物无机化学下个定义，并简要论述生物圈中无机元素的相互影响和无机元素的生物功能。然后，扼要叙述有关的基础知识。如果这部分内容读者已经熟悉，则可略去不看，而将第二章到第四章作为摘要参考和术语汇编之用。

第一章 概 述

1.1 生物无机化学的范围

长期以来，人们把化合物的研究划分为“有机的”化学和“无机的”化学。在有机体内，碳、氢、氧、氮和硫是大量存在的元素，因此，这些元素所组成的大多数化合物，被认为是有机化合物。除了这五种元素以外的其它元素的化合物以及由这五种元素所组成的其它许多化合物，都归入无机化合物这一总类。这种人为的划分，使人们产生错误的观念，认为无机元素及其化合物在有机体内是不很重要的；因此，有些人可能觉得，“生物无机”这个词是自相矛盾的。当然，也有少数情况例外，因为一百多年来，人们已知血液中含有铁，自原始时代以来，人类就认识到食盐（NaCl）在生理上的重要性。与氯化钠相比，虽然其它碱金属、碱土金属（钾、镁和钙）和磷较新，但它们是生物体的必需元素已早为人所共知。然而，只是近年来，人们才认识到，其它一些痕量的无机元素是人体所必不可少的元素^[1]。这些微量养料是在正常情况下通过自然的过程，按适量供给生物体的。遗憾的是，直到最近，实验技术还不能很准确地确定微量养料的存在与其生物功能之间的关系。这就是为什么如此长期地未能认识一些痕量元素的必要性的一个原

因。回顾过去，可以想象，只有生活在无机环境中的生物才发生能以利用环境中的许多丰富的无机元素和化合物的机构。同时，也可以想象，生活在无机环境中的生物应该具有排泄某些无机物的机构。

生物无机化学的出现与科学的全面发展有着密切的关系。生物化学已发展到可用分子和电子的观点来了解和解释生物过程的地步。无机化学发展了一些概念、理论和技术已相当成熟和全面，足以应用到象生物过程这样一些复杂的现象中去。尤其重要的是，分析化学技术的最新发展，能够定量地测定生物体内的痕量元素及其化合物的含量，从而为进一步了解生物体系的复杂现象提供了依据。在研究与生物体系有关的无机元素和化合物时，生物化学家已愈来愈依赖物理无机的概念和技术。这个领域可称为“无机生物化学”(inorganic biochemistry)。1973年出版的《无机生物化学》，是一部由45位作者编写的巨著^[2]。无机化学家把他们的技术、方法和理论应用到生物及有关的体系显得缓慢。在人类努力钻研的一切领域中，生物定向作用的重要性的普遍认识，引起了许多无机化学家对生物体系的兴趣。因此，近年来，无机化学家开始研究与生物现象有关的体系，或者模拟生物现象的体系。这样的研究可笼统地称为“模拟研究”，在《生物体内的金属离子》这套丛书中有所述^[3]。1970年无机化学家创刊了第一本生物无机化学论文集^[4]。该论文集代表无机生物化学和模拟研究二者的混合联用的研究方法。目前的研究工作应用其中的无机生物化学法和模拟法，但更倾向于应用无机生物化学法。

无机化学家特别坚信不疑模拟法有一个前提，即支配着如酶催化反应这些难以思议的现象的原则，不应超越物理学和化学的范围，因而，生物现象可由某些模拟体系加以仿造。这一说法的前一部分是没有人反对的，但在解释模拟研究(第四章)的结果时，不应该把后一部分当作藉口，而放弃采取谨慎的态度。

生物无机化学的两种途径之间的差别，是属于方法性质的。生物无机化学作为一个研究领域或科目，是一门内容广泛的学科。广

义地说，生物无机化学涉及到无机元素和化合物与生物体系（和它们的模拟体系）的任何相互作用。这就是本书编写的基本原则。目前，在科学的一切领域中，过分的专门化倾向是很明显的。我认为，应该避免这种倾向，至少是在一个领域的导论中应该如此。在本书中，我设法尽可能广泛地介绍生物无机化学的整个概貌。然而，如果过分地概括，其结果就有可能成为一部包罗所有化学元素和化合物的生物功能的大全。鲍恩（Bowen）在他的一部名著中已经做了这项工作^[5]。我编写的这本书，适当详细地总结了生物无机化学的现代研究工作，并对生物无机化学提供一个全面的概述。本书内容的条目是按照元素的顺序编排的。在第二篇中，我们将讨论铁（第五～八章）；铜（九）；氧（十）；钼（十一）；钴（B₁₂）（十二）；锌和钴（十三）；锰和镁（十四）；钠、钾、镁和钙（十五）；氮、硫和磷（十六）；最后是讨论重金属污染（十七）。这样，读者就能具体地了解每一种元素的特性。这也就是无机化学所包括的基本内容。

1.2 地球化学对于生命体系的影响^[6]

让我们首先介绍一下栖息在地球上的所有生物的环境。为简便起见，科学家将地球划分为四个部分：大气圈、水圈、岩石圈和生物圈。大气圈是环绕地球外围的一层相当稀薄的气体层，它主要由氮、氧、氩、氖、氦、二氧化碳和水蒸汽组成。海洋、湖泊和河流构成水圈。水是水圈的主要成分，大量的无机物则是次要成分（见表1-1）。岩石圈是地球的固体部分，它包括地球表面的土壤、接近表面的地壳和地壳下面的地幔。表1-1也列举了地壳主要元素的平均成分。最后，生物圈是各种生物栖息的地带，它靠近地球的表面，是一个相当狭窄的区域。生物圈并没有延伸到岩石圈和水圈很深的地方，或大气圈很高的地方。

图1-1用图解法说明四个圈之间的相互关系。显然，生物圈除了生物体固有的成分外，其周围环境的所有成分都是无机的。因此，生物经常与这些无机物接触，加以利用或有时受其毒害。因

表 1-1 地壳和海水的元素组成

元 素	地壳的 平均值 (ppm)	海 水 mg/l=ppm	元 素	地壳的 平均值 (ppm)	海 水 (mg/l=ppm)
H	1.40×10^3		Rh	5×10^{-3}	
Li	20	0.17	Pd	1×10^{-2}	
Be	2.8	6×10^{-7}	Ag	7×10^{-2}	4×10^{-5}
B	10	4.6	Cd	0.2	1.1×10^{-4}
C	200	28	In	0.1	$< 2 \times 10^{-2}$
N	20	0.5	Sn	2	8×10^{-4}
O	4.66×10^5		Sb	0.2	5×10^{-4}
F	625	1.3	Te	1×10^{-2}	
Na	2.83×10^4	1.05×10^4	I	0.5	6×10^{-2}
Mg	2.09×10^4	1.35×10^3	Cs	3	5×10^{-4}
Al	8.13×10^4	1×10^{-2}	Ba	425	3×10^{-2}
Si	2.77×10^5	3.0	La	30	3×10^{-6}
P	1.05×10^3	7×10^{-2}	Ce	60	1×10^{-6}
S	260	885	Pr	8.2	6×10^{-7}
Cl	130	1.9×10^4	Nd	28	2×10^{-6}
K	2.59×10^4	380	Sm	6.0	4×10^{-7}
Ca	3.63×10^4	400	Eu	1.2	1×10^{-7}
Sc	22	4×10^{-5}	Gd	5.4	6×10^{-7}
Ti	4.40×10^3	1×10^{-3}	Tb	0.9	
V	135	2×10^{-3}	Dy	3.0	7×10^{-7}
Cr	100	5×10^{-5}	Ho	1.2	2×10^{-7}
Mn	950	2×10^{-3}	Er	2.8	6×10^{-7}
Fe	5.00×10^4	1×10^{-2}	Tm	0.5	1×10^{-7}
Co	25	1×10^{-4}	Yb	3.4	5×10^{-7}
Ni	75	2×10^{-3}	Lu	0.5	1×10^{-7}
Cu	55	3×10^{-3}	Hf	3	
Zn	70	1×10^{-2}	Ta	2	
Ga	15	3×10^{-5}	W	1.5	1×10^{-4}
Ge	1.5	7×10^{-5}	Re	1×10^{-3}	
As	1.8	3×10^{-3}	Os	5×10^{-3}	
Se	5×10^{-2}	4×10^{-4}	Ir	1×10^{-3}	
Br	2.5	65	Pt	1×10^{-2}	
Rb	90	0.12	Au	4×10^{-3}	4×10^{-5}
Sr	375	8.0	Hg	8×10^{-2}	3×10^{-5}

续表

元素	地壳的平均值 (ppm)	海水 mg/l=ppm	元素	地壳的平均值 (ppm)	海水 (mg/l=ppm)
Y	33	3×10^{-4}	Tl	0.5	$< 1 \times 10^{-3}$
Zr	165		Pb	13	3×10^{-5}
Nbq	20	1×10^{-5}	Bi	0.2	2×10^{-5}
Mo	1.5	1×10^{-2}	Th	7.2	5×10^{-5}
Ru	1×10^{-2}		U	1.8	3×10^{-3}

资料来源: 引自 B·Mason, Principles of Geochemistry, 3rd ed, Wiley (1966), Tables 3.3 and 7.2.

而, 在生物体中, 含有大量的无机元素, 是不足为奇的。那些存在于生物体(植物和动物)内的元素, 在图 1-2 中用大写字母表示, 而那些至今尚未确定的元素, 则用小写字母表示。存在生物体内的大部分元素是生物必需的元素。其它一些元素也可能是必需的, 但

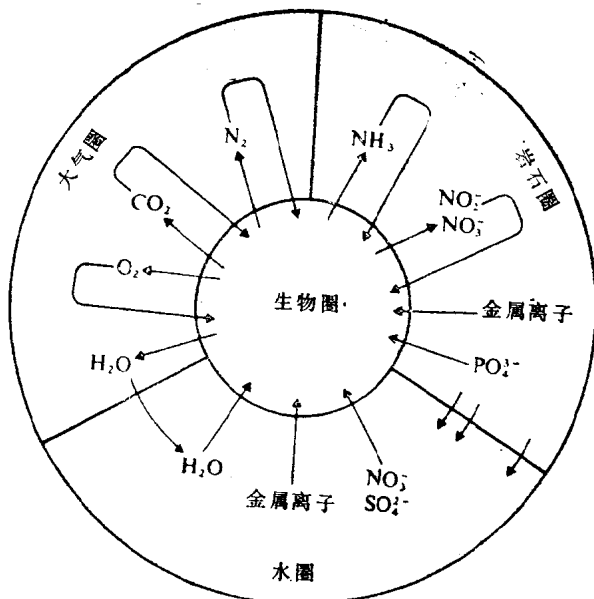


图 1-1 生物圈、水圈、大气圈和岩石圈中的无机物交换

H																	he
Li	Be											B	C	N	O	F	ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	a
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			
	Ra		Th		U												

图 1-2 存在于生物圈中的元素

(引自Mason, *Principles of Geochemistry*, 3rd ed., Wiley(1966).)

它们的必要性至今尚未确定。少数的元素可能正象污染物一样，存在于对这些元素有一定耐药力的生物体中。

1.3 生物体中的无机元素

1.3.1 分布状况^[7]

表 1-2 列举了人体和苜蓿的元素组成，并列出了人体组织中各种元素的分布状况。标有星号的元素是已知动物和植物都必需的。标有双星号的元素，或是动物所必需的，或是植物所必需的。碳、氧、氢和氮大量地存在于生物体内的有机物中。磷是含量最多的无机元素之一，它是构成许多生物活性化合物的重要结构单元的一种元素。

次丰量的元素（见图 1-2）是非过渡的无机元素，如钠、钾、镁、氯、钙和硫。前四种元素是体液和细胞质的主要成分。钙构成生物体的骨架物质，硫则是有机物的一种组分。对植物来说，钠并不是必需的元素。由于植物不象提供钾那样提供钠，所以在动物的饲料中，需要补充食盐。

第三类元素（见图 1-2）包括碘、硒和重要的过渡元素或过渡

表 1-2 人体和苜蓿的元素成分

元 素	苜 蓿	人 体	人体组织中的分布状况
O*	77.9×10^4	62.8×10^4	1kg, 大部分在骨骼中 ^①
C*	11.3×10^4	19.4×10^4	
H*	8.7×10^4	9.3×10^4	
N*	8.3×10^4	5.1×10^4	
Ca*	5.8×10^3	1.4×10^4	
S*	1.0×10^3	6.4×10^3	
P*	7.1×10^3	6.3×10^3	
Na**	—	2.6×10^3	总量为70~120g: ^① 在血浆中 3.0×10^3 在血清中 130~150meq 在肌肉中 $0.6 \sim 1.2 \times 10^3$ 在组织中 $1.2 \sim 1.7 \times 10^3$
K*	17×10^3	2.2×10^3	总量为 160~200g: ^① 在血浆中 0.16×10^3 在组织中 $2.0 \sim 4.2 \times 10^3$
Cl*	7.0×10^2	1.8×10^3	
Mg*	8.0×10^2	4.0×10^2	
Fe*	27	50	总量为 4~5g: ^① 60~70% 血红蛋白 7~15% 铁蛋白 3~5% 肌红蛋白 ~0.1% 过氧化氢酶 ~0.1% 细胞色素
Si**	93	40	非常不定
Zn*	3.5 (在普通的绿叶 中15~40)	26	总量为 1.4~2.3g: ^① 肝55, 肾55, 肌肉54, 心33, 胰29, 脾21, 肺15, 脑14, 肾上腺12, 前列腺102
Rb	4.6	9	