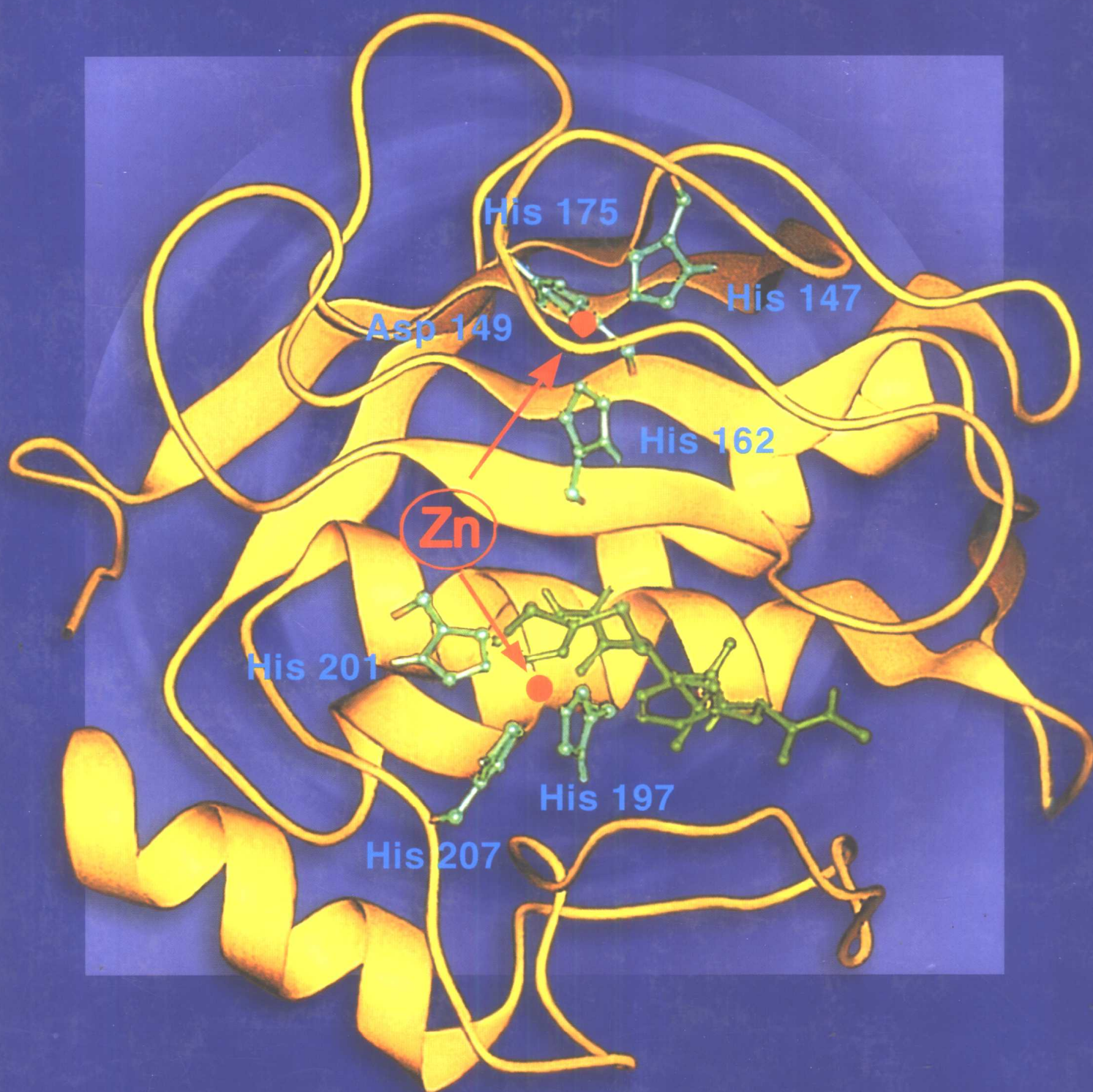


生物无机化学原理

杨 频 高 飞 编著



科学出版社

山西大学百年校庆学术丛书

生物无机化学原理

杨 频 高 飞 编著

科 学 出 版 社

2002

内 容 简 介

本书系统地介绍了生物无机化学主要领域最新发展的基本知识、基本理论和主要研究方法,是迄今国内介绍生物无机化学最全面、最丰富的一部教科书.其特点是从分子水平论述生物无机化学体系的组成-结构-性质和功能的关系,图文并茂,理论和实验并重.

全书由上、中、下三篇共 27 章组成:上篇论述生物无机化学的基本原理;中篇介绍实验和理论研究方法;下篇讨论研究专题和生物无机化学的前沿领域.上篇是为大学高年级学生和研究生开设生物无机化学课程而撰写的教材或主要参考书;中篇和下篇则着重阐述研究方法和前沿课题,其内容对有关专业的高年级本科生、硕士生、博士生和研究人员开展科学研究将有重要参考价值.

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研和技术人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

生物无机化学原理/杨频,高飞编著. —北京:科学出版社,2002

(山西大学百年校庆学术丛书)

ISBN 7-03-010276-2

I. 生… II. ①杨…②高… III. 生物化学:无机化学 IV. Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 016429 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 4 月第 一 版 开本:A4(890×1240)

2002 年 4 月第一次印刷 印张:40 1/2

印数:1—3 000 字数:1 300 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

总 序

山西大学百年校庆之际,我们决定出版这套《山西大学百年校庆学术丛书》。

一百年前,在欧风东渐、风雨如晦的清代末年,山西大学作为最早的三所国立大学之一诞生于中国北部。从此,伴随着祖国发展的命运和时代前进的步伐,山西大学不断发展壮大。世纪百年,沧海桑田。如今,山西大学已成为一所文、理、工、管、艺术、体育专业齐全,基础学科与应用学科协调发展的、三晋大地惟一所实力雄厚的综合性大学。山西大学以其悠久的历史 and 百年来的快速发展赢得了社会各界的广泛赞誉。

每一所学校都有自己的学术传统。自清末张之洞、杨深秀开办“令德堂”书院,李提摩太(Timothy Richard)、岑春煊创立山西大学堂,设中斋、西斋,并附设译书院,山西大学从创办伊始就体现着中西互补、弘扬学术的科学精神。承继山西大学百年传统的优良校风,为神圣的科学教育事业不懈奋斗,为祖国的社会主义现代化事业贡献力量,就是我们出版这套丛书的宗旨。

《山西大学百年校庆学术丛书》将我校近年来科学研究的优秀成果集中筛选,辑作丛书,予以出版。我们把她作为一份生日礼物奉献给滋养我们成长的百年母校及所有校友。

愿山西大学在新世纪继往开来,再创辉煌。

山西大学校长 郭贵春
2001年3月

序

生物无机化学是在 20 世纪 60 年代从生物化学分化出来的一个学科. 半个世纪有了很大的发展. 发展中有几个值得提出的观点和思路的变化. 第一、对于结构的研究从静态进入动态, 从分子结构进入分子以上甚至细胞层次的复杂结构研究; 第二, 对于生物功能分子的结构、性质、功能三者关系的研究从单一分子进入多分子体系以至细胞体系的研究; 第三, 从对无机元素仅仅作生物功能分子的结构部分进一步认识到无机离子和小分子的调控生物过程的作用; 第四, 由于顺铂引起的无机药物研究的复兴和对无机物的环境生态毒理的重视, 应用生物无机化学得到广泛重视, 而且在生物无机化学领域内开拓了一个以研究外源性物质与生物体和靶分子相互作用的新领域. 同时还可以从生命科学最近的发展看出一些新的动向. 一个重要的动向是通过细胞层次的无机化学研究探索生命过程中的复杂性问题. 例如对于生物体系的复杂化学过程研究, 对无机小分子、离子和自由基在细胞内和细胞间信号转导网络中的作用研究, 对生物体系中反应间的相互依靠和制约原理的研究等等. 再如人们正在讨论后基因组时代的生物学作什么和怎样作的问题. 其中显然有一个重要方面, 那就是基因组和蛋白组都是动态的, 都受外界因素的影响. 金属离子是一个极其重要的方面. 人们还在期待干细胞给我们带来战胜疾病的方法, 但是调控干细胞分化和增殖是关键. 金属离子也是能够影响细胞增殖、分化和凋亡的因素. 近年来, 人们非常注意中药复方研究, 因而注意到中医使用难溶矿物的独特经验, 它的化学原理是什么? 这些新的领域都是应该着手研究的.

面对这些发展, 今后生物无机化学研究都要同时具备化学的和生物学的基础, 掌握化学和生物学的研究方法, 并且能够两方面结合. 以前完全用化学的理论、概念和方法去研究生物分子的途径已经不足以解决我们面前的问题了. 况且, 生物无机化学半个世纪的发展积累了大量研究成果, 如何在浩如烟海的文献中找到理解的规律, 找到解决具体问题的线索? 为了培养以后能够在这方面从事研究和应用的人才, 能够满足上述要求的教材十分必要. 杨频教授的《生物无机化学原理》一书, 既是教材, 也是参考书; 既提供化学基础, 又提供生物学基础; 既能满足初学者, 也对研究者进入某一领域起引导作用. 一书在手, 学习和检索都可以达到目的. 预期这本书会在生物无机化学教学和研究中起很大的作用. 特此为序.

王 夔

2002 年 1 月 17 日

前 言

生物无机化学是近 20 多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。

近年来,国内已有生物无机化学方面的著作陆续出版。但这些著作大多是对这一学科领域内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研究方法、实验研究方法(如有关结构-构象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。我们在 1991 年曾出版了一本《生物无机化学导论》(西安交通大学出版社,以下简称“西安交大版”),至今不断有人来函索购,出版社早已脱销,我处亦无存书,曾拟再版。只是随着时间的推移,与国外新近出版的教材和专著相比,已显得单薄和陈旧,而且许多生物无机化学学科的新发展都未能在书中反映,继续将其作为研究生教材也不能满足发展的需要。这些正是催促我们撰写本书的主要原因。

对生物无机化学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、生物化学和基因工程等多方面的知识及关于结构-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、研究生以及教师和科学研究工作者,是我们撰写此书始终关注的问题。

本书由上、中、下三篇共 27 章:上篇论述生物无机化学的基本原理;中篇介绍实验和理论研究方法;下篇讨论研究专题和生物无机化学的前沿领域。上篇是为大学高年级学生和研究生开设生物无机化学课程而撰写的教材或主要参考书;中篇和下篇则着重阐述研究方法和前沿课题,这部分内容对有关专业的本科生、研究生和科学研究人员开展科学研究有重要参考价值。全书内容除部分取自“西安交大版”外,大都参照近几年国外出版的几部比较权威的新作,力争作到深入浅出地阐述生物无机化学的基本原理和基本方法。在中篇实验方法部分,将保留“西安交大版”中一些仍行之有效的方法,但对一些方法的表述和内容,进行了改写或更新,并补充了一些原书未写的新方法,如顺磁共振谱、激光拉曼光谱和穆斯堡尔谱等,以使其更为深入、通顺和实用。

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成的,大部分内容都在我们的教学和科研实践中应用过,有一些(主要是在下篇)则是我们的研究成果,不少内容取自历届研究生的论文。

作者撰写此书曾得到王夔院士和倪嘉缙院士的鼓励和支持,谨在此致以衷心的感谢和诚挚的敬意。

2002 年 5 月 8 日山西大学百年校庆是一个契机,为了献礼,催促作者振奋精神、争分夺秒、加速完成此书的撰写。

本书在资料的整理、录入、制图、校对中,曾得到阴彩霞、袁彩霞、周庆华、吴艳波、席小莉等同学的帮助,在此一并致谢。

作 者

2001 年 12 月于山西大学

目 录

总序
序
前言

上篇 基本知识

第 1 章 生物元素	(3)
1.1 引言	(3)
1.2 生物元素概论	(4)
1.2.1 生物元素的分类与作用	(4)
1.2.2 最适营养浓度定律	(5)
1.2.3 生物元素的选择与演化	(6)
1.3 生物非金属元素	(7)
1.3.1 分区和结构特征	(7)
1.3.2 生物非金属元素的性质	(7)
1.4 生物金属元素	(8)
1.4.1 生物金属元素总论	(8)
1.4.2 碱金属与碱土金属	(9)
1.4.3 过渡金属元素	(11)
1.5 稀土元素的生物无机化学.....	(15)
1.5.1 稀土的存在、性质及其与生物体的关系	(15)
1.5.2 进入生物体中的稀土离子的功能和代谢	(16)
参考文献	(17)
第 2 章 生物配体及其金属配合物	(18)
2.1 水分子和水相中的阴离子.....	(18)
2.1.1 水分子在生物过程中的作用	(18)
2.1.2 水相中的阴离子	(19)
2.2 氨基酸.....	(19)
2.2.1 氨基酸的结构	(19)
2.2.2 氨基酸的分类	(21)
2.2.3 氨基酸的两性和等电点	(21)
2.2.4 非常见氨基酸	(22)
2.3 蛋白质.....	(22)
2.3.1 多肽	(22)
2.3.2 蛋白质的结构	(23)
2.4 氨基酸、多肽、蛋白质的金属配合物.....	(26)
2.4.1 氨基酸、多肽的金属配合物	(26)
2.4.2 蛋白质的金属配合物	(26)
2.4.3 金属特化单元和辅基	(27)
2.5 核酸.....	(29)
2.5.1 核酸的组成	(29)

2.5.2 DNA 的结构	(30)
2.5.3 RNA 的结构	(33)
2.6 金属-核酸配合物	(34)
2.6.1 金属离子与核苷酸的相互作用	(34)
2.6.2 金属离子与 DNA, RNA 的相互作用	(34)
参考文献	(34)
第 3 章 细胞生物学和分子生物学基础	(35)
3.1 生命的分子设计	(35)
3.1.1 核酸	(35)
3.1.2 蛋白质	(35)
3.1.3 酶	(36)
3.1.4 多糖	(38)
3.1.5 脂类	(39)
3.1.6 其他的生物小分子	(41)
3.2 细胞生物学	(41)
3.2.1 细胞的结构	(41)
3.2.2 生物膜	(44)
3.2.3 细胞核的结构	(45)
3.2.4 细胞的分裂和 DNA 复制	(45)
3.3 分子生物学	(46)
3.3.1 DNA 的结构	(47)
3.3.2 RNA 的结构	(47)
3.3.3 遗传信息的传递与表达	(48)
3.3.4 克隆	(51)
3.3.5 定位诱变	(51)
3.3.6 基因表达	(52)
参考文献	(53)
第 4 章 生物无机化学体系中的配位化学基础	(54)
4.1 生物金属配合物的生成及其热力学	(54)
4.1.1 金属离子及配位体的分类——软硬酸碱理论	(54)
4.1.2 生物金属离子的表观氧化态和配位几何	(55)
4.1.3 生物金属配合物的生成及其稳定性	(55)
4.2 金属配合物的反应动力学	(60)
4.2.1 取代反应	(60)
4.2.2 电子转移反应	(61)
4.3 金属配合物的化学键理论	(63)
4.3.1 生物金属配合物的分子几何和化学键	(63)
4.3.2 晶体场理论基本要点	(64)
4.3.3 配位场理论简介	(66)
4.3.4 双层点电荷配位场模型	(66)
4.4 金属配合物的光磁性质	(67)
4.4.1 配合物的颜色和光谱化学序列	(67)
4.4.2 过渡金属配合物的光谱和磁性	(68)
4.5 无机模型化学及瞬时自组装概念	(68)
参考文献	(69)

第5章 生物金属的运输与贮存	(70)
5.1 金属离子的生物利用度	(70)
5.2 金属离子的摄取和跨膜运输	(72)
5.2.1 被动运输与主动运输	(72)
5.2.2 阳离子跨膜的主动运输——离子泵	(72)
5.2.3 离子载体	(74)
5.3 铁载体	(83)
5.3.1 铁の利用	(83)
5.3.2 铁载体分类	(84)
5.3.3 铁载体性质	(85)
5.4 金属离子在体内的运输与贮存	(88)
5.4.1 铁的运输——运铁蛋白	(89)
5.4.2 金属的贮存	(94)
5.5 生物金属簇合物	(97)
5.5.1 铁硫簇合物	(97)
5.5.2 聚铁氧原子簇	(102)
5.6 其他特化单元	(104)
5.6.1 卟啉类	(104)
5.6.2 咕啉和氢化卟啉	(104)
5.6.3 金属-核苷酸配合物	(105)
5.6.4 钼结合辅基	(106)
5.7 生物矿化	(106)
5.7.1 生物矿物与生物矿化	(106)
5.7.2 矿化组织中的钙	(107)
参考文献	(108)
第6章 细胞内金属离子浓度的控制与利用	(109)
6.1 金属离子的有益效应及有毒效应	(109)
6.2 必需生物金属铁的严格调控	(110)
6.2.1 溶解、摄取和运输	(110)
6.2.2 吸收和贮存的金属调控	(110)
6.3 有毒金属一例:汞	(111)
6.3.1 汞解毒作用中的酶	(111)
6.3.2 汞解毒基因的金属调节	(112)
6.4 金属离子浓度梯度的产生与利用	(113)
6.4.1 离子梯度的产生	(113)
6.4.2 离子通道对离子的运送	(113)
6.4.3 乙酰胆碱受体	(114)
6.4.4 电位门控的钠通道	(116)
6.4.5 离子通道的合成模型	(119)
6.5 金属药物分配过程中的组织选择性	(119)
参考文献	(120)
第7章 金属-核酸相互作用	(121)
7.1 核酸的结构	(121)
7.2 金属与核酸的基本作用	(123)
7.2.1 金属与核酸的基本作用	(123)

7.2.2 金属及其配合物与核酸的基本反应	(124)
7.3 一种典型的 DNA 作用试剂——三(菲咯啉)金属配合物	(127)
7.3.1 与 DNA 的结合作用	(128)
7.3.2 监测结合作用的技术	(130)
7.4 可与核酸发生结合作用的金属配合物的应用	(133)
7.4.1 光谱探针	(133)
7.4.2 金属足迹图谱试剂	(134)
7.4.3 构象探针	(136)
7.4.4 其他技术	(138)
7.5 大自然对核酸-金属相互作用的利用	(139)
7.5.1 金属离子起结构作用——锌指结构域	(139)
7.5.2 金属离子起调节作用	(140)
7.5.3 金属离子在药物中起主导作用——博雷霉素	(141)
7.5.4 金属离子起催化作用	(143)
参考文献	(143)
第 8 章 金属离子对生物分子的折叠和交联作用	(145)
8.1 金属离子对蛋白质结构的稳定作用	(145)
8.1.1 天冬氨酸转氨甲酰酶	(145)
8.1.2 核酸结合蛋白中的锌结合域	(146)
8.1.3 钙离子对钙结合蛋白的结构稳定作用	(149)
8.2 金属离子对核酸结构的稳定作用	(152)
8.2.1 Mg^{2+} 对转移 RNA(tRNA)的折叠作用	(152)
8.2.2 金属离子在催化性 RNA 分子中的作用	(152)
8.2.3 端粒	(153)
8.3 金属-DNA 配合物与蛋白质的作用	(154)
8.3.1 铂抗癌药物引起的 DNA 解旋和弯曲作用	(154)
8.3.2 高速泳动族盒蛋白对含铂化 d(GpG)或 d(ApG)链间交联 DNA 的识别与结合作用	(156)
8.4 金属组构的结构作为构象探针	(157)
8.4.1 金属插入剂	(157)
8.4.2 构象识别	(159)
参考文献	(159)
第 9 章 金属离子在生物活性中心的结合	(160)
9.1 影响金属离子进入蛋白质上结合位点的因素	(160)
9.1.1 热力学因素	(160)
9.1.2 动力学因素	(161)
9.1.3 生物利用度	(162)
9.2 电中性原理	(162)
9.2.1 单金属离子位点	(162)
9.2.2 多核金属位点	(162)
9.3 金属离子及其配合物对核酸的结合作用	(163)
9.4 生物聚合物促进的金属-配体相互作用	(164)
9.4.1 铁螯合酶	(164)
9.4.2 DNA 促进的反应过程	(166)
参考文献	(167)

第 10 章 生物电子传递	(168)
10.1 生物电子传递过程中的金属蛋白和金属酶	(168)
10.2 金属氧还蛋白及酶中的活性中心、辅基及辅酶	(169)
10.2.1 重要的氧还中心	(169)
10.2.2 其他的氧还辅因子和辅酶	(177)
10.3 呼吸代谢过程中的电子传递	(180)
10.3.1 线粒体呼吸	(180)
10.3.2 硝酸盐及硫酸盐还原细菌中的呼吸途径	(180)
10.3.3 产甲烷作用($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$)	(182)
10.3.4 光合作用	(182)
10.4 非呼吸代谢过程中的电子传递	(186)
10.4.1 固氮酶	(186)
10.4.2 硝酸盐还原酶	(188)
10.5 生物电子传递的特征与速率	(189)
10.5.1 生物电子传递(BET)的特征	(189)
10.5.2 长程电子传递的实验研究方法	(191)
10.6 电子传递理论	(192)
10.6.1 基本概念	(193)
10.6.2 Marcus 理论	(194)
10.6.3 铜蓝蛋白的交叉反应	(195)
10.7 蛋白质中的长程电子传递	(196)
10.7.1 电子耦合作用和生物电子传递的隧道式传递途径	(196)
10.7.2 质体蓝素分子中的生物电子传递	(197)
10.7.3 钅修饰的肌红蛋白	(198)
10.7.4 蛋白-蛋白复合物	(199)
参考文献	(200)
第 11 章 以非氧还机理进行的底物结合和活化	(201)
11.1 含锌水解酶	(201)
11.1.1 羧肽酶 A 和嗜热菌蛋白酶	(202)
11.1.2 金属替代和光谱研究	(204)
11.1.3 动力学研究和酶作用机理	(205)
11.1.4 碱性磷酸酶	(207)
11.2 含铁水解酶	(208)
11.2.1 紫酸性磷酸酶	(208)
11.2.2 水解裂解酶——顺乌头酸酶	(211)
11.3 水合裂解酶	(214)
11.3.1 碳酸酐酶	(214)
11.4 脱氢酶	(216)
11.4.1 醇脱氢酶	(216)
11.4.2 其他脱氢酶	(218)
11.5 锌(II)和钴(II)的互换性	(218)
11.5.1 锌(II)和钴(II)互换的化学基础	(218)
11.5.2 锌(II)和钴(II)互换性的应用价值	(219)
11.6 核苷酸的活化	(220)
11.7 钙、镁激活蛋白和胞外钙结合蛋白	(221)

11.7.1 钙、镁激活蛋白	(221)
11.7.2 胞外钙结合蛋白	(222)
参考文献	(224)
第 12 章 原子、分子及基团的迁移	(225)
12.1 氧分子的输运	(225)
12.1.1 血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)	(226)
12.1.2 蚯蚓血红蛋白(Hr)	(234)
12.1.3 血蓝蛋白(Hc)	(238)
12.2 氧原子迁移反应中的铁	(240)
12.2.1 细胞色素 P-450	(240)
12.2.2 甲烷单加氧酶(MMO)	(245)
12.2.3 儿茶酚及其他双加氧酶	(246)
12.3 氧原子迁移反应中的钼	(248)
12.3.1 含钼的氧转移酶	(248)
12.3.2 含钼氧转移酶的模型化学	(250)
12.4 辅酶 B ₁₂	(252)
12.4.1 维生素 B ₁₂ 及其衍生物的结构和生物学功能	(252)
12.4.2 辅酶 B ₁₂ 的催化反应及作用机理	(253)
12.4.3 辅酶 B ₁₂ 的作用及其热力学	(255)
参考文献	(255)
第 13 章 蛋白质对金属性质的调节	(256)
13.1 金属中心性质的调节	(256)
13.2 通过蛋白质侧链控制金属配位位点	(256)
13.2.1 血红素蛋白	(256)
13.2.2 铁硫蛋白——顺乌头酸酶	(257)
13.2.3 锌蛋白	(257)
13.3 通过配体类型调节金属中心的性质	(257)
13.3.1 血红素蛋白	(258)
13.3.2 铁硫蛋白中的 Rieske 中心	(259)
13.4 配位几何对功能的调控——蓝铜蛋白	(260)
13.5 通过间接效应对功能进行调控	(261)
13.5.1 疏水作用和氢键效应对[Fe ₄ S ₄ (Cys) ₄]中心的影响	(261)
13.5.2 蛋白质分子表面电荷的调节作用	(261)
13.6 底物特异性	(261)
13.6.1 蛋白酶	(262)
13.6.2 樟脑-细胞色素 P-450 复合物	(262)
13.7 偶联作用	(263)
13.7.1 电子传递偶联——亚硫酸根氧化酶	(264)
13.7.2 化学反应与电子传递偶联——固氮酶	(264)
13.7.3 底物结合作用——细胞色素 P-450	(264)
13.7.4 膜输运——光合作用中心	(265)
参考文献	(265)
第 14 章 金属离子对生物化学事件的调控	(266)
14.1 钙作为第二信使	(266)
14.1.1 钙作为第二信使的化学基础	(266)

14.1.2 肌肉收缩——肌钙蛋白 C	(268)
14.1.3 EF 手的化学性质	(269)
14.1.4 钙调蛋白和蛋白激活	(270)
14.1.5 钙通道作为调节单元	(271)
14.2 过渡金属在基因表达中的调控作用	(271)
14.2.1 金属调控蛋白	(271)
14.2.2 抗汞蛋白(MerR)与抗汞作用	(272)
14.2.3 离子传感器	(274)
14.2.4 真核细胞的铁调节蛋白	(275)
14.2.5 铁响应翻译调控	(275)
14.2.6 铜传感器	(277)
14.3 锌的结构作用和调控作用	(279)
14.3.1 基因表达过程中的锌蛋白	(279)
14.3.2 锌的结构支撑作用和金属调节作用	(281)
参考文献	(282)
第 15 章 细胞毒性与化学治疗	(284)
15.1 氧的毒性	(284)
15.1.1 保护性金属酶——Cu-Zn 超氧化物歧化酶	(284)
15.1.2 Fe-SOD 及 Mn-SOD	(291)
15.1.3 过氧化氢酶和过氧化物酶	(291)
15.1.4 双氧自由基生成体系	(294)
15.2 金属毒性及解毒	(295)
15.2.1 特异性解毒机理	(295)
参考文献	(299)
中篇 实验方法	
第 16 章 波谱学方法总论	(303)
16.1 生物无机化学的研究方法和时标	(303)
16.2 玻耳兹曼分布定律和弛豫过程	(304)
16.3 弗兰克-康登原理	(306)
16.4 波谱过程	(306)
16.4.1 辐射的吸收和发射	(306)
16.4.2 光谱的产生和光谱选律	(307)
16.4.3 波谱技术及其分辨率	(308)
16.4.4 谱线的特征	(309)
16.5 激光	(309)
参考文献	(310)
第 17 章 光谱学方法	(311)
17.1 紫外-可见-近红外吸收光谱	(311)
17.1.1 基本原理	(311)
17.1.2 实验方法	(316)
17.1.3 紫外-可见-近红外光谱法的应用	(318)
17.2 荧光光谱(FS)	(322)
17.2.1 基本原理	(322)
17.2.2 荧光光谱的实验方法	(332)

17.2.3 荧光光谱的应用	(335)
17.3 圆二色谱和磁圆二色谱(CD,MCD)	(343)
17.3.1 基本原理	(343)
17.3.2 实验测量方法	(347)
17.3.3 应用实例	(349)
17.4 红外光谱(IR)	(354)
17.4.1 基本原理	(354)
17.4.2 实验技术	(357)
17.4.3 红外光谱的应用	(358)
17.5 激光拉曼光谱(LR)	(358)
17.5.1 基本原理	(358)
17.5.2 激光拉曼光谱和激光拉曼光谱仪	(361)
17.5.3 激光拉曼光谱的应用	(362)
参考文献	(363)
第 18 章 磁共振方法	(364)
18.1 核磁共振谱	(364)
18.1.1 基本原理	(364)
18.1.2 实验技术	(371)
18.1.3 核磁共振谱在生物无机化学中的应用	(380)
18.2 电子顺磁共振谱	(390)
18.2.1 基本原理	(390)
18.2.2 实验技术	(396)
18.2.3 电子顺磁共振谱的应用	(397)
18.3 磁化率测量	(399)
18.3.1 物质的磁性和磁化率	(399)
18.3.2 磁化率和分子结构	(400)
18.3.3 磁化率的测量	(401)
参考文献	(401)
第 19 章 硬射线方法	(402)
19.1 X 射线晶体结构分析	(402)
19.1.1 晶体结构的宏观对称性和微观对称性	(402)
19.1.2 晶体的 X 射线衍射	(405)
19.1.3 单晶衍射数据的收集和校正	(411)
19.1.4 系统消光的利用和空间群的测定	(412)
19.1.5 帕特森函数法	(414)
19.1.6 推引位相的直接法	(417)
19.1.7 晶体结构模型的修正和精化	(428)
19.1.8 晶体结构的描述	(429)
19.2 外延 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)	(430)
19.2.1 基本原理	(430)
19.2.2 实验方法	(434)
19.2.3 数据分析	(436)
19.2.4 应用	(438)
19.3 穆斯堡尔谱(MB)	(442)
19.3.1 基本原理	(443)

19.3.2 实验方法	(447)
19.3.3 穆斯堡尔谱的应用	(448)
参考文献	(453)
第 20 章 电化学方法	(454)
20.1 电化学中的若干基本概念	(454)
20.2 循环伏安法(CV)	(456)
20.3 电泳	(457)
20.3.1 基本原理	(457)
20.3.2 实验方法	(458)
20.4 电导法	(459)
20.4.1 基本原理	(459)
20.4.2 电导测定的应用	(460)
参考文献	(461)
第 21 章 理论化学方法	(462)
21.1 量子化学计算方法	(462)
21.1.1 分子量子力学	(462)
21.1.2 量子化学从头算法	(467)
21.1.3 电子相关和组态相互作用	(469)
21.2 分子力学方法	(471)
21.2.1 分子力学原理概述	(471)
21.2.2 分子力学力场	(473)
21.2.3 分子力学计算方法	(475)
21.2.4 分子力学计算的应用举例	(480)
参考文献	(483)
下篇 研究专题	
第 22 章 离子探针	(487)
22.1 顺磁探针	(487)
22.1.1 基本原理	(487)
22.1.2 利用第一次弛豫加强效应测顺磁离子与配位分子中质子的距离	(487)
22.1.3 利用第二次弛豫加强效应测生物大分子的金属离子结合位置数和结合常数	(488)
22.1.4 应用实例——人血清白蛋白与 Gd^{3+} 的结合位置数和生成常数	(488)
22.2 荧光敏化和加强效应的理论方程及其应用	(489)
22.2.1 理论方程的导出	(490)
22.2.2 γ -球蛋白与氯原酸分子的结合	(490)
22.2.3 荧光染料探针与蛋白质结合的研究	(491)
22.3 荧光猝灭方程的导出和药物与蛋白的作用	(492)
22.3.1 理论方程的推导和验证	(492)
22.3.2 荧光给体-受体间距离的求取	(494)
22.3.3 猝灭荧光法和药物作用机理	(495)
22.4 配离子磁共振位移探针及其溶液化学	(495)
22.4.1 用钬胺分子氢 1H NMR 探针的竞争模式对抗癌金属配合物与核苷酸相互作用的研究	(496)
22.4.2 用钬胺分子氢配合物探针研究金属抗癌剂与靶分子的结合量和反应动力学	(504)
参考文献	(504)

第 23 章 金属离子与 DNA/RNA 的作用	(505)
23.1 金属配合物键合 DNA 研究的最新进展	(505)
23.1.1 DNA 的分子结构特点	(505)
23.1.2 金属配合物键合 DNA 的研究现状	(506)
23.1.3 小分子配合物键合 DNA 研究的新动向	(507)
23.1.4 二维 NMR 谱和分子模拟研究药物与生物大分子的作用	(511)
23.2 手性金属配合物 Δ, Δ -[Co(Phen) ₂ dppz] ³⁺ 与 B-DNA 作用的分子模拟	(511)
23.2.1 模拟方法	(512)
23.2.2 从大沟方向作用得出的相关结果	(512)
23.2.3 从小沟方向插入得出的相关结果	(513)
23.2.4 最佳位点和手性选择性	(514)
23.2.5 端基效应	(515)
23.2.6 生成热	(515)
23.2.7 小结	(516)
23.3 错配核酸及其与金属配合物的作用	(516)
23.3.1 错配核酸及其研究进展	(516)
23.3.2 Δ -及 Δ -[Ru(Phen) ₂ dppz] ⁿ⁺ 对错配 DNA 识别机理的分子模拟	(522)
23.4 金属配合物与 DNA 的作用	(526)
23.4.1 具有混合平面配体金属配合物的合成及其与 DNA 的作用	(526)
23.4.2 金属配合物以水解机理识别切割 DNA	(528)
参考文献	(537)
第 24 章 抗癌活性配合物的合成和作用机理	(541)
24.1 金属抗癌剂和两极互补原理	(541)
24.1.1 金属抗癌剂	(541)
24.1.2 两极互补原理和相似者相容原理	(541)
24.1.3 金属抗癌剂活性的两极互补原理(TPCP)	(542)
24.1.4 两极互补原理的应用	(542)
24.2 有机锡配合物的合成、抗癌活性及其与 DNA 作用的分子机理	(544)
24.2.1 抗癌活性有机锡衍生物的类型	(544)
24.2.2 有机锡化合物体内抗癌活性的研究	(548)
24.2.3 含芳香异羟肟酸类烷基苯基锡的合成和抗癌活性	(549)
24.2.4 有机锡化合物的抗癌作用机理	(550)
24.2.5 小结	(551)
24.3 金属茂类化合物的抗癌机理研究	(551)
24.3.1 研究背景及其科学意义	(551)
24.3.2 二氯二茂钛类化合物与单核苷酸及 DNA 的作用	(553)
24.3.3 二茂钛氨基酸衍生物与 DNA 的作用	(556)
24.3.4 二茂铁鎓离子三氯乙酸盐与 DNA 的作用	(558)
24.4 低氧选择性和特异断裂核酸金属配合物的抗癌活性	(561)
24.4.1 低氧选择性抗癌药物-钴(III)配合物的合成及活性	(561)
24.4.2 特异性断裂核酸的金属配合物作为抗癌剂研究	(562)
24.4.3 展望	(563)
参考文献	(563)
第 25 章 金属(稀土)离子及其化合物与细胞的作用	(566)
25.1 稀土元素能否通过细胞膜的研究方法及现状	(566)

25.2 荧光浓度指示剂法的基本原理	(566)
25.2.1 fura-2 荧光指示剂法	(566)
25.2.2 fura-2 测 RE^{3+} 的定量表达式以及稀土与钙离子荧光的区别	(568)
25.3 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 交换操纵的稀土离子 La^{3+} 跨淋巴细胞膜的定量研究	(568)
25.3.1 淋巴细胞的分离制备	(569)
25.3.2 La^{3+} -fura-2 配合物的荧光性质	(569)
25.3.3 La^{3+} 跨淋巴细胞膜的行为及对 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 交换的影响	(570)
25.4 稀土对钙通道和胞内钙离子浓度的影响	(572)
25.4.1 膜片钳研究钙通道的原理	(572)
25.4.2 稀土对心肌细胞膜通道的影响	(575)
25.4.3 稀土对萝卜慢液泡(SV)通道的影响	(578)
25.4.4 荧光法研究稀土对红细胞钙内流的影响	(580)
25.4.5 Ce^{3+} 对细胞内游离 Ca^{2+} 的影响	(582)
25.4.6 La^{3+} 和 Gd^{3+} 对鼠肝癌 H-35 细胞钙内流的影响	(584)
25.5 金属配合物 and 无机药物与细胞的作用	(584)
25.5.1 金属配合物跨膜传递的特点	(584)
25.5.2 细胞对顺铂类配合物的摄入	(585)
25.5.3 细胞对稀土配合物的摄取	(587)
参考文献	(588)
第 26 章 无机药物化学	(591)
26.1 导论	(591)
26.2 放射性诊断和治疗试剂的设计	(591)
26.2.1 MRI 对照试剂	(591)
26.2.2 放射性药物	(593)
26.2.3 抗感染试剂	(594)
26.2.4 超氧化物歧化酶模拟物	(595)
26.2.5 心血管系统	(595)
26.2.6 铬化合物的生物活性	(597)
26.2.7 金属靶点有机药物	(597)
26.2.8 光动力学疗法	(599)
26.3 抗癌铂试剂	(599)
26.3.1 已用于临床的铂配合物	(599)
26.3.2 含铂药物与 DNA 的作用	(601)
26.3.3 蛋白质的识别	(603)
26.3.4 活性反式配合物	(603)
26.3.5 生物转化	(604)
26.3.6 光反应活性	(605)
26.3.7 其他金属抗癌剂	(605)
26.4 金的抗关节炎药物	(606)
26.5 铋抗溃疡药物	(607)
26.6 作为胰岛素模拟物的金属钒化合物	(608)
26.6.1 金属钒化合物的胰岛素样活性	(608)
26.6.2 胰岛素样活性钒化合物的类型	(609)
26.6.3 金属钒化合物胰岛素样活性机理	(612)
26.6.4 金属钒化合物对糖尿病治疗的临床试验	(613)