

现代化学基础丛书·典藏版 22

生物无机化学导论

(第三版)

计亮年 毛宗万 黄锦汪 等◎编著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 22

生物无机化学导论

(第三版)

计亮年 毛宗万 黄锦汪等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书根据当今生物无机化学的研究热点和国内外报道的资料以及作者的科研成果编著而成。全书分为绪论、重要的生物配体、金属配合物与核酸的相互作用、生物无机化学体系中的配位化学原理、氧载体、生物氧化还原反应中的金属蛋白和金属酶、固氮作用及其化学模拟、光合作用及其化学模拟、催化水解反应的金属酶、生物体中的碱金属和碱土金属及其跨膜运送、环境生物无机化学、近代结构分析方法在生物无机化学中的应用以及应用生物无机化学的若干研究领域共 13 章,是一部比较系统的、具有中国特色的生物无机化学教材和教学参考书。

本书可作为高等院校无机化学、化学生物学、生物化学、药物化学、环境化学等专业高年级本科生、研究生的教材,也可供相关领域科研、技术人员参考使用。

图书在版编目 CIP 数据

现代化学基础丛书:典藏版 / 朱清时主编. —北京:科学出版社,2016. 1

ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308944 号

责任编辑:杨 震 沈晓晶 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2016 年 1 月第一次印刷 印张:26 1/2

字数:508 000

定价:6000.00 元(全 42 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第一版序

近年来,生物过程中的无机化学问题成为一个吸引力极大的研究领域。许多人以各自不同的背景,从不同角度,抱着不同的目的从事这方面研究,积累了为众多、丰富多彩的成果,使生物无机化学成为一个兼容并蓄、百家俱陈的多样化的学科。这种情况一方面赋予生物无机化学以极大的生命力,使人感到无论在什么领域,生物无机化学的观点、方法似乎都可以起着“所到之处,触木逢春”的作用。但另一方面却使生物无机化学缺少自身的系统性特点。这在开设课程方面,无论在教材和内容安排上都带来一个困难,即如何选择和组织教学内容。只要翻阅一下国外教材,就不难看出这一困难的表现。它们都缺乏系统性,缺乏自己的主导思想。我们一直希望能出版一本有中国特色的、比较系统的教材,计亮年教授等编写的这本书恰好弥补这一空白。我觉得他们重视生物活性物质的化学模拟这一主题。这是我国生物无机化学界,包括作者在内,近年来的主要研究领域之一,它还具有广泛的应用前景。不只在这一个方面,本书还始终注意了应用生物无机化学的发展。这些可算作我国生物无机化学研究的特色之一。在生物无机化学研究中,各种波谱学的综合运用是十分重要的。本书最后一章对几种方法作了适当的介绍,也是它的特点。

总之,这是一本值得推荐的教材。我想它会使学生(无论是化学学科的还是生物学科的)在了解生物无机化学的理论、知识和方法上发挥重要作用。

王夔*

1991年7月

* 王夔,中国科学院院士、北京大学医学部教授。

第三版前言

1992年9月由中山大学出版社出版了本书的第一版(计亮年、莫庭焕等编著),2001年9月中山大学出版社又出版了本书的第二版(计亮年、黄锦汪、莫庭焕等编著),至今第二版已面世快9年了。在此期间,不少单位和读者来信、来电要求购买本书,由于市场上早已脱销,有些单位将本书复印后作为大学生、研究生教材。过去9年生物无机化学又取得了令人瞩目的新发展,我国科学工作者又取得了一批创新性的成果。例如,在基础理论研究方面,许多生物大分子包括金属蛋白、核酸、金属酶的结构和生物功能不断被揭示,金属离子及其配合物在其中的作用机理逐步被阐明;在应用研究方面,某些金属酶模型化合物作为仿生催化剂已在我国石油化工工业中产生巨大的经济效益。在第三版修订中,我们期望能总体上反映生物无机化学的最新研究成果、发展动向和研究前沿。为此,我们邀请了国内相应研究领域的相关专家对第二版全面地进行增删和修改,除了中山大学生物无机化学研究组的6位教授外,还邀请了其他高校的6位教授参加修订。参加修订的教授有计亮年(第一章,中山大学),巢晖(第二、三章,中山大学),刘高峰、毛宗万(第四章,中山大学),黄锦汪(第五章,中山大学),姚天明(第六章,同济大学),乐学义(第七章,华南农业大学),刘小明(第八章,南昌大学),刘杰(第九章,暨南大学),毛宗万(第十章,中山大学),刘建忠(第十一章,中山大学),杨铭(第十二章,北京大学),孙红哲(第十三章,香港大学)。翁丽萍负责资料的整理、录入、排版、图片处理以及校对等工作。第三版由计亮年、毛宗万、黄锦汪统稿审定,修订的重点为:

(1) 将第二版原来的十二章扩充为十三章,增加了当今生物无机化学的前沿热点“金属配合物与核酸的相互作用”(第三章)的内容介绍;

(2) 在第四章中增加了生物无机化学体系中的配位化学反应和溶液配位化学内容;

(3) 对于过去认识还不完全的某些酶,如氢化酶、羧肽酶A、羧肽酶B、嗜热菌蛋白酶、碱性磷酸酯酶、紫色酸性磷酸酯酶、核酸酶P1和碳酸酐酶等的结构和反应机理,均采用了近十年取得的,并为大家所普遍接受的新研究成果;

(4) 增加了国内外学者在相关领域取得的最新成果和进展,并列出了相关文献,供读者参考。

本书自1992年初版以来的18年中,受到了同行专家和广大读者的关心,在教学和科研中参考引用,也收到一些读者的反馈意见,在此我们深表感谢。本书引用了一些国内外学者的著作、论文的观点及成果,在此对他们也致以谢意。还要感谢

科学技术部、国家自然科学基金委员会、教育部,以及广东省科学技术委员会多年来对我们科研工作的资助和鼓励。在第三版修订工作完成之际,我们特别感谢科学出版社杨震编辑的热心约稿及提供的各种方便和帮助。限于编著者的水平,本书难免有不妥、甚至错误之处,恳切希望广大读者给予批评指正。

编著者

2010年5月

于中山大学康乐园

第二版前言

本书第一版于 1992 年出版以来,得到了同行专家和广大读者的肯定和鼓励。许多高等学校和科研单位选用本书作为大学生、研究生的教材或教学参考书,许多同行和专家把本书引用在他们发表的研究论文和著作中。在 1995 年第三届全国高等学校优秀教材评奖中,本书荣获全国优秀教材奖二等奖。在此,我们对广大读者的支持和鼓励表示衷心的感谢。

本书出版已整整九年。九年间,生物无机化学取得了令人瞩目的发展。尽可能较全面地反映近十年来国内外生物无机化学的研究成果和发展,是我们修订本书的出发点。为了使本书第二版尽快与读者见面,修订工作侧重于内容上的修改和增补,在编排上未做较多的变动。修订的重点为:

(1) 对于过去认识还不完全的如固氮酶、蚯蚓血红蛋白和血蓝蛋白等金属蛋白和金属酶的结构及作用机理,采用了近十年来取得的并为大家所普遍接受的研究新成果。

(2) 在有关章节中,添加了国内外学者在有关领域的研究新成果和新进展,以使读者对当前生物无机化学的研究概况有较全面的了解。

(3) 新编了“应用生物无机化学的若干研究领域”一章,着重介绍了无机药物化学等应用生物无机化学较活跃的研究领域,希望以此引起读者对应用生物无机化学的关注。

本书的修订采纳了同行专家和读者对第一版所提的许多宝贵意见。2001 年 4 月国家自然科学基金委员会在上海举行的“21 世纪中国无机化学发展战略研讨会”上,许多与会的专家学者也对本书的修订工作提出了不少建设性的建议。在修订工作完成之际,我们对所有关心、支持本书修订工作的同行和读者表示深深的谢意,并期待着他们对第二版给予更多的关注,提出更多的宝贵意见和建议。对于长期以来资助我们开展生物无机化学研究的国家自然科学基金委员会和被我们所参阅、引用的书刊、论文的作者,也一并表示谢意。

本书修订工作主要由计亮年、黄锦汪两人完成。由于时间匆忙,作者水平有限,难免有遗漏、欠妥和错误之处,恳请读者批评指正。

编著者

2001 年 5 月

于广州·康乐园

第一版前言

生物无机化学是介于生物化学与无机化学之间的内容十分广泛的边缘学科,是当前非常活跃的研究领域之一。为了把这门新学科介绍给学生,吸引一些优秀青年进入化学与生命科学交界的科学领域,几年前我们决定在我校化学系开设生物无机化学这门新课程。然而我们首先就遇到教材问题。国内专家编著的教材当时尚未出版,国外的教材又不适合采用。在这种情况下,我们只得大胆尝试自己编写讲义。

为了争取时间,由计亮年拟出大纲后,随即请几位同事一起动笔,很快就写出第一稿。我们两人对全稿进行修改、增删和统编后,写成生物无机化学课程的讲义。我们俩在为本校化学系几届高年级学生、研究生和进修教师开设了多次生物无机化学课程的基础上,反复修改了讲义,补写了几节,全部章节均再三易稿,才编著成这本书。

参加第一稿撰写工作的有计亮年(第一、二章)、曾添贤(第三、五章)、杨学强(第四章)、莫庭焕(第六、八、十章)、罗裕基(第七章)、林的的(第九章)、黄锦汪(第十一章)。最后一轮定稿时,曾添贤参加了校核工作,索引编排由黄锦汪完成。

由于我们学识浅薄,不当与错误之处在所难免,恳请国内外专家和读者批评指正。

中国国家自然科学基金委员会、中国国家教育委员会、瑞士国家研究基金会、英国皇家化学学会给予我们从事生物无机化学研究以财政支持。美国西北大学 F. Basolo 教授,香港大学潘宗光教授,中山大学客座教授、新加坡大学谢安康博士,瑞士巴塞尔大学 H. Sigel 教授与我们多年合作从事研究,并允许将我们共同的研究成果编入本书中。本校李宝健教授、杨燕生教授、黄坤耀教授多年来不断给予我们鼓励和帮助;在编写本书的过程中,有幸得到中国科学院学部委员、中国化学会理事长、北京医科大学王夔教授的关怀和鼓励,并承审阅了全部书稿和为本书作序,我们在此表示衷心感谢!

计亮年 莫庭焕

1991年6月

于广州·中山大学

目 录

第一版序	
第三版前言	
第二版前言	
第一版前言	
第一章 绪论	1
第一节 生物无机化学——一门新兴的边缘学科	1
第二节 生物无机化学在发展中的研究课题	4
一、金属酶和金属蛋白的结构和功能、催化机理以及模型化合物的构建	4
二、金属离子及其配合物与生物大分子的相互作用及功能的调控机理	5
三、生物矿化、生物纳米的程序化组装及智能仿生体系	5
四、金属离子与细胞的相互作用	6
五、几种元素的生物无机化学与环境生物无机化学	6
六、金属药物	7
七、金属酶和模拟酶的应用	7
第三节 生物体中的无机元素及其生物功能	8
主要参考文献	10
第二章 重要的生物配体	12
第一节 氨基酸	12
一、氨基酸的分类	12
二、氨基酸的立体异构和旋光性	15
三、氨基酸的酸碱性质	15
第二节 蛋白质	16
一、蛋白质的分类	16
二、蛋白质的一级结构	16
三、维持蛋白质空间构象的作用力	18
四、蛋白质的二级结构	19
五、蛋白质的三级结构和四级结构	21
六、蛋白质的某些重要性质	22
第三节 金属离子与氨基酸和蛋白质的相互作用	23
一、金属离子与氨基酸和蛋白质的结合模式	23

二、金属离子对蛋白质构象的调控	26
三、金属与蛋白质正确折叠、结构稳定化	26
四、金属离子与蛋白质错误折叠——分子疾病	27
第四节 核酸	28
一、核酸的化学组成与分类	28
二、核酸降解产物的化学结构	29
三、体内重要的游离核苷酸	31
四、核酸的结构	32
五、核酸与遗传信息传递	35
第五节 金属离子与核酸的相互作用	37
一、金属离子与核苷酸的相互作用	37
二、金属离子对 DNA 和 RNA 稳定性的影响	40
三、金属离子在 DNA 复制、遗传密码转录和翻译中的作用	43
第六节 酶	44
一、酶的化学本质	44
二、酶的命名与分类	44
三、酶的催化功能	46
四、几种重要的辅酶或辅基	47
五、酶促反应动力学	50
第七节 金属离子与酶的配合物	52
一、金属离子作为酶的辅助因子	52
二、金属离子作为酶的激活剂	53
三、与金属有关的酶的抑制作用	53
四、金属离子、酶和底物的结合方式	53
五、金属酶的配体性质与金属酶的催化活性的关系	55
主要参考文献	55
第三章 金属配合物与核酸的相互作用	56
第一节 核酸的结构特点	56
第二节 金属配合物与核酸的作用	60
一、金属配合物与核酸的作用机理	60
二、金属配合物与核酸的基本反应	64
第三节 金属配合物与核酸作用的研究方法及影响因素	68
一、金属配合物与核酸作用的研究方法	68
二、金属配合物与核酸作用的影响因素	78
第四节 金属配合物与核酸作用的应用	83

一、核酸结构探针	84
二、分子光开关及比色传感器	88
三、化学核酸酶	89
主要参考文献	91
第四章 生物无机化学体系中的配位化学原理	93
第一节 晶体场理论及其应用	93
一、晶体场理论的基本要点	94
二、晶体场理论的应用	95
第二节 过渡金属配合物的电子光谱和磁性	97
一、配位体的电子光谱	98
二、荷移光谱	99
三、配位场光谱	99
四、过渡金属配合物的磁性	102
第三节 配位化学反应	104
一、配位取代反应类型	104
二、配位水的取代反应	106
三、氧化还原电位和电子转移反应	107
第四节 溶液配位化学	110
一、配位平衡	110
二、金属离子对配体 pK_a 的影响	112
三、配体的软硬性	112
四、混配配合物及其生物意义	114
主要参考文献	118
第五章 氧载体	120
第一节 天然氧载体	120
一、血红蛋白和肌红蛋白	120
二、蚯蚓血红蛋白	133
三、血蓝蛋白	135
第二节 氧载体的模型化合物	137
一、氧载体模型化合物研究概况	137
二、钴(II)氧载体	138
三、铁(II)载氧体	144
四、Vaska 型氧载体	149
五、铜(I)氧载体	151
六、人造载氧血液	152

主要参考文献·····	154
第六章 生物氧化还原反应中的金属蛋白和金属酶·····	155
第一节 生物体的氧化还原反应·····	155
一、分子氧及其活化·····	155
二、生物氧化还原作用的类型·····	157
三、氧化还原酶的分类及其催化的反应·····	158
四、呼吸链与电子传递体·····	161
五、生物体内的氧化还原电位·····	162
第二节 血红素蛋白·····	163
一、细胞色素·····	163
二、细胞色素 P450·····	168
三、过氧化物酶和过氧化氢酶·····	174
第三节 铁蛋白与铁传递蛋白·····	176
一、铁蛋白·····	176
二、铁传递蛋白·····	177
第四节 铁硫蛋白·····	179
一、Fe(Cys) ₄ 蛋白——红氧还蛋白·····	180
二、Fe ₂ S ₂ ⁺ (Cys) ₄ 的蛋白——植物型铁氧还蛋白·····	181
三、Fe ₄ S ₄ ⁺ (Cys) ₄ 蛋白——高电位铁硫蛋白和细菌型铁氧还蛋白·····	182
四、含 Fe ₃ S ₂ ⁺ 簇的铁硫蛋白·····	184
五、铁硫蛋白模型物·····	185
第五节 铜蛋白·····	186
一、铜蛋白中的三种类型的铜·····	187
二、质体蓝素——I 型铜蛋白·····	187
三、牛超氧化物歧化酶——II 型铜蛋白·····	188
四、漆酶——含 I、II、III 型铜的铜蛋白·····	190
第六节 维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶·····	190
一、维生素 B ₁₂ 及其衍生物的结构·····	190
二、钴胺素的性质与功能·····	192
三、模型物·····	194
第七节 钼酶·····	196
一、黄嘌呤氧化酶·····	197
二、醛氧化酶·····	197
三、硝酸盐还原酶·····	198
四、亚硫酸盐氧化酶·····	198

主要参考文献	198
第七章 固氮作用及其化学模拟	200
第一节 固氮酶	200
一、固氮微生物	200
二、固氮酶催化的反应	201
三、固氮酶的组成和结构	201
四、固氮酶作用机理	205
五、铁钼辅基模型化合物	208
第二节 双氮过渡金属配合物	209
一、氮分子的不活泼性	210
二、双氮配合物成键方式	211
三、氮分子配位活化	211
四、配位氮分子的反应活性	213
第三节 固氮酶模拟	214
一、钼铁硫原子簇化合物	214
二、钼-三氨基胺类配合物	216
三、其他模拟体系	217
第四节 氮循环的生物无机化学	218
一、硝化作用	219
二、硝酸盐的还原作用	220
主要参考文献	221
第八章 光合作用及其化学模拟	223
第一节 光合作用的生物无机化学	224
一、光敏色素	224
二、光合作用的电子传递和两个光合系统	226
三、光合放氧	228
四、光合磷酸化	231
五、光解水放氢	233
第二节 叶绿素 a 的结构与功能	233
一、叶绿素 a 的分子结构	234
二、叶绿素 a 在活体内存在的状态	234
三、叶绿素 a 的功能	237
第三节 氢化酶	237
一、氢化酶的结构	238
二、氢化酶的催化功能	239

三、氢化酶的氧敏感性	241
第四节 光合作用的化学模拟	242
一、阳光分解水制氢的简略分析	242
二、阳光光敏电荷转移配合物的结构与功能	243
三、阳光分解水制氢的复合均相催化体系	247
四、光合作用光化学反应中心的模拟	248
五、氢化酶金属中心的模拟	250
主要参考文献	253
第九章 催化水解反应的金属酶	255
第一节 概述	255
一、水解酶分类	255
二、金属水解酶研究中的过渡金属离子探针	256
第二节 肽酶	258
一、羧肽酶 A	258
二、羧肽酶 B、二肽基羧肽酶和精氨酸羧肽酶	261
三、嗜热菌蛋白酶	262
第三节 酯酶	264
一、碱性磷酸酯酶	264
二、紫色酸性磷酸酯酶	266
三、磷酸双酯酶	267
四、核酸酶 P1	268
第四节 其他金属水解酶	269
一、碳酸酐酶	269
二、亮氨酸氨肽酶	273
三、 Na^+ , K^+ -ATP 酶	274
四、金属水解酶模拟	276
主要参考文献	278
第十章 生物体中的碱金属和碱土金属及其跨膜运送	280
第一节 碱金属和碱土金属在生物体内的分布与功能	280
第二节 生物膜	281
一、生物膜的化学组成	282
二、生物膜的结构	286
第三节 离子跨膜转运	286
一、离子跨膜转运的方式	287
二、钠-钾离子的转运过程	288

三、钙离子泵	289
四、钠钙交换	290
第四节 钙结合蛋白	290
一、钙调蛋白的结构	291
二、钙调蛋白在细胞代谢中的调控作用	293
三、其他钙结合蛋白	295
第五节 天然离子载体	296
一、环状离子载体	296
二、链状离子载体	300
三、通道载体	301
第六节 合成离子载体	303
一、冠醚	303
二、穴醚	306
三、链状多齿配体	307
主要参考文献	308
第十一章 环境生物无机化学	309
第一节 生物体与环境	309
一、生物圈与食物链	309
二、环境与生物体的元素组成	310
三、生物富集	311
四、微量元素、环境金属污染与公共卫生的关系	312
第二节 生物体内微量元素的代谢	315
一、金属的吸收	315
二、金属的分布	316
三、金属的生物化学转化	316
四、金属的排泄	317
第三节 微量元素的体内平衡与金属中毒	317
一、微量元素摄入量对人体健康的影响	317
二、金属中毒的一般机理	318
三、生物体对金属毒害的某些防护机理	318
四、体内金属浓度的控制	320
五、几种常用的金属中毒解毒剂	321
第四节 金属硫蛋白	323
一、金属硫蛋白的结构	323

二、金属硫蛋白的生物合成与生理功能	329
第五节 工业污染金属元素	329
一、汞	330
二、镉	331
三、铅	332
四、铝	332
第六节 金属酶(过氧化物酶)在环境治理中的应用	333
主要参考文献	336
第十二章 近代结构分析方法在生物无机化学中的应用	337
第一节 概述	337
第二节 电子吸收光谱法	338
一、电子跃迁的类型	338
二、电子吸收光谱的分析和应用	339
第三节 红外光谱法	341
一、金属蛋白和金属酶红外光谱研究的特点	342
二、红外光谱在金属蛋白和金属酶结构研究中的应用	344
第四节 旋光色散与圆二色性法	345
一、旋光色散和圆二色性研究金属配合物	345
二、金属蛋白和金属酶的旋光色散与圆二色性及其应用	348
第五节 高分辨率核磁共振谱法	350
第六节 金属蛋白的顺磁性金属中心及其环境的研究	352
第七节 铁蛋白的穆斯堡尔谱研究	355
第八节 金属蛋白和金属酶的 X 射线晶体结构测定	356
第九节 外延 X 射线吸收精细结构谱测定金属蛋白的结构	358
主要参考文献	361
第十三章 应用生物无机化学的若干研究领域	363
第一节 无机药物化学	363
一、无机药物化学的研究范围	363
二、铂类配合物抗癌药	365
三、非铂类金属抗癌药物	372
四、硒药物	375
五、其他重要的金属药物	376
第二节 金属酶和模拟酶的研究	386
一、细胞色素 P450 单加氧酶的模拟	386

二、超氧化物歧化酶的模拟	388
第三节 稀土生物无机化学的应用	389
一、稀土在农业中的应用及其作用机理	389
二、稀土生物效应的研究概况	390
第四节 离子探针及其应用	391
一、金属配离子探针	391
二、稀土荧光探针	391
三、荧光法研究药物与生物大分子的相互作用	392
第五节 仿生材料	393
一、仿生矿物材料	393
二、仿生膜	395
主要参考文献	396
索引	398