

生物无机化学入门

〔苏〕

K.Б.雅茨米尔斯基 著

学 出 版 社

生物无机化学入门

[苏] K. B. 雅茨米尔斯基 著

余 珣 吴瑶曼 译

胡亚东 校

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是一本学习生物无机化学的入门指南。它以通俗易懂的方式阐述了生物无机化学的主要课题：在分子水平上研究生物金属与配位体之间的相互作用；生物络合物中的化学键、它们的结构和测定方法；生物金属在活体中的作用。书中还介绍了三种最典型的生物络合物及有毒金属与生物络合物的相互作用。最后叙述了生物无机化学的应用前景。

本书可供从事化学、生物及医学科学的教学与科研人员及高等院校化学系、生物系高年级学生阅读。

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

ВВЕДЕНИЕ В БИО-НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА», КИЕВ, 1976

生物无机化学入门

[苏] К. Б. 雅茨米尔斯基 著

余 珣 吴瑶曼 译

胡亚东 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年4月第一版 开本：787×1092 1/32

1984年4月第一次印刷 印张：4 3/8

印数：0001—11,150 字数：95,000

统一书号：13031·2547

本社书号：3497·13—4

定价：0.70元

译 者 的 话

生物无机化学是近十几年来在无机化学和生物学的边缘上发展起来的一门新学科。它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科学。

本书作为一本生物无机化学的入门指南，其特点是面面俱到、通俗易懂，并结合某些实例进行论述。当然也有不足之处，如有些问题阐述得不够透彻。

目前我国在这方面的科研工作正处于开始阶段，迫切需要有关这方面的书籍。为了给读者提供这方面的参考书，我们将本书译出。由于译者的水平有限，译文中错误在所难免，望读者批评指正。

1982年

前 言

推荐给读者的这本书，是在苏联科技文献中试图以通俗易懂的方式简要阐述一门新的知识领域“生物无机化学”（或“无机生物化学”）的第一次尝试。

书中叙述了生物无机化学的主要问题：研究生物金属（所谓“生命金属”）与生物配位体的相互作用；描述所形成的生物配位化合物的结构与性能，以及在分子水平上探索其生物功能等。

本书主要阐明了生物无机化学的化学与物理化学特性；探讨了生物金属、生物配位体和生物络合物的主要化学与物理化学特征。看来，在生物无机化学的进一步发展过程中，这门学科的生物特性以及对在活体中有生物金属参加的过程的研究都将得到很大的进展。

作者不拟详尽叙述本主题，因此尽量压缩本书篇幅，并谨此声明材料是不完整的；为此，本书取名“生物无机化学入门”，并在参考文献中列出了主要是概论性的文章和专著。

本书由十章组成，每章都不长。作者从生物金属的电子结构特性着手，写到生物无机化学在医学、农业和环境保护上的应用前景为止，希望能把尽可能多的问题包括在内。

作者衷心感谢读者的批评和建议，并将予以认真研究。

作者

引 言

生物无机化学是最近十年来在生物学和无机化学的边缘上发展起来的。导致这种发展的首先是由于我们明确规定了这门学科的基本任务：在分子水平上研究金属（第一位就是生物金属）和生物配位体之间的相互作用。这些配位体是，蛋白质、核酸、核酸碎片以及存在于生物体中的其它物质（包括维生素、激素、新陈代谢物和抗新陈代谢物）。

生物无机化学只有在无机化学高度发展的水平上才能诞生。二十世纪后半叶由于应用了分子轨道方法和近代物理学方法研究物质的原子结构及几何构型，才使无机化学达到这样的高水平。但同时还需要有相当高的生物学发展水平，正是由于有了近十年来在分子生物学领域中的成果才能达到这样的水平。

两门学科交叉所产生的新知识领域，在其顺利发展的初始阶段，总是局限在某一学科的边缘上，只能解决比较有限的一些问题。就生物无机化学而论，这种有限性是显然的：首先研究十种“生命金属”在活体中的行为，其中有五种带有封闭电子层的离子（钠、钾、镁、钙和锌离子）、四种未填满 $3d$ 电子层的离子（锰、铁、钴和铜离子），以及仅有一个元素钼，其外层电子可出现在 $4d$ 电子层上。

生物无机化学就是研究上述各种金属所完成的生物学功能，组成中有这些金属的生物构造，以及其转移形式等等。

为解决上述问题，必须采用最现代化的实验物理学研究方法，特别是应用波长范围较宽的光谱术和衍射术等。

生物无机化学的理论前景的基础是，应用现代量子化学概念来解释生物体及其模型。在六十年代已表明，量子化学是能达到某一境界的；但在今后若干年中，还很难期望在“量子生物”领域出现重大成果，因为最简单的“生物结”也是含有几十或几百个原子的缘故。然而，最近由于建立和发展了基本上是新的 X_α 波散射法，而且已用于计算某些金属卟啉络合物，这就又为这一领域带来了希望。

当前，仿生学在生物无机化学中是具有重大意义的。仿生学有如下几个目的：用比较简单的已经认识清楚的一些对象来再现和研究某些生物学过程（如固氮、分子氧的活化和转移、分离和制备性质相近的金属等等）；建立某些在技术上有应用前途的生物体系（化学仿生学）等等。应当指出，尽管在建立最现代的生物化学过程方面已有了长时期的进展，但本质上还是有限的。因为，首先是受到象温度和压力这样的参数的限制；其次是受到需要最大限度地节约现有材料的限制。正因为如此，改变某些条件（如压力升高、温度范围变宽、材料稀缺）等，就能使生物化学原理在技术上产生令人惊异的结果。

生物无机化学领域中的研究成果现在已在人们的实践活动中得到应用。首先是在医学、作物栽培和防止有毒金属化合物对环境的污染等方面。

很多过渡金属的配位化合物呈现有生物活性，土壤中进行的络合作用使得植物所必需的金属过渡为“输送”型，而通过研究维生素 B₁₂ 又使我们知道了一些有毒元素是如何向自然界转移的。

建立起生物无机化学是一项十分困难的任务，因为研究者必须懂得两门学科（无机化学和生物学）的基本规律。迄今为止，这两门学科彼此还是甚为疏远的。为此，需要化学家和

生物学家共同努力,掌握高水平的生物学和化学知识。

近年来出现了一些涉及生物无机化学,或称为“无机生物化学”的英文专著。本书是第一次试图从化学-无机化学家的观点来阐述这门新学科的基础知识。

本书共分十章。前两章叙述生物无机化学的研究对象,即生物金属和生物配位体。第三章和第四章阐述了针对生物无机化学的研究对象的现代配位化学的基本理论。第五章很简要地说明在研究生物无机化学时需用的现代物理学方法的原理。生物金属的生物学功能在第六章中作了描述。再以后的三章中给出了三种最重要的生物络合物的扼要性质,即催化水解过程的金属酶、催化氧化还原过程的金属酶,以及金属多核酸盐。最后一章概述了生物无机化学的应用情况。

目 录

前言	v
引言	vi
第一章 生命元素(生物元素)	1
第二章 与生物金属(生物配位体)相互作用的离子和分子	10
第三章 生物金属配位化合物的一般特征	21
第四章 生物金属配位化合物的化学键 过渡金属络合物电子结构的特点	39
第五章 研究生物金属与生物配位体的配位化合物结构的物理学方法	53
第六章 生物金属的生物功能	73
第七章 催化水解过程的金属酶	83
第八章 催化氧化-还原反应的金属酶	90
第九章 金属多核羧酸	105
第十章 生物无机化学的应用概况	112
参考文献	129

第一章

生命元素(生物元素)

在天然条件下，在地球上或多或少地可以找到门捷列夫周期表上的九十种元素，而最常见的生物体系一共只有十八种元素。可以设想，还有若干元素(三、五种)对于完成生物体系的某些特殊功能是必需的，但不一定是生命所必要的。

有六种元素：碳、氢、氮、氧、磷和硫在生物体系中起着非常关键的作用。它们是蛋白质和核酸的组成部分，也是组成地球上生命的基础。最轻的一些原子组成六元团，这些最轻原子是：1(氢)、2(氧)、3(氮)、4(碳)、5(磷)、6(硫)，它们分布最广，并具有稳定的氧化数。对氢和氧而言，氧化数只可能是单一的，对碳所示的氧化数在绝大多数碳化物中可观察到；而氮、磷和硫原子却有着可变的氧化数；上述这些都对最稳定的电子构型而言的。

十二种其它的元素对有机体的生命活动具有非常重要的现实意义，其中两个是非金属元素(氯和碘)和十个金属元素：钠、钾、镁、钙、锰、铁、钴、铜、锌和钼。这十种金属元素称为“生命金属”^[15]或“生物金属”，而研究它们在活体中的行为则是生物无机化学的主要任务。

曾有人指出，上述生物金属范围还应当扩大，如钒、铬、镍和镉等就应包括在内^[37]。但含有这些元素的蛋白质和核酸研究得极少，它们的作用也不清楚。因此后面的叙述只限于以上列出的十种生物金属。

自然界选择上述十种生物金属组成生物体系的原则迄今仍不清楚,虽然已完全弄明白了这些元素的分布情况,但并非十分重要。例如硅、铝和钛是自然界中分布很广的元素,但它们之中却没有一个是生命元素。

人体内有六种元素的含量最大:钙(1700克)*、钾(250克)、钠(70克)、镁(42克)、铁(5克)和锌(3克)。其余四种元素在人体组成中的量就很少,如70公斤体重,均小于1克(铜约为0.2克,其它均小于0.1克)。大部分生物金属归于门捷列夫周期表的第四周期,仅钠和镁属于第三周期,而钼在第五周期(表1)。

表1 元素周期表中的生物金属

周期	族									
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB
III	Na	Mg	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	K	Ca	—	—	(V) ¹⁾	(Cr)	Mn	Fe,Co(Ni)	Cu	Zn
V	—	—	—	—	—	Mo	—	—	—	(Cd)

1) 括号中的元素是否归属生物金属有待商榷,镉的毒性曾有报道^[38]。

周期表内生物金属(除钼外)排列相当紧凑,并组成两个“岛”:在周期表中属于IA和IIA族的分布最广的四个金属为一个“岛”,另一个“岛”则由周期表中第一过渡系元素(3d电子)中的五个和第二过渡系元素(4d电子)中的一个(钼)所组成。

让我们稍为详细地看一下上述生物金属的性质。为此,最好从现代无机化学的观点^[10]将这些元素分为两组:非过渡元素(Na、K、Mg、Ca、Zn)和过渡元素(Mn、Fe、Co、Cu、Mo)。

* 括号内的数字表示体重为70公斤的人体中所含有的该元素的平均值。

这里所谓的非过渡元素是以恒定氧化数(价态)和生成带有封闭(关闭)电子层的离子为特点。而过渡元素的特点则是可变的价态(不同氧化数)和形成带有不充满(开放)外层电子层的离子。具有开放电子层是出现许多物理性质的原因(可见光谱区的光吸收,顺磁性等),这对研究它们所组成的化合物的电子结构极为重要。

碱金属原子(Na和K)的最外层比其相邻的惰性气体原子(相应于氖和氩)的结构多一个s电子,因此碱金属的特点是电离能不大,而电极电势的负值很大。

碱金属离子的体积相当大,从电子结构方面来看,仅比前面的惰性气体的原子多一个正电荷。

碱金属离子形成共价键的趋势很小。钠和钾的一些性质列入表2。

表2 钠和钾的一些性质^[10,19]

金属的性质	钠	钾
电子构型	[Ne]3s	[Ar]4s
第一电离能,电子伏	5.138	4.339
第二电离能,电子伏	47.29	31.81
电极电势($M_{\text{水}}^+ + e = M_{\text{固}}$)	-2.71	-2.92
离子半径(配位数6)	0.98埃	1.33埃
水合热,千卡/离子	101.0	81.0

钠离子和钾离子之间的主要差别是离子的大小不同($r_{\text{Na}^+} = 0.98$ 埃, $r_{\text{K}^+} = 1.33$ 埃)和水合能有明显差异。

对于生物体系而言上述的差别是本质上的差别,并在很多性质上表现出来。比如,钠离子属于外细胞元素,钾离子则属于内细胞元素。生物体系中可用大离子 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Tl^+ 来置换钾离子。最后的置换是很有趣的,因为铊离子的物理和物理化学性质与碱金属离子相比有本质的差别,并可

能比钾离子和钠离子更容易被发现。锂离子可以置换钠离子,但却不能被大小相仿的 Cu^+ 离子置换,因为后者极易形成共价键并参加氧化-还原反应。

镁离子和钙离子之间的差别非常显著。它们的一些性质列入表3;同时还给出了锌离子的物理化学特性。

首先值得注意的是,钙离子和镁离子的半径不同,它们的水合热也有显著差别。另外,由于它们的第一和第二电离能的明显差别,则镁离子比钙离子更容易形成共价键。例如,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3 钙、镁和锌的一些性质^[10,19]

金属性质	钙	镁	锌
电子构型	$[\text{Ar}]4s^2$	$[\text{Ne}]3s^2$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$
第一电离能,电子伏	6.11	7.64	9.39
第二电离能,电子伏	11.87	15.03	17.89
电极电势 ($\text{M}_{\text{水}}^{2+} + 2e = \text{M}_{\text{固}}$)	-2.87	-2.37	-0.762
离子半径 M^{2+} , 埃	1.06	0.78	0.82
水合热,千卡/离子	386	467	496

钙、铷和镧系元素的离子半径相近,因此这些离子可置换钙离子。

下面列出碱土金属元素和分布最广的镧系元素的离子半径:

离子	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Eu^{3+}	La^{3+}	Y^{3+}	Lu^{3+}
半径	0.78	1.06	1.23	1.43	—	1.22	1.07	1.01

锌离子与其他非过渡生物金属有本质的差别(表4)。如果锌离子的半径与镁离子的半径相差无几,则其第一和第二电离势就明显地要大于钙离子甚至镁离子的电离势。

锌离子的高电离势值,使它能比其他离子更易共价结合;此时它和邻近离子的原子轨道形成了分子轨道,并产生很大

表4 3d 过渡金属和锌的一些性质^[10,19]

金属性质	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
电子构型	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s	3d ¹⁰ 4s ²
第一电离势, 电子伏	7.43	7.90	7.86	7.63	7.72	9.39
第二电离势, 电子伏	15.64	16.18	17.05	18.15	20.29	17.89
第三电离势, 电子伏	33.69	30.64	33.49	35.16	36.83	40.0
标准电势 $M_{水}^{2+} + e \rightleftharpoons M_{水}^{+}$	1.51	0.771	1.842	—	1.8	—
标准电势 $M_{水}^{+} + e \rightleftharpoons M_{水}^{0}$	—	—	—	—	0.167	—
电极电势 $M_{水}^{2+} + 2e = M_{固}$	-1.05	-0.44	-0.277	-0.25	0.344	-0.762
离子半径 M ¹⁺ , 埃	—	0.67	—	—	—	—
离子半径 M ²⁺ , 埃	0.91	0.83	0.82	0.78	0.82	0.82
水合热 M ²⁺ , 千卡/摩尔	449	467	499	511	509	496

的电荷迁移,即电荷由给体转到受体——锌离子。众所周知,分子轨道的形成,是以起始的原子轨道(这里是锌离子和给体的原子轨道)的能量相近程度为主要条件的。

在生物体系中锌离子起着很重要的作用,因为它在很多酶中是不可缺少的组成部分。

锰、铁、钴和铜也是很多生物体系的组成部分,都属于典型的生物金属。这些金属离子与前述的金属离子的主要区别是,它们有未填满的d电子层,这就使它们具有一系列过渡金属所独特的化学和物理特性。这些离子与上述离子的最重要的化学差别是它们能参加氧化-还原反应。

在生物体系中看来只有镍离子(II)不氧化,钴离子(II)和锰离子(II)氧化较困难,唯 $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ 和 $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$ 比较容易实现这种转化。

上面提到的那些离子具有开放(未填满)电子层,使它们能出现下面这样一些性质,如顺磁性,即电子顺磁共振(ESR)

谱中有讯号;在可见光及与它相邻的波数区域内有吸收谱带.

离子半径相近, 电离势又相似, 就决定了很多反应的相像;在反应中不改变氧化数, 在没有实质的生物功能改变的情况下, 这些离子可以互相取代[例如: 锌(II)取代钴(II)].

在生物金属中特别值得提出“钼”这一元素. 第一, 在生物金属中它是唯一属于元素周期表中第五周期的元素, 因此有未填满的 $4d$ 电子层;第二, 它具有稳定的高氧化数(V 和 VI), 因此可形成阴离子和氧络物. 由于钼(V, VI) 存在两种稳定的氧化度, 它的化合物参加到反应过程中是以电子迁移形式出现的.

对于生物无机化学来说, 有一些进入有机体的金属, 但又不属于生物金属, 它们的表现使人们发生了兴趣. 这是由于某些金属的毒性引起的^[38]. 因而要去解释它们的作用机理, 如果可能, 还要去寻找某些试剂使有毒元素从有机体内排出; 或者反之, 去寻找某些试剂使有毒元素形成微小的机体, 以消灭之.

人们对有机体内一些金属的行为发生兴趣, 是由于一系列工业部门的发展而出现了环境(空气、水、土壤)污染问题引起的. 这种污染是一些以前在环境中不曾有过的新元素(Hg、Sb、Cd 等)以及原先已存在的元素的新化合物所造成的. 有机体内一系列元素的行为对于解释许多微量元素的作用有着重要的意义. 这些微量元素一般是存在于土壤、水和空气中的, 当然无疑必然也会进入活体.

(II) 因此需要对各种阳离子在其静电和共价特征的基础上进行合理的分类. 这样的分类我们已研究了好多年^[21,22], 并随着我们对决定阳离子与各种粒子(阴离子、分子)相互作用力的本质看法的发展和完善而得到修正和完善. 对这种分类有两种相互作用的基本类型: 静电的(离子的)和共价的(由阴

离子和与之相互作用的粒子共同形成的分子轨道)。第一种相互作用的类型是以阳离子的电荷量和阳离子的大小所决定的。可想而知,在这种情况下,与阳离子反应的粒子电荷和大小或偶极矩(z^2/r 或 μ)起着重要作用。

共价的相互作用(E_s)可用一级粗略近似式表示:

$$E_s = \frac{H_M^2 S_{ML}^2}{H_M - H_L} \quad (I.1)$$

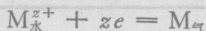
式中 H_M 和 H_L 分别为阳离子和配位体的相互作用的轨道的库仑积分,而是 S_{ML} 上述轨道的重叠积分。

一级近似的库仑积分等于电离势。当然,对于金属离子来说,正确的是应该运用价态的电离势。因此,方程(I.1)可写成下式:

$$E_s = \frac{I_M^2 S_{ML}^2}{I_M - I_L} \quad (I.2)$$

从物理意义上看, $I_M - I_L$ 通常是正值, I_M 的绝对值越大, $I_M - I_L$ 之差越小,因为 $I_L < I_M$ (这里 I_M 和 I_L 均为负值)。

阳离子在水溶液中与配位体相互作用时(大多数生物过程正是在水溶液中进行的),阳离子首先应当“解脱”水合壳*。所以早在1951年我们曾建议用电离势(总和)和水合热之差来表征阳离子与配位体形成共价键的能力,其差(用 C 表示)表示在相互作用的生物过程中能量的变化:



还可以用其它方式解释这一特征:把电子看作饱和共价“配位体”,它的结合而形成了没有水合的孤立金属原子,这一点可以“模拟”形成给体-受体型的共价键。表5中引录了一系

* 水合壳即水合分子。——译者注

列离子的静电和共价特征。我们用 z^2/r 值来表示静电特征 ϵ 。

对于“生命金属”离子， z^2/r 值在较小范围内波动：单电荷离子的 ϵ 值在 0.75—1.02，双电荷在 3.8—5.1。特毒的 Be^{2+} 的 ϵ 值是非常高的(11.74)。

表 5 中列出的生物金属离子按共价特征可分为三组：

共价特征值较低的离子(单电荷离子约为 20，双电荷约为 30)；

具有中等共价特征值的离子(双电荷离子在 75—90 范围内)；

共价特征值更高的离子(单电荷离子约为 60，双电荷大于 135)。

表 5 一些离子的静电和共价特征 (C)^[21, 22]

离子	$\epsilon = z^2/r$	$C = I - L$, 千卡	离子	$\epsilon = z^2/r$	$C = I - L$, 千卡
Li^+	1.28	-3	Sr^{2+}	3.15	33
Na^+	1.02	17	Ba^{2+}	2.80	31
K^+	0.75	19	Zn^{2+}	4.80	135
Rb^+	0.67	21	Cd^{2+}	3.88	158
Cs^+	0.61	28	Hg^{2+}	3.57	220
Ag^+	0.81	58	Pb^{2+}	3.03	156
Ti^+	0.67	59	Mn^{2+}	4.40	83
H^+	—	48	Fe^{2+}	4.82	88
Be^{2+}	11.74	34	Co^{2+}	4.88	76
Mg^{2+}	5.12	56	Ni^{2+}	5.12	84
Ca^{2+}	3.78	28	Cu^{2+}	4.88	137

第一组阳离子在生物配位体内主要是与氧的给体原子相互作用。第二组则很容易与氮的给体原子形成配位键，并保持与氧原子形成给体键的能力。最后，第三组阳离子与硫的给体原子形成很强的键，并且这些阳离子中的大部分与氮、铜、锌、镉、汞(但不能与铅)的给体原子形成强键。