



1990. 9

第3辑 生命科学中的化学问题

化学进展

学科调研报告

中国科学院数理化学局
中国科学院文献情报中心

编

化学进展

学科调研报告

第3辑 生命科学中的化学问题



中国科学院数理化学局 编
中国科学院文献情报中心

1990年9月

封面设计:张洪波
责任编辑:初桂荫

化学进展——学科调研报告
第3辑 生命科学中的化学问题

中国科学院数理化学局 编
中国科学院文献情报中心

中国科学院文献情报中心 印刷

1990年9月

《化学进展》编辑委员会

主 任:徐 康*

副主任:钱文藻 戴立信

委 员:史 鉴 江 龙 许元泽 朱道本 华彦文*

严 舫* 张存浩 张维纲 欧阳藩* 罗世华*

陈人鹏 陈创天 陈耀全* 袁 权 倪哲明

倪嘉缵 郭慕孙 熊国兴*

《化学进展》编辑部

主 编:华彦文

副主编:初桂荫 罗世华

编 辑:于建生 张洪波 邹晓鸽 陈学良 夏文正

以上按姓氏笔划为序,有*者为常务编委。

目 录

稀土生物无机化学.....	石 凤等(1)
生物活性海洋天然产物的研究动态	吴厚铭(26)
肽化学进展及发展趋势	徐杰诚(49)
多核苷酸合成化学新进展	陈耀全(63)
酶性核糖核酸	徐静范(83)
催化性抗体.....	刘寅曾 褚季瑜(117)
生物催化在有机合成中的应用.....	李祖义 朱明华(134)
非水相生物催化.....	李祖义 朱明华(144)

稀 土 生 物 无 机 化 学

石 凤 朱天培 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所)

“生物无机化学”是近年来在生物学和无机化学的边缘上发展起来的一门新学科。它的主要任务是在分子水平上研究生命金属和生物配体之间的相互作用、所形成的生物配合物的结构和性能以及在活体中的功能。

“稀土生物无机化学”是 70 年代初出现的新课题,在 1972 年美国第十次稀土研究会议上首先作为专题进行了讨论^[1]。稀土元素虽然不是“生命元素”,可是最近人们发现,它亦具有许多生理作用^[2]。

早在 19 世纪,人们已发现铈盐可作为防腐剂和抗妊娠中毒等药物。以后又发现稀土的抗血凝性质,并开始利用它来治疗血栓^[3,4]。自从发现核裂变产物中含有稀土元素后,人们更加注意稀土的生物学作用和毒性。已经确定 稀土能使肝脂肪变质;对许多生物大分子具有亲和力;能参与或干扰体内细胞物质的代谢和生命合成的许多过程;对多种酶或酶基有促进或抑制作用^[5]。又由于稀土与 Ca^{+2} 有相似的离子半径,故可取代 Ca^{+2} 离子,并利用稀土的光及磁性质,作为探针,用以研究 Ca^{+2} 在蛋白质上的键合位置及核酸、蛋白质和生物膜的结构^[6,7]。

随着稀土资源的不断发现及其应用领域的扩大,特别在我国稀土微肥的推广,稀土催化剂、稀土染色等的应用,迫切要求开展稀土生物无机化学的研究,以便深入了解稀土元素在动植物体内的作用,以及在环境中的变迁和积累情况。本文试图对稀土生物无机化学的发展近况作一综述。

一、稀土在自然界及动植物体中的分布

稀土不稀,宇宙间到处都有稀土元素。在太阳光谱中已经确定有几乎所有稀土金属的谱线^[8]。在某些星体的光谱中,也发现了 Ce、Sm、Pr、Y、Gd、Tb 和 Eu。海水中稀土元素的含量约为 $3.0 \times 10^{-8}\%$ ^[9]。土壤中的稀土元素,来自成土母岩,因此,含量的多少与母岩的类型有关,其平均含量与岩石接近,约为 0.015% ^[10]。月球表面的稀土含量比地壳中还丰富

(表 1)。近年来,有人测定了大气中稀土元素的含量(表 2)。我国曾对稀土在水、土壤和植物中的含量进行过大量的研究,如从环境化学的角度,研究了未受污染的长白山天池地区及新疆天池地区水及土壤中的稀土含量(表 3. 4. 5)。有趣的是,在长白山天池水中,不同深度稀土含量有显著的差别(表 3)。

表 1. 月岩(高钦月海玄武岩)中稀土元素的含量(ppm)^[10]

稀土元素	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Tm	Yb
含 量	59.7	10.5	18.4	16.3	5.93	1.98	8.76	9.02	0.81	6.81

表 2. 大气中稀土元素的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[11]

稀土元素	浓 度
La	0.0013~0.0091
Ce	0.0033~0.018
Sm	0.00025~0.0014
Eu	0.000049~0.00081
Yb	0.000084
Lu	0.000018~0.000051

表 3. 长白山天池水中稀土元素的含量(ppb)^[12]

水深(米)	部分单一稀土含量								总稀土 含量
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Yb	
表 层	1.3	0.37	0.30	0.19		0.043	0.0042	0.0066	2.24
50	1.6	1.8	1.3	0.55	2.0	0.17		0.019	10.4
200	0.16	0.13	0.11	0.036	0.18	0.034	0.041	0.015	0.96
350	1.1	1.3	0.78	0.36	1.6	0.12	0.023	0.027	5.0

表 4. 长白山天池底泥(400 米)中各单一稀土含量(ppm)^[12]

稀土元素	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
含 量	120	18	290	52	170	23	0.3	14	1.9	22	3.3	6.1	1.6	5.5

表 5. 长白山及新疆天池自然保护区土壤中稀土含量(ppm)^[12]

稀 土 含 量 地 区	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
长白山 (小天池)	47	95	190	25	83		0.22	5.8	0.76	6.3	0.85	2.7	0.24	2.6	
新疆地区		26.9	53.8		29.3	5.26	1.13		0.78					2.59	0.46

植物中稀土含量因种类不同差别很大,且受环境条件、地域和土壤类型的很大影响,平均含量为 0.002~0.057%。某些植物中的稀土含量见表 6。我国有关部门曾对八省市 30 多种植物中的稀土含量进行测定,其中几种重要作物中的平均稀土含量见表 7。应该指出的是,不同地区(清洁区与污染区)作物中稀土含量不同。茶叶中各单一稀土的含量见表 8。有趣的是,有些植物对稀土元素具有特殊的富集作用(如山核桃树叶片中竟高达 3~2296ppm),生长在花岗岩风化而成的土壤上的植株中可能超过 2.5%^[16]。桦树、黑草莓中稀土元素的含量也较高,而玉米、稻米和一些蔬菜中稀土元素的含量却很低。已经发现,山核桃树叶片中稀土元素的含量还因叶龄增大而增多。稀土的含量还与其它元素的存在有关,如叶片中含铝高时,稀土也高;而 Ca 含量高时,稀土含量则低。

表 6. 某些植物中的稀土含量
(ppm)^[13]

植物	含量
苜蓿(花期)	21~51
甜菜	20
玉米	5~690
小米	14
豌豆	61
菠菜	51~168
番茄	4
萝卜	22
防风(根部)	11

表 7. 我国某些作物中稀土的平均含量
(ppm)^[14]

植 物	含 量
稻 米	0.39±0.07
玉 米	0.13±0.07
小 麦	1.15±0.18
蔬 菜	0.50±0.12

表 8. 某稀土矿区茶叶中的稀土含量(ppm)^[15]

	La	Ce	Nd	Dy	Yb	Y
1 [#]	0.10	0.45	—	0.23	0.008	0.38
2 [#]	0.34	0.73	0.43	0.36	0.043	1.38

50 年代苏联曾有人发现有些植物的个别部分能够富集稀土元素,如越桔(V. Vitesidacal)、稠梨(R. Racemosa)、问荆(E. Silvaticuml)、艾菊(Tanacetum Velgare L.)、矮北极桦(Betula nanal)等被作为稀土的指示植物,用于探查稀土矿^[8]。在开采钍和稀土矿的地方,蒿属、龙线属、柳兰属和一些其它植物中,钍和稀土含量很高,且随植物形态的变化而改变^[17]。有人测定了患病毒病和健康的可可树下的土壤中稀土元素的含量,结果发现,三棵患病树下的土壤样品,稀土含量分别为 443.9、629.9 和 771mg/200g,三棵健康树下土壤样品中稀土含量显著降低,分别为 109.9、86.7 和 84.5mg/200g。同时还发现,在患病树下的土壤样品中轻稀土的含量比健康树下的高^[18]。

稀土被植物各部分器官的吸收、运转和分布情况已被研究过。戚天庆^[19]等利用放射性示踪法观察了四种不同科的作物(玉米、棉花、黄豆和油菜)对单一稀土的吸收、运转和分布情况,发现玉米对稀土元素的吸收很快,两天达到最大值,其它作物两天后仍大量吸收。四种作物对 Ce 的吸收比对其它稀土的吸收量大得多,大约相当于其它三价稀土吸收总和的 2.5 倍。通过放射性铈(¹⁴⁴Ce)观察春小麦对稀土的吸收分布和积累,结果证明,营养器官积累比繁殖器官多,吸收分布依次为叶>茎>壳>籽粒^[20]。有人把 La、Sm、Dy 的硝酸盐和 $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ 浸到麦梗和玉米粒上,然后观察稀土保持和停留的情况。发现这些稀土离子在玉米的外表面比在淀粉粒上富集的程度高。而麦梗产生相反的效应,内细胞壁比外细胞表面吸附更多的稀土离子^[21]。

J. C. Laul^[22]指出,在地质样品和生物样品中稀土元素的含量有着密切的关系。由图 1 可以看出,二者中稀土元素的含量随稀土原子序数(离子半径)的变化,呈现出平滑的函数关系。

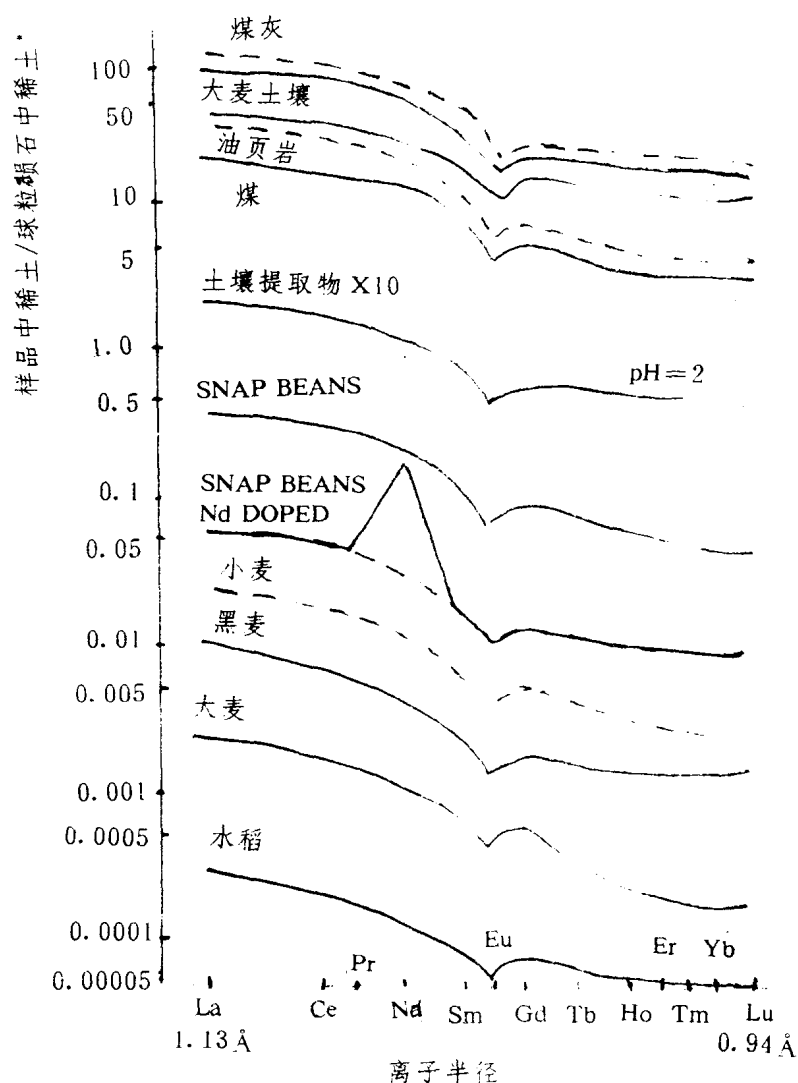


图 1. 地质和生物样品中的稀土元素

* 样品中的稀土含量相对球粒陨石中稀土含量进行了归一化处理, 归一化所用陨石中稀土含量分别为: La, 0.34; Ce, 0.91; Pr, 0.12; Nd, 0.64; Sm, 0.195; Eu, 0.073; Gd, 0.26; Tb, 0.047; Ho, 0.078; Er, 0.20; Tm, 0.032; Yb, 0.22; Lu, 0.034(ppm)。

稀土元素在人体和动物组织中的分布、排出方法及速度, 在很大程度上取决于稀土的引入方式和稀土在体内的存在形式。通常它们优先聚集在网状内皮系统的器官组织中, 如肝、脾、骨髓、肾上腺和卵巢中^[23]。在这些器官中, 它们以有机络合物的形式被输运和贮存。大鼠内脏和鱼体各部位中稀土的含量如表 9 和表 10。

表 9. 大鼠内脏各器官中稀土元素的含量(ppm)^[24]

组 织 含 量 稀 土	肝	肾	心	肺	脑	骨
La	0.0229	0.236	0.0395	0.100	0.0321	4.844
Ce		0.828				4.282
Sm	0.0029	0.0105	0.0060	0.0104	0.0030	0.136

表 10. 鱼体中稀土元素的含量(ppm)^[25]

组 织 含 量 鱼 类	肌肉	脏器	卵	眼睛	脑	骨
泥鳅	3.65	0.45	3.35	0.93	0.44	12.8
金鱼	0.75~1.7	3.2~13.3				

稀土以什么方式进入生物体,决定它在内脏和组织内集中的程度^[26]。通过胃肠道引入的难溶性稀土化合物,几乎不进入血液,大部分从粪便排出。通过呼吸系统从空气粉尘吸入的稀土,主要积存在肺部,然后慢慢向肝和骨骼等处转移,一小部分经消化系统比较快地排出。给成熟的大鼠通过呼吸系统吸入¹⁴⁷Pm时,放射性同位素主要积存在肺部,其次是在肝和骨骼中。稀土若从伤口进入皮下,则在这个部位停滞相当长的时间,排出体外非常困难。例如,注射¹⁷⁰Tm后,经8个月,在原处仍然可以找到注射量的16%,这是由于在注射地方生成几乎不溶的化合物,因稀土氯化物与组织接触时,发生水解变成氢氧化物和磷酸盐^[27]。但某些稀土络合物,如柠檬酸盐则能很好地被吸收^[28]。当采用静脉和腹膜注射时,稀土相当快地离开血管而贮存在各器官中。稀土在骨骼中的积累比在其它器官中长久得多,含量按由La到Lu的顺序逐渐增大(La约占20%、Lu约占70%),而在肝中积累的情况完全相反。有人认为这是由于稀土从自己的主要贮存地——肝脏与胆汁分离,同时渗入血液,由此吸附在骨骼组织上。稀土在骨骼里出现比所有其它组织晚,且逐渐积累,这证实稀土在各器官中重新分配。例如,静脉注射¹⁴⁴Ce后,开始(第一天中)稀土主要贮存在肝脏,其次是在肾上腺和骨骼中,而在后者中比在前者中更快地达到最大含量,第八天观察到稀土在肝和骨骼之间的重新分配^[29]。稀土在骨骼中可以保存2.5年以上。稀土在骨骼里积累,然后又缓慢地从骨骼组织里排出,说明稀土元素同骨骼组织的某些组份能牢固地

结合。其作用机理有人认为是吸着作用^[30],也有人认为是同磷酸钙形成结晶^[31]。

稀土在动物体中的分布与它们的原子序数有关^[28]。例如,从 La 到 Sm 主要分布在肝(50%)和骨骼(25%)里,它们主要随胆汁排出;Eu 和 Gd 在肝和骨骼里几乎均等(分别为 30%和 40%),它们经肾和胃肠道排出;Tb 到 Lu 则较多地富集在骨骼里,在肝脏里较少,它们随尿排出。

稀土元素的化学形态不同,则在体内表现出的行为也不同,如 La-EDTA 络合物比 LaCl₃ 在肝和脾里积累的程度小,而在肌肉和骨骼里聚集的程度大。当给大鼠静脉注射¹⁴⁴Ce 与 EDTA、柠檬酸和 NTA 的络合物后,骨骼中¹⁴⁴Ce 的积累比注射¹⁴⁴CeCl₃ 时要高^[32]。给患病的大鼠静脉注射离子状态的稀土元素,发现稀土在血浆中达到很高水平,并最大程度地渗透到网状内皮系统各器官的组织中,随小便排出的数量很小。稳定的稀土络合物主要由肾脏排出(达 85%),同无机盐相比,在各器官中分布得更均匀^[33]。络合物越稳定,随尿排出的数量越多,而渗透到各器官内部的数量就越少。

近年来,H. Cain^[34]用电子探针观察了稀土在人和实验动物肺中的沉积,发现患矽肺的采石人员的肺中有稀土,因此,认为稀土金属粉尘有潜在的危险。但 M. H. Husain 指出^[35],由稀土造成的肺尘沉着症,并不损害肺功能。因此,对稀土的环境污染应进行更深入的研究。

二、稀土与生物大分子的作用

稀土能与很多生物大分子,如蛋白质、核酸、糖类以及构成它们的结构单元——氨基酸和核武酸等发生作用。

1. 氨基酸、肽和蛋白质:稀土与各种氨基酸 1:1 络合物的稳定常数已被测定过(表 11)^[36]。某些氨基酸与稀土也能生成 2:1 络合物。如 Pr 的双氨基丙酸络合物, Eu 的双吡啶(氮杂环丁烷-2-羧酸络合物,它们的稳定常数也已被测定^[37]。B. T. Панюшкин^[38]近来用 NMR 方法测定了稀土与组氨酸络合物在水溶液中的结构。稀土的诱导位移和线宽已被用来研究带环状结构氨基酸,如 L-氮杂环丁烷-2-羧酸,羟基-L-脯氨酸和精氨酸在溶液中的分子构型,也被用来进行肽链的系列测定^[39,40]。利用导数分光和 NMR 法研究了 Nd³⁺与组氨酸的不同功能团的成络作用,结果证明,在 pH<4 时,羧基参加配位;在 pH=4~6.5 间,咪唑基参加配位;在 pH>6.5 时,氨基参加配位^[41]。

稀土与肽链的作用研究得不多。Touche 等^[42]研究了 La³⁺和 Zn²⁺与谷胱甘肽的络合物

后提出,形成三元络合物能增加 Zn^{+2} 透过细胞膜的能力。 Yb^{+3} 与血管紧张肽生成络合物时,稀土离子可单独或同时键合到两端羧基(ASP¹ 和 phe⁸)上,后者的解离常数为 $3.9 \times 10^{-5} M^{[43]}$ 。

表 11. 稀土与氨基酸 1:1 络合物的解离常数

稀土	氨基酸	解离常数 $K_d(M)$	pH	温度 $^{\circ}C$
La	肌氨酸	0.25	3~8	25
Nd	丙氨酸	0.23		22
Nd	丙氨酸	0.15	4.0	22
Nd	组氨酸	0.50	4.0	22
Nd	丝氨酸	0.10		22
Nd	丝氨酸	0.08	4.0	22
Nd	苏氨酸	0.13	4.0	22
Pr	丙氨酸	0.30	4.6~5.0	39
Pr	氨苄青霉素	0.13	4.0~4.6	25
Eu	甘氨酸	0.20	3.6	25
Eu	甘氨酸	0.01	3.8	
Eu	丙氨酸	0.18	3.6~4.5	25
Eu	铃兰氨酸	0.28	4.6~5.0	37
Lu	肌氨酸	0.13	3~8	25

稀土与许多不同蛋白质的络合行为及络合物的稳定常数已被研究过(表 12)^[36]。还有 10 多种蛋白质,如水母发光蛋白、伴清蛋白、铁氧化还原蛋白、胰蛋白酶原等,它们与稀土的成络作用虽亦被研究过,但还没有得到定量的数据。

稀土与蛋白质络合物的稳定常数变化范围较宽,如 Eu^{+3} 的无机焦磷酸酶络合物 $\log K = 6.64$,而 La^{+3} 的猪胰原酶络合物 $\log K = 2.26$ 。稀土-蛋白质络合物稳定性与稀土原子序数的关系如图 2^[36],其变化规律与稀土-NTA 络合物相似。 Gd^{+3} 与猪胰蛋白酶和牛血清白蛋白(BSA)络合物的解离常数随温度的增加而减少。对 Gd^{+3} 与溶菌酶^[44], Ce^{+3} 、 Pm^{+3} 和 Eu^{+3} 与甘氨酸的成络作用^[45]也观察到同样的过程。

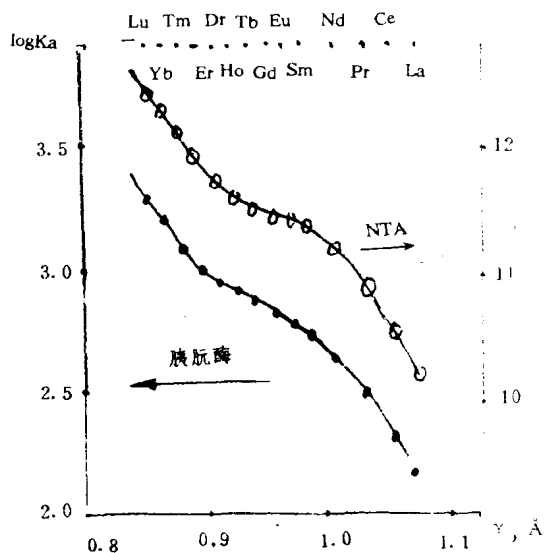


图 2. 稀土-蛋白质络合物稳定性与原子序数的关系

• : 稀土-猪胰蛋白酶络合物

◦ : 稀土-NTA 络合物

表 12. 稀土-蛋白质络合物的稳定常数

蛋白质	稀土	$\log K_A$	pH	温度
碱性磷酸酶	Gd	4.52	8.0	25
α -淀粉酶	Gd	4.59	4.8	25
伴刀豆球蛋白 A	Gd, Tb	4.40, 3.70	5.6	24
牛 X 因子	Gd, Sm, Yb	6.38, 4.82	6.8	25
无机焦磷酸酶	Eu	6.64	7.4	30
	Gd	6.1	7.2	25
免疫球蛋白 G	Gd, Tb	5.22, 3.70	5.5	19
(IgG), Fab	Gd	3.85	5.5	19
(IgG), (Fab ¹) ₂	Gd	4.00	5.5	19
(IgG), Fc	Gd	5.22	5.5	19
(IgG), PF ₁	Gd	5.40	5.5	19
溶菌酶	La	3.30	无关	54
	Gd	3.44	无关	25

MOPS ₃₁₅ Fv	Gd	4.52	5.5	19
磷酸酶 A ₂	Gd	3.30	5.8	22
原磷脂酶 A ₂	Gd	3.74	5.8	22
丙酮酸致活酶	Gd, La, Nd, Tm	4.19	6.0	28
核糖核酸酸	Nd, Eu	4.89	5.6	25
牛血清白蛋白	Gd	3.89	6.3	27
葡萄球菌核酸酶	Gd	5.05	7.0	30
肌钙蛋白	Ce, La, Pr, Nd	5.49	7.0	21
	Sm, Gd, Dy Tb	5.53, 3.80	5.5	23
牛胰蛋白	Tb, Gd, Yb	3.59	6.3	23
猪胰蛋白	Tb 及所有其它稀土	2.94	6.3	25

Tb³⁺、Eu³⁺、Er³⁺和 Ho³⁺与运铁蛋白质的分子作用时,有两个键合的中心。稀土离子与 Fe³⁺之间不存在能量传递,证明这两个中心之间的距离 $\geq 4.3\text{nm}$ ^[46]。Ce³⁺与球蛋白在 pH<5.9 作用时,仅球朊的羧基参加成络。当氨基换成氢氧基时,与 Ce³⁺键合的能力成倍地提高,并增加络合物的稳定性。说明此时-OH 和-COOH 均参加配位^[47]。研究稀土与肽和蛋白质的作用,有助于阐明稀土鞣革和羊毛染色的机理。

2. 核甙酸和核酸:稀土与核酸和核甙酸的作用是特别引人注意的。近年来, R. J. P. Williams^[48]等人在这方面进行了深入的研究。对此类络合物的兴趣在于用 NMR 方法,由稀土的诱导化学位移和线宽,可以估计溶液中核甙酸的构型。稀土-核甙酸络合物可以作为酶反应的竞争抑制剂,并可以作为顺磁探针,描绘稀土在酶上的键合位置。

用 NMR 方法在较低的 pH 范围研究了稀土与核甙酸的成络作用,测得了络合物的解离常数(表 13)^[36]。稀土与 ATP 络合物中,金属离子与末端 β 和 γ 磷酸根作用,说明 ATP 为四齿配体^[49]。Gd³⁺能置换 Mn²⁺-ATP 络合物中的 Mn²⁺,在 pH=6.0 时, Gd-ATP 络合物的解离常数为 10^{-7}M ^[50]。在更高的 pH 时配位体交换速度变慢,说明络合物变得更牢固。在 pH=7.0 时,用竞争光声光谱技术测得 Eu²⁺-ATP 络合物的解离常数为 10^{-6}M 。有趣的是,已经发现 ATP 在 DMSO 和水中有不同的构型^[51]。

pH>7.0 时,核甙酸完全解离,因此,更适合与稀土的络合。已经指出,甚至稀土与

EDTA 的螯合物 $[\text{Ln}(\text{EDTA})^-]$,在较高的 pH 时,也能与单或双核甙酸发生作用^[52]。在对单核甙酸、ATP、环状核甙酸和磷酸二核甙酸的研究中,稀土的诱导位移和线宽已被用来分析分子结构^[51,53,54]。

已经发现,在 64°C , La^{+3} 存在下,聚核糖核甙酸迅速降解,然而 DNA 不管是自然形态还是它的热变性形态均保持稳定^[55]。这说明在核糖核甙酸中, La^{+3} 与磷酸和 2'-羟基络合:

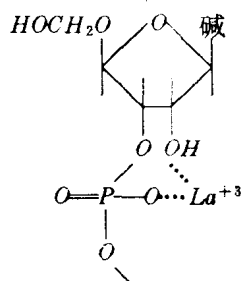


表 13. 稀土-核甙酸络合物的解离常数($\text{pH}=1.5\sim2.2, 25\sim29^\circ\text{C}$)

稀土	配位体	$K_D(\text{mM})$
Pr^{+3}	胞苷-5'-一磷酸	360 ± 30
Pr^{+3}	环形腺苷-3',5'-一磷酸	190 ± 50
Eu^{+3}	腺苷-5'-一磷酸	100 ± 20
Eu^{+3}	胸苷-5'-一磷酸	60 ± 10
Eu^{+3}	烟酰胺-核甙酸	18 ± 2
Eu^{+3}	鸟苷-5'-一磷酸	70
Eu^{+3}	腺苷-3',5'-腺苷-一磷酸	250
Eu^{+3}	腺苷-3',5'-胞苷酸	250
Eu^{+3}	胞苷酸-3',5'-腺苷酸	170
Eu^{+3}	鸟苷酸-3',5'-胞苷酸	250
Eu^{+3}	胞苷酸-3',5'-鸟苷酸	200
H_0^{+3}	腺苷-5'-一磷酸	170 ± 60
H_0^{+3}	环形腺苷-3',5'-一磷酸	70 ± 10

长期以来,人们企图阐明核酸与稀土成键的特性和成键后对大分子性质的影响。具有荧光性质的 Eu^{+3} 和 Tb^{+3} 同核酸成键导致激发能量由核酸基体向稀土离子的转移,这就伴随着稀土荧光性质的变化^[56]。已经描述过 Tb^{+3} 同 DNA 或染色质键合时 Tb^{+3} 荧光的强烈增强。根据荧光发射光谱,最初认为大分子的每一磷酸根同一个 Tb^{+3} 键合^[57],但后来应用 ^{160}Tb 同 DNA 络合物的放射性测量,证明一个 Tb^{+3} 同三个磷酸根键合^[58]。对于染色质,

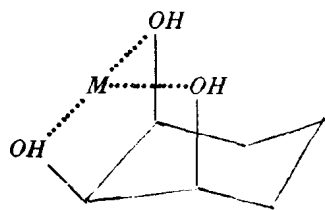
每个磷酸根仅键合 0.48 个 Tb^{+3} , 这说明染色质中半数以上的磷酸根不能用于同阳离子的键合。

用荧光和 NMR 方法研究稀土与 tRNA 作用时, 发现当 Tb^{+3} 和 Eu^{+3} 与大肠杆菌 tRNA 分子键合时, 其荧光强度增大几百倍, 主激发带在 345nm, 相应于特殊的 S⁴U 荧光带。这一谱带在 tRNA^{Phe}、tRNA^{Glu}、tRNA^{Met} 的聚核酞酸链的第八位, 它导致 Tb^{+3} 荧光增强。但对缺乏 S⁴U 带的酵母 tRNA^{Phe}, 观察不到这种增强。因此, 荧光增强是来自 S⁴U 基与成键稀土离子之间的能量传递。当加入 Sm^{+3} 、 Gd^{+3} 、 Yb^{+3} 时, S⁴U 发射也被增强, 这证明这三个稀土离子也参加成键。由荧光增强的数据分析可以看出, 对于 Eu^{+3} , 每一个 tRNA 分子存在 4 个相邻的、表现等价的键合位置。4 个键合位置之一与链的 8 位上的尿嘧相邻。络合物的解离常数为 $6 \times 10^{-6} M^{[59]}$ 。

有人指出, 由能量传递所决定的荧光强度, 取决于核酸的二级结构^[60]。 Tb^{+3} 同高分子量 DNA (高聚态) 相互作用时, 观察不到荧光, 当络合物的线形聚集体转化为棉絮状——类似于 Tb^{+3} 与 RNA 的络合物时, 即 DNA 变性后, 才出现荧光。这再一次证明, 对于能量传递必须有 Tb^{+3} 和核酸碱基之间的直接成键。

像其它金属一样, 稀土影响 DNA 和 RNA 的热变性。已经证明^[61], Eu^{+3} 与 RNA 键合程度较低时 (一个 RNA 上小于 6 个稀土原子), 使 tRNA^{Phe} 的热变性趋于稳定; 而当键合程度较高时 (8~10 个稀土原子), 则不稳定。此外, 提高温度时, Eu^{+3} 的键合能催化 tRNA 分子糖磷酸酯骨架的水解作用。此时, 水解的速度依赖于同 RNA 键合的 Eu^{+3} 的原子数, 而与溶液中 Eu^{+3} 的浓度无关。

3. 糖类: 多糖和多元醇如果在相邻的碳原子上有三个顺式的羟基, 则它们一般能与金属离子成键^[62]:



三个配位的羟基之一被甲氧基取代时, 不妨碍成键, 如甲基-2-D-古罗吡喃甙与 Eu^{+3} 能生成 1:1 络合物^[63]。研究甘露糖醇与 Eu^{+3} 和 Pr^{+3} 相互作用时, 发现络合物生成的程度取决于羟基的排列和构型^[64]。苏-苏 (Threo-Threo) 构型最有利于络合物的生成; 而赤-赤 (erythro-erythro) 构型则不利: