

声 明

本电子书由中国农业出版社数字出版，相关权利归中国农业出版社拥有。读者、著作权人和（或）依法可以行使著作权的权利人如有疑问，请与中国农业出版社联系：

地址：北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编：100026

电话：010-64194921 010-65005894

E-mail:lishanzhao@sina.com

中国农业出版社

生物无机化学

邵懋昭 编著

农业出版社

生物无机化学

邵懋昭 编著

农业出版社

序

当今科学发展的新趋向有两个明显特征：其一，学科之间的相互渗透是学科不断前进的必然途径，也是新的边缘学科不断形成的动力；其二，任何学科的深化必然反映在分子水平的探讨和研究上。生物无机化学近年来的出现无疑是符合这种发展趋向的。这是一门把无机化学与生命科学广泛结合的边缘科学。

已经知道生命活动过程中所需要的无机离子基本上都是同生物体内的活性物质以络合物的形式存在于细胞和组织中，对能量代谢，物质转化，形态建成以及信息的接收、传递和反应等过程起着重要的作用。它从一个侧面帮助人们了解生命过程的奥秘，使人们认识无机营养在生命活动中的真正涵义和价值，不仅加深了对基础理论的认识，也加深了在生产实践中应用的认识。

邵懋昭同志预见到了这门新兴学科的重要性和发展前景，结合他多年的教学和科研实践，收集了大量国内外有关文献资料，撰写出《生物无机化学》一书，这是国内这个领域中的第一本书，不仅材料丰富，内容新颖，从本书目录中可以看到涉及许多引人感兴趣的问题；本书在编写方面也有一定特色，章节安排的程序是合乎逻辑性的，内容从总述到各论，从基本原理到具体实例，并根据结构与功能统一的观点来表达内容，是符合科学规律的。本书文字能深入浅出地阐明许多复杂的与生命现象相联系的化学过程，因此是易为广大读者所接受和理解的。

值此《生物无机化学》出版之际，我深切希望这本作为入门

的教材和参考书将对普及和推动这一学科的发展作出它应有的贡献。

中国植物生理学会常务理事
上海植物生理学会理事长 薛应龙

于上海,一九八六年二月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 生物无机化学是一门边缘学科.....	2
§ 1.2 生物无机化学的形成.....	3
§ 1.3 生物无机化学的主要任务和主要内容.....	4
§ 1.4 生物无机化学的发展前景.....	7
第二章 金属离子和生物配体	11
§ 2.1 生物体的基本组成.....	11
§ 2.2 生物配体.....	17
§ 2.3 金属蛋白和金属蛋白络合物.....	28
第三章 生化中气体交换代谢	38
§ 3.1 光养和化养机体的反应.....	38
§ 3.2 活体的燃料——ATP	43
§ 3.3 光合作用.....	50
§ 3.4 人工光解水和固定二氧化碳.....	56
§ 3.5 生化中氧的无机代谢.....	60
§ 3.6 氮循环.....	64
第四章 金属络合物和金属蛋白	69
§ 4.1 引言.....	69
§ 4.2 络合物概述.....	73
§ 4.3 过渡金属络合物中键合理论.....	75
§ 4.4 水溶液中络合物的形成.....	84
§ 4.5 在活体中的简单配位体-金属离子络合物	91
§ 4.6 在活体中的复杂络合物.....	97
第五章 过渡金属络合物的反应机理	102
§ 5.1 反应体系和反应速率	103

§ 5.2	反应速度理论	107
§ 5.3	溶液中的反应	110
§ 5.4	过渡金属络合物的反应	113
§ 5.5	酶的作用机理	123
第六章	催化反应动力学	127
§ 6.1	催化反应概述	127
§ 6.2	酸碱催化反应	130
§ 6.3	络合催化反应	135
§ 6.4	酶催化反应	140
§ 6.5	酶的动力学	142
§ 6.6	研究金属酶的生物无机化学方法	154
第七章	金属生物分子的研究	158
§ 7.1	金属-氨基酸络合物的几何形状和立体化学	159
§ 7.2	生物大分子结构和功能的共性	162
§ 7.3	大分子的动态	164
§ 7.4	配体的竞争与合作	165
§ 7.5	生命体系中金属离子的进入	168
§ 7.6	金属离子的同化作用	176
§ 7.7	活体中金属离子间的拮抗和协同	181
§ 7.8	过量金属离子的移去——螯合治疗	184
第八章	生物体中的铁	192
§ 8.1	与铁代谢有关的铁离子性质	193
§ 8.2	铁卟啉化合物	194
§ 8.3	铁的代谢	209
§ 8.4	铁-硫 (Fe-S) 蛋白	213
§ 8.5	蚯蚓血红蛋白	216
第九章	载氧体模拟化合物	218
§ 9.1	载氧体模拟物的研究	218
§ 9.2	载氧钴 (II) 配合物	220
§ 9.3	载氧铁 (II) 配合物	227
§ 9.4	载氧 d^8 和 d^{10} 配合物	232
§ 9.5	人造载氧血液	234
§ 9.6	模拟酶的开发	235

第十章 生物体系中的钼	237
§ 10.1 钼的生化作用	237
§ 10.2 固氮酶	241
§ 10.3 钼的配位化学	247
§ 10.4 化学模拟生物固氮	251
§ 10.5 生物固氮的进展	265
第十一章 生物体中铜、钴、锌等的作用	270
§ 11.1 生物体中的铜	270
§ 11.2 生物体中的钴	281
§ 11.3 生物体中的锌	288
§ 11.4 生物体中其他金属元素	297
第十二章 生物体中碱金属和碱土金属	302
§ 12.1 碱金属和碱土金属阳离子的分布	302
§ 12.2 S 区元素的化学	303
§ 12.3 I A 和 II A 族金属离子的络合物	305
§ 12.4 中性载体络合物	307
§ 12.5 生物膜	313
§ 12.6 生物体中碱金属作用	315
§ 12.7 生物体中碱土金属作用	319
主要参考文献	326
后记	327

第一章 绪 论

生物无机化学，顾名思义涉及生物和无机化学两个方面。虽然是一门新的边缘学科，但早在 1800 年人们就已知道血液中含有铁，至今已将近 200 年了。然而铁在血液中究竟起什么作用？又是怎样起作用？它的化学反应、结构和功能等问题，到现在虽已知道不少，但还有很多不清楚。因此，还需要有专门的研究。

再进一步说，要了解铁在生物体内氧化过程，怎样吸收、运输、贮存、排出；生物体缺铁和过量铁引起代谢紊乱后该怎么办？要知道铁和氧在血红蛋白中如何像“变色龙”那样又组合，又释放；我们能不能设计这个“变色龙”，使铁血红蛋白（铁卟啉化合物）研究得更为清楚，并能从其环境中预期合理地接收和释放氧分子，加以补充或移去。像我们对天然橡胶性能的了解，进而人工合成橡胶，并创造其他性能更优越的高分子。生物无机化学正是根据络合、催化、协调等原理来设计模拟。现在不是已有“人造载氧体”和人造血液合成了吗。只是还没有达到制成真正的血液。

从这个例子可以看出研究生物无机化学是很重要，也是很必要的。而且它的研究对象是很复杂的，包括不同金属和不同生物配位体组成，大多数都是复杂的三元络合物。除了精细了解体内反应情况，还因为其复杂，要借助体外模拟，要动员现代技术和学习各种实验手段来进行研究。

§ 1.1 生物无机化学是一门边缘学科

化学在十九世纪分为无机化学、有机化学和生物化学，当时这样分类是必需的。各领域都有很多工作要研究，这样持续了近百年，各有其特点。如有机化学是碳的化学，生物化学是研究活体的化学，无机化学则包括很多元素，当时相互研究都有困难，各不联系缺乏交流。

随后物理化学的出现，产生了强大的冲击，成为有效的学科，沟通和推动了交流。虽然各个领域中研究兴趣和着眼点有所不同，但科学的相互联系和发展，促进了相互间的密切联系。例如，有机化学的研究和金属螯合物的研究，1925年环戊二烯铁(二茂铁)的合成，作为催化剂使聚乙烯，聚丙烯大量获得，把有机和无机的界限更进一步消失了。生物化学与无机化学等学科对金属蛋白质的X-射线结晶分析，使生物化学与无机化学结合起来。

近十年来化学各科分支的进展，包括物理化学、有机化学、无机化学和分析化学等都对生物化学发生很大兴趣，并在各个领域取得迅速的发展，为未来化学开拓了新的前景。生物无机化学也就是这样发展中的一个分支。

在生物化学中包括着很大一部分精细的有机分子结构（也有许多简单的）和有机反应及合成，使其在此领域内灿烂夺目。但是，如果没有金属元素及其他一些不包括在有机化学中的元素的参与；那么，生命——至少是现在形式——将不可能存在。金属离子在众多而广泛的不同生物过程中，对生命的作用扮演着重要的角色。如血液中的铁，叶绿素中的镁等等。无机化学家对金属和某些元素参与生物化学过程起着重要作用的研究和增加这方面知识，对了解生命的实质是极为重要和有效益的。

例如六十年代开始，化学家对存在于动物和微生物中的维生

素 B_{12} , 进行研究, 分离出来后知道是一种氰钴胺素, 其中心原子是钴, 就用简单的钴络合物来模拟维生素 B_{12} 。使钴原子直接连接烷基 (R), 通过卟啉环的修饰, 将 $Co(III)$ 还原成 $Co(I)$, 再与三磷酸腺苷 (ATP) 形成维生素 B_{12} 辅酶。使人们对模拟生物化学制造有机金属和金属激活酶, 引起很大的兴趣。

上述维生素 B_{12} 只是一个例子, 近年来科学技术发展趋向对生命体系的研究愈来愈多。曾经有人说: 十九世纪是物理学时代, 二十世纪是化学世纪, 二十一世纪是生物学时代。现在人们已有能力创造航天飞机飞向宇宙, 却还难创造一颗新的种子符合人们需要和希望的种子, 所以生物学应受到特别重视, 也是理所当然, 并已向分子生物学、量子生物学方向发展。

生物无机化学也可以说是在这样的背景中发展形成起来的一门边缘学科。它也是研究物质基本粒子、生命起源等纵深问题碰到一定困难后的横向发展学科, 有人称为“回头科学”, 使目前数学、物理和化学都围绕着生物体的研究来深入发掘和进展。

§ 1.2 生物无机化学的形成

生物无机化学这一领域的研究, 可上溯至 1800 年在血液中含铁化合物的发现就已开始。到本世纪四、五十年代由于金属有机化学的研究, 使一些金属离子在生命现象中的作用更引起了重视。至 1971 年英国 Williams 著作《生命金属》一书出版, 可谓是这个学科新的起点。

随后 1972 年加拿大和美国化学家联合主办了“生物无机化学讨论会”, 同年美国《生物无机化学》杂志创刊。后又由美国化学家 Schrauzer 发起创立“生物无机化学国际协会”进行了多次学术讨论会。1979 年美国又出版了《生物痕量元素研究》刊物, 这些都促进了这一学科的迅速发展。1983 年在意大利佛罗伦

萨召开了第一届国际生物无机化学学术报告会，有三十多个国家参加，这标志着生物无机化学新的进展。

通过生命科学发现金属离子对生命过程有着惊人的作用和复杂性。从生化、生理和细胞三方面的例子可证实这一观点。例如K、Mg、Mn、Fe、Co、Cu、Mo和Zn等金属离子为各种酶反应的重要催化剂。例如，基团转移，氧化还原或水解过程都依赖不同金属离子，在这些过程的某些方面它们需要的金属离子十分专属，只有一定金属离子特殊氧化态才能满足催化或结构所需。而其他过程可能很少专属，可能由另一个金属离子取代，但活性可能减少。

金属离子不仅仅包含在一些过程中，而且在某些情况下，其他蛋白质系统包括着金属离子的储存和浓度的控制，然后运输至合适部位用来配合进入必要的酶系统。另一方面像K、Ca、Mg、Na离子还在维持结构和控制开关机理中起重要作用。

在这些发展中，我们可以看到无机化学原先兴趣在于：络合物受配位效应的稳定作用概念，软-硬酸碱理论，金属络合物（配位化合物）的催化作用及络合物作用中热力学和动力学效应以及本质等等的探讨，和生物化学家对生命本质和生化反应实质的探讨联系起来，结果大家都来寻找如何解释金属蛋白和金属酶在生物体系中行为的规律。从而进一步提出模拟酶的工作和酶活化中心的结构的研究。例如，近年来在化学固氮和生物固氮这两方面都有迅速的进展。生物无机化学的发展将给人类带来一个新的远景。

§ 1.3 生物无机化学的主要任务和研究内容

生物无机化学是研究生命体系和生命现象中一些化学元素尤其是金属在生命体的基本结构单元中的成分、分布、化学反应、

能量转换、保持代谢和运动等规律的科学。

由于组成生命体的基本物质多为金属离子和各种配位体形成的金属有机络合物，这些络合物直接参与生命体的新陈代谢、生长发育、繁殖等功能。因此，也可以认为生物无机化学是在分子能级甚至量子能级上研究和探讨生命现象、生命起源和进化，并通过研究各种生命元素之间相互作用、制约，以维持平衡，保持生命体的正常代谢，防止衰老，延长生存能力的科学。它在查明生命和环境体系的内在联系，相互作用的反应机制和运动规律中能发挥独特的作用。

就生物无机化学的对象来说，可概括为研究生物化学过程（无机代谢）中气体分子互换，包括氧、二氧化碳、水和氮等小分子；和金属元素的代谢，包括主族和过渡金属等重要元素。

但生物无机化学研究对象与生物学和有机生化还是不同，有所区别的。例如，研究生物体中氧的运输过程，它们所从事研究的单元就不一样。生物学研究的单元是红血球细胞，有机生化研究的单元是血红蛋白分子，而生物无机化学研究的单元是血红素铁（铁卟啉配位化合物）。

在生物无机化学这个新的领域中，大致涉及下列几方面：

第一，研究金属蛋白、金属酶、金属卟啉的结构、性质和反应机理与功能。

这类研究系借助简单配位体、模拟金属络合物并与天然系统中的相应物质进行对比。例如：关于含金属铁（Fe）蛋白的结构与功能，线粒体呼吸作用中铁-硫蛋白与能量传递；蛋白和金属离子中电子转移的作用；一些金属蛋白（包括氨基酸、肽和核酸的金属络合物）的三维空间结构等。

第二，设计金属离子催化反应模型。

设计金属离子催化反应的模型比创造模拟络合物更困难些。寻找具有催化能力的金属离子对合成新的化合物有着重要作用。

目前已知具有活化能力的两价锌、锰、铁、钴、镍、铜、锡、汞、镁、铅和三价铬、钼等，这些金属离子与酶作用，可形成金属-酶络合物。

这类研究先是采用模拟的手段，来解释一些天然过程中复杂的化学机理，以及建立像生物光合作用的非酶模型。以后动力学的研究，知道金属酶的催化模型与同分异构体的催化作用之间的关系十分密切。它不仅可以有利于创造更为完善的新的生物催化体系，而且可寻找新的合成途径，具有重要作用。

第三，查明生命元素、尤其是金属离子对生命体系和正常生命活动的作用。

生命元素可分为主体元素和微量元素，后者又可分为：必需的、有益的、污染的、毒性的四类。微量元素对人类营养比维生素更重要，许多维生素还可在生物体内生成，而微量元素则必须从环境中摄取。

已知酶系统、激素的合成和核酸等都有微量元素参与。在生命活动过程中，蛋白质和碳水化合物的合成和分解作用中，与周围环境发生物质交换和传递以及同化或异化过程中，生命元素都起着重要作用。

近年来进一步深入到金属离子在生命活动过程中的机理和结构的研究。如拮抗、协同作用和金属有机络合物的相互作用。

第四，关于生命元素在生命体系中存在方式和状态。

这是一个复杂的问题，目前查明的形式可分为：（1）最简单的离子或离子对形式（如 Na^+ ，或 K^+ 等）。（2）呈化合物形式，如乳酸钙。（3）呈水溶性化合物或溶剂化物。（4）呈络合物形式：包括具运载功能的络合物；具贮存功能的络合物；惰性分子活化剂和生物催化剂等。

第五，寻找新的药物，研究药理，模拟生物络合物。

就目前所知，许多疾病是与金属离子有关的。金属和它的络

合物在生理上和药理中占有极为重要的地位。近年来一系列重要发现，更揭示了复杂的无机化合物——金属络合物和螯合物，作为治疗药物具有卓越的能力。

提出抗肿瘤的金属络合物如顺式二氯二氨合铂 (cis-dichlorodiamine platinum) 简称顺铂。抗病毒的金属络合物，如某些钨酸复盐 $[\text{NaW}_{21}\text{Sb}_9\text{O}_{86}]^{18-}$ ，1,10-菲咯啉螯合物。抗炎症的金属络合物，如 3,5-二异丁基水杨酸铜 (1)，以及金属奶粉和金属解毒剂等，正在不断发展。

§ 1.4 生物无机化学的发展前景

生物无机化学和其他化学一样，已开始转向微观结构和动态方向。现在已经提出一些理论和建立一些方法。今后的发展一方面是加强理论的研究，另一方面是联系实际解决一些生命过程中关键问题。

在基本理论方面，结合生物科学的特点来研究生物活性络合物在生物体内的动向和功能。(1) 研究活性络合物的结构-性质-效能关系，酶的反应机理和三级结构。(2) 测定活性络合物及类似物有关热力学和动力学的参数，并由此推测反应机理和反应最适条件。(3) 能否用酶做为有机合成中的实用催化剂，发展化学-生物技术来显著地改进核酸顺序。

在实际应用上，如何使生命金属与生物配体“装配”得当而具有活性，并且这种“装配”应在什么样有组织的反应介质中进行。这是一个实质性问题，涉及到脂质膜化学的表面化学反应。应该注意到金属离子及其各种络合物在体内必定要接触细胞，它们之间相互作用与生命过程关系密切。

一、在农业和能源方面的应用

动植物营养中应如何使生命金属离子与生物配体相匹配的合

理成分，这是一个复杂而需解决的问题，应该应用生物无机化学原理。

每一种元素都呈现一系列的生物效应，这些效应依赖于“最佳健康浓度”。控制它就能很好地为我们服务。例如，微量元素作为肥料施入土壤，在土壤和植物之间就有所竞争。因为土壤本身含有一些较强的络合剂，如腐植酸，它是一种含有许多羟基和羧基的多元阴离子物质。植物要吸收必需的金属微量元素，一定要存在有能与这种络合剂相竞争的螯合剂，并取得优先螯合。某些植物的根毛能分泌螯合剂，可溶解像 Fe_2O_3 和 CaCO_3 这类化合物，而使 Fe 和 Ca 便于吸收。

利用生态学和生物无机化学结合农业和能源研究，正是引人注目的方向和课题。例如，利用生物能源（生物量）是一种廉价可再生的循环能源。现在，许多国家利用秸秆、禽粪、废物来生产沼气作为农村能源。在沼气生产过程中，采用甲烷产生菌的培养液中添加微量元素（Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co 等）来提高产菌、产沼气的功效。还发现甲烷菌能把汞、铬等剧毒重金属转为甲基汞、甲基铬，为环境保护开辟了新途径。

二、金属络合物在环境保护方面的应用

由于人类活动的结果，进入环境的各种物质种类、数量、形态、途径都在增加。各种元素和分子与生命体的相互作用，引起人们极大的注意。如何定向地防止有害物质对环境的污染，以及创造必要的生物自净化的方法，就需要应用生物无机化学来查明污染金属离子作用的特点，阐明金属离子使人体中毒的机制，从而利用螯合作用进行解毒，减少污染，防止疾病增进健康。

利用氨基酸金属络合物的无毒新农药，包括杀菌剂、杀虫剂和植物生长激素已开始出现。有利于环境保护。

三、金属络合物在医药和营养化学中的应用

运用生物无机化学原理于医学临床，设法按需要和预定性能