

然构象^[5]。SOD 是一类金属酶,与过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶等一样,都在体内起清除自由基的作用,所以这类酶一旦遭到损伤,后果是很严重的,所以研究这类金属酶的辐射损伤及其对结构功能的影响将是很有意义的课题。

参 考 文 献

- [1] McCord, J. M., Fridovich, I., *J. Biol. Chem.*, **244**, 6049, 1969.
- [2] Michelson, A. M., *Superoxide and Superoxide Dismutases*, Academic Press, London, 1977.
- [3] Steinman, H., *Superoxide Dismutase*, Vol. I, CRC Press, Florida, pp 11—68, 1982.
- [4] Oberley, L. W., *Superoxide Dismutase* Vol. II, CRC Press, Florida, pp. 127—165, 1982.
- [5] Fridovich, I., *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*, Academic Press, New York,

- pp. 197—204, 1981.
- [6] Hassan, H. M., Fridovich, I., *Eur. J. Rheumatol. Inflammation*, **4**(2), 160, 1981.
- [7] Bannister, J. V. and Bannister, W. H., *Biochem. Edu.*, **9**, 42, 1981.
- [8] Richardson, J. S. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 1349, 1975.
- [9] Tainer, J. A. et al.: *Fed. Proc.*, **39**, 1976, 1980.
- [10] Cass, A. E. G. et al.: *Biochem. J.*, **183**, 127, 1979.
- [11] Dunbar, J. C. et al.: *Carlsberg Res. Commun.*, **45**, 349, 1980.
- [12] 李益新等,《生物化学与生物物理学报》, **16**, 480, 1984.
- [13] Malinowski, D. P. and Fridovich, I., *Biochemistry*, **18**, 5055, 1979.
- [14] Koppenol, W. H., *Bull. Europ. Physiopath. Resp.*, **17** (suppl.): 85, 1981.
- [15] 李益新等:《生物化学与生物物理进展》, **3**:38, 1983.

[本文于1984年4月11日收到]

混合配位络合物的结构稳定性及其生物学意义(上)

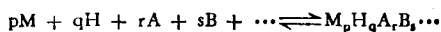
黄 仲 贤

(复旦大学化学系,上海)

在大自然中,生物体系内发生的各种生物化学反应的特异选择性和高效性常使人惊叹不已。现代分子生物学的发展已充分揭示了这与生物体内存在的各种生命金属元素息息相关^[1,2]。越来越多的证据支持下述论点,即金属离子是通过金属络合物,特别是它的复杂络合物—混合络合物(mixed complex)在生命体内发挥作用的。

混合络合物可分为混合金属络合物(mixed metal complex)和混合配体络合物(mixed ligand complex)。由于生物体内存在着大量的各种各样的配位体,它们的浓度大大超过体内的金属元素,因此生物体内大量、经常存在的是混合配体络合物。本文主要介绍有关混合配体络合物方面的内容和进展。

混合配体络合物的定义是几个不同的配位体同时络合于一个中心金属离子所生成的多元络合物。定量的描述可以用下式表达:



$$\beta_{pqrs} = \frac{[M_pH_qA_rB_s\dots]}{[M]^p[H]^q[A]^r[B]^s\dots}$$

其中 $M_pH_qA_rB_s\dots$ 即为混合络合物, M 为金属离子, H , A , $B\dots$ 为质子和各种配位体, $p, q, r, s\dots$ 为混合络合物中各组分的份数。如若 $p = 1$, 则为混合配体络合

物。当发生从配位水上质子解离,即生成羟基络合物。 $\beta_{pqrs}\dots$ 就是混配络合物的生成常数。它可以用多种物理化学方法测得,但目前获得的精确稳定常数主要来自 pH 电位滴定法。鉴于混合络合物是一个多元体系,涉及到一系列复杂的酸碱和电离平衡,同时为了精化计算结果,需要进行繁琐的数学处理。因此常借助于一系列计算机程序如 ZPLOT、MAGEC、MINIQUAD、COMICS 等,通过计算机模拟获得正确的二元和三元络合物的络合常数^[3-5]。近年来有些作者整理发表了已有的混配络合物的稳定常数^[6,7]。这些数据为估价药物和金属离子在生物体中的作用提供了重要依据^[8]。

可以通过许多实验方法直接检测混合络合物的存在。Neumann 等^[9]用超离心法和同位素 ^{64}Cu 示踪技术研究了血清白蛋白和各种氨基酸在入血清中对铜的竞争。正常人血浆中铜的浓度约为 $15\mu\text{M}$,其中 7% 是以铜-氨基酸形式存在。血浆中有 23 种氨基酸,总浓度为 3mM 左右。Neumann 等发现若把 23 种氨基酸以血浆中浓度与铜离子放在一起,它们络合的铜要比按各个氨基酸分别结合铜离子的浓度的总和大多得多。显然,除了氨基酸和铜离子的二元络合物外,混合氨基酸络合物无疑起着极为重要的作用。这一结论已为尔后

表1 人血清中 Cu^{2+} , Zn^{2+} 在氨基酸中的百分分配(计算机模拟结果)

络合物	所占%	络合物	所占%	络合物	所占%
$[\text{Cu}\cdot\text{Cyss}\cdot\text{His}]^-$	21	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Gly}]$	3	$[\text{Zn}\cdot\text{Cit}\cdot\text{Cys}]^{2-}$	43
$[\text{Cu}\cdot\text{Cyss}\cdot\text{H}\cdot\text{His}]^0$	17	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Leu}]$	2	$[\text{Zn}\cdot(\text{Cys})_2]^{2-}$	19
$[\text{Cu}(\text{His})_2]$	11	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Glu}]^-$	2	$[\text{Zn}\cdot\text{Cys}\cdot\text{His}]^-$	12
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Thr}]$	8	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Gln}]$	2	$[\text{Zn}\cdot\text{Cys}]$	3
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Val}]$	5	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Orn}\cdot\text{H}]^+$	2	$[\text{Zn}\cdot\text{His}]^+$	3
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Lys}\cdot\text{H}]^+$	5	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Pro}]$	1	$[\text{Zn}(\text{Cys})_2\cdot\text{H}]^-$	1
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Ala}]$	4	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Ile}]$	1	$[\text{Zn}(\text{His})_2]$	1
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Ser}]$	4	$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Trp}]$	1	$[\text{Zn}\cdot\text{Cys}\cdot\text{Gln}]^-$	1
$[\text{Cu}\cdot\text{His}\cdot\text{Phe}]$	3				

Orn 为鸟氨酸, Cit^+ 为柠檬酸

的计算机模拟结果更精确的说明^[10]: 在血液生理条件下, 混合配体络合物 $[\text{Cu}\cdot\text{Cyss}\cdot\text{His}]^-$ 和 $[\text{Cu}\cdot\text{H}\cdot\text{Cyss}\cdot\text{His}]^0$ 占络合物中铜总量的 38%, 二元络合物 $[\text{Cu}(\text{His})_2]$ 占 11%, 而游离铜离子的浓度仅为 10^{-11}M 左右。具体分布见表 1。这些三元络合物用超离心法在正常人血清中都被分离, 并予以鉴别^[11]。除此以外, 旋光色散、核磁共振、标记示踪技术、色谱及电泳等方法都能直接检知混合络合物的存在。

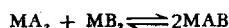
审度一下混配络合物的稳定性, 可以看到它要比相应的二元络合物稳定。为什么混配络合物要比普通络合物稳定? 这种额外的稳定性与混配络合物的结构有何关系? 混配络合物又是怎样在生物过程中起作用的等问题, 我们下面分别予以阐述。

混合配体络合物的稳定性与结构

混配络合物的稳定性和结构的关系, 大致可以归纳如下:

(一) 统计因素有利于混配络合物的生成

Dewitt^[12]等在 1954 年首先提出用逆歧化常数 X 来定量描述混配络合物生成的倾向:



$$X = \frac{[\text{MAB}]^2}{[\text{MA}_2][\text{MB}_2]}$$

如果仅考虑统计因素, $\log X = 0.6$ 。如果把上式演化, 则

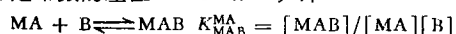
$$\begin{aligned} \log X &= 2 \log \beta_{\text{MAB}}^{\text{M}} - (\log \beta_{\text{MA}_2}^{\text{M}} + \log \beta_{\text{MB}_2}^{\text{M}}) \\ &= (\log K_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}_2}^{\text{M}}) + (\log K_{\text{MAB}}^{\text{MB}} - \log K_{\text{MA}_2}^{\text{M}}) \end{aligned}$$

结果就更明确, 即由于统计因素混配络合物的生成要比 MA_2 和 MB_2 等二元络合物生成更为有利。Shar-ma^[13]等把混配络合物 $\text{MA}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{D}_d\cdots$ 生成的统计概率表达为 $\frac{N!}{a!b!c!d!\cdots}$, 其中 N 为混配络合物中总配位

数, $a, b, c, d\cdots$ 为各类配体在混配络合物中的数目。例如, 对一个由 6 个单齿配位体所组成的八面体混配络合物, 其生成的可能性要比 $\text{MA}_6, \text{MB}_6\cdots$ 等二元

络合物大 719 倍。

另一种常用来表征形成混配络合物统计因素的方法是比较 MAB 与它的母体二元络合物 MA 或 MB 之间稳定常数的差值 $\Delta \log K_{\text{M}}^{[14]}$, 即



或



所以

$$\begin{aligned} \Delta \log K_{\text{M}} &= \log K_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}}^{\text{M}} = \log K_{\text{MAB}}^{\text{MB}} - \log K_{\text{MA}}^{\text{M}} \\ &= \log \beta_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MA}}^{\text{M}} - \log K_{\text{MB}}^{\text{M}} \end{aligned}$$

上式 $\Delta \log K_{\text{M}}$ 也是反应 $\text{MA} + \text{MB} \rightleftharpoons \text{MAB} + \text{M}$ 的平衡常数。通常, 在二元络合物中, 络合第一个配位体总要比第二个容易, 所以逐级稳定常数 $\log K_{\text{MA}}^{\text{M}} > \log K_{\text{MA}_2}^{\text{MA}}$ 。同样, 如果没有其他因素, 在混配络合物中 $\Delta \log K_{\text{M}}$ 也总是负值。一般它随着络合物的几何构型和配体的啮数而改变。对于双齿配位体的八面体络合物 $\Delta \log K_{\text{M}}$ 应为 -0.68 。二价铜离子因 Jahn—Teller 效应产生的畸型八面体结构, $\Delta \log K_{\text{dist}} = -0.9^{[15]}$ 。

上述两个常数常被用来表征混配络合物生成能力。表 2 为若干过渡元素混配络合物的歧化常数, 其中绝大多数都大于 0.6, 此结果表明统计因素在混配络合物中确实起作用。同时, 好些数值比 0.6 要大很多, 说明除了统计因素外, 还有其他各种因素促进着混配络合物的生成。

表 2 若干过渡元素混配络合物歧化常数^[16]

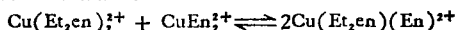
MAB	$\log X$			
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\text{M}\cdot\text{En}\cdot\text{Hm}^{2+}$	0.61	0.53	1.53	0.65
$\text{M}\cdot\text{En}\cdot\text{Ser}^+$	0.94	1.18	0.77	1.13
$\text{M}\cdot\text{Hm}\cdot\text{Ser}^+$	1.23	0.95	2.94	1.22

En 为乙二胺, Hm 为组胺

(二) 空间效应

(1) 配体的体积效应。对任一个二元络合物如果

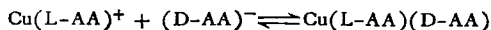
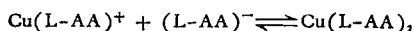
配体的体积较大,则二级络合物生成会受到空间障碍。如有一个体积小的第二配体存在,则有利于生成空间位阻较小的混配络合物。例如 NN'-二乙基乙二胺的铜络合物就倾向于与乙二胺生成混配络合物^[17]:



此反应之 $\log X = 1.83$, 比只具有统计效应的 0.6 要大得多。

(2) 中心原子的配位数与配位体配位原子数相当。很显然, 如果混配络合物或它的母体二元络合物能使中心原子的配位数得到满足, 既不过剩又缺乏, 就可以得到最稳定的体系。混配络合物无疑具有较大的适应性。这种现象在多吡配体中是经常发生的^[18], 例如在铜-亚氨基二乙酸-乙二胺混配体系中, $\log X = 1.9$ 。

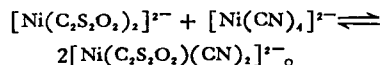
(3) 光学活性配体的空间选择性。具有不对称碳原子的旋光性配体, 生成混配络合物的能力是不同的。也即下述反应的平衡常数有同有异:



L-AA 和 D-AA 分别代表左旋和右旋氨基酸。丙氨酸等上述两反应的平衡常数是相同的。对组氨酸情况则不同了。epr 法测得 $\text{Co}(\text{D-His})(\text{L-His})$ 的 $\log X = 1.1$ ^[19]。从分离得到的 $\text{Co}(\text{L-His})_2$ 和 $\text{Co}(\text{D-His})(\text{L-His})$ 的晶体 X 射线分析证实了在两者中组氨酸都是三齿的。但由于不同的光学活性, 配位体在络合物中的相对位置却有很大的差别。镍与组氨酸有相似的情况。

(4) 母体二元络合物几何构型的匹配。许多混配络合物不能形成的原因之一来自这种空间位阻。S. Kida^[20] 曾报道说, 通常如果母体络合物具有不同的几何构型, 则很难生成稳定的混配络合物。例如八面体的二价镍络合离子 $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 和 $\text{Ni}(\text{En})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 不

和平面四边形的二价镍络合物 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_2^{2-}$ 双二硫代草酸合镍(II)酸根和 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 反应生成混配络合物。然而具有相同构型的后面二化合物却可以生成混配络合物



对于 Cu^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等也有相类似的情况。

(三) π -键生成对混配络合物稳定性的影响

从右图中可以看到 CuDipy^{2+} 有强烈的倾向与具有两个负氧配位原子的邻苯二酚(Pyr)结合, 而对于以两个氮配位的邻苯二胺的结合却相当不稳定。产生这种促使混配络合物稳定性巨大增长的原因在于 π -反馈键的生成。通常如果第二个配位体参与并增强非定域的大 π 共轭系统, 则该混配络合物更趋于稳定(如邻苯二酚), 反之则不利于混配络合物的生成(如邻苯二胺)。图 1 中还表明如用乙二胺或氨基酸替代 2, 2'-联吡啶, 由于它们本身不具有 π 电子轨道, 无法生成 π -反馈键, 混配络合物的稳定因素就只来自统计因素了。

这种解释得到以下两个实验事实的支持: epr 的研究表明氮杂环配位体确实从铜离子接受 π 电子云, 氧原子的配位增强了这种电子云的转移。Mohan 等研究了 $\text{Cu} \cdot \text{Dipy} \cdot \text{A}$ (A 为乙二胺、组胺、甘氨酸、邻苯二酚等)混配络合物热力学, 发现使混配络合物趋于稳定的因素是焓变, 而熵变却是负效应。这明确表明是由于 π -键生成的缘故。对于其它具有 d 电子的过渡元素离子, 也具有与二价铜相同的 π -反馈键的稳定效果(见表 3)。

(四) 电荷中和效应

实验发现乙二胺和草酸阴离子形成络合物时

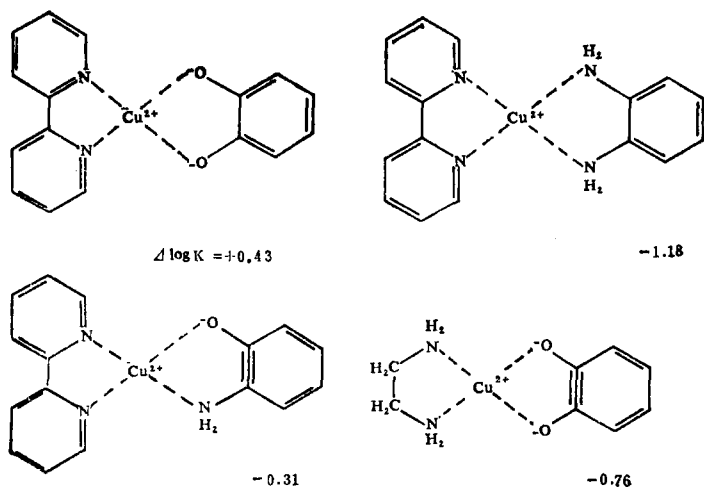
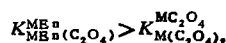


图 1 $\text{Cu} \cdot \text{Dipy} \cdot \text{A}$ 混配络合物的稳定性^[21]

表3 若干3d离子混配络合物的 π -反馈键效应^[21]

MAB	$\Delta \log K_M$				
	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
M·Dipy·Pyr	+0.42	+0.76	+0.36	+0.43	-0.01
M·Dipy·En	≤ -1.0	-0.27	-0.18	-1.29	-0.49

例如

$\log K_{Cu}^{CuC_2O_4} = 4.78$, $\log K_{Cu}^{CuC_2O_4} = 3.93$ 。这是

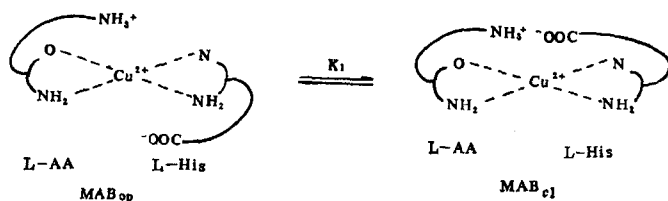


图2 开放型和闭锁型三元络合物的平衡

MAB_{op} 称为开放型混配络合物, MAB_{cl} 称为闭锁型混配络合物。 $K_1 = [MAB_{cl}]/[MAB_{op}]$ 为该反应的平衡常数。它也可以通过下述算式求得^[22]:

$$K_1 = \frac{10^{\Delta \log K_{M(exp)}}}{10^{\Delta \log K_{M(op)}}} - 1$$

因此,测得 $\Delta \log K_{M(exp)}$ 则可以求得 K_1 , 算得 MAB_{cl} 存在的百分数 (见表4)。从 $\Delta \log K_{Cu(exp)}$ 和 $\Delta \log K_{Cu(op)}$ 来看,很明显分子内的静电作用增进了混配络合物的稳定性。

(五) 混配络合物分子内配体—配体共价键的生成

三元络合物配位球体内配位体之间生成新的共价键,从而稳定混配络合物最突出的例子就是配位体分子间 Schiff 碱的生成。这方面 D. L. Leussing 作了大量的工作^[23]。他们观察到丙酮酸或水杨醛 (Sal⁻, 它是生物体内的重要配位体,也是转氨酶辅因子磷酸吡

由于静电相互作用,生成 CuEnC₂O₄ 的焓变要比 Cu(C₂O₄)₂²⁻ 时负些。同时由于混配络合物是电中性的,水合焓也要正得多。因此混配络合物的生成具有大的负 ΔF 值。但实际上,它所产生的效应并不如想象中那么大。

这种静电相互作用还可以在混配络合物分子内发生。例如 Cu(L-Asp)(H·L-Lys) 就要比 Cu(L-Ala)(H·L-Lys)⁺ 来得稳定^[22]。这种现象在 Cu(H·L-His)(L-AA)⁺ 的混配络合物中也可以看到。这是羧酸阴离子和季胺阳离子间静电作用的后果:

表4 混配络合物分子内静电作用

Cu·A·B	$\Delta \log K_{Cu(exp)}$	$\Delta \log K_{Cu(op)}$	K_1	CuABcl %
Cu $\left(\begin{smallmatrix} \text{D-His} \\ \text{L-His} \end{smallmatrix} \right) \left(\begin{smallmatrix} \text{L-Ser} \\ \text{L-Thr} \\ \text{L-Met} \end{smallmatrix} \right)$	-0.68	—	—	—
Cu(L-His)(L-Orn·H) ⁺	-0.43	-0.68	0.78	44
Cu(L-His)(L-Lys·H) ⁺	-0.51	-0.68	0.48	32
Cu(L-His)(L-Arg·H) ⁺	-0.48	-0.68	0.58	47

哆醛的模型化合物)和各种氨基酸生成 Schiff 碱的反应,若有金属离子存在时反应被大大加速。这是由于下列反应的原因:

当然, Schiff 碱的生成也大大促进了混配络合物

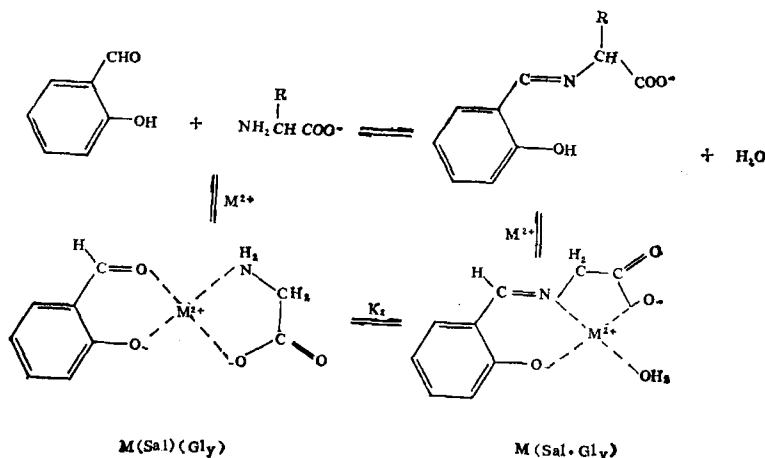


图3 M(Sal)(AA) 混配络合物的生成

表 5 M(Sal)(Gly) 混配络合物的平衡常数

M ²⁺	$\log K_{M(Sal)^- \cdot Gly}$	$\log K_{MGly}$	$\Delta \log K_M$	$\Delta \log K_{M(op)}$	K_1	M(Sal·Gly) _{C1} %
Mn ²⁺	5.11	2.65	2.46	-0.38	690	99.9
Ni ²⁺	7.17	5.63	1.54	-0.38	80	98.8
Cu ²⁺	10.79	8.12	2.67	-0.9	3710	~100
Zn ²⁺	6.78	4.88	1.90	-0.38	190	99.5

的生成。这一点在表 6 中是十分明显的。表 5 中的数值表明,由于配位体间共价键的生成,导致混配络合物稳定作用要比统计因素的影响大得多。因此毫不奇怪,在水溶液中主要是 M(Sal·Gly)_{C1} 形式存在。

(六) 次级键对混配络合物的影响

次级键在这里主要指疏水基团间(如芳香环或烃链)的相互作用(hydrophobic interaction)和氢键。三元络合物中“芳香堆砌”效应(Aromatic-ring stacking)是其重要内容。它是 Sigel 首先在 1974 年研究 Cu·Dipy·ATP 混配络合物时注意到的。他们研究了一系列三元络合物,包括 Cu·Dipy·AMP(一磷酸腺苷),M·ATP·Trp·Cu·Dipy·Nucleotide(腺苷),M·ATP·A(A 包括 2,2'-联吡啶,4-(2'-吡啶)-咪唑,2-氨基羧酸,4-氨基甲基咪唑及乙二胺等),发现混配络合物的稳定性随着各种配位体芳香性增减而增减。例如,M·ATP·Trp 要比 M·ATP·Phen(邻菲罗啉)的稳定性要小。他提出了下述芳香环堆砌结构(图 4)^[24]。表 6 结果表明,在上述混配络合物中,芳环堆砌的结构占主导地位或占相当重要的地位。对于 Zn·Phen·Leu⁺ 芳香环与烷烃链间的疏水作用也为 NMR 所证实,而且发现随着烃链的增长,这种作用也增强,混配络合物也愈稳定。

Perrin 等发现如把乙二胺或组胺加入到铜-丝氨酸或铜-水杨酸 1:1 体系中去,由于氢键的生成,这些

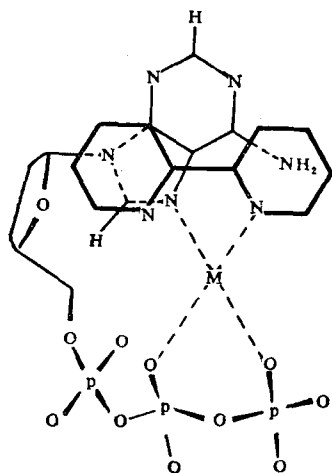
图 4 (M·Dipy·ATP)²⁻ 混配络合物的芳环堆砌结构

表 6 ATP 混配络合物的平衡常数

M·ATP·A	$\Delta \log K_{M(exp)}$	$\Delta \log K_{M(op)}$	K_1	MAB _{C1} %
Mg·ATP·Phen ²⁻	0.55	-0.38	7.51	88.3
Ca·ATP·Phen ²⁻	0.53	-0.38	7.13	87.7
Mg·ATP·Trp ³⁻				(~30)
Mn·ATP·Trp ³⁻	-0.96	-1.31	1.24	55
Cu·ATP·Trp ³⁻	-1.30	-1.53	0.70	41
Zn·ATP·Trp ³⁻	-0.18	-0.80	3.17	76

混配络合物更趋稳定。

(七) 自旋态的影响

Kato^[27]从配位场原理出发,对过渡元素混配络合物的生成提出了一个判据:任何一对配位体如若它们同某一过渡元素只生成高自旋络合物,抑或都只生成低自旋络合物,则它们可以同该过渡元素生成混配络合物。例如甘氨酸和乙二胺它们分别同二价镍离子生成高自旋的络合物,因此它们可生成 Ni·Gly·En 混配络合物。同样也可生成低自旋的混配络合物 Fe·Phen·(CN)₂⁻ 或 Fe(Phen)₂(CN)₂。反之,如果一个配位体与一金属离子生成高自旋络合物,而另一配体与其生成低自旋络合物,则通常很难形成混配络合物。即使因为其他因素生成了混配络合物,它也倾向于歧化反应,分别生成高自旋和低自旋的二元络合物。

(八) HSAB 的共生效应(Symbiosis)

Jorgenson^[28]指出,有些配体总是倾向于聚集在一起,配位于同一中心离子。它们对络合物生成焓的贡献要比单纯统计因素的大。他认为那里存在着一个“真正的无机化学的共生作用”。这种在混配络合物生成过程中,相同性质的配体,倾向于聚集在同一络合物中以达到相互稳定的效果,这就是著名的硬软酸碱理论 HSAB 中的共生效应。例如,在混配络合物 [Co(NH₃),X]²⁺ 中(X⁻为卤素阴离子),如果比较卤素离子 I⁻和 F⁻,则 [Co(NH₃),F]²⁺ 要比 [Co(NH₃),I]²⁺ 稳定得多。与此相反,在 [Co(CN),X]³⁻ 中则 I⁻的混配络合物要比 F⁻的络合物稳定得多。同样,作为非常软的碱 H⁻,它可以生成 [Co(CN),H]³⁻ 混配络合物,却无法生成 [Co(NH₃),H]²⁺ 混配络合物。

最后,应该谈一下咪唑环(Im)生成混配络合物的能力。咪唑是个芳香杂环,它的 π 受体能力要比 2,

2'-联吡啶的能力弱些,它与联吡啶一样,更愿意选择以氧配位的第二个配体作为伙伴,以组成更稳定的混配络合物。这从表7中是一目了然的。

表7 M·Im·A 混配络合物的平衡常数

咪唑衍生物	A	$\Delta \log K_M$		
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
L-His	C ₂ O ₄ ²⁻		-0.56	
	Gly	-0.74	-0.68	-0.26
Hm	En	-1.04	-1.2~-1.4	-0.44
	Gly	-0.73	-0.65	-0.43
	En	-1.32	-1.49	-0.74

这里使我们联想到一个十分有意义的问题:在混配络合物中已经配位的第一个配体,影响着第二个配位体的存在。即它们按照上述各个原则,相互协同相互组合以求组成最稳定的混配络合物体系。它意味着在低分子络合物中就已经固有着“自我组织”(Self-Organizing)的能力^[27],这种能力与有机体中所存在的许多化学反应的高度特异性和选择性,甚至与生物体的相互识别不能没有一定的联系。事实上咪唑环作为组氨酸、组胺或嘌呤碱基的组成部分或活性基团,在生物体系中所表现的广泛的配位能力,在组成重要生物分子和呈现各种生物功能的能力,就是一个极好的佐证。

参 考 文 献 (上)

- [1] Eichhorn, G. L. (ed.): *Inorganic Biochemistry*, Vol. 1—2, Elsevier Amsterdam, 1973; *Advances in Inorganic Biochemistry*, Vol. 1—4, Elsevier Biomedical, New York, 1982.
- [2] Sigel, H. (ed.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 1—14 (to be continued), Marcel Dekker, New York and Basel, 1973—1984.
- [3] Huang, Z. X. (黄仲贤), and Williams, D. R.: *Inorganica Chimica Acta*, **56**, 41, 1981.
- [4] Huang, Z. X. (黄仲贤), and Kalvin Q. et al.: *Agents and Actions*, **12**, 536 (1982).
- [5] Huang, Z. X. (黄仲贤), and Williams D. R. et al.: *Polyhedron*, **1**, 153, 1982.

- [6] Marcus, Y.: *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 273 1969.
- [7] Perrin, D. D.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Part B, (IUPAC Chemical Data Series, No. 22), Oxford, Pergamon Pr., 1979.
- [8] Williams, D. R.: *Coord. Chem.*, **20**, (ed. Banerjee, D.), Pergamon Press, Oxford and New York, 1980.
- [9] Neuman, P. Z. and Sass-Kortsak, A.: *J. Clin. Invest.*, **46**, 646, 1967.
- [10] Fiabane, A. M. and Williams, D. R.: *The Principles of Bioinorganic Chemistry*, The Chemical Society, London, **56**, 1975.
- [11] Sarkar, B. and Kruck T. P. A.: in *Biochemistry of Copper* (eds. J. Paisach et al.), Acad. Press, New York, 1966.
- [12] Dewitt, R. and Watter J. I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3810, 1954.
- [13] Sharma, V. S. and Schubert, J.: *J. Chem. Educ.*, **46**, 506, 1969.
- [14] Sigel, H. and McCormick, D. B.: *Accounts Chem. Res.*, **3**, 201, 1970.
- [15] Sigel, H.: *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 394, 1975.
- [16] Perrin, D. D. et al.: *J. Chem. Soc.*, (A), 1755, 1967.
- [17] Sovago, I. and Gergely, A.: *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 233, 1979.
- [18] Bhattacharya, P. K.: *J. Sci. Ind. Res.*, **40**, 382, 1981.
- [19] McDonald, C. C. and W. D. Phillips: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2736, 1963.
- [20] Kida, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 981 (1959); **33**, 587, 1365, 2269, 1960.
- [21] Griesser, R. and Sigel, H.: *Inorg. Chem.*, **9**, 1238, 1970.
- [22] Sigel, H.: in *Coord. Chem.*, **20**, (ed. D. Banerjee), Pergamon Pr., Oxford and New York, 1980.
- [23] Leussing, D. L.: in *Met. Ions in Biol. Syst.*, **5**, 1, 1976.
- [24] Sigel, H. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2750, 1974; **98**, 730, 1976; in *Adv. Soln. Chem.*, (eds. I. Bertini et al.), 149, Plenum, 1981.
- [25] Kato, M.: *Z. Phys. Chem.*, **23**, 391, 1960.
- [26] Jorgenson, C. K.: *Inorg. Chem.*, **3**, 1201, 1964.
- [27] Sigel, H.: *Inorg. Chem.*, **19**, 1411, 1980.

[未完待续]

(上接第30页)

- 1977.
- [4] Skehel, J. J. et al.: *Virology*, **44**, 396, 1971.
- [5] 华家桢等:《实用蛋白质化学技术》, P. 162, 上海科学技术出版社, 1982.
- [6] Laemmli, U. K.: *Nature*, **227**, 680, 1970.
- [7] Oxford, J. J. et al.: *Virology*, **74**, 394, 1976.
- [8] Hauptmann, R. et al.: *J. Gen. Virol.*, **64**, 215, 1983.
- [9] Lamb, R. A. et al.: *Virology*, **112**, 1746, 1981.

- [10] Krohn, K. A. et al.: *Biochim. Biophys. Acta*, **490**, 497, 1977.
- [11] Darveau, A. et al.: *J. Virology Methods*, **4**, 77, 1982.
- [12] Cleveland, D. W. et al.: *J. Biol. Chem.*, **252**, 1102, 1977.
- [13] Brand, C. M.: *J. Gen. Virol.*, **36**, 385, 1977.

[本文于1984年3月20日收到]