CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI)MAR. 2003 Vol. 61, No. 1, pp.79~86

專題報導

無機生物配位化學

陳建宏[1] 李建明[1] 謝忠宏[2] 廖文峰[1]

[1] 國立清華大學化學系

[2] 國立彰化師範大學化學系

摘要：生物的生命現象維持依靠的是許多化學反應的發生。金屬酵素存在於許多生物體內，控制著這些重要化學反應發生與否。金屬酵素的活性中心由金屬原子與胺基酸所構成，換言之猶如無機化學裏的配位化學。在生物化學金屬酵素的研究中常需要配位化學的知識來提供驗證或協助，在如此息息相關的情況下產生了近來的一熱門研究領域"無機生物化學"。無機生物化學的內容包含了合成一些模擬金屬酵素活性中心結構的模型化合物，再以這些模型化合物為基礎來探討金屬酵素如何催化化學反應的發生？包含了金屬原子或其所鍵結的配位基(胺基酸)在催化過程中所扮演的角色。除此之外也希望能合成一些催化劑應用於人類的生活上。

關鍵字：金屬酵素、配位化學

陳建宏

清華大學化學系博士班

李建明

清華大學化學系博士班

謝忠宏

彰化師範大學化學系碩士班

廖文峰

清華大學教授(民國 91 年迄今)
彰化師大化學系教授(民國 83-91)
彰化師大化學系副教授(民國 80-83)
中教師副研究員(民國 78-80)
美國德州農工大學博士(民國 78)
中興大學化學理學士(民國 70)

前　言

生命的奇蹟在於細胞內無數的化學反應可以自然、精確並快速的發生，而這些奇蹟都得歸功於酵素。近來由於各種含金屬之酵素不斷的被發現，金屬元素在生物體中所扮演的角色已引發無機及生化學家廣泛的探討。此外含金屬之配位化合物亦已應用在醫學的診察與治療上。[1]

無機生物化學主要探索金屬元素在生物體中之生成與功能，及如何將金屬元素加入生物系統中作為指示劑(probes)或藥物(drugs)。金屬蛋白質(metalloproteins)中負責執行催化功能的稱為金屬酵素(metalloenzymes)，大部分金屬酵素之活化中心結構為配位化合物或有機金屬化合物，其活化中心之主要功用在於電子傳遞(electron-transfer)、氧分子之傳遞 (dioxygen transport) 或小分子之活化(small molecules activation)，如 O_2、H_2、N_2、CO、H_2O……等。扮演電子傳遞角色之主要金屬酵素為(a)Iron-Sulfur Proteins、 (b)Blue Copper Proteins 、(c)Cytochromes；負責氧分子傳遞之主要蛋白質為(a)Hemoglobin-Myoglobin 、 (b)Hemerythrin 、(c)Hemocyanin；負責小分子活化之主要金屬酵素例子則有 (a)H_2 ： hydrogenase 、 (b)CO ： CO-dehydrogenase (CODH)、(c)N_2：nitrogenase。

以下我們將介紹數種金屬酵素並針對其結構及功能作一概述。希望這些簡短的介紹能夠讓大家了解配位化學在金屬酵素研究的領域所扮演的角色。

一、氫化酵素 Hydrogenases

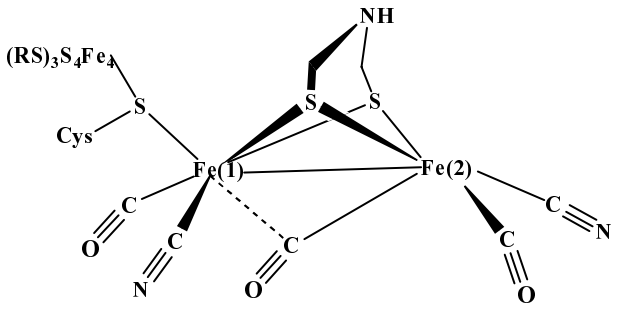
為了享有更舒適的生活，人類不斷的耗用自遠古時代所累積的各種能源。近來能源耗用後所造成的污染問題日益嚴重。現在科學家除了一邊致力於解決污染問題，也一邊致力於尋找新的無污染或低污染能源。正當人類為尋找無污染能源而頭痛不已的同時，在某些微生物體內完整的自給自足能量系統卻在遠古時代早以悄然成形。氫氣，燃燒產生熱量及水，可作為無污染能源的絕佳選擇。在一些細菌體內存在某些金屬酵素，其功用是將質子還原產生氫氣來調節細菌的還原能力；或是氫氣氧化產生二個質子及二個電子作為能量來源。[2,3](eq.1) 這些可以催化上述可逆反應的金屬酵素稱之為氫化酵素(hydrogenases)(H_2ase)。

$$H_2 \xrightleftharpoons{\text{hydrogenase}} 2H^+ + 2e^- \qquad (1)$$

目前已知的氫化酵素(H_2ase)根據其活化中心所含金屬的相異大致可區分為兩種類型：[Fe]-only Hydrogenase([Fe]-only H_2ase)；[NiFe] Hydrogenase([NiFe] H_2ase)。其中[NiFe] Hydrogenase 又可細分為[NiFe] Hydrogenase 及[NiFeSe] Hydrogenase，差別只是在於前者結構中 Ni 上所鍵結的一個 S-cysteine 被 Se-cysteinen 所取代。

1.[Fe]-only Hydrogenase ：

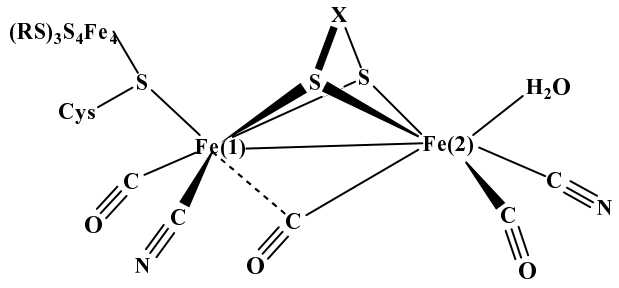
[Fe]-only H_2ase 主要進行氫氣的生成反應，並且對氧氣相當敏感。目前已知的結構是從厭氧性微生物中所提煉出來的，如 Clostridium pasteurianum(CpI) 及 Desulfovibrio desulfuricans (DdH)。在 DdH 的結構，如圖一 [4] 中呈現出一特殊含六個鐵原子的活化中心(即 H-cluster)，此 H-cluster 包含了一[Fe_4S_4]cubane cluster 及雙核[Fe-Fe]的 sub-cluster，cubane cluster 與 sub-cluster 中間由 S-cysteine 連接起來。結構中雙核中心由兩個鐵原子 Fe2 及 Fe1 所構成，並以一個 di(thiomethyl)-amine 和一個 CO 配位基(初期認為此為 OH^-或 O，最近由紅外線光譜分析推證為 CO 配位基)架橋鍵結起來。這兩個鐵原子上各皆有兩個非生物性的雙原子配位基，根據紅外線光譜分析已證實是一氧化碳(CO)及氰酸根(CN^-)。其中 Fe2 是一個五配位的結構，而 Fe1 和[4Fe4S]上 S-cysteine$_{503}$ 鍵結形成一六配位結構。研究證據顯示氫氣主要鍵結位置在 Fe2 上。



圖一

至於 *Clostridium pasteurianum*(CpI)活化中心的結構，如圖二 [5]，和 DdH 是非常類似的，主要的差別在於：第一，在 DdH 中，架橋配位基是一個 di(thiomethyl)-amine 和一個 CO 配位基，而 CpI 中架橋配位基是原子是兩個

S 原子及一個 CO 配位基。第二，在 DdH 中，Fe2 具有一個空位鍵結位置，而 CpI 中 Fe2 了鍵結一個水分子。第三，由於養菌過程環境的不同，導致其氧化還原狀態不同，DdH 是還原態而 CpI 是氧化態。



圖二

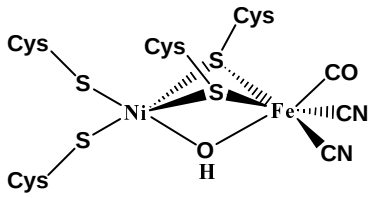
到目前為止所合成出只含鐵的氫化酵素結構模型化合物，包含了 Rauchfuss *et al* 的 $[Et_4N]_2$ $[Fe^{I}{}_2(\mu\text{-S-}(CH_2)_3\text{-S})(CO)_4(CN)_2]$、$[Et_4N]_2$ $[Fe_2\{(SCH_2)_2\text{-NMe}\}(CO)_4(CN)_2]$、[6,7] Darensbourg *et al* 的$[(\mu\text{-S-}(CH_2)_3\text{-S})Fe^{I}{}_2(CO)_6]$及$[(\mu\text{-S-}(CH_2)_3\text{-S})Fe^{I}{}_2(CO)_5(CN)]^-$。[8] 而我們實驗室也合成了模擬氫化酵素的結構，例如: $[PPN][Fe(CO)_2(CN)(S,NH\text{-}C_6H_4)]$、$[PPN][Fe(CO)(CN)(S\text{-}C_4H_3N_2)_2]$、[9]$[PPN][Fe(CO)(CN)(S\text{-}C_4H_3S)_2(C_8H_6N_4)]$、$[PPN]_2$ $[Fe(CO)_2(CN)(\mu\text{-S，S-R})]_2$ (R = C_6H_4、m-C_6H_4-CH_3)及$[PPN]_2$ $[Fe(CO)_2(CN)_2(\mu\text{-SEt})]_2$、$[PPN][(CO)_2(CN)Fe(\mu\text{-SEt})_3(CO)_2(CN)]$。

2.[NiFe] Hydrogenase([NiFe] H_2ase)：

[NiFe] Hydrogenase 在催化過程傾向氫氣的消耗，而且對氫氣的反應速率是 Fe-only H_2ase 的 100 倍。目前已知的晶體結構是從 *Desulfovibrio gigas* (*D. gigas*，氧化態)和 *D.vulgaris Miyazaki F* (氧化態及還原態)以及 *Desulfomicrobium baculatum* (*D. baculatum*，還原態)所得到的。

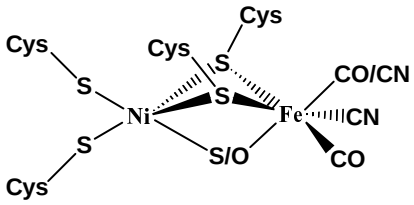
所有[NiFe] Hydrogenase 的結構，如圖三[10]，是非常類似的，其活化中心金屬是由一個鐵原子和一個鎳原子所構成。就 *D. gigas* 的結構而言，Ni 上鍵結了四個 S-cysteine，並且以其中的二個 S-cysteine 當 bridge ligand 和 Fe 鍵結起來。此外還有氧原子當第三個 bridge ligand。至於 Fe 部分，Fe 還鍵結了三個特殊的非生物性的配位基，從 IR 光譜分析已證實為一個 CO 及二個 CN^-。此時 Fe 的結構呈現八面體型(Oh)，而 Ni 則是一個 distorted square planar 的幾何結構。當其進行還原反應時，中間的氧原子會消失而留下一個空位，如此 H_2 或 H^-就可能在此狀態下鍵結發生反應導致分子結構進行重排，使鍵結空位的對位是 CO 配位基，再藉由 CO 的特性來穩定反應。

D. gigas, oxidized



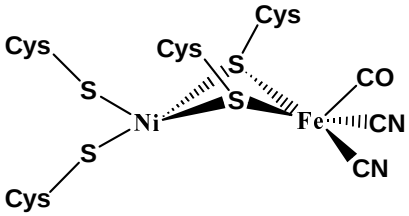
Ni---Fe＝2.9Å

D.vuigaris Miyazaki F, oxized



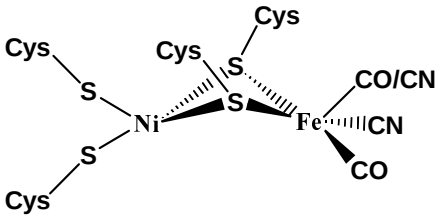
Ni---Fe＝2.55Å

D. baculatum, reduced [NiFeSe]H2ase



Ni---Fe＝2.5Å

D.vuigaris Miyazaki F, reduced



Ni---Fe＝2.59Å

圖三

D.vulgaris Miyazaki F 和 *D. gigas* 的結構最大的不同是在於在 *D. vulgaris Miyazaki F* 結構中，Fe 上所鍵結的三個非生物性的配位基，分別是二個 CO 及一個 CN^-或一個 CO 及二個 CN^-，而第三個 bridge ligand 推測為 S。[11] 在性質上: *D. gigas* 為 Ni-A state，而 *D. vulgaris* 為 Ni-B state。所謂的狀態是根據 *D. gigas* 在 EPR 光譜方面相對應至紅外線光譜與 *D. gigas* 本身的氧化還原態所作的分類，大致上可分成 Ni-A、Ni-B、Ni-C、Ni-SU、Ni-SR、Ni-L、與 Ni-CO。其中 Ni-A 和 Ni-B state 都不具有活性，差異在於 Ni-A 必須在氫氣或強還原劑下潛伏一段時間才能形成具有活性的酵素，而 Ni-B 只需短時間就可形成。在這些不同的狀態中，活化中心 Fe 的價數維持正二價不變，然而 Ni 的價數則隨著狀態有三價、二價、一價的變化。這種情形可能是由於 Ni 周圍有$[Fe_4S_4]$、$[Fe_3S_4]$、$[Fe_3S_4]$、cytochrome c_3 依序排列至蛋白質的表面，藉由其間相當短的距離作為電子傳遞的管道，因此電子才能夠由活化中心經此一通道(e^- channel)連接到蛋白質的表面。所以，Ni 在整個催化的過程具有調節電子的能力。這也同時合理的解釋了[NiFe] H_2ase 活化中心是深藏在蛋白質中，因此結構受到了保護不易遭受破壞，再藉由特殊的管道來進行催化氫氣的反應。

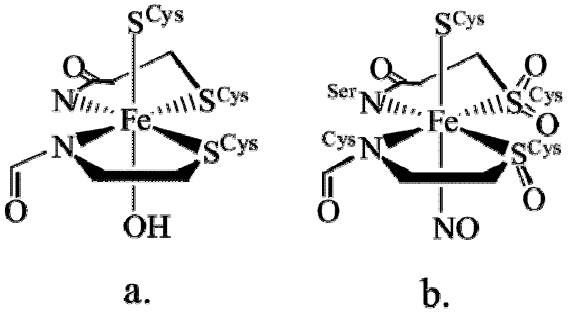
D. baculatum 和 *D. gigas* 的結構非常類似，差別只在於將 *D. gigas* (氧化態)結構中，Ni 上所鍵結的一個末端 S-cysteine 由 Se-cysteine 取代，稱為[NiFeSe] H2ase。[NiFeSe] H2ase 主要是進行氫氣的消耗，而且在所有氫化酵素中是對氧氣最不敏感的。

目前已合成的模型化合物，包括了 Rauchfuss *et al.* 的$[Et_4N]_2[Fe(SC_6H_5)_2(CN)_2(CO)_2]$及$[Et_4N]_2[Fe(S_2C_6H_4)_2(CN)_2(CO)]$。[12] 而我們實驗室也合成了一些類似的模型化合物，包括了$[PPN][(CN)_2(CO)_2Fe(S,S\text{-}CR)]$ (R=OEt、NEt_2)、[13] $[PPN]_2[(CN)_2(CO)_2Fe(S,S\text{-}CS)]$。藉由合成這些模型結構並進行化學性質的探討，將有助於更了解[NiFe] H_2ase 的特性。

二、Nitrile Hydratase[14]

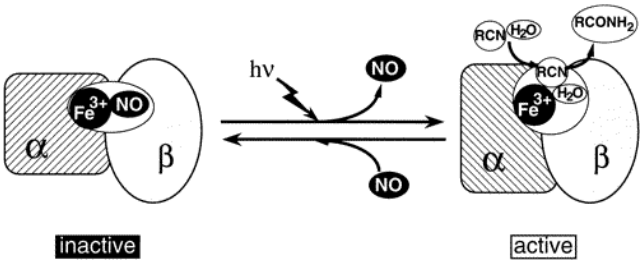
Nitrile hydratase 主要的功能是催化 nitriles(R-C≡N)進行水解(Hydration)反應而得到 amide($R\text{-}C(O)NH_2$)，值得注意的，此種金屬酵素已經被應用到工業上，每年的產值超過了三萬噸，Nitrile Hydratase 的活化中心具有 non-heme 的 “鐵” (Fe-type NHase)和 non-corrinoid 的 “鈷”(Co-type NHase)兩種形式，由 X-ray 吸收光譜的鑑定，此兩種形式的金屬酵素具有類似的配位環境，但至目前為止只有活化態與抑制態的 Fe-type NHase 的晶體結構被分析出來，而 Co-type NHase 尚未有完整的晶體結構證據。

活化態的 Fe-type NHase 的活化中心結構如圖四(a)，由單核、non-heme、low-spin Fe(III) 為中心金屬的八面體結構，六個配位基分別是三個 Cysteine 的硫、兩個 pepitide bond 的氮，第六個配位基可能是水分子或是氫氧根離子，然而，抑制態的 Fe-type NHase 第六個配位基是由一氧化氮(NO)配位基所配位，並且除了一氧化氮配位基對面的 Cysteine 的硫沒有被氧化成 sulfenic(RSO) 或 sulfinic (RSO_2)配位基外，平面位置的兩個 Cysteine 上的硫分別被氧化成(SO)和(SO_2)，如圖四(b)，其中一氧化氮以彎曲(bend)方式鍵結到鐵上，其角度為 158.6° 。



圖四

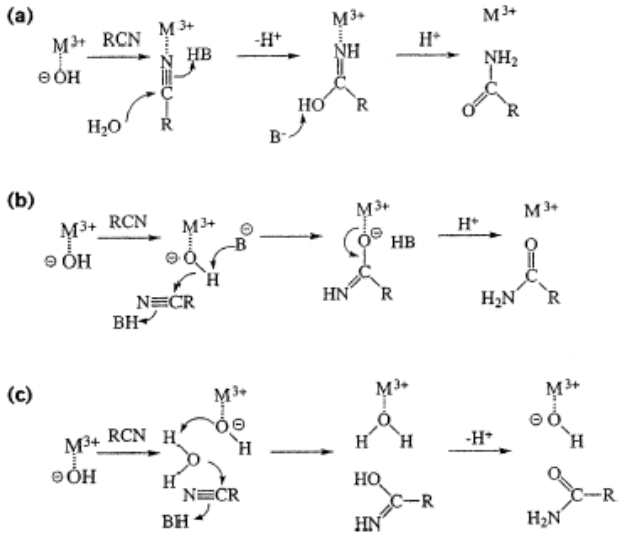
因為活化態的 Fe-type NHase 的 Fe 是 Fe(III) 低自旋(low-spin)排列，在 EPR 光譜上有很明顯的 rhombic 性質，其 g 值分別為 g_1=2.284, g_2=2.140, g_3=1.971，因為此金屬酵素的 Fe 中心在催化時不參與氧化還原反應，所以此 Fe(III)只當作路易士酸的功用。一氧化氮(NO)在整個酵素所扮演的角色是被認定為抑制活性，當在黑暗的條件下，一氧化氮(NO)配位基鍵結到 Fe 上會使整個酵素的活性失去。此時，若外加光源，酵素的活性又會再度恢復，推測可能的機制如圖五，在黑暗的條件下，一氧化氮(NO)會取代第六個水分子，讓整個活性失去，若接觸光源，一氧化氮(NO)配位基會解離使活性再度恢復。



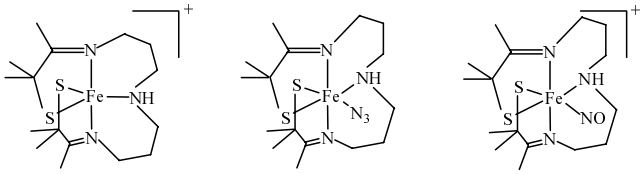
圖五

Fe-type NHase 酵素催化的機制還尚未清楚地被確定，推測可能的反應途徑有三種，如 scheme 1 所描述，第一種反應機制是 nitriles(R-C≡N)將氫氧根離子置換，然後配位到金屬上，然後再進行水解得到 amide(R-C(O)NH_2)。第二種反應機制是金屬上的氫氧根離子當親核基攻擊到 nitrile(R-C≡N)的碳。第三種反應機制是金屬上的氫氧根離子先將鄰近水分子去氫質子生成氫氧根離子，氫氧根離子再和 nitrile(R-C≡N)反應。

Scheme 1

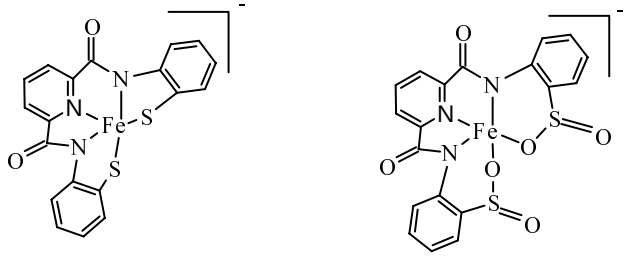


為了更清楚瞭解此酵素活化中心的結構性質與功能性質，許多研究群在模擬化合物上下了很多努力。如 Prof. Mascharak 研究群利用 schiff-base 配位基與 Fe(III)合成一系列的模型化合物如圖六(a)、(b)、(c)，此化合物在 EPR 與 UV-visible 光譜上和活化中心有相似性，此外 Prof. Kovacs 研究群亦成功地合成一系列中心金屬是 Fe(III)，而配位基是氮和硫的模型化合物如圖七(a)、(b)。



(a) (b) (c)

圖六



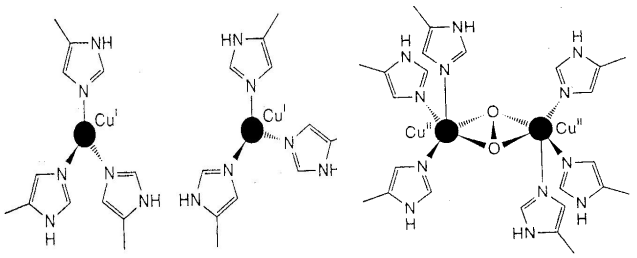
(a) (b)

圖七

三、Copper monooxygenases

在過渡金屬與氧氣的配位化學研究中，第一個得到有氧氣配位鍵結的化合物是在 1852 年，Frémy 將所合成出來鈷的銨鹽錯化合物 (cobalt ammoniacal salt) 氧化所得到的。到了 1936 年以後，逐漸的有許多可攜帶氧氣的金屬酵素 (metalloenzymes) 之結構經由 X 光單晶繞射的技術所定析出來，而氧氣的配位研究及催化反應，在學術與工業上的的應用日漸廣泛，因此，過渡金屬化合物與氧氣之間的交互作用受到相當程度的重視與了解。[15]

其中，由銅離子做為配位中心的化合物經常被用來做為工業上或實驗室中進行氧化反應的催化劑。[16] 在生物化學的發現上，酪胺酸酶 (tyrosinase) 與血藍素 (hemocyanin) 是具有以銅離子為配位中心的兩個重要金屬酵素。酪胺酸酶能夠將生物體中的酪胺酸 (tyrosine) 氧化，缺少酪胺酸酶會抑制體內黑色素 (melanin) 的生成；而血藍素則是扮演攜帶氧氣的角色，大部份位於無脊椎生物的肌肉組織之中，其攜帶氧氣之前與後的化學結構如圖八。[17] 為兩個銅離子各被三個以氮做配位的組胺酸 (His) 所鍵結。當與氧氣反應時，則雙核銅中間會形成以氧橋接 (dioxygen bridging) 的型式存在。



deoxygenhemocyanin oxygenhemocyanin

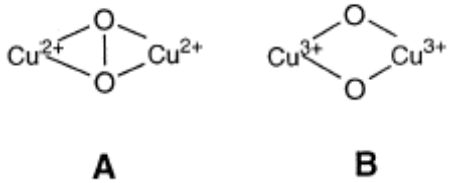
圖八

不論是做氧氣活化與催化或是氧氣的攜帶，以雙核銅中間氧架橋型式所存在的化合物，在整個反應的機構裡有著重要的地位。

一般而言，主要鍵結的類型可分為下列兩種，如圖九：

A 型式鍵結；是生物體內常見的鍵結方式，為氧化態為二價的銅與氧氣所形成的雙核中心，如前述的血藍素即是以這樣的方是攜帶氧氣。

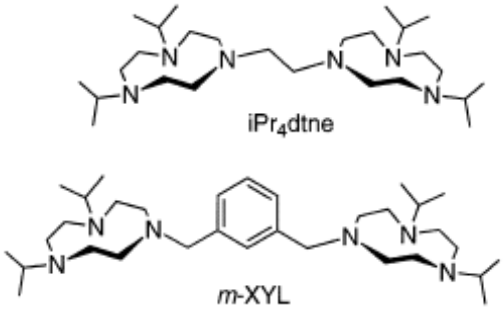
B 型式鍵結；是在最近模型化合物的合成研究中所發現的另一種鍵結方式，同樣為銅的雙核結構，但不同點在於是由氧化態為三價的銅與氧氣所形成的。



圖九

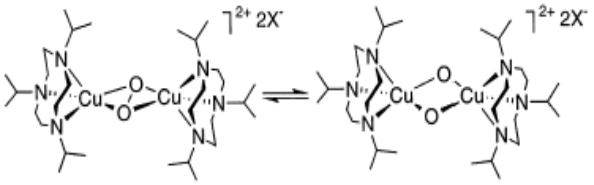
我們比較 A 型式與 B 型式兩者之間的差異，由結構上來看，Cu···Cu 之間縮短約 0.8Å 的距離，O···O 之間增長約 0.9Å 的距離，而 Cu—O 的鍵長改變較小，縮短約 0.1Å 的距離。[18]

在合成血藍素的模型化合物時，一般是設計使用如圖十所示的配位基；兩端為三配位的 bis(pyridyl)amine，中間以二到四個碳數的烷基串接，這樣的配位基，由於空間障礙的限制會使得配位上去的兩個銅離子之間的距離較固定，當氧氣進入時，會更容易形成以氧橋接的化合物。但可惜的是，在所得到的化合物之中，其 $[Cu(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$中心是以彎曲的型式存在，而非共平面。[19,20]



圖十

若我們先合成[LCu-(CH3CN)]+，(L=bis(pyridyl) amine)，在低溫-80℃的條件之下通入氧氣，同樣會得到 $[(LCu)_2(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$這樣的化合物。這種方式與上述的差異在於配位基上沒有烷基串接，所以可以得到$[Cu(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$為平面的結構。但將溫度回升 20℃時，化合物 $[(LCu^{II})_2(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$則會轉換為$[(LCu^{III})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O)_2]^{2+}$，如圖十一所示，這種 A 與 B 型式間相互的轉換，在不同溶劑比例的條件之下，亦會發生。[20,21]



圖十一

A 與 B 型式間的轉換，產生一些相關的問題；如：在不同的配位環境、溫度、溶劑或其他反應的條件下，是否能得到穩定的 A 型式或 B 型式雙核銅以氧橋接的的化合物。而這些化合物擁有那些特殊的化學性質或是物理性質。根據研究，當以 A 型式存在時，O—O 鍵仍未斷裂；在 B 型式時，O—O 鍵則會斷裂。A 型式與 B 型式的平衡之中亦涉及到了氧氣分子的活化；同時也發生氧化還原反應，促使銅離子的氧化數有二價以及三價的改變。再者，如血藍素是以 A 型式攜帶氧氣，這是否意味著當 O—O 鍵尚未斷裂前氧氣較容易再釋放出來。這些問題，是有待相關研究者能夠做更進一步的探討。[22]

結　　語

因此，由配位化學延伸至生物無機化學中之模型化合物的功能性探討，對於許多生物無機上未解決之問題將有莫大助益，如：O_2分子可逆性的鍵結到金屬上、blue copper 或鐵-硫電子傳遞蛋白質(electron-transfer protein)之組成結構、在氫化酵素中鎳金屬之角色、錳在 oxygen-evolving system(photo system II)之功能，……. 等問題。

參考文獻

1.Farrell, N. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232* 1-4

2.Paschos, A.；Glass, R.S.；Böck, A. *FEBS Letters.* **2001**, *488*, 9.

3.Adams, M. W. W.；Etiefel, E. I. *Science*. **1998**, *282*, 1842.

4.Nicolet,Y.；Piras, C.；Legrend, P.；Hatchikian, C. E.；Fontecilla-Camps, J. C. *Structure*. **1999**, *7*, 13.

5.Peters, J. W.；Lanzilotta, W. N.；Lemon, B. J.；Seefeldt, L. C. *Science.* **1998**, *282*, 1853.

6.Lawrence, J. D.；Li, H.；Rauchfuss, T. B.；Benard, M. Rohmer, M. M. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 9.

7.Schmit, M.；Contakes, S. M.；Rhauchfuss, J. B. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 9736

8.Reibenspies, J. H.；Darensbourg, M. Y. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3178.

9.Liaw, W.-F.；Lee, N.-H.；Chen, C.-H；Lee, G.-H.；Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 488.

10.Darensbourg, M. Y.；Lyon, E. J.；Smee J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 533.

11.Ogata, H.; Mizoguchi, Y.; Mizuno, N.; Miki, K.; Adachi, S.-I.; Yasuoka, N.; Yagi, T.; Yamauchi, O.; Hirota, S.; Higuchi, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124(39)*, 11628-11635

12.Rauchfuss, T. B.；Contakes, S. M.；Sodio Hsu, C. N.；Reynolds, M. A.；Wilson, S. R. *J. Am .Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6933.

13.Liaw, W.-F.；Lee, J.-H.；Gau, H.-B.；Chen, C.-H.；Jung, S.-J.；Hung, C.-H.；Chen, W.-Y.；Hu, C.-H.；Lee, G.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1680.

14.Mascharak P. K., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225,* 201.

15.Gabelamnn, M.H.; William, A.F. *Structure and Bonding*, **55**, 1.

16.Eisenstein, O.; Getlicherman, H.; Giessner-Pretter, C.; Maddaluno, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3455.

17.Lippard, S. J. Berg, J. M. *Principles Of Bioinorganic Chemistry* **1994**, 115.

18.Tolman W. B., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227.

19.Cahoy, J.; Holland, P. L.; Tolman, W. B.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161.

20.(a)Mahadevan, V.; Hou, Z.; Cole, A. P.; Root, D. E.; Lal, T. K.; Solomon, E. I.; Stack, T.D.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11996. (b). DuBois, J.L; Mukherjee, P.; Collier, A. M.; Mayer, J. M.; Solomon, E. I.; Hedman, B.; Stack, T.D.P.; Hodgson, K. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8578.

21.Mahapatra, S.; Halfen, J.A.; Wilkinson, E.C.; Pan, G.; Wang, X.; Young Jr., V.G.; Cramer, C.J.; Que Jr L.; Tolman, W.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555.

22.Pidcock, E.; Obias, H.V.; Zhang, C.X.; Karlin, K.D.; Solomon, E.I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7841.

Bioinorganic Chemistry

Chien-Hong Chen[1], Chien-Ming Lee[1], Chung-Hung Hsieh[2] and Wen-Feng Liaw[1]

[1]Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu 30043, Taiwan

[2]Department of Chemistry, National Changhua University of Education Changhua 50058, Taiwan

Abstract

Isolation, purification and crystallization of enzymes in numerous redox states from bacteria were achieved by biochemists and biocrystallographor. However, the principal questions, (a) the roles of coordinated ligands, (b) the function of bridged ligands, (c) the active site construction, (d) the electrospectroscopic properties and (e) the requirements of different metals in active site which were raised from investigations were often elucidated by designing and synthesizing structural model complexes. Interestingly, model compounds with donor lignads as close as possible to the biological coordination, synthesized and designed by coordination chemists and organometallic chemists, are crucial to serve as spectroscopic references, to explore biological pathways of reversible activation of substrates, and to elucidate the electronic structure of active centers. Herein, we present three well-known metalloenzymes, hydrogenases, nitrile hydratases, and monooxygenases which catalyze hydrogen, nitriles, and oxygen molecules activities, repectively.

Key words: metalloenzyme, hydrogenases, nitrile hydratases, monooxygenases