

进展与评述

生物无机固态化学

邵子厚

(南京大学配位化学国家重点实验室, 配位化学研究所, 南京 210093)

讨论了在生物体系中生物矿化作用所包含的主要的固态原理, 阐述了矿化中三个主要的生物控制因素: 结构、空间和化学控制。基于这些原理之上的生物模拟方法将会在无机纳米相的控制合成, 大量固体的晶体工程以及有组织的复合和陶瓷材料的装配中导致新战略的发展。

关键词: 生物无机固态化学 生物矿物 生物矿化 分子识别 晶体工程

当今各个学科之间正发生着深刻的变化, 通过彼此之间的相互交叉和渗透, 新的学科领域不断出现。从化学学科的发展来看, 在二次大战以后将近半个世纪的时期中, 不仅各个分支学科取得了很大的发展, 而且对于分子生物学和材料科学这两个新学科的崛起起了关键的作用。同时, 分子生物学和材料科学的形成和发展又促进了化学学科的进步和繁荣。时至今日, 化学在很大程度上已与生命科学和材料科学彼此依存、息息相关⁽¹⁾。生命科学与化学的交融派生了许多新兴的边缘学科, 如生物无机化学、生物有机化学、生物电化学等, 它们进一步再与材料科学交叉, 则会对原有的传统材料——金属、无机和有机高分子材料产生新的突破。特别是进入九十年代以来, 新材料的开发与研究正朝着复合化、精密化、功能化乃至智能化的方向发展。智能化材料是一种具有类似于生物体智能, 集硬件(光、电、磁、声、热或力学性质)和软件(能按反馈的信息进行调节和转换等功能)于一体的特殊材料, 它是当今材料科学家孜孜以求的目标⁽²⁾。

其实, 在许多生物体内就存在着这类材料, 它们有的是以生物大分子的金属配合物存在, 也有的则是在特殊的有机基质上所形成的无机矿物。生物无机固态化学(Bioinorganic Solid State Chemistry)所包含的内容就是通过对生物体系中无机矿物的结构性质与功能之间的关系的深入研究, 阐明生物矿化过程的机理。它是一个在生命科学、材料科学和化学学科的交汇点上发展起来的又一新兴学科领域⁽³⁾。

一. 生物矿物

现已证实大约有 20-25 种必需元素对于维持生命体系是不可缺少的。它们不仅组成了蛋白质、多糖、核酸和脂肪等生物大分子, 而且其中许多金属离子还与生物大分子形成了各种各样的生物大分子配合物, 它们在物质运送、电子转移、分子识别、信息传递和能量转换等方面起了十分关键的作用⁽⁴⁾。正如 Mann 指出的, 属于生物无机化学的软的部分, 它的内涵是指生物大分子或生物活性分子与金属的相互作用及其金属配合物的结构、性质与功能之间

的关系。而生物无机化学的硬的方面，则是指金属离子在生物环境中的另一种存在形态，也就是生物体系中无机矿物的结构特征及其形成过程。

迄今为止，在活的生物体中所形成的矿物已超过六十种，包括无定形矿物、无机晶体和有机晶体，它们的组成各异。其中以含钙的矿物最多，它的碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、草酸盐、焦磷酸盐等约占生物矿物总数之半。此外，第二主族的镁、镉、钡的无机盐以及硅与铁的氧化物等也占有相当的比重。生物矿物的分布相当广泛，从细菌、微生物的细胞壁，植物的叶子、针刺，昆虫的甲壳、螫刺，节肢动物的外壳，软体动物的骨针，禽蛋的外壳直至动物的骨骼和牙齿。它们的功能十分齐全，除了广泛用作为细胞的离子库以及结构、支撑和保护的材料之外，往往还具有某种特殊的功能。例如，趋磁细菌中有序排列着的数颗单磁畴大小的 Fe_3O_4 是被用作为游动时识别方向的，同样地，金枪鱼、鲑鱼的头部也以 Fe_3O_4 作为导航的生物磁罗盘，三叶虫以 CaCO_3 作为眼棱镜，而头足纲动物如乌贼则以 CaCO_3 作为它的浮力装置，鱼类的头部以及哺乳动物的内耳都是以 CaCO_3 作为重力接受器的，不过前者是文石结构而后者则是方解石结构，如此等等，不一而足。

表 1 在生物体系中发现的主要无机固体的类型及功能

Table 1 Types and Functions of Main Biominerals Found in Biological Systems			
矿物	化学式	来源	功能
碳酸钙			
方解石	CaCO_3	藻类	外部骨架
		三叶虫	眼棱镜
文石	CaCO_3	鱼	重力装置
		软体动物	外部骨架
球霏石	CaCO_3	海鞘	骨针
无定形	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	植物	钙库
磷酸钙			
羟磷灰石	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	脊椎动物	外部骨骼
			牙齿、钙库
八钙磷酸钙	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	脊椎动物	骨、齿的前体
	无定形	蛤贝	钙库
		脊椎动物	骨的前体
草酸钙			
Whewellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	植物	钙库
Weddellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	植物	钙库
II A 族金属硫酸盐			
石膏	CaSO_4	水母幼体	重力器件
重晶石	BaSO_4	藻类	重力器件
天青石	SrSO_4		细胞结构支撑
二氧化硅	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	藻类	外部骨架
铁的氧化物			
磁石	Fe_3O_4	细菌	
		Chitons(一种原始的软体动物)	牙齿
针铁矿	$\alpha\text{-FeOOH}$	虬	牙齿
纤铁矿	$\gamma\text{-FeOOH}$	Chitons	牙齿
水合氧化铁	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	动物、植物	铁贮存蛋白

二. 生物矿化的特征⁽⁵⁾

一切生物矿化都是动态的, 都是受控的, 也就是说矿化过程中的每一步骤都发生在一定的时间和精确的位置上。这是因为生物体内进行的矿化不同于实验室里的结晶形成, 它是受到代谢调控, 在细胞基质的参与下, 在特殊的反应介质中进行的, 故整个过程具有以下特征:

1. 生物矿化发生在特殊的隔室之中

细胞在矿化中的重要作用从根本上来说是隔室化, 隔室化可使反应物浓集与定位并催化反应发生, 隔室的空间是由细胞所分泌的生物大分子经过自组装而形成的, 它可以是纤维状、片状的基质 (Matrix), 亦可是先在细胞膜上形成, 然后从膜上分离出来的基质泡 (Matrix vesicle)。

晶体成核和生长过程被隔室在时间加以分开而调节, 基质作为模板, 可以诱导生物矿物的结晶方式与大小, 提供矿物形成的生长点, 使其具有有序结构并将矿物与软组织相连。隔室内的过饱和度则受到离子载体或离子泵的控制, 且基质泡、聚电解质、磷蛋白或其他的钙离子成键蛋白、磷脂以及酶催化所释放的新生离子等都会对过饱和度产生影响, 不过迄今对此机理仍不甚了了。

2. 生物矿物一般具有确定的晶体大小和取向

晶体生长与有机基质的结构与化学性质密切相关, 晶体的选择性常常是由有机-无机界面的特殊位置诱导而产生的, 它可以包括: (1) 周期性的带负电荷的表面, (2) 双功能的骨架分子, (3) 含有对于成核作用的临界位点数目的外延单元 (Epitaxial elements)。同时, 由于成矿过程是细胞指导和基质参与的, 故矿物相可以不断地再生, 大多数晶体是在基质结构中生长的, 但某些结构分子亦可能结合到晶格之中。

3. 矿化的宏观生长是通过许多增长单元的充填与组装而完成的

由细胞分泌所形成的隔室单元或基质, 在完成形成矿物的密度及形状之后, 分泌过程将会产生新的单元, 矿物的沉析作用处于一个动态的不断更新的运动面之中。在大多数情况下, 若晶体的生长方向垂直于基质层, 象骨及珠母层的生物矿化过程就非常之慢, 而在禽蛋壳形成时, 矿化过程迅速发生, 即围绕着基质在平行于它的方向形成园柱状晶体。

三. 生物矿化中的分子识别

在溶液中, 分子间的特殊相互作用如大环配体的主-客体相互作用, 酶-底物的反应以及抗体-抗原偶联等, 都是分子大小、电荷、形状和动力学等的互补性所决定的。而在有机基质上无机矿物晶体的择向成核作用的机理是什么? 生物矿化所具有的特征的物理化学基础是什么? 什么因素影响生物矿物的成核作用及其生长? 又是什么因素决定生物矿物的最终结构、取向、形态和大小?

S. Mann 曾提出界面有组织矿化的观点⁽⁶⁾, 认为生物矿化过程存在着不同层次的控制作用, 向每个隔室中运送成核所需要的分子和离子是受到隔室内物理化学参数以及外部生化反应和过程, 生物能学的调控而最终是受到基因库的控制, 这是一个极其复杂的过程。他的观点促使更多的研究者将精力集中于有机-无机界面。这是由于界面的性质与界面两侧的体材料有很大的区别, 在界面上更易发生化学反应。只有深入了解界面的几何特征, 化学键合, 界面的化学缺陷和结构缺陷等, 才能在分子水平上去认识生物矿化过程, 从而方可利用晶体工程 (Crystal Engineering) 去模拟生物矿化过程, 发展新型的人工晶体。

由于生物矿化过程中产生的活性组分在分离的过程中其构象会发生变化,基质的组成亦有可能发生降解,故大部分的研究进展都是在模型体系中获得的。

生物矿化中的分子识别可以从有机-无机基质界面的结构、化学环境和空间状态三个方面来加以讨论。

1. 生物无机晶体生长的空间定位和空间约束⁽⁷⁾

有机界面为晶体的定位生长提供了一个有效中心,晶体就在这个有效中心内形成,同时,它又对晶体生长在空间上的扩展给予约束和限制,从而使得晶体在结构、形态及尺寸上都得到控制,这可用以下诸例加以说明:

富含甘氨酸、脯氨酸、丙氨酸的胶原蛋白是结缔组织细胞分泌的一种糖蛋白,它是由三根 α 螺旋以右手螺旋的方式所形成的超螺旋结构,在组装为胶原纤维的三维网络结构中,它的排列是位错有序的,即由前一个分子的C末端到下一个分子的N末端之间存在的空隙,大约为65nm,正是这种周期性的空隙为矿化提供了特殊的空间。

贮铁蛋白是由24个蛋白质的亚单位有序排列而形成的一个内径80Å的球体,它的球腔为生物矿化提供了一个特定的空间。

基质泡则广泛出现于生物矿化的过程之中,它一般是由高尔基体所产生或由细胞膜凹陷而形成的。生物矿化最初是在由磷脂双层所构成的空心微泡内形成无定形沉积物,然后形成晶体,最后则在微泡内外使晶体不断长大。

2. 晶体生长的局域化学控制⁽⁸⁾

在理论上,晶体的成核过程必须克服一个从饱和溶液中自发形成固相的活化能垒。只有当满足形成新界面所需要的能量 ΔG_I 后,固相簇才可以继续生长,故成核过程的活化能 ΔG_N 可以表示为: $\Delta G_N = 16\pi (\Delta G_I)^3 / 3(\Delta G_B)^2$, $\Delta G_B = kT \ln S$ 。其中, ΔG_B 为整块聚集中成键所放出的能量, k 为玻兹曼常数, T 为温度, S 为过饱和度,在生物矿化过程中,可以通过降低表面能和提高过饱和度来降低成核作用活化能。

晶体生长的局域化学控制主要是指在有机界面附近的化学微环境,而其中最主要的环境因素是局域过饱和度,它不仅反映了矿化环境的非平衡态的情况,而且还是决定晶体成核与生长的基本条件。

图1为生物矿化过程中控制局域过饱和度的一种可能机理。由图可见,在一个隔室化的体系中,往往会有离子泵或其他门控系统存在于磷脂膜上,借助于主动运送的机制可保证不同的离子和分子能不断地运送到矿化区域,从而使得局域的过饱和增大,另一方面,一个氧化还原过程($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$)或者一个配位与解离反应亦会促进某些离子逆着它的电化学梯度而运送,而阴离子的浓度分布常常与酶的介入有关,如碳酸酐酶和碱性磷酸酯酶就分别与 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 阴离子有关。另外,改变离子强度和pH,也可通过调节离子活度和离解常数来影响局域的过饱和度。

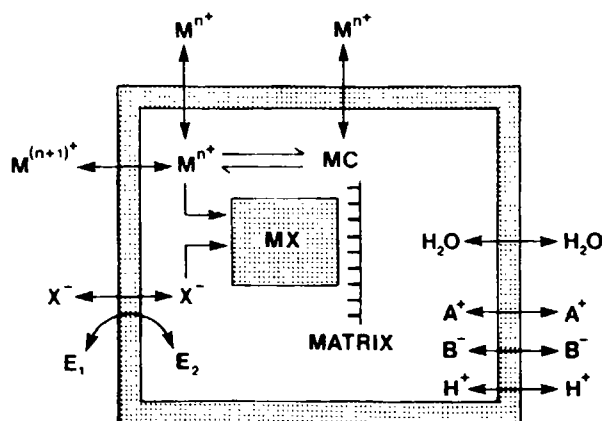


图1 生物矿化过程中控制局域过饱和度的一种可能机制(MC:阳离子配合物, E_1, E_2 :酶, MX:生物矿物)

Fig.1 Possible mechanisms for controlling localized supersaturation in biomineralization processes

(MC: cation complex, E_1, E_2 :enzymes, MX:biomineral)

3.晶体生长中的分子互补⁽⁹⁾

成核作用活化能的特殊降低需要在有机-无机界面上分子之间存在着结构与立体化学的互补。一般认为,具有一定尺寸和形状的位点可以诱导有机-无机界面周围电势场之间的匹配。有机-无机界面上分子的有效识别需满足以下三个方面的要求:

(1) 静电累积作用

有机-无机界面的高容量和成键亲和力是控制成核作用的关键。所谓高容量是指对于局域的基质表面附近应聚集足够数目的离子,使其超过形成临界核所需的数目。如果成核位点上的极性和电荷密度与正在形成晶核的某一特定晶面周围所产生的静电场相互匹配的话,其成键亲和力就低,就会在某个晶面上择优取向生长。

在有机基质表面的特殊位置上存在着的离子电荷的静电累积作用,对于使界面达到高容量是至关重要的。实际上,这就是基质表面上阴离子位点与阳离子之间的初级成键作用,会产生一个不太紧密的阴离子配位层,它又会吸引一个次级的阳离子配位层。这种离子移变作用已用 ^{31}P NMR 谱在无机磷酸盐存在下,对 Ca^{2+} 与从胎儿牙质中分离出来的磷蛋白中的磷脂酰丝氨酸残基之间的成键作用中得到证实。

(2) 结构对应

生物体系中所发现的许多矿物,它们的晶体大小往往是均一的,它们的取向也不是杂乱无章的。那么,有机表面是如何控制取向成核作用的呢?其中有一个重要的原因就是在晶面中的离子晶格间距与界面上排列的功能团之间存在几何匹配。

尽管矿物与基质界面之间的结构关系牵涉到整个生物矿化的过程。迄今只获得有限的实验上的支持。例如,对于软体动物外壳结构的扫描电镜和透射电镜的深入观察表明,无机 CaCO_3 的文石结构与有机基质是层状有序排列的,在几丁质的 β -片层与丝纤维蛋白所形成的双组分有机基质上存在着一系列带负电荷残基(如天冬氨酸),它们与 β -片层的构象相连,可以作为 Ca^{2+} 成键的成核位置,而它的构型相应于文石的结构。如图2所示,在文石 ab 平面中的 $\text{Ca}-\text{Ca}$ 距离与基质中的周期性距离相比,可以发现在 a 轴方向上彼此有很好的匹配(分别

为 0.496nm 和 0.47nm), 相反, 在 b 轴方向上的匹配则不佳 (分别为 0.79nm 和 0.69nm)。

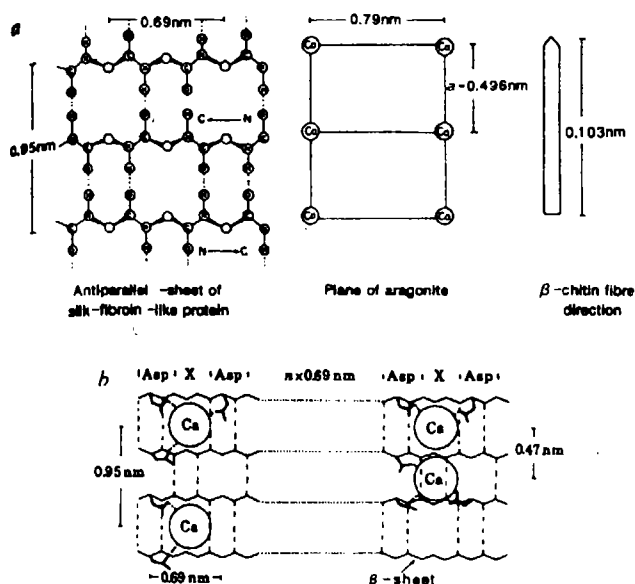


图 2 在 *Nautilus repertus* 珍珠层中有机-无机界面上的分子对应

Fig.2 Molecular correspondence at the inorganic-organic interface in the nacreous shell layer of *Nautilus repertus*.

a. Schematic representation of the structural relationships between protein sheets, aragonite crystals and chitin fibres. There is a close geometric match between the periodicity of the β -sheet and the lattice spacings in the ab face of aragonite.

b. Possible models of molecular complementarity between Ca atoms in the aragonite ab face and aspartic acid residues organized in the sequence Asp-X-Asp(X, neutral residue) along the β -sheet matrix interface. Ca binding involves two or three ligands and is regulated along the interface to produce oriented crystal nuclei.

对于一个有机-无机界面上的分子识别而言, 除了考虑阳离子配位的几何构型之外, 阴离子的配位构型如何, 对于导致选择性成核作用也是一个特别重要的方面。

仍然以软体动物的外壳为例, 它具有文石结构的内珍珠层和方解石结构的外层, 这两种结构皆由 CaCO_3 组成, 但前者为六角晶系, 后者为斜方晶系。在方解石中, 碳酸根上的三个成键的氧平行于钙的平面, 最合适的平面是 ab 或 (001) 面, 这时, 基质表面成键位置的构型在立体化学上合适于晶体结构中阴离子的取向, 从而为在某一特殊晶面下取向成核作用提供了一个合宜的局域配位几何构型。

协同作用对于调节晶体的成核作用也是十分重要的。体外的实验表明, 单用 β -片层构型的聚天冬氨酸吸附的聚苯乙烯膜作为基质就不能诱导方解石晶体的成核, 除非预先将聚苯乙烯磺化。另一方面, 吸附了聚天冬氨酸的磺化膜对 Ca^{2+} 的亲合力要比没有多肽的磺化膜高两倍。所以认为, 基质上的磺化基团与聚天冬氨酸大分子结构之间存在着立体化学的协同作用, 它有利于方解石 (001) 面的择优成核。

碱金属原子簇的结构和稳定性

李思殿 王继武 程晓燕

(山西运城高等专科学校化学系, 运城 044000)

基于从体心立方碱金属晶体优化确立的多体展开势能函数, 本文通过坐标优化研究了碱金属原子簇 X_n ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的结构和稳定性, 发现: (1) X_n 原子簇 ($n = 4-21$) 倾向于形成畸变四面体结构单元 (T_d) 的密堆积, 分子表面被三元环 (D_{3h}) 所覆盖, 其中 X_7-X_{15} 最优结构中包含五角双锥 $X_7(D_{3h})$ 结构单元, 具有区域五重对称轴; (2) “微观晶体碎片”的分层优化结果表明, 体心立方、面心立方及六方密堆积类层状原子簇具有相近的结合能, 且均远比相应原子数的简单立方及金刚石类层状原子簇更为稳定; (3) 原子簇的单原子平均结合能呈增大趋势, 向体心立方碱金属晶体的结合能缓慢趋近。

关键词: 多体展开势能函数 碱金属原子簇 结构 稳定性 表面结构

质谱技术已经检测到碱金属原子簇 X_n 及 $X_m Y_n$ ($X, Y = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的存在^[1]。但由于多数原子簇分子只能在极端条件下形成和存在, 在目前阶段从实验上探测其结构和性质尚存在困难; 理论方面, EHMO 方法、Jellium 模型、CNDO 等半经验方法及各种从头计算方法曾用于预测碱金属原子簇的电子结构和核构型^[1,2]。有关工作主要集中在 Li_n 及 Na_n ($n = 2-20$)。这些工作往往是在限制对称性条件下对键长的优化或在限制键长的前提下对键角的优化, 并且没有涉及到更大尺寸的原子簇。本工作基于从体心立方碱金属晶体优化确立的多体展开势能函数^[3], 将我们在硅原子簇 Si_n 研究中已建立起来的结构优化方案^[4,5]加以推广, 在更大范围内研究碱金属原子簇 X_n ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 2-90$) 的可能优化结构和相对稳定性, 探讨其结构衍生关系, 并为表面和缺陷研究提供信息。

势能函数模型及原子簇结构优化方案简述

有效的 2-体加 3-体展开势能函数是 1990 年由 Murrell 等建立起来的^[6]。对该模型的详细阐述可参见文献[3-6], 碱金属 ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的三次方多体展开势能函数是通过拟合相应体心立方碱金属晶体的性质优化确定的, 其参数列于文献[3]。

原子簇 X_n 的势能面具有 $3n-6$ 个自由度 ($n > 3$) 和多重极小点, 可能的几何异构体的数目很大, 如何提高发现最优构型的几率是一个反复尝试和校验的过程。限于现行优化过程只能发现与初始结构最邻近的局部极小, 需要建立不同的、最好是随机分布的初始结构, 然后进行原子坐标的自由优化; 建立某些符合化学经验和成键要求的初始结构, 作为结构优化的起点, 可以大大节省计算时间。基于以上考虑, 本文采取如下优化方案: (1) 以完全随机的方式构造初始结构, 然后进行 $3n-6$ 个坐标的自由优化, 使体系能量极小化。(2) 截取常见晶体结构的“微观晶体碎片”作为结构优化的起点, 即按照常见晶体结构(本文选取金刚石(dia), 简单立

都是决定结晶生长的重要因素。例如,十八胺的紧密装填的膜有利于 NaCl 在 (100) 面上的成核,而硬脂酸单分子层则主要诱导 (111) 面上的成核^[10]。虽然目前只有 CaCO_3 、 BaSO_4 、 SrSO_4 、冰、NaCl、CdS、PbS 等少数几种晶体类型被研究,但这种方法已经显示出它的特色,它极有可能作为一种结晶成核工程的新途径,在结晶科学和材料的高技术领域中得到应用。

3. 利用超分子组装体系合成纳米材料

作为超分子组装体系可以是天然的,如利用贮铁蛋白的蛋白外壳,它的内腔直径 8nm,又可耐受 pH 9.5 和 60–80℃ 的温度。故可在其中沉析超细的单分散的纳米微粒如 Fe_3O_4 和 BaTiO_3 等,具有十分广阔的发展前景。用大豆磷脂或卵磷脂所形成的脂质体,则是另一类超分子组装体系,它们的体积范围可以变化 ($d \sim 10\text{--}100\text{nm}$),现有 Ag_2O 、 Fe_3O_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Al_2O_3 、CdS 等利用此法制得纳米尺寸的无机材料。

然而,由于能够自组装为超分子体系的两亲分子的亲水头基在种类上受到限制,所形成的囊泡往往稳定性不佳。近年来,十分强调通过人工设计和合成各种新型的两亲分子,特别是将不同的大环分子如冠醚、穴醚、环糊精等引入两亲分子内,或将各种配体引入其中,借助于主体-客体相互作用及配位作用,有望构成具有分子识别功能的超分子体系,从而为制备无机纳米材料提供更多的选择。

4. 添加物控制晶体形态

利用添加物来控制晶体的成核作用和生长,这不仅在电镀、制盐、化肥等生产过程中是很重要的,而且在晶体工程中亦不失为一种制备优良晶体的方法。

添加物可以是无机化合物如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,它能在极低的浓度下 (ppm),明显地抑制 NaCl 的成核与生长,并有效地防止 NaCl 的结块,近年来,又发现有机添加物亦可有效地控制晶形。例如,硫酸多糖就可用于工业的结晶过程,5ppm 的角叉菜即可将 NaCl 的成核速度下降七个数量级,并生长出十分完好的晶体,其他如硫酸角质素之类的聚阴离子,因可选择性地吸附于生长晶体的表面,亦可有效地抑制磷酸盐和碳酸盐晶体的生长。总之,这些吸附于特殊晶面上的蛋白质或多糖分子,它们的空间构象所特有的表面电荷分布,它们与成核位点之间的几何匹配以及立体化学上的识别等,都会对晶体生长的成核、取向和生长过程起着十分关键的作用。

综上所述,以研究生物矿化机制为主要研究内容的生物无机固态化学是化学学科与生命科学、材料科学相互交叉、渗透、相互融合、发展的又一范例,,特别是通过有机两亲分子的分子自组装特性和无机化合物的形成过程的巧妙结合,提供了一个极好的多学科交汇点,它将有可能帮助人们去开拓一个崭新的研究天地^[13,14],随着时光的推移和研究工作的不断深入,人们有希望找到如何获得既有确定的大小、晶形和取向,又具有光、电、磁、热、声等功能的特殊晶体的最佳途径。

参 考 文 献

- [1] 唐有琪, 物理, **22**(2), 65(1993).
- [2] Hong, F.T., *J. Mol. Electronics*, **5**, 163(1989).
- [3] Mann, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1**, (1993).
- [4] 王 夔等, 生物无机化学, 清华大学出版社, (1989).
- [5] Heuer, A.H. et al., *Science*, **255**, 1098(1992).
- [6] Mann, S., *J. Inorg. Biochemistry*, **28**, 363(1986).
- [7] Addaoli, L. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 153(1992).
- [8] Mann, S., *Nature*, **332**, 119(1988).
- [9] Mann, S., *Structure and Bonding*, **54**, 127(1983).
- [10] Mann, S., *Science*, **261**, 1286(1993).
- [11] 温树林等, 自然科学进展, **4**(1), 32(1994).
- [12] 温树林等, 自然科学进展, **3**(5), 412(1993).
- [13] 国武澧喜等, 高分子, **41**(7), 476(1992).
- [14] 君塚信夫等, 化学, **48**(10), 730(1993).

BIOINORGANIC SOLID STATE CHEMISTRY

Tai Zihou

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing 210093)

The major solid state principles involved in mineralization in biological system are discussed. Three major biological control factors of mineralization are described: structural, spatial and chemical control. A biomimetic approach based on these principles could lead to the development of new strategies in the controlled synthesis of inorganic nanophases, the crystal engineering of bulk solids and the assembly of organized composite and ceramic materials.

Keywords: bioinorganic solid state chemistry biomineral biomineralization
molecular recognition crystal engineering