

目 次

1	序論——背景と展望中原 昭次	1
1	生体系と金属イオン..... 1	2.2 生体系そのものを取り扱う..... 6
2	錯体化学から生体系を理解するみち.....3	3 生体系の構造と機能から学びもの..... 7
2.1	モデルを通じてのアプローチ..... 4	文 献..... 8
2	生体系における酸素運搬体とそのモデル 11	
1	酸素運搬体としての機能をもつ金属タンパク質.....中原 昭次	12
1	ヘモグロビンとミオグロビン..... 13	2 ヘモシアニン..... 15
1.1	HbおよびMbとO ₂ との相互作用..... 13	3 ヘムエリトリンとヘモバナジン..... 17
1.2	酸素結合に伴うヘムの立体構造の変化... 14	文 献..... 18
2	ポルフィリン金属錯体の化学.....生越 久靖	20
1	ポルフィリン環の構造とその特徴..... 20	性..... 24
2	ポルフィリン金属錯体の酸化還元電位..... 22	4 ヘムの電子状態..... 26
3	ポルフィリン鉄(II)錯体と酸素親和	文 献..... 28
3	酸素運搬能をもつ金属錯体土田 英俊	30
1	酸素を配位するポルフィリン錯体..... 30	3 最近の興味ある錯体モデル..... 38
2	酸素化に影響する因子..... 35	文 献..... 39
4	酸素運搬能をもつ合成高分子錯体.....土田 英俊	41
1	合成高分子の酸素担持体..... 41	3 共有結合型の高分子酸素担持錯体..... 49
2	配位結合型の高分子酸素担持錯体..... 45	文 献..... 52
3	金属錯体の電子移動反応と生体系の酸化還元反応 55	
1	金属錯体の電子移動反応.....小林 宏	56
2	オキシダーゼとオキシゲナーゼとそのモデル.....小林 宏	69
1	酸素分子の電子状態と活性化..... 70	3 カタラーゼとペルオキシダーゼのモ
2	オキシダーゼとオキシゲナーゼのモ	デル..... 79
	デル..... 76	文 献..... 80

3 コリノイド錯体の機能とそのモデル	村上 幸人	83	
1 ビタミン B ₁₂ 酵素系の触媒機能		83	2 ビタミン B ₁₂ の触媒機能と平面配位 子効果
1.1 Schrauzer の仮説		84	91
1.2 Abeles-Dolphin の仮説		88	文 献
1.3 Corey の仮説		90	93
4 金属錯体の配位子反応と官能基転移および加水分解酵素			
1 金属配位と配位子の反応性	中尾 安男	96	
1 アミノ酸エステル, アミノ酸アミド およびペプチドの加水分解		96	3 金属配位によるアミノ酸, ペプチド のメチレンおよびメチン基の活性化
2 金属配位圏でのペプチド結合の生成	101		文 献
		105	105
2 亜鉛含有金属酵素とその活性部位	村上 幸人	107	
1 亜鉛含有金属酵素の展望		107	2.2.1 Zn-OH ⁺ 機構
2 亜鉛含有金属酵素の例		109	2.2.2 Zn-イミダゾール機構
2.1 サーモリシン (thermolysin)		109	2.2.3 イミダゾール/Zn-OH ⁺ 機構
2.2 炭酸脱水酵素 (carbonic anhydrase)		111	文 献
		118	118
3 官能基転移反応	村上 幸人	120	
1 スクレオシドトリリン酸の加水分解		121	3 アシル基転移反応
2 オルトリン酸エステルの加水分解		123	文 献
		129	129
5 核酸および関連化合物と金属イオンの相互作用			
1 核酸塩基, スクレオシド, スクレオチドと金属イオンとの 相互作用	鈴木晋一郎	132	
1 はじめに		132	作用
2 核酸塩基, スクレオシド, スクレオ チドの構造		132	5 スクレオチドと金属イオンとの相互 作用
3 核酸塩基と金属イオンとの相互作用		132	文 献
4 スクレオシドと金属イオンとの相互			141
			141
2 核酸 (DNA, RNA, ポリヌクレオチド) と金属イオンとの 相互作用	山田篤子, 赤坂一之	144	
1 はじめに		144	3.1 リン酸ジエステル結合の開裂
2 デオキシリボ核酸 (DNA) と金属イ オンとの相互作用—結合部位と二重 鎖構造の安定性		145	3.2 tRNA への結合
3 リボ核酸 (RNA) と金属イオンとの 相互作用		148	4 合成ポリヌクレオチドと金属イオン との相互作用
		148	文 献
		151	151

6 生体系モデルとしての金属錯体の最近のトピックス	155
1 混合配位子錯体	山内 脩 156
1 はじめに	156
2 生体系における混合配位子錯体	156
3 混合配位子錯体における配位子間相互作用と立体選択性	159
3.1 混合錯体の溶液平衡	159
3.1.1 平衡定数	159
3.1.2 平衡定数から見た立体選択性	159
3.2 錯体分子内での非共有結合性配位子間相互作用	160
3.3 配位子間相互作用に基づく立体選択性	162
文 献	163
2 高分子配位子が形成する金属錯体	土田 英俊 165
1 はじめに	165
2 高分子配位子の錯形成反応	166
3 高分子コバルト(III)錯体とその電子移動反応	168
4 高分子キレートの状態とその特徴	171
5 高分子錯体の錯生成定数	172
6 ポリペプチドの金属錯体	175
文 献	178
3 ブルー銅タンパク質モデル	横井 弘 179
1 はじめに	179
1.1 銅タンパク質	179
1.2 ブルー銅タンパク質の特異性	179
2 ブルー銅タンパク質の化学的, 分光学的研究	180
3 低分子量錯体による基礎的研究	182
3.1 ESR	182
3.2 酸化還元電位 $E^{1/2}$	183
3.3 吸収スペクトル	184
4 モデル錯体の合成の試み	184
5 おわりに	186
文 献	186
4 鉄-硫黄活性部位モデル	杉浦 幸雄 189
1 はじめに	189
2 ルブレドキシソとそのモデル錯体	189
3 二核鉄フェレドキソとそのモデル錯体	191
4 四核鉄フェレドキソとそのモデル錯体	192
5 鉄-硫黄キレート構造と無機硫黄とり込み	193
6 モデル配位子によるタンパク質からの鉄-硫黄核押し出し反応とそのタンパク質活性部位構造同定への応用	194
6.1 鉄-硫黄クラスターのチオール配位子置換反応	194
6.2 タンパク質活性部位構造同定への鉄-硫黄核押し出し反応の応用	195
7 おわりに	195
文 献	196
5 窒素固定酵素モデル	伊藤卓, 山本明夫 197
1 はじめに	197
2 窒素固定酵素の化学的シミュレーション	198
3 分子状窒素の配位した錯体	201
4 配位窒素分子の反応	203
5 窒素固定のモデル反応	205
6 非水溶媒中での窒素還元系	207
文 献	208

6 二酸化炭素固定および担体モデル	津田鉄雄, 三枝武夫...211
1 はじめに	211
2 ビオチン酵素による生体カルボキシ ル化反応	211
3 金属ビオチン酵素による生体カルボ キシル化反応	213
4 金属ビオチン酵素機能へのモデル反 応による追求	216
5 おわりに	220
文 献	220
7 制がん活性をもつ白金(II)錯体	森 和亮...222
1 <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] の制がん作用発 見の経過	222
2 <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 型白金化合物の 制がん機構	223
2.1 DNA 構成物質と白金化合物との反応	223
2.2 白金化合物と DNA との反応	224
2.2.1 DNA 塩基の結合優先順位	226
2.2.2 DNA 塩基と <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] 型 白金化合物との結合様式	226
(a) 一つの塩基へのキレート結合	226
(b) Intrastrand cross 結合	227
(c) Interstrand cross 結合	227
2.3 DNA 合成阻害の機構	227
3 白金化合物の構造および配位子の性 質と制がん活性	228
文 献	230
8 クロロフィルの機能とそのモデル	松尾 拓...232
1 光合成におけるクロロフィルの役割	232
2 生体内における Chl の機能と構造の モデル	233
2.1 アンテナ Chl の存在形態とその機能	233
2.2 反応中心 Chl の構造と機能のモデル	234
3 Chl 類似機能を有する人工光化学 系	236
3.1 光エネルギー捕集系のモデル化	236
3.2 反応中心 Chl の機能のモデル化	237
文 献	239