

目 次

ま え が き i

I 生物無機化学における研究手法の新展開

- 1 時間分解共鳴ラマン分光法.....北川禎三... 2
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 ポンプ/プローブ時間分解測定 2 | 4 マイクロ-ミリ秒ダイナミクス 7 |
| 2 ピコ秒ダイナミクス 2 | 文 献 9 |
| 3 ナノ-マイクロ秒ダイナミクス 5 | |
- 2 多次元 NMR 法.....引地邦男...11
- | | |
|--|-----------------|
| 1 2次元から多次元へ 11 | 3.2 HCCHCOSY 15 |
| 2 ¹ H NOE-HOHAHA 3次元 NMR 12 | 4 3核3次元 NMR 15 |
| 3 2核3次元 NMR 13 | 5 4次元 NMR へ 15 |
| 3.1 NOESY-HMQC と HOHAHA-HMQC 13 | 文 献 16 |
- 3 分子生物学的手法.....石森浩一郎, 森島 績...18
- | | |
|------------------|-------------------|
| 1 変異遺伝子の設計と合成 18 | 3 アミノ酸置換蛋白質の精製 20 |
| 2 発現ベクターの構築 19 | 文 献 22 |
- 4 2-D 計算機実験.....倭 剛久, 郷 信広...25
- | | |
|--------------------|---------------|
| 1 計算機実験の応用 25 | 1.3 基準振動解析 26 |
| 1.1 蛋白質の立体構造の記述 25 | 2 今後の課題 28 |
| 1.2 分子動力学法 26 | 文 献 28 |
- 5 生体系電子移動の理論と実験の現状と問題点垣谷俊昭...30
- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 電子移動反応の基礎理論 30 | 3.1 Energy gap law 32 |
| 2 生体系電子移動の特徴 32 | 3.2 温度依存性 35 |
| 3 光合成細菌反応中心における電子移動 32 | 4 電子トンネル因子の評価 38 |
| | 文 献 40 |

II 生物無機化学におけるモデル系は生体系にどこまで迫ることができるか

- 6 鉄硫黄蛋白質とそのモデル錯体 上山憲一, 中村 晃...44
- 1 ルブレドキシソとそのモデル錯体 44
- 2 [2Fe-2S] フェレドキソソ 48
- 3 [4Fe-4S] フェレドキソソ 50
- 4 アコニターゼ 53
- 5 ヒドロゲナーゼ 54
- 6 [6Fe] 蛋白質とモデル錯体 55
- 7 フェレドキソソモデル錯体の酸化還元触媒反応 56
- 文 献 57
- 7 ヘム酵素の機能発現と構造因子 渡辺芳人, 石森浩一郎, 森島 績...61
- 1 可逆的酸素結合の制御機構 61
- 1.1 ミオグロビンにおける配位子結合時の動的過程 62
- 1.2 ヘモグロビンにおける協同効果の制御 64
- 1.3 酸素結合モデル錯体の分子設計 65
- 2 化学反応を触媒するヘム蛋白質 66
- 2.1 酸化反応を行うヘム酵素 67
- ペルオキシダーゼ・カタラーゼ 67 / P-450 67
- 2.2 ヘム環境と高原子価中間体生成機構 67
- CcP におけるヘム近傍のミューターション 70 / ヒトミオグロビンに対する軸配位子の変換 70
- 3 合成ヘムを用いた酸化酵素のモデル研究 71
- 3.1 Compound I 生成機構の解明 72
- 3.2 O-O 結合のイオソ的開裂とラジカル開裂 74
- 3.3 イオソ開裂, ラジカル開裂を支配する要因 74
- 4 Compound I のキャラクタリゼーション 75
- 5 P-450 78
- 5.1 部位特異的変換酵素 P-450 による反応 78
- 5.2 P-450 反応における酸化活性種候補としての Fe(III) ポルフィリン N-オキシド 79
- 5.3 P-450 が触媒する主な反応 79
- 5.4 P-450 が触媒する特殊な反応 81
- 5.5 生物無機化学の立場から見た P-450 やペルオキシダーゼを規範とするモデル金属ポルフィリン-酸化剤の付加錯体 82 / O=Fe(V) ポルフィリン 82 / Fe(III) ポルフィリンジカチオソ 83 / O=Fe(IV) クロリンカチオソラジカル 83
- 文 献 83

8 非ヘム鉄蛋白質の合成モデル

- 8-1 単核鉄サイトのモデル錯体 船引卓三...87
- 8-2 2核鉄サイトのモデル錯体 北島信正, 諸岡良彦...93
- 1 Fe³⁺-Fe³⁺ 錯体 93
- 2 Fe³⁺-Fe²⁺ 錯体 95
- 3 Fe²⁺-Fe²⁺ 錯体 95
- 4 2核鉄酸素錯体 96
- 5 メタンモノオキシゲナーゼの反応モデル 96
- 文 献 97

9 含銅蛋白質とモデル系

- 9-1 銅蛋白質の構造と電子移動「経路」 高倍昭洋... 98
- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1 タイプI銅のみを含む蛋白質 98 | 2.2 ガラクトース酸化酵素 105 |
| 1.1 タイプI銅蛋白質の構造的特徴 98 | 3 タイプIII銅のみを含む蛋白質 105 |
| 1.2 タイプI銅蛋白質の電子的性質 101 | 3.1 ヘモシアニンとチロシナーゼ 105 |
| 1.3 プラストシアニン 102 | 4 タイプI, II, III銅を含むマルチ銅蛋白質 106 |
| 1.4 アズリン 103 | 4.1 アスコルビン酸酸化酵素 106 |
| 1.5 プシュードアズリン 103 | 4.2 セルロプラスミン, ラッカーゼ 106 |
| 1.6 プラントシアニンとステラシアニン 103 | 4.3 亜硝酸還元酵素 109 |
| 1.7 アミシアニン, その他 104 | 5 銅蛋白質の電子移動反応理論 109 |
| 2 タイプII銅のみを含む蛋白質 104 | 6 今後の課題 110 |
| 2.1 スーパーオキシドジスムターゼ (SOD) 104 | 文 献 111 |
- 9-2 銅蛋白質の活性部位の合成モデル錯体 北島信正, 諸岡良彦... 113
- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1 タイプI銅の合成モデル 113 | モデル 119 |
| 2 オキシヘモシアニンモデル 115 | 5 亜硝酸還元酵素 120 |
| 3 チロシナーゼモデル 118 | 6 チトクロムc酸化酵素のモデル 121 |
| 4 タイプII銅を活性点とする酸化酵素の | 文 献 121 |

10 含マンガン蛋白質とモデル系

- 10-1 マンガン酵素の金属特異性——Mn-SODを中心に 山倉文幸... 124
- | | |
|--|---|
| 1 スーパーオキシドジスムターゼ (SOD) 124 | 1.3 Mn-SOD と Fe-SOD の性質の差違について 125 |
| 1.1 概 説 124 | 1.4 Mn-SOD のMn 近傍の配位環境と Fe-SOD との比較 127 |
| 1.2 Mn-SOD はアミノ酸配列, 立体構造, 金属の配位構造がFe-SOD と類似している 125 | 2 他の Mn(III) 酵素の金属特異性 129 |
| | 文 献 130 |
- 10-2 含マンガン蛋白質 (モデル系) 成田吉徳... 133
- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1 マンガン多核錯体を含む酵素の特徴 133 | 3 マンガンカタラーゼ 140 |
| 2 光合成反応中心の水酸化酵素モデル 134 | 4 マンガンスーパーオキシドジスムターゼ 143 |
| | 文 献 144 |
- 11 モリブデン含有酵素の構造と機能 西野武士... 148
- | | |
|------------------------|---------|
| 1 モリブデンコファクターと蛋白構造 149 | 151 |
| 2 酵素の反応機構とモリブデンの役割 | 文 献 153 |

- 12 亜鉛金属酵素とモデル系……………木村栄一, 塩谷光彦… 155
- 1 Carboxypeptidase とそのモデル系 155
 - 2.1 Thermolysin 157
 - 2.2 Leukotriene A₄ hydrolase 157
 - 2.3 アンジオテンシンII変換酵素(ACE) 158
 - 2 CPA 類縁酵素 157
 - 3.1 酵素自身を用いた研究 160
 - 3.2 モデルによる研究 161
 - 3.3 Zn^{II}-[12]ane N₃ モデルによるアニオン錯体の形成と CA 阻害機構 162
 - 3.4 Zn^{II}-[12]ane N₃ モデルによるスルホンアミド錯体生成と CA 阻害 163
 - 4 含亜鉛ホスファターゼ 164
 - 4.1 酵素による研究 164
 - 4.2 モデル研究 165
- 文 献 165

III 生物無機化学をめぐる最近の話題

13 金属酵素の配位環境と機能

- 13-1 光合成酸素発生系 Mn クラスタ ……小野高明… 168
- 1 光化学系II 168
 - 2 S-state 機構 169
 - 3 物理化学的手法による Mn クラスタの構造研究 171
 - 3.1 ESR による研究 171
 - 3.2 X線吸収法による研究 173
EXAFS 174 / XANES 174
 - 3.3 FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) 176
 - 4 光化学系II複合体内における Mn クラスタの位置 176
 - 4.1 ESR による研究 176
 - 4.2 遺伝子操作による研究 176
 - 5 生体における Mn クラスタの生成 177
- 文 献 178
- 13-2 ニトリル水和酵素——アクリルアミドの工業生産への応用 …長澤 透… 180
- 1 ニトリル水和酵素の発見 180
 - 2 微生物ニトリル水和酵素を用いるアクリルアミド生産技術の開発と工業化 181
 - 2.1 アクリルアミド製法の沿革と従来技術の課題 181
 - 2.2 酵素法による生産 181
 - 2.3 酵素反応条件の検討とバイオリクターの構築 182
 - 2.4 *Pseudomonas chlororaphis* B23 によるアクリルアミド生産 182
 - 2.5 *Rhodococcus rhodochrous* J1 によるアクリルアミド生産 183
 - 2.6 酵素的プロセスの特徴 183
 - 2.7 その他有用アミド類の生産 184
 - 3 ニトリル水和酵素のコファクターと反応機構の解析 185
 - 4 ニトリル水和酵素遺伝子の解析 187
- 文 献 189
- 14 植物における鉄輸送体……………馬 建鋒, 野本亨資… 190
- 1 ムギネ酸類の構造と分泌特性 190
 - 2 ムギネ酸-金属錯体の構造および性状 192
 - 2.1 ムギネ酸とその金属錯体の溶液中の構造 192
 - 2.2 ムギネ酸-鉄(III)錯体の性状 193

- | | |
|--|-------------------|
| 2.3 ムギネ酸-銅(II)錯体 194 | 3.1 不溶性鉄の可溶化能 196 |
| 2.4 ムギネ酸-コバルト(III)錯体 195 | 3.2 特異的吸収 196 |
| 3 イネ科植物におけるムギネ酸-鉄(III)
錯体の特異的吸収 196 | 4 ムギネ酸類の生合成 198 |
| | 文 献 201 |

15 核酸認識と金属錯体

15-1 制癌性白金錯体——DNA 相互作用と作用機構……………松本和子… 202

- | | |
|---|--|
| 1 制癌性白金錯体の種類と細胞中での反
応ターゲット 202 | slink で白金が配位している一本鎖オリ
ゴヌクレオチドの構造 209 / 隣接した
グアニン間に intrastrand crosslink で
白金が配位している二本鎖オリゴヌクレ
オチドの構造 212 |
| 2 <i>cis</i> -DDP と DNA の相互作用 205 | |
| 2.1 配位部位と塩基配列特異性 205 | |
| 2.2 白金錯体結合 DNA の構造 207
隣接したグアニン間に intrastrand cross- | 文 献 213 |

15-2 金属錯体による核酸構造の認識……………森井 孝, 杉浦幸雄… 216

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1 金属イオンの結合様式 217 | 4 特定の形をもった分子を合成する 222 |
| 2 金属錯体と DNA との相互作用 218 | 文 献 226 |
| 3 金属錯体の酸化還元能を利用する 219 | |

NEW DEVELOPMENT OF BIO-INORGANIC CHEMISTRY : ABSTRACTS……………229

索 引……………239

著者紹介 146, 147, 228