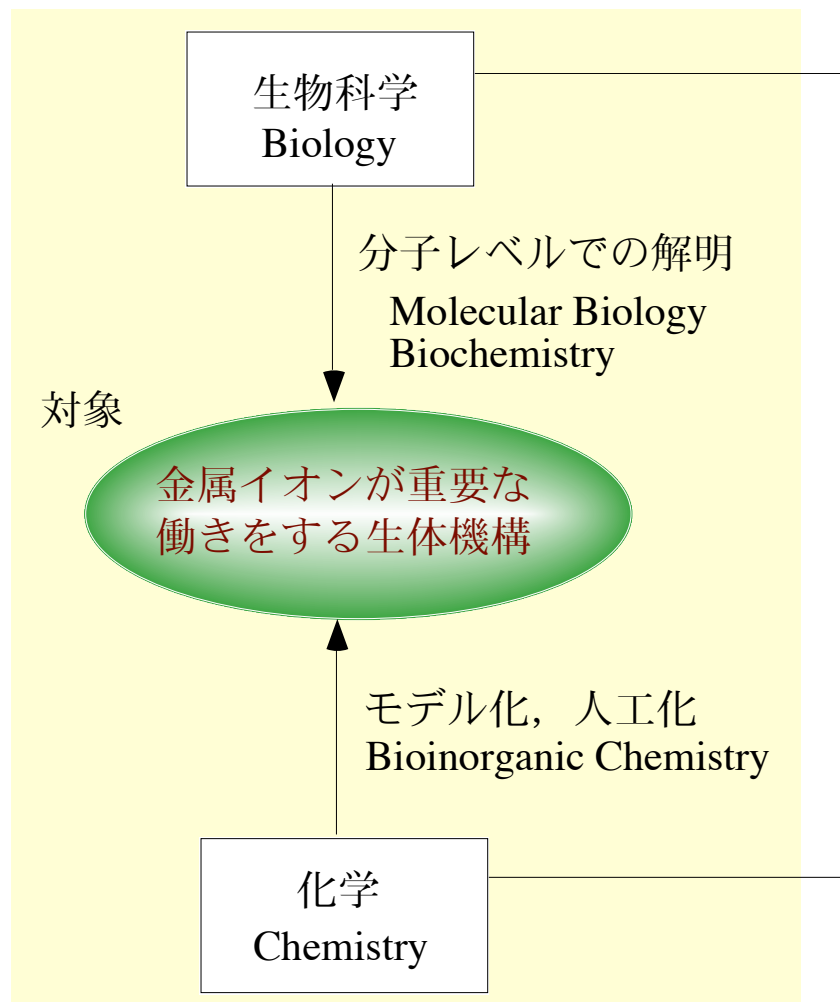


# 生物無機化学

# Bioinorganic Chemistry

無機生体関連化学(奈良女子大)  
生物無機化学入門

# 生物無機化学とは



金属酵素の活性中心など生体内で重要な働きをする金属について、金属の電子状態・構造およびその機能を解明しようとする学問分野を生物無機化学という。また、生体機能を模倣した人工的な錯体システムや金属を含む医薬品の開発もこの分野に入る。生物無機化学は生物学的研究の進歩とあいまって近年急速な広がりを見せているが、化学だけでなく医学・薬学、生物学・分子生物学など研究が非常に広範囲であるため、まだ体系的な学問としては理解されていない。

# 生体中に含まれる元素

人体中の主要元素の重量% (Roat-Malone)

element	w%	element	w%
O	53.6	Si, Mg	0.04
C	16.0	Fe, F	0.005
H	13.4	Zn	0.003
N	2.4	Cu, Br	0.0002
Na, K, S	0.10	Se, Mn, Ni	0.00002
Cl	0.09	Pb, Co	0.000009

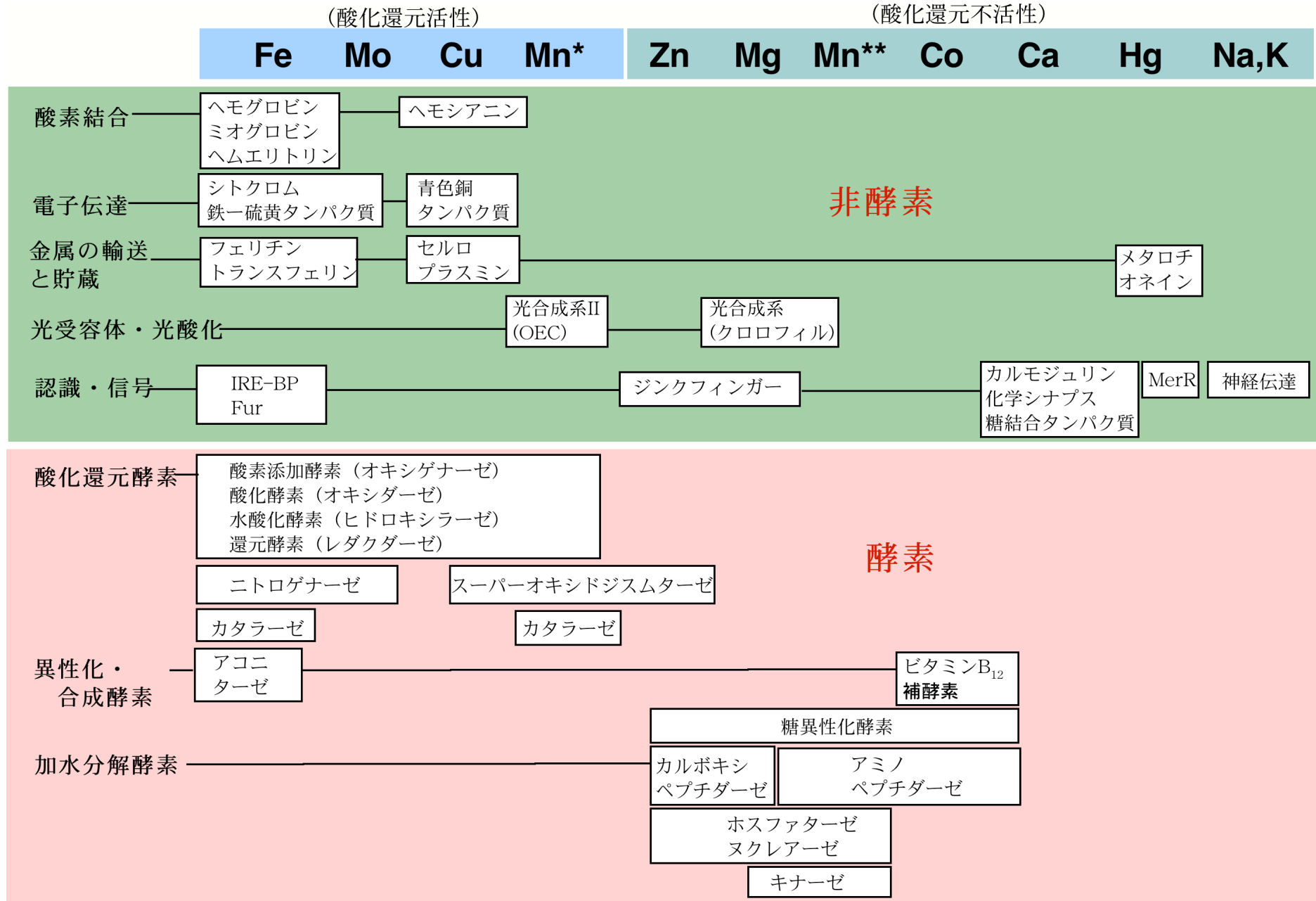
生体必須元素の分類

bulk elem.	C, H, N, O, P, S
macrominerals	Na, K, Mg, Ca, Cl, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
trace elem.	Fe, Zn, Cu
ultratrace elem.	Mn, Mo, Co, Cr, V, Ni, Cd, Sn, Pb, Li, F, I, Se, Si, As, B

生体に必須の元素 (Cowan)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

● 主要元素      ■ 微量元素      ■ プローブ, 薬剤として使用



\* 酸化還元活性 (高原子価Mnを含む)

\*\* 酸化還元不活性 (Mn(II))

J. A. Ibers and R. H. Holm, Science 1980, 209, 223をもとに改良した

# 生体中に存在する主要金属イオン

— 酸化還元不活性  
— 酸化還元活性

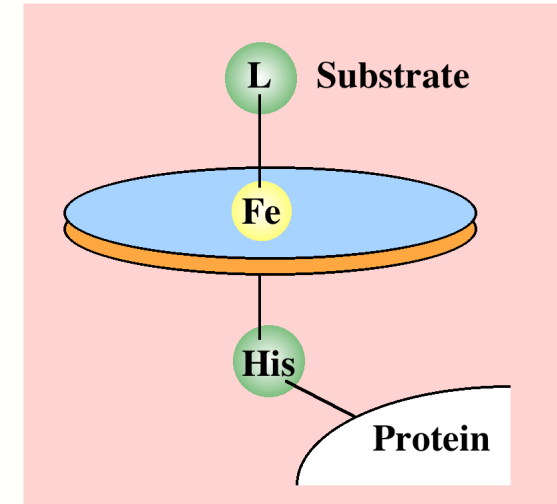
Mg	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<p>+II N = 6 O-carboxylate phosphate 加水分解酵素 異性化酵素 キナーゼ</p> <p>反応</p>	<p>+IV(V,VI), d<sup>2</sup> N = 6 O-carboxylate S-thiolate, S oxo, alkoxo phenolate 酸化酵素 酸素添加酵素 窒素固定</p> <p>反応</p>	<p>+II, d<sup>5</sup> N = 5,6 O-carboxylate phosphate N-imidazol 加水分解酵素 ペプチダーゼ 異性化酵素 キナーゼ</p> <p>反応</p>	<p>+II(III), d<sup>6</sup> N = 5,6 O-carboxylate N-imidazol porphyrin 酸素輸送 酸素添加酵素 レダクターゼ</p> <p>反応 輸送</p>	<p>+II, d<sup>7</sup> N = 5,6 O-carboxylate carbonyl N-imidazol ペプチダーゼ 異性化酵素</p> <p>反応</p>	<p>+II, d<sup>8</sup>, N = 5,6 O-carboxylate N-imidazol amido 加水分解酵素 (ウレアーゼ)</p> <p>反応</p>	<p>+II(I), d<sup>9</sup>, N = 4,5,6 O-carboxylate N-imidazol 酸素輸送 酸化・酸素添加 ヒドロキシラーゼ</p> <p>反応 輸送</p>	<p>+II, d<sup>10</sup> N = 5 O-carboxylate carbonyl N-imidazol 加水分解酵素 ペプチダーゼ 異性化酵素</p> <p>反応</p>
<p>Ca</p> <p>+II N = 6-8 O-carboxylate carbonyl phosphate リン酸エステル 転移 糖結合タンパク質 化学シナプス カルモジュリン</p> <p>反応 情報伝達 構造・認識</p>	<p>+III(II,IV), d<sup>4</sup> N = 6 O-carboxylate phosphate N-imidazol oxo, hydroxo レダクターゼ カタラーゼ 光合成系II/OEC</p> <p>反応</p>	<p>+III(II), d<sup>5</sup> N = 4,6 O-carboxylate S-thiolate, S oxo, alkoxo phenolate 電子伝達 窒素固定</p> <p>反応 電子伝達</p>	<p>+II(I), d<sup>7</sup> N = 6 O-carboxylate N-imidazol alkyl ビタミンB<sub>12</sub> 異性化 (アル キル転移) レダクターゼ</p> <p>反応</p>	<p>+II, d<sup>8</sup> N = 4 S-thiolate thioether N-imidazol polypyrrole ヒドロゲナーゼ</p> <p>反応</p>	<p>+II(I), d<sup>9</sup> N = 4 S-thiolate thioether N-imidazol 電子伝達 (青色銅タンパ ク質TypeI)</p> <p>電子伝達</p>	<p>+II, d<sup>10</sup> N = 4 O-carboxylate carbonyl S-thiolate N-imidazol ジンクフィンガー (構造・認識) デヒドロゲナーゼ アンヒドラーゼ</p> <p>構造・認識 反応</p>	

生物無機化学の研究対象となる金属を含む原子団(生物無機化学素子)および人工的な錯体

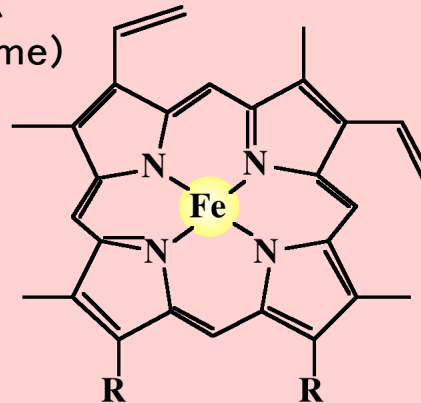
原子団

機能

へム (鉄-ポルフィリン)	酸素輸送 (ヘモグロビン(Hb))
	酸素貯蔵 (ミオグロビン(Mb))
	酸素添加触媒 (シトクロムP450)
	電子伝達 (シトクロム)
	酸化触媒 (ペルオキシダーゼ)
	過酸化水素の不均化 (カタラーゼ)
	各タンパク質中では軸配位子が異なり機能が変化する。

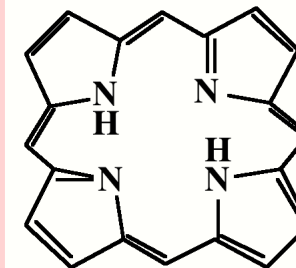


へム  
(heme)



R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH

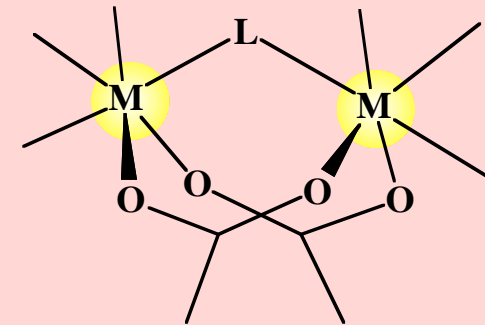
Fe/プロトポルフィリンIX



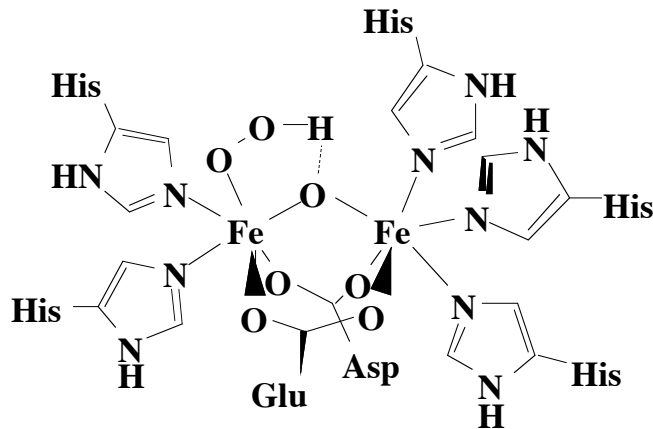
ポルフィリン

原子団	機能
非ヘム鉄二核中心	酸素輸送 (ヘムエリトリン(Hr)) メタンの酸化 (メタンモノオキシゲナーゼ (MMO)) RNAからDNAへの還元 (リボヌクレオチドレダクターゼ(RNR)) ホスフェートエステルの加水分解 (PAP) 鉄二核中心がアミノ酸側鎖のカルボキシラト基 で架橋されている。

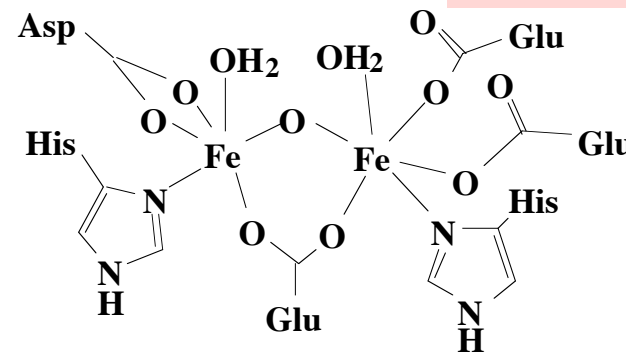
ヘムエリトリン骨格 (モデル)



M = Fe, Mn  
L = O, OH, OH<sub>2</sub>

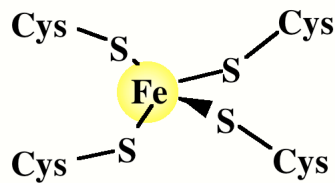


(例) 酸化型Hr

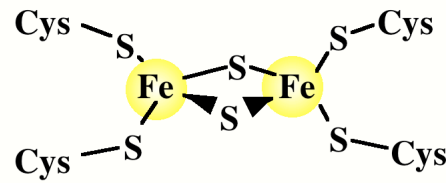


還元型Hr

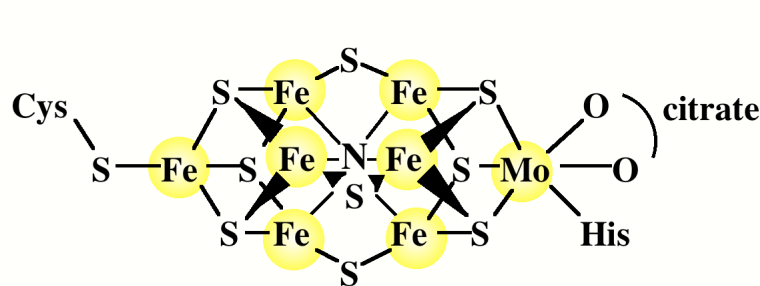
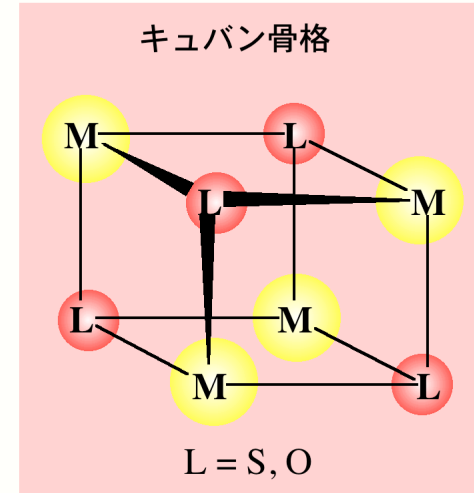
原子団	機能
鉄-硫黄クラスター	電子伝達 (フェレドキシン、ルブレドキシン) 異性化 (アコニターゼ) 窒素分子の還元 (MoFeSクラスター)



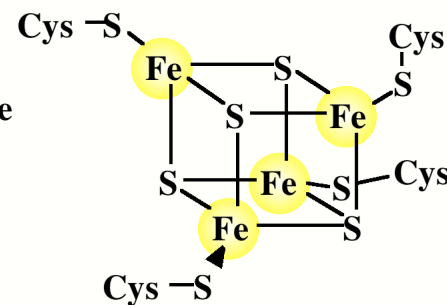
ルブレドキシン



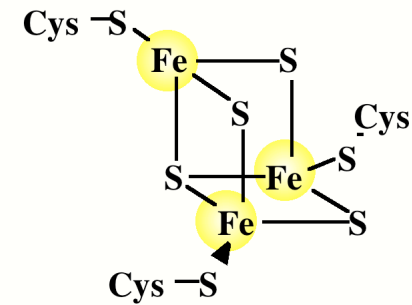
2Fe-2Sフェレドキシン



ニトロゲナーゼ  
FeMo補酵素



4Fe-4Sフェレドキシン

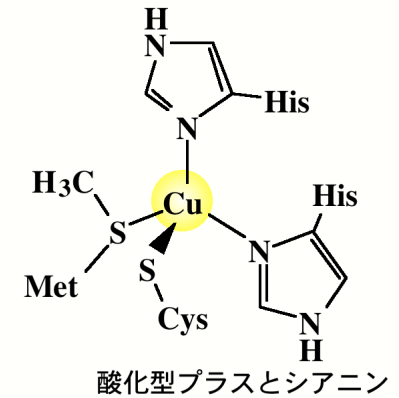
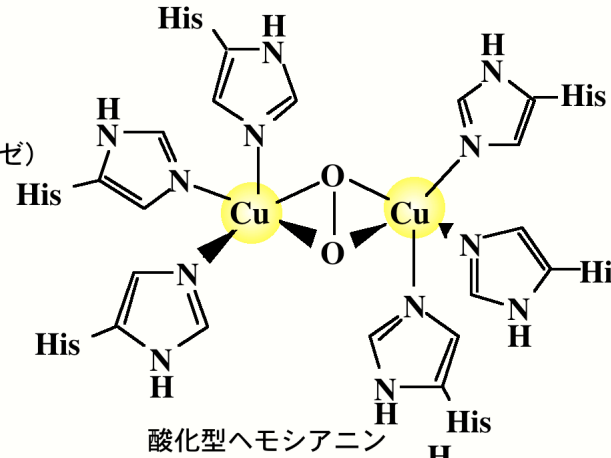


3Fe-4Sフェレドキシン



銅二核中心

酸素輸送 (ヘモシアニン)  
 酸素添加触媒 (チロシナーゼ)  
 酸化触媒 (アスコルビン酸オキシダーゼ)

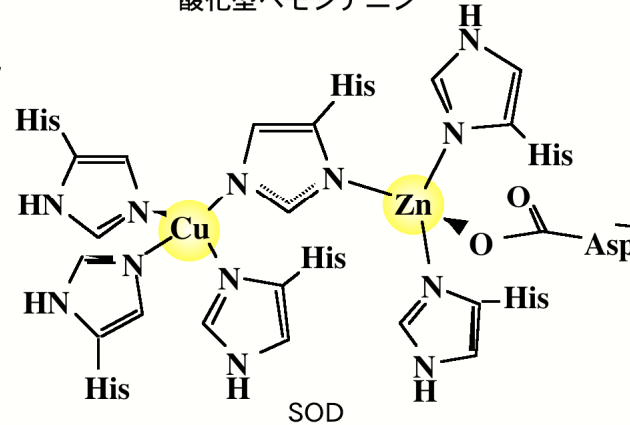


ブルー銅単核中心

1電子伝達 (プラストシアニン、  
 ズリン)

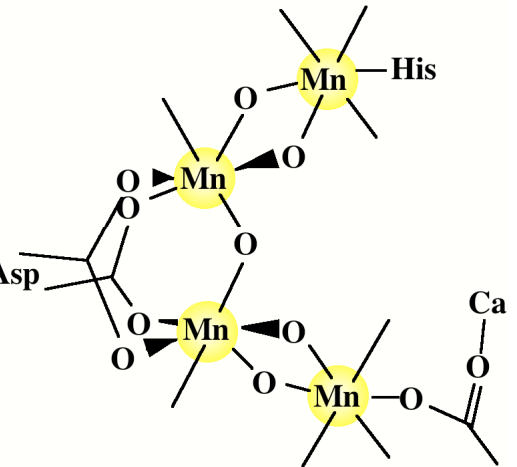
Cu-Zn二核中心

スーパーオキシドオキシドの不均化  
 (スーパーオキシドジスムターゼ)



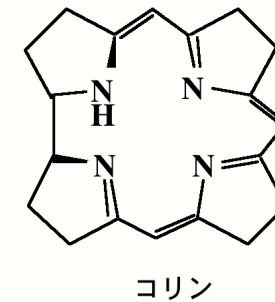
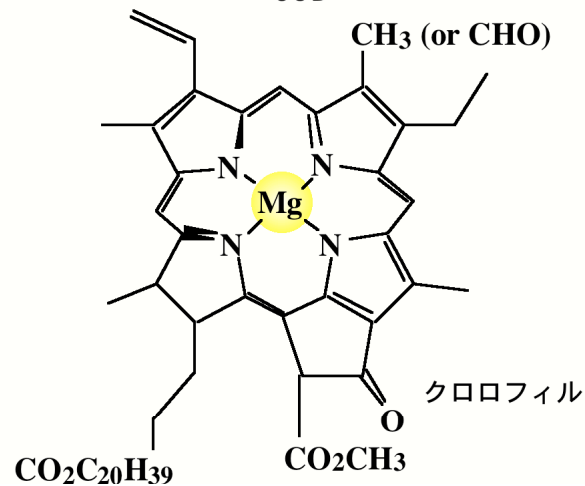
マンガンクラスター

水の酸化 (酸素発生 PSII)



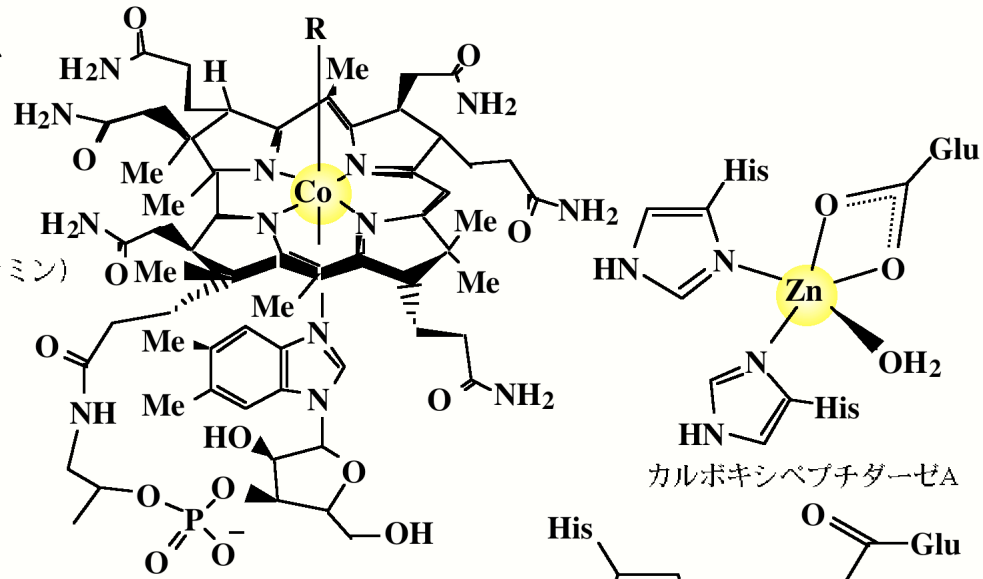
クロロフィル

光受容体、電子伝達 (PSI)



ビタミンB12補酵素 転移反応の触媒 (グルタミン酸ムターゼ、  
リジンムターゼ、メチルマロニルCoA  
ムターゼ、ジオールデヒドラーゼ)  
RNA→DNA (リボスクレオチドレダク  
ターゼ)

R = CN : ビタミンB12 (シアノコバラミン)  
R = 5'-アデノシル : 補酵素B12



亜鉛単核中心

ペプチド結合加水分解  
(カルボキシペプチダーゼ、  
サーモリシン)  
アルコールの酸化  
(アルコールデヒドロゲナーゼ)  
二酸化炭素の水和  
(カルボニックアンヒドラーゼ)

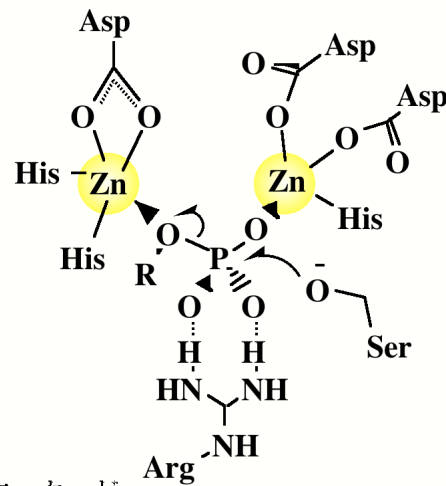
カルボキシペプチダーゼA

サーモリシン

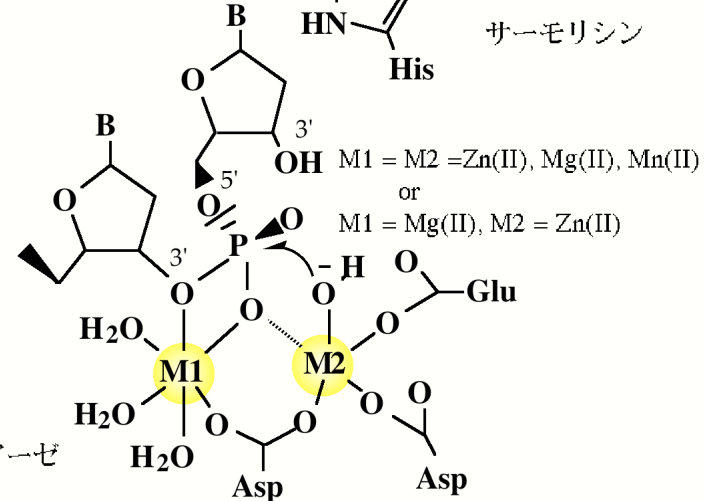
亜鉛二核中心

リン酸エステルの加水分解  
(アルカリホスファターゼ)  
DNAの加水分解  
(DNAポリメラーゼI)

推定される求核剤の攻撃を  
→で示した。



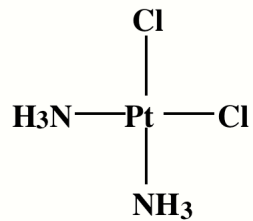
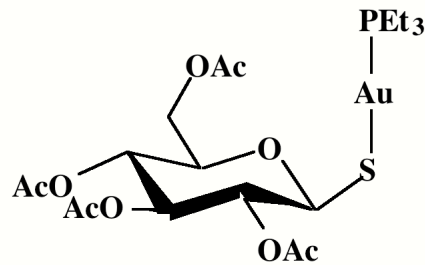
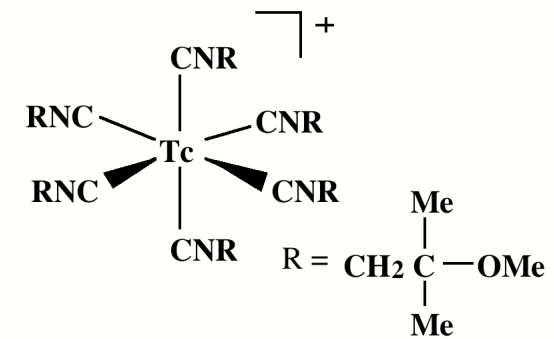
アルカリホスファターゼ



DNAポリメラーゼI ヌクレアーゼ  
活性中心 (Klenow Fragment)

M1 = M2 = Zn(II), Mg(II), Mn(II)  
or  
M1 = Mg(II), M2 = Zn(II)

## 薬剤・プローブとして用いられる金属イオン及び金属錯体

シスプラチン 白金錯体  
(制ガン剤)オーラノフィン 金錯体  
(経口リユーマチ薬)カーディオライト テクネチウム錯体  
(心臓造影剤)

Li(I) 向精神剤

Ag(I), Cu(II) 殺菌効果

V(IV)=O インシュリン類似作用

## 2章 生物無機化学の基盤

2-1 無機化学(錯体化学)の基礎

2-2 生物化学の基礎

無機化学(錯体化学)の基礎

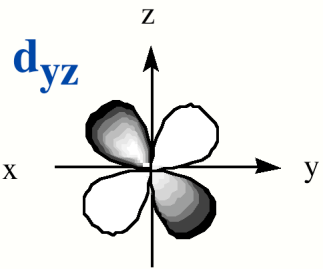
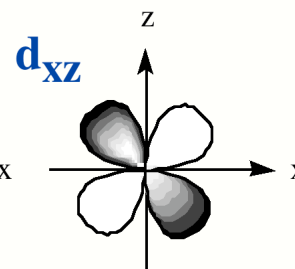
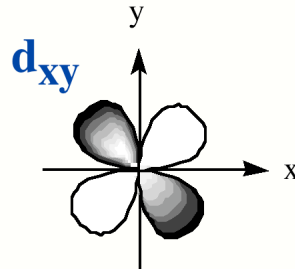
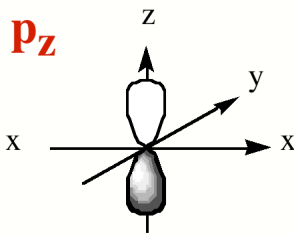
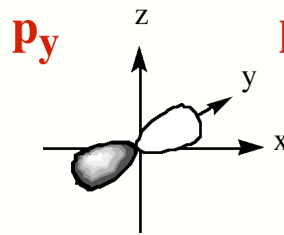
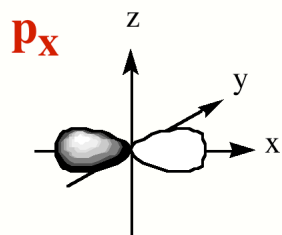
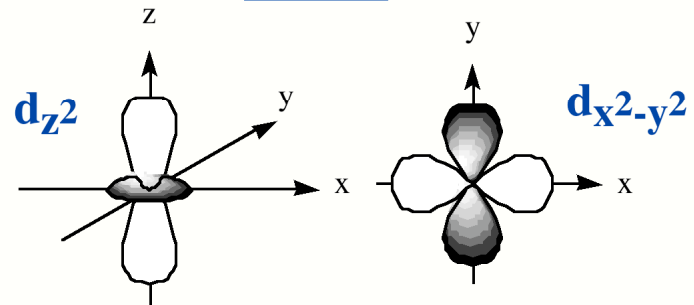
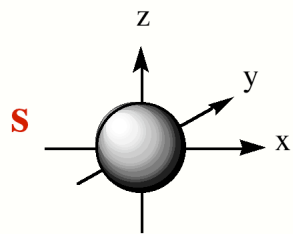
生体中に存在する主要金属イオンとd電子(d軌道)

electronic structure as neutral

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$s^1$	$s^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$

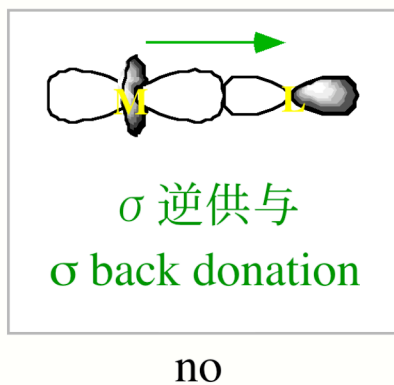
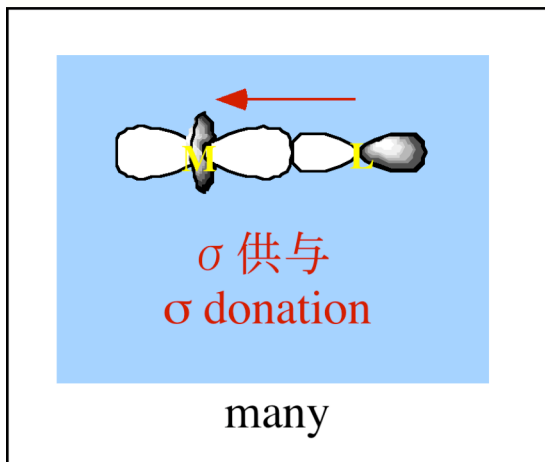
Na(I) closed shell	Mg(II) closed shell			V(III) $d^2$ V(V) $d^0$	Cr(III) $d^3$	Mn(II) $d^5$ Mn(III) $d^4$ Mn(IV) $d^3$	Fe(II) $d^6$ Fe(III) $d^5$	Co(I) $d^8$ Co(II) $d^7$ Co(III) $d^6$	Ni(II) $d^8$	Cu(I) $d^{10}$ Cu(II) $d^9$	Zn(II) $d^{10}$
-----------------------	------------------------	--	--	----------------------------------	------------------	--	-------------------------------------	---	-----------------	--------------------------------------	--------------------

K(I) closed shell	Ca(II) closed shell
----------------------	------------------------

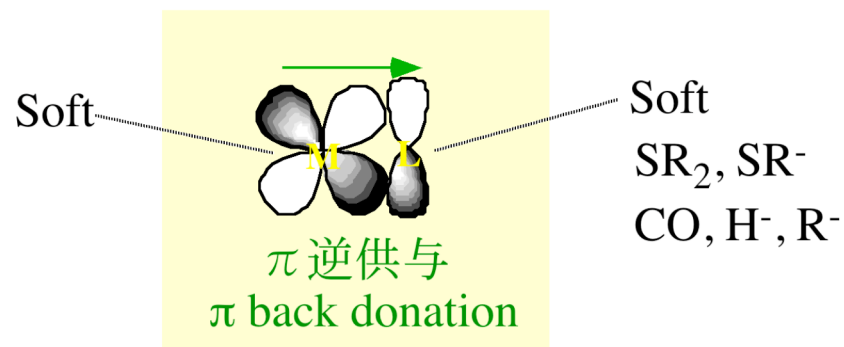
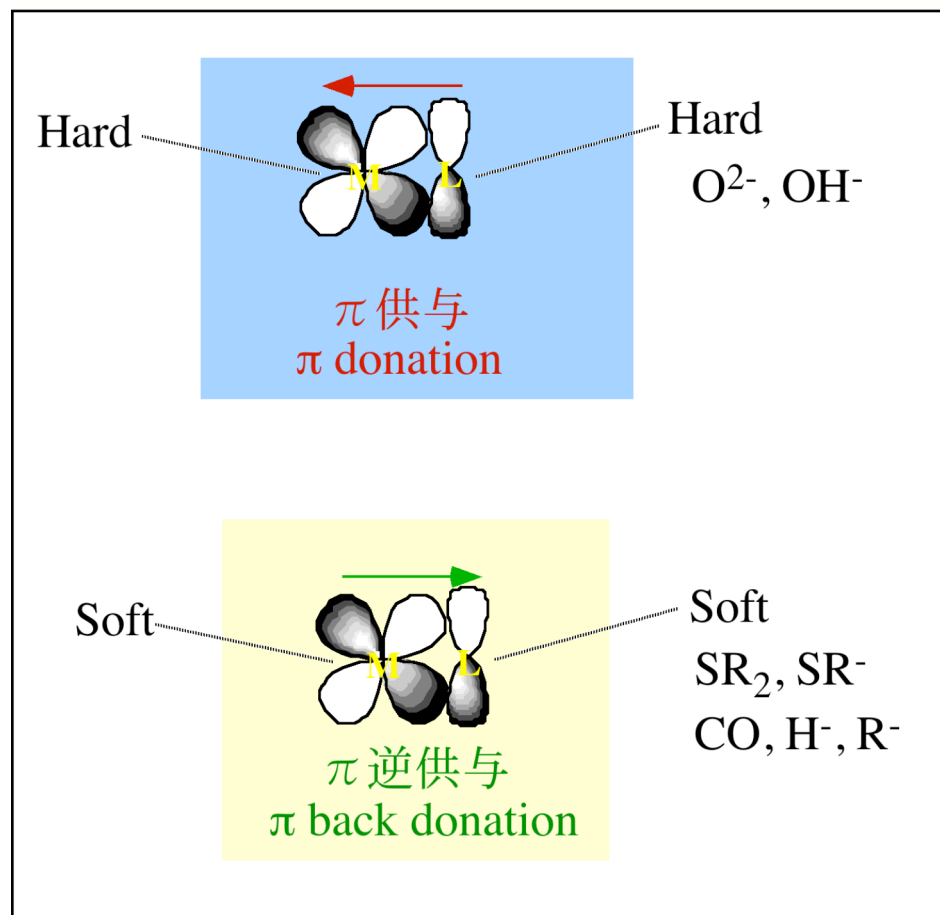


金属イオンと配位子との相互作用

d  $\sigma$  - p  $\sigma$  相互作用



d  $\pi$  - p  $\pi$  相互作用



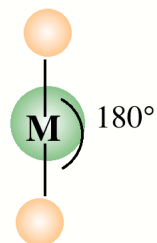
## 無機化学(錯体化学)の基礎

## 生物無機化学におけるHSABの分類

	金属 A			配位子 B			
ハード H	Mn(IV) H(I) Na(I) K(I) Mg(II)	V(V) Mn(II) Al(III) Ga(III) Ca(II)	Mo(VI) Cr(III) Co(III) Fe(III) Tl(III)	O <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> RO <sup>-</sup> ROPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup> NH <sub>3</sub> ROH (RO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O RNH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> RCOO <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Cl <sup>-</sup>
中間	Fe(II) Cu(II)	Ni(II) Zn(II)	Co(II)	R <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> S <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Im Br <sup>-</sup>	py N <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ソフト S	Cu(I) Pd(II) Hg(II)	Mo(II) Au(I) Pt(II)	Cd(II) Tl(I)	R <sub>2</sub> S RSH NO I <sup>-</sup>	R <sub>3</sub> P RNC (RS) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> H <sup>-</sup>	RS <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup> (RO) <sub>2</sub> P(O)S <sup>-</sup> R <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup> CO

金属錯体の構造

配位数 2

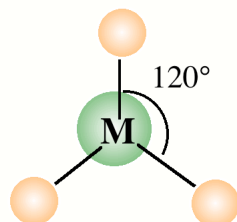


linear

直線

**Au(I), Ag(I)**  
Cu(I), Hg(II)

配位数 3

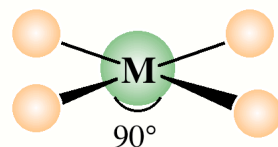


trigonal planar

平面三角形

Cu(I)  
Pd(0), Pt(0)

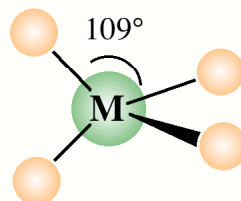
配位数 4



square planar

平面四角形

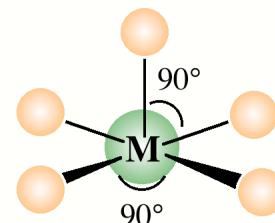
**Pt(II), Pd(II), Ni(II)**  
**Ir(I), Rh(I)**



tetrahedral  
正四面体

Ni(0), Pd(0), Pt(0)  
Zn(II)  
L = X<sup>-</sup>

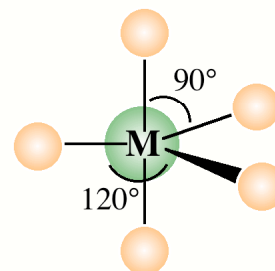
配位数 5



square pyramidal  
四角錐

**usual**

cf.  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$   
 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

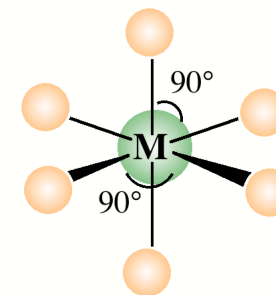


trigonal bipyramidal

三方両錐  
**usual**

cf.  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$   
 $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$

配位数 6



octahedral

八面体

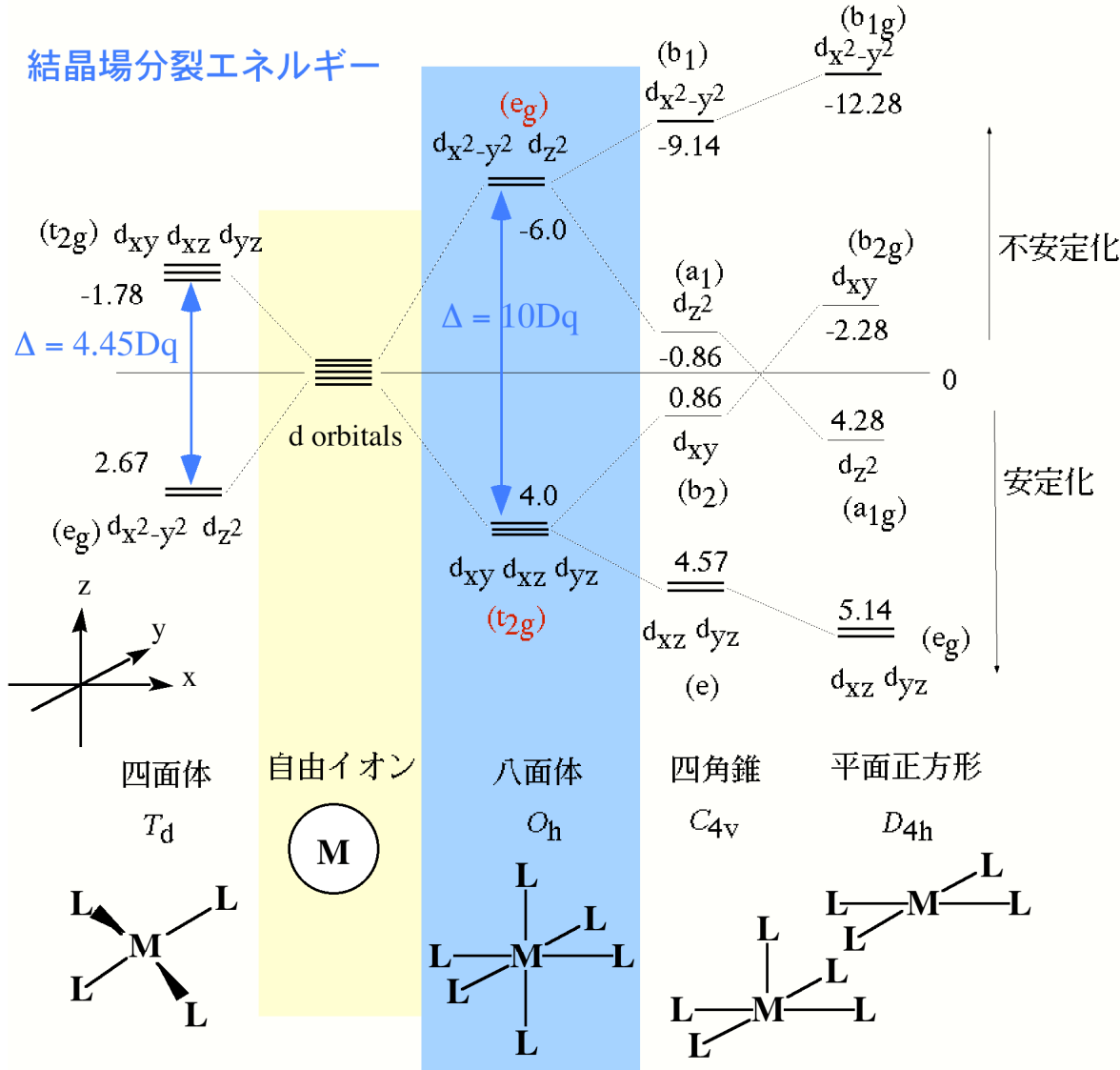
**most usual**

cf. Co(III), Rh(III), Ir(III)  
Pt(IV), Fe(II) <math>d^6</math>



無機化学(錯体化学)の基礎

結晶場理論(金属の電子状態を考える)



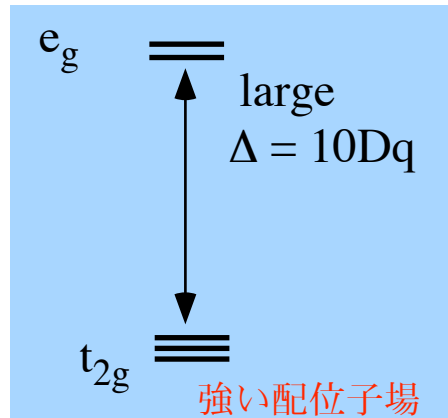
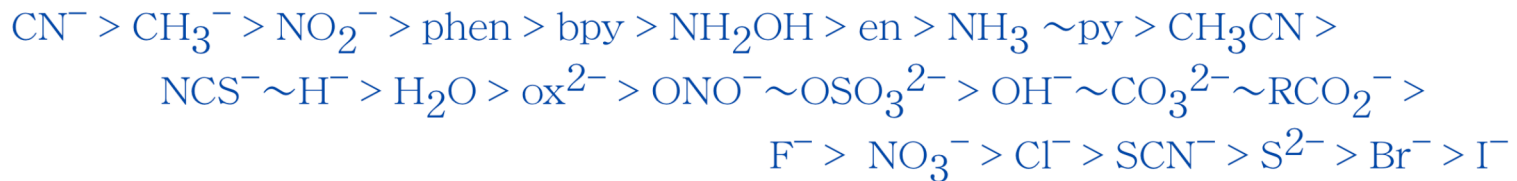
**結晶場理論** 錯体の電子構造、特にd軌道の状態を理論的に取り扱う最も基本的な考え方に**結晶場理論** (配位子場理論) (crystal field theory)がある。これは、中心金属イオンのd電子が配位子から受ける効果として静電気力 (Coulomb力) のみを考慮したものであるが、電子配置を視覚的にとらえることができ、錯体の安定性、磁性、スペクトルなどを説明するのに有効である (注 **配位子場理論** は結晶場理論の考え方に加えて金属と配位子の相互作用に分子軌道法を用いて共有結合性を考慮したものであるが (後述)、区別されずに用いられる場合もある)。

**6配位八面体錯体 (対称性O<sub>h</sub>)** を考える。周りに配位子のない自由イオンのd軌道は5重に縮退しているが、周りに配位子が存在するとその静電場によって分裂する。配位子が直交座標の軸上に存在するとした場合、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道とd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道は軸方向に軌道が張り出しているため、配位子の静電場によって反発され不安定化する。これに対し、d<sub>xy</sub>、d<sub>xz</sub>、d<sub>yz</sub>軌道は配位子のない方向に向いているため安定化される。これを配位子場分裂といい、安定化される三つの軌道をまとめて**t<sub>2g</sub>軌道**、不安定化される二つの軌道を**e<sub>g</sub>軌道**と呼ぶ。

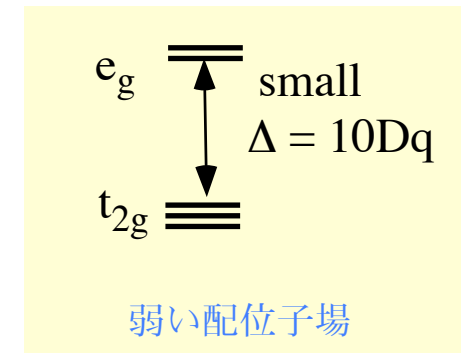
## 無機化学(錯体化学)の基礎

## 分光化学系列

結晶場分裂パラメータ ( $\Delta = 10Dq$ )は電子吸収スペクトル (紫外可視-近赤外吸収スペクトル) のd-d吸収帯から求めることができ、槌田は系統的な実験により、配位子を以下の系列で変化させるとd-d吸収エネルギーが小さくなる、すなわち結晶場分裂が小さくなる ( $Dq$ が小さくなる) ことを明らかにした。これを分光化学系列(spectrochemical series)という。

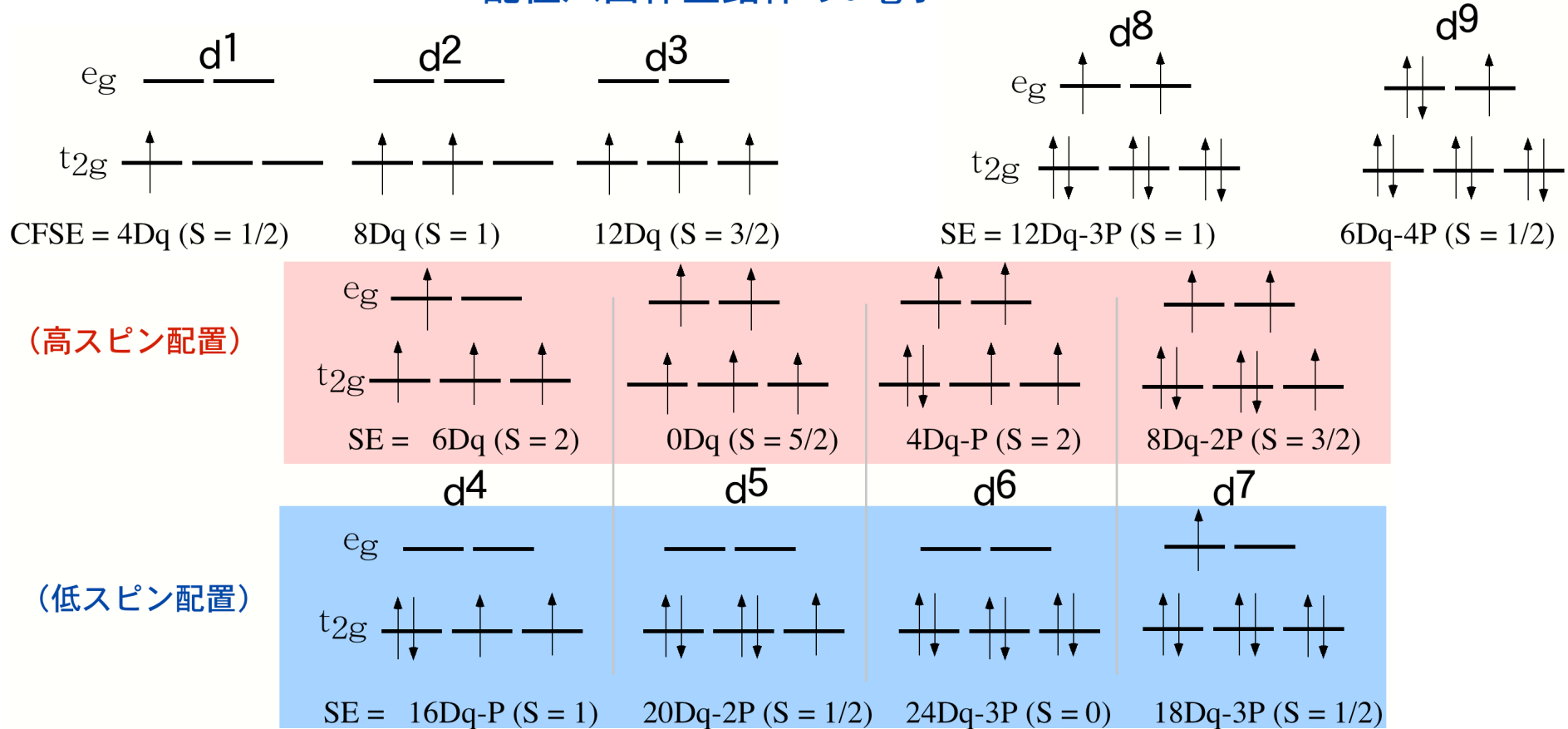


上位に行くほど結晶場分裂が大きくなりd-d吸収帯は高エネルギー側にシフトする。これはほとんどの金属イオンについて成り立ち、配位原子に注目するとおおむね  $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{S} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  の順となる。また、同じ配位子の錯体では中心金属の酸化数が高くなると  $Dq$ は増大する。さらに、異なった周期の金属錯体を比べた場合、 $3d^n < 4d^n < 5d^n$  の順に  $Dq$ は増大する。



無機化学(錯体化学)の基礎

6配位八面体型錯体のd電子配置



結晶場分裂したd軌道にd電子が入る場合、一般にエネルギーの低い軌道から、縮退軌道がある場合にはスピンの平行の状態ですべての軌道を利用する（フントの第1則）。一つの軌道に2個の電子が入る場合にはスピンは逆向きとなる。この時、強いクーロン反発力が働くため**スピン対生成エネルギーP**が必要となる。八面体錯体で1~9個のd電子が存在する場合、d<sup>1</sup>~d<sup>3</sup> および d<sup>8</sup>~d<sup>9</sup> では電子の占め方が一通りであるが、d<sup>3</sup>~d<sup>7</sup>では二通りの電子配置がある。不対電子の数が多くなる方を**高スピン配置(high-spin configuration)**、少なくなる方を**低スピン配置(low-spin configuration)**という。例えばd<sup>4</sup>の場合、高スピン型では結晶場分裂によって得られる安定化エネルギー（CFSE）は4Dq x 3 - 6Dq q = 6Dqでありスピン対生成エネルギーは要しない。これに対し、低スピン型の場合結晶場安定化エネルギー 4Dq x 4 = 16Dqであるが、一組のスピン対が生成するためPだけ不安定化され、正味の安定化は16Dq - Pとなる。ここで 6Dq > 16Dq - P すなわち P > 10Dq であれば高スピン型が有利となり、6Dq < 16Dq - P すなわち P < 10Dq であれば低スピン型が有利となる。一般に強い配位子場（Dqが大きい）は低スピン錯体となり、弱い配位子場（Dqが小さい）の場合には高スピン錯体となるが、具体的には配位子や金属の種類によってDqやPの値は変化する。四面体型の錯体の場合には、結晶場分裂の大きさ(4.45Dq)は八面体型錯体(10Dq)に比べ小さいため高スピン配置をとる。

## 無機化学(錯体化学)の基礎

## 錯体の磁性

錯体の電子配置、特に不対電子の数を決定するには磁気モーメント（磁化率）の測定が有効である。物質を磁場( $H$ )中におくと物質には磁化 $M$ が生じる。磁場から反発を受ける磁化が発生する場合**反磁性** (diamagnetism)、磁場に引き込まれる場合**常磁性**(paramagnetism)という。錯体の場合、不対d電子の寄与のみから発生するスピンオンリー常磁性を示す場合が多い。全スピン量子数が $S$ （不対d電子の数が $N$ 個）の錯体のスピンだけの**磁気モーメント**  $\mu$  は、

$$\mu = 2[S(S+1)]^{1/2} = \{N(N+2)\}^{1/2} \mu_B$$

$$\mu_B = e\hbar/2m_e \sim 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

で与えられる。ここで単位に用いられる  $\mu_B$  はボーア磁子という。

$\chi = M / H$  を磁化率といい、磁気天秤を用いて実際に測定することができる。

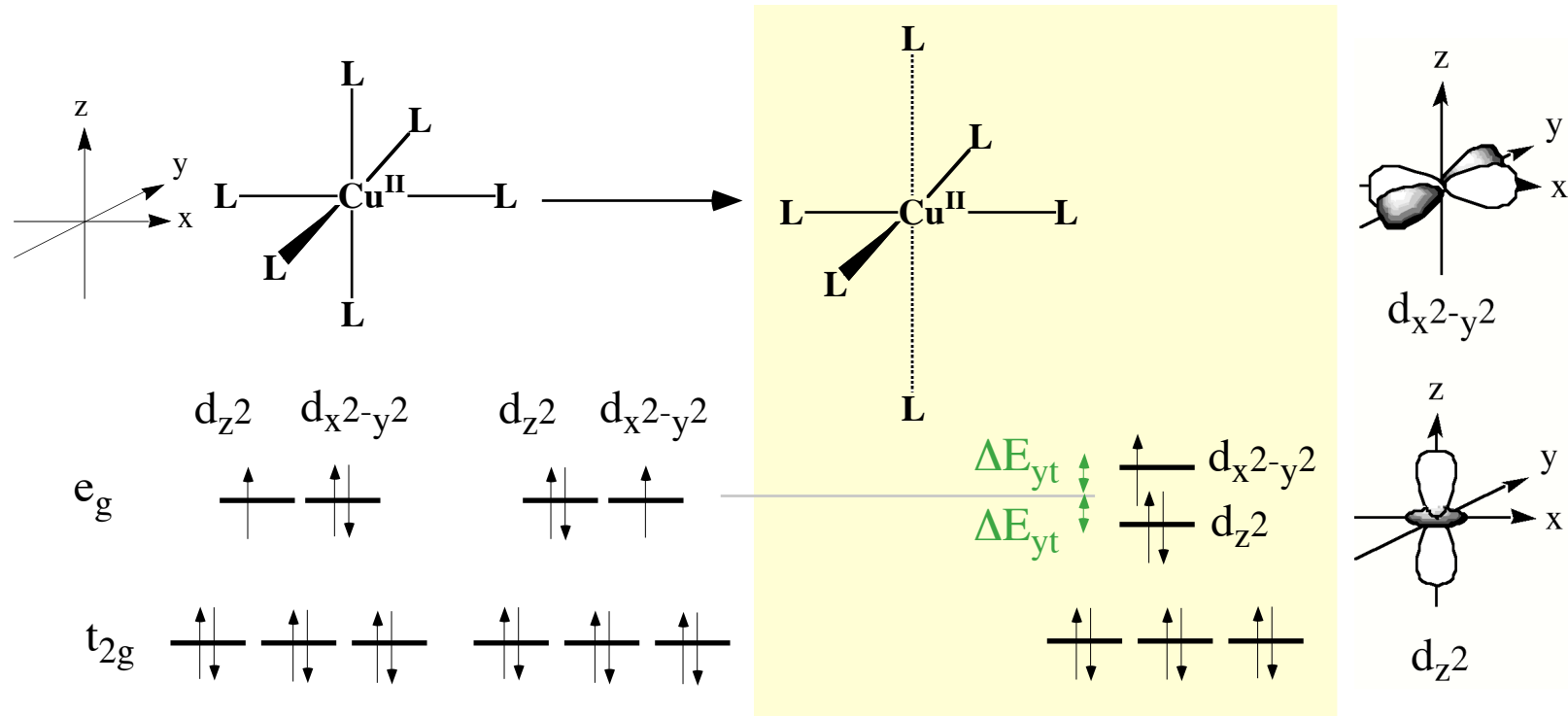
$\chi_M$  (**モル磁化率**) は以下の式であらわされ、**有効磁気モーメント** ( $\mu_{\text{eff}}$ ) を決定することができる。

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 k \chi_M T}{N \mu_B^2}} \quad (\text{B.M.})$$

錯体の場合、このようにして求められた磁気モーメントとスピンオンリー磁気モーメントの値はかなり近く、磁化率の測定により不対電子の数を決定し、錯体の基底状態の電子配置を決めることができる。ただし、低スピン $3d^5$ 錯体と高スピンの $3d^6$ および $3d^7$ 錯体では常磁性に対し軌道角運動量からの寄与があるためスピンのみによる値からのずれが大きい場合がある。

## 無機化学(錯体化学)の基礎

## ヤーンテラー効果



6配位八面体錯体で、 $d^4$  (高スピン型,  $\text{Mn(III)}$ )、 $d^7$  (低スピン型)、 $d^9$  ( $\text{Cu(II)}$ )錯体は基底状態の電子配置が縮退しているため、その縮退をとりさるよう分子が歪んでエネルギーを低くする。これをヤーンテラー効果 (Jahn-Teller effect) という。 $d^9$   $\text{Cu(II)}$ 錯体の場合、基底項の電子配置は $e_g$ 軌道電子に関し、 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ と $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ の二つの状態があり、アキシアル方向の配位子が遠ざかることによりこの二つが分裂し安定な $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 配置をとる。 $e_g$ 軌道は配位子方向に張り出しているが、 $t_{2g}$ 軌道は配位子の間にひろがっているため、 $t_{2g}$ 軌道に基づくヤーンテラー効果は小さい。従って、四面体錯体ではヤーンテラーによる歪みはほとんど認められない。

無機化学(錯体化学)の基礎

錯体の電子吸収スペクトル

遷移金属錯体の多くは着色しているものが多く見られるが、これは部分的に充填されたd軌道電子の遷移に基づくもの(d-d遷移吸収、d-d transition absorption)で配位子場理論により系統的な説明をすることができる。d-d遷移吸収は理論的にはLaporte則禁制で、また、スピン選択則禁制である場合が多くその強度は弱い。またこれ以外にも、配位子のpπ軌道と金属のd軌道との間での電子移動による吸収(一般に強い)が顕著に見られる場合もあり、これを電荷移動吸収(charge transfer absorption)という。結晶場分裂パラメータ(Dq)は電子吸収スペクトルのd-d吸収帯から求めることができ、配位子を分光化学系列の下位のものに置換するとd-d吸収エネルギーが小さくなり、観測されるd-d吸収は長波長側にシフトする。Leverは実際に観測される吸収帯の波数(ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>, ...)を用いて錯体のDqとBを決定する方法を見出した。

八面体型錯体におけるd-d吸収帯の帰属

d <sup>n</sup> 電子配置	遷移	吸収帯波数
d <sup>1</sup>	2E <sub>g</sub> ← 2T <sub>2g</sub>	ν = 10 Dq
d <sup>2</sup>	3T <sub>2g</sub> ← 3T <sub>1g</sub> 3A <sub>2g</sub> ← 3T <sub>1g</sub> 3T <sub>1g</sub> (P) ← 3T <sub>1g</sub>	$\nu_1 = 5Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 = 15Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_3 = (225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 - \nu_1 = 10 Dq, \quad \nu_3 - 2 \nu_1 = 15 B - 10 Dq$ $\nu_3 + \nu_2 - 3 \nu_1 = 15 B, \quad (2\nu_1 - \nu_3) + (\nu_3^2 + \nu_1\nu_3 - \nu_1^2)^{1/2} = 20 Dq$
d <sup>3</sup>	4T <sub>2g</sub> ← 4A <sub>2g</sub> 4T <sub>1g</sub> (F) ← 4A <sub>2g</sub> 4T <sub>1g</sub> (P) ← 4A <sub>2g</sub>	$\nu_1 = 10Dq$ $\nu_2 = 15Dq + 7.5B - 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_3 = 15Dq + 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 + \nu_3 = 30 Dq + 15 B = 3 \nu_1 + 15 B$
d <sup>4</sup>	高スピン* 5T <sub>2g</sub> ← 5E <sub>g</sub>	ν = 10 Dq

\*ヤーンテラー歪みによりさらに分裂し、ブロードな吸収となる。

\*\*スピン禁制遷移のため吸収強度は非常に小さい。

無機化学(錯体化学)の基礎

八面体型錯体におけるd-d吸収帯の帰属 (続)

d <sup>6</sup>	高スピン	5E <sub>g</sub> ← 5T <sub>2g</sub>	$\nu = 10 Dq$
	低スピン	3T <sub>1g</sub> ← 1A <sub>1g</sub>	$\nu_A = 10Dq - 3C + 50B^2 / 10Dq$ **
		3T <sub>2g</sub> ← 1A <sub>1g</sub>	$\nu_B = 10Dq + 8B - 3C + 14B^2 / 10Dq$ **
		1T <sub>1g</sub> ← 1A <sub>1g</sub>	$\nu_1 = 10Dq - C + 86B^2 / 10Dq$
d <sup>7</sup>	高スピン	1T <sub>2g</sub> ← 1A <sub>1g</sub>	$\nu_2 = 10Dq + 16B - C + 2B^2 / 10Dq$
		4T <sub>2g</sub> ← 4T <sub>1g</sub>	$\nu_1 = 5Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
		4A <sub>2g</sub> ← 4T <sub>1g</sub>	$\nu_2 = 15Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
		4T <sub>1g</sub> (P) ← 4T <sub>1g</sub>	$\nu_3 = (225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
			↓ d <sup>2</sup> と同じ
d <sup>8</sup>	高スピン	3T <sub>2g</sub> ← 3A <sub>2g</sub>	$\nu_1 = 10Dq$
		3T <sub>1g</sub> (F) ← 3A <sub>2g</sub>	$\nu_2 = 15Dq + 7.5B - 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
		3T <sub>1g</sub> (P) ← 3A <sub>2g</sub>	$\nu_3 = 15Dq + 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
			↓ d <sup>3</sup> と同じ
d <sup>9</sup>	*	2T <sub>2g</sub> ← 2E <sub>g</sub>	$\nu = 10 Dq$

\*ヤーンテラー歪みによりさらに分裂し、ブロードな吸収となる。  
\*\*スピン禁制遷移のため吸収強度は非常に小さい。

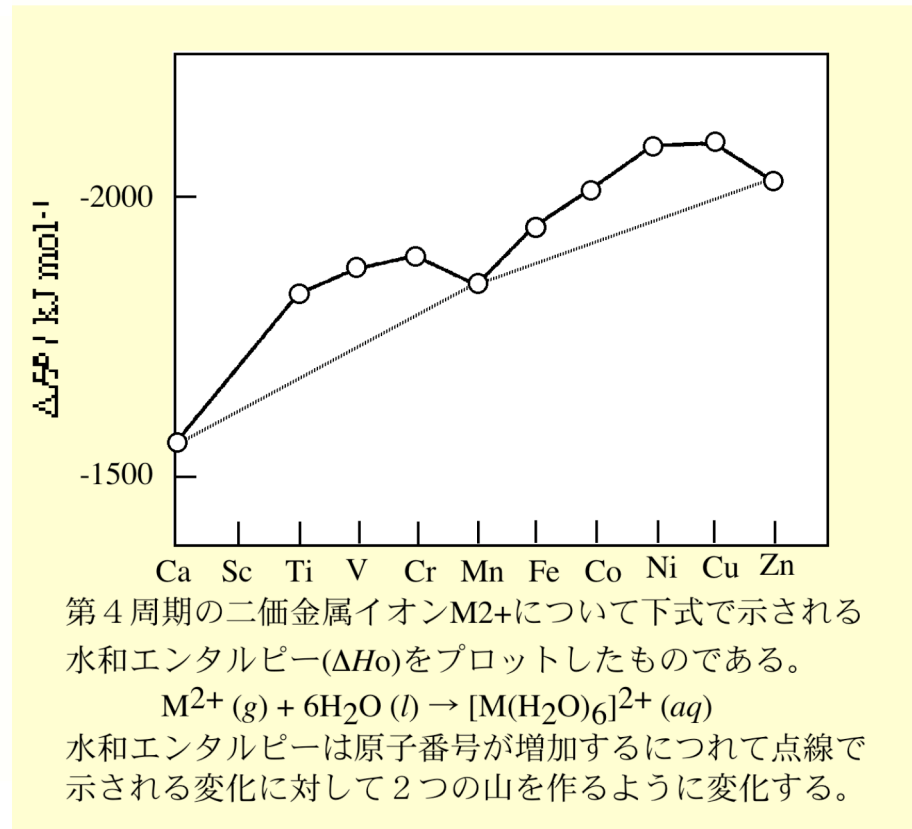
【補足】 d<sup>1</sup>の八面体型錯体のスペクトル項は単純であり、d<sup>9</sup>錯体も同様の2D項をもつ。d<sup>9</sup>の場合「空孔」の遷移を考えれば、d<sup>1</sup>と逆の遷移となる (t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>3</sup>(<sup>3</sup>E<sub>g</sub>) → t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>4</sup>(<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>)。高スピンd<sup>6</sup>の場合はただ一つの五重項<sup>5</sup>Dを与え、d<sup>1</sup>と同じ挙動を示し、高スピンd<sup>4</sup>(<sup>6</sup>D)の場合はd<sup>9</sup>に対応する。高スピンd<sup>5</sup>錯体では全てのd-d遷移がスピン禁制であるためわずかに着色している程度である。しかし、それ以外の電子数のスペクトル項は最大スピン多重度(高スピン型)に対しF項とP項が存在し、八面体場においてF項はT<sub>1g</sub> + T<sub>2g</sub> + A<sub>2g</sub>に分裂し、P項はT<sub>1g</sub>を与える。これらの状態エネルギーは配位子場の強さによって複雑に変化する。高スピン型に対し各エネルギーを計算し準位図にしたものがOrgelダイヤグラムである。また、正八面体配位子場におけるエネルギー準位を強配位子場近似を以て計算したものが田辺・菅野ダイヤグラムでd<sup>4</sup>~d<sup>7</sup>錯体ではあるDq/Bの値でグラフが折れ曲がりスピン状態が変化する。吸収スペクトルを理解する上で、これらの準位図は非常に有効である。各エネルギー準位は電子間反発の大きさを表すA, B, Cなどのパラメータ(Racahパラメータ)やDqを用いて表される。Leverは実際に観測される吸収帯の波数(ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>, ...)を用いて錯体のDqとBを決定する方法を見出した(表)。このようにして求められた電子間反発パラメータBは自由イオンのB<sub>0</sub>よりも小さく、d電子軌道が広がっていることを意味する。β = B / B<sub>0</sub>を電子雲膨張率といい、βが小さいほど電子雲膨張効果は大きくなる。各種錯体のd-d吸収帯からβを求め配位子について検討した結果、配位子のβは以下の順で小さくなる。これを電子雲膨張系列(nephelauxetic series)という。1 - βは金属-配位子結合の共有結合性の尺度として用いられる。 F<sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O > NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> > NH<sub>3</sub> > en ~ ox<sup>2-</sup> > NCS<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> ~ CN<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>

## 無機化学(錯体化学)の基礎

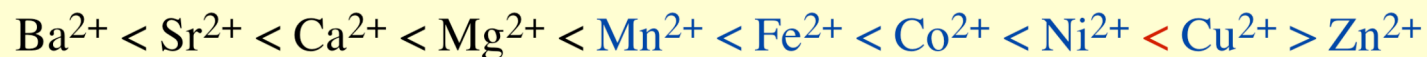
## 錯体の結晶場安定化エネルギーと生成定数

## 結晶場安定化エネルギー

d <sup>n</sup>	金属イオン	正八面体型のLFSE	
		高スピン型	低スピン型
d <sup>1</sup>	Ti(III)	4Dq	
d <sup>2</sup>	Ti(II), V(III)	8Dq	
d <sup>3</sup>	V(II), Cr(III)	12Dq	
d <sup>4</sup>	Cr(II), Mn(III)	6Dq	16Dq
d <sup>5</sup>	Mn(II), Fe(III)	0Dq	20Dq
d <sup>6</sup>	Fe(II), Co(III)	4Dq	24Dq
d <sup>7</sup>	Co(II)	8Dq	
d <sup>8</sup>	Ni(II)	12Dq	
d <sup>9</sup>	Cu(II)	6Dq	
d <sup>10</sup>	Zn(II)	0Dq	



## Irving-Williams Series (系列)

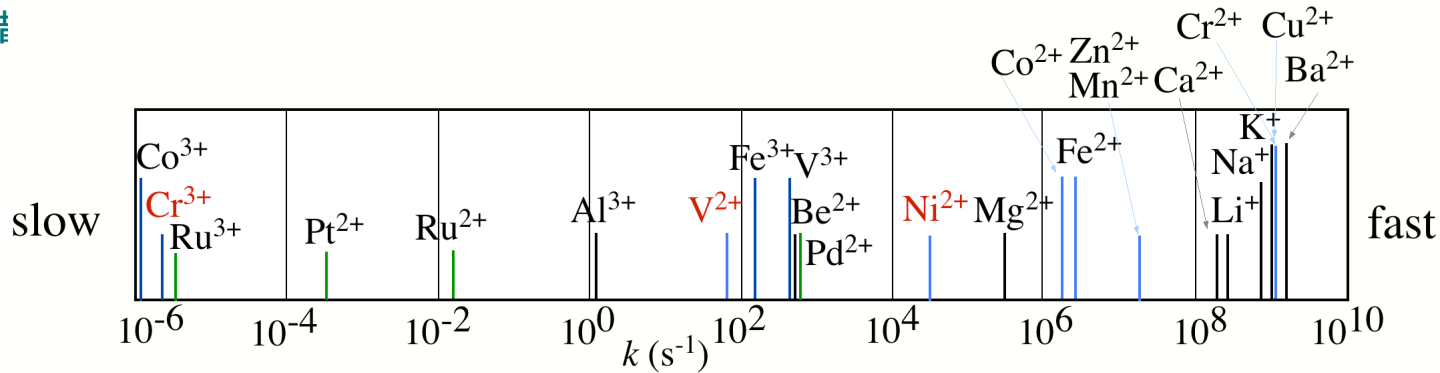


錯体の生成定数  $\log K_f$  は配位子の種類には鈍感で、概ねこのような順となる。

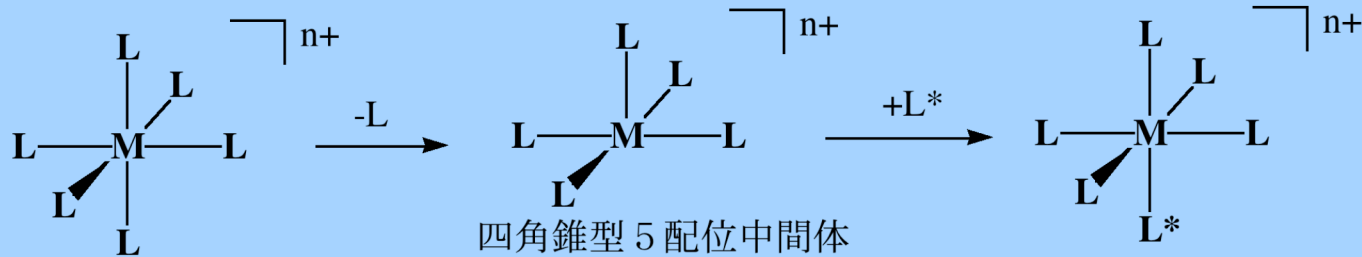
LFSEの安定化効果分余分に安定化されると考えられる。Ni(II)とCu(II)の順が逆転しているのは、Cu(II)ではJahn-Teller歪みによる安定化効果が付加されるためである。



無機化学(錯)



解離機構 (D機構)  $L = L^* = H_2O$

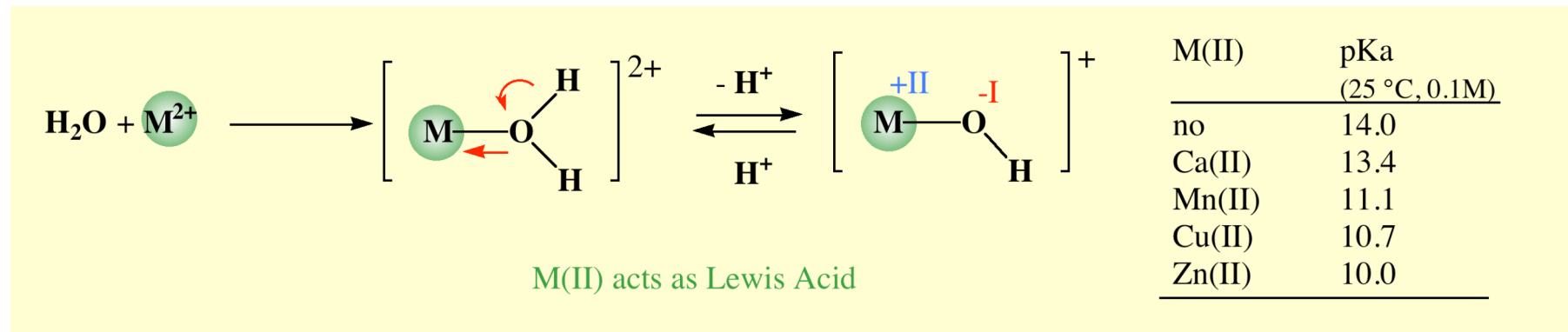


$d^n$	$M^{n+}$	八面体LFSE $LFSE_{Oh}$	四角錐LFSE $LFSE_{sp}$	配位子場活性化エネルギー ( $LFAE = LFSE_{Oh} - LFSE_{sp}$ )
$d^1$	Ti(III)	4.0Dq	4.55Dq	-0.55Dq
$d^2$	Ti(II)	8.0Dq	9.1Dq	-1.1Dq
$d^3$	V(II), Cr(III)	12.0Dq	10Dq	2.0Dq
$d^4$	Cr(II) hs	6.0Dq	9.1Dq	-3.1Dq
$d^5$	Mn(II) hs	0.0Dq	0.0Dq	0.0Dq
$d^6$	Fe(II) hs	4.0Dq	4.6Dq	-0.6Dq
$d^7$	Co(II) hs	8.0Dq	9.1Dq	-1.1Dq
$d^8$	Ni(II)	12.0Dq	10.0Dq	2.0Dq
$d^9$	Cu(II)	6.0Dq	9.14Dq	-3.14Dq
$d^{10}$	Zn(II)	0.0Dq	0Dq	0.0Dq

hs: 高スピン

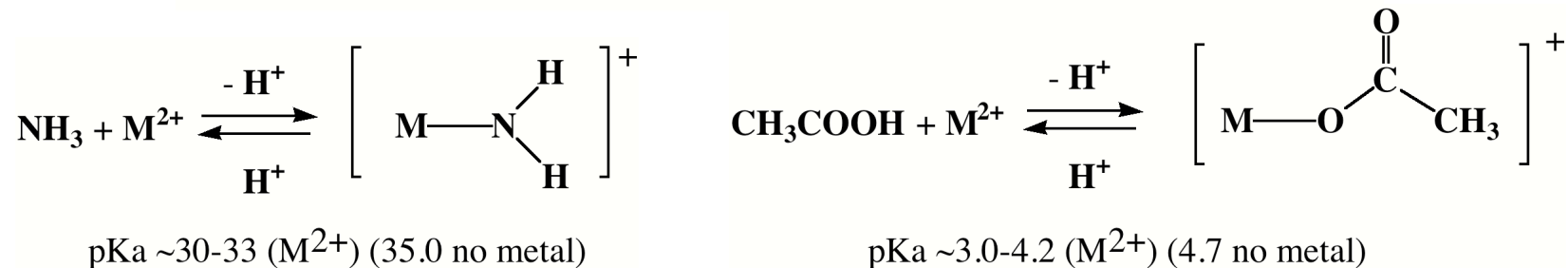
## 配位子の金属イオンへの配位によるpKaの変化

## 水の脱プロトン化



## ルイス酸としての金属イオンの働き

- 配位結合を形成することにより、O-H結合の分極を促進する
- 脱プロトン化により生じたOH<sup>-</sup>イオンの負電荷を中和し、安定化する。



## 金属イオンへ酸化還元電位

標準酸化還元電位 25°C, vs NHE

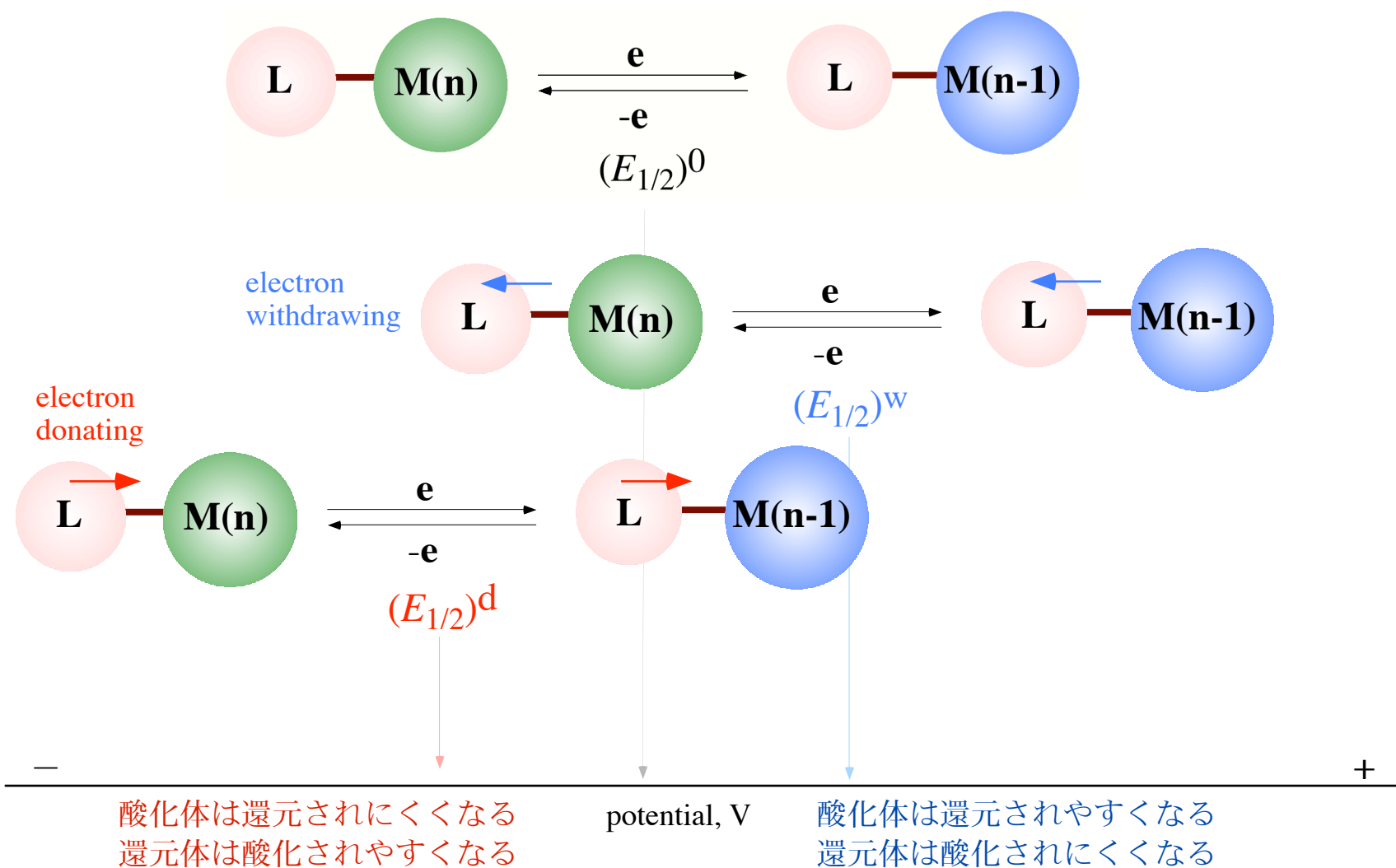
redox process	$E^0, V$	redox process	$E^0, V$
		$\text{OH} + \text{H}^+ + e = \text{H}_2\text{O}$	+2.31
$\text{Co(III)} + e = \text{Co(II)}$	+1.842		
$\text{Ce(IV)} + e = \text{Ce(III)}$	+1.76		
$\text{Mn(III)} + e = \text{Mn(II)}$	+1.51	$\text{O}_2^- + e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	+0.89
$\text{Ag(I)} + e = \text{Ag(0)}$	+0.799	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+0.815
$\text{Hg}_2(\text{II}) + 2e = 2\text{Hg(0)}$	+0.788		
$\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$	+0.771	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0.281
$\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$	+0.153		
$\text{H(I)} + e = 1/2\text{H}_2$	0	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e = \text{HO}_2$	-0.13
$\text{Ni(II)} + 2e = \text{Ni(0)}$	-0.250	$\text{O}_2(\text{g}) + e = \text{O}_2^-$	-0.33
$\text{Co(II)} + 2e = \text{Co(0)}$	-0.277		
$\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe(0)}$	-0.44		
$\text{Zn(II)} + 2e = \text{Zn(0)}$	-0.763		
$\text{Mn(II)} + 2e = \text{Mn(0)}$	-1.18		
$\text{Al(III)} + 3e = \text{Al(0)}$	-1.66		
$\text{Mg(II)} + 2e = \text{Mg(0)}$	-2.36		
$\text{Na(I)} + e = \text{Na(0)}$	-2.714		
$\text{Ca(II)} + 2e = \text{Ca(0)}$	-2.866		
$\text{K(I)} + e = \text{K(0)}$	-2.936		
$\text{Li(I)} + e = \text{Li(0)}$	-3.045		

$$a \text{Ox} + n e = b \text{Red} \quad (\text{Nernst})$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

$$= E^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

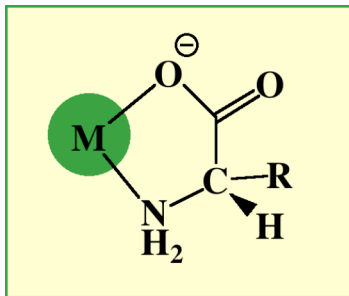
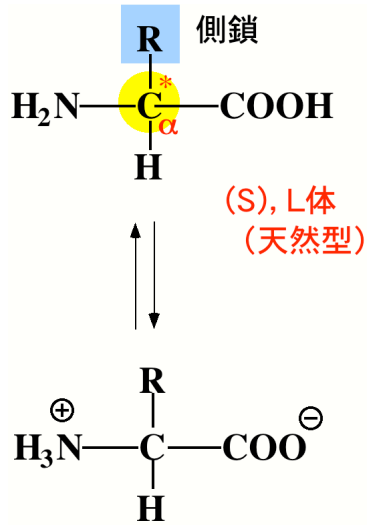
錯体中での金属イオンの酸化還元電位の変化(基本)



## 2-2 生物化学の基礎

- アミノ酸・タンパク質
- 核酸
- 糖質
- その他

アミノ酸  
(amino acids)

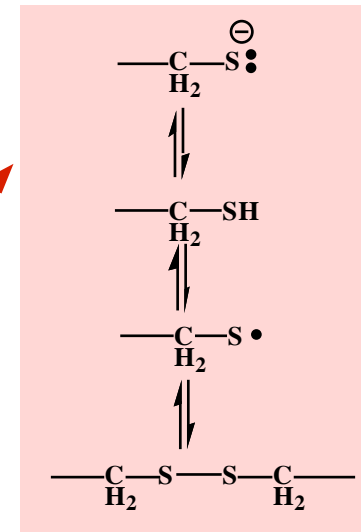
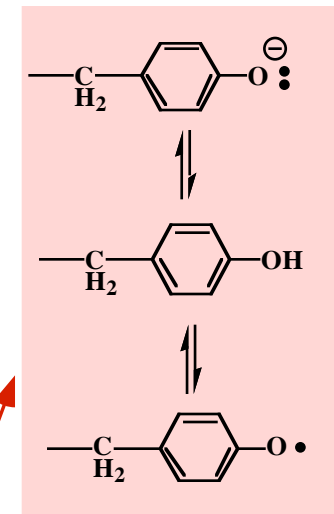


非極性アミノ酸

名称 略号 (三文字) 略号 (一文字)	側鎖	残基質量 (D)	pK <sub>1</sub> -COOH	pK <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pK <sub>a</sub> 側鎖
グリシン Gly G	—H	57.0	2.35	9.78	
アラニン Ala A	—CH <sub>3</sub> (Me)	71.1	2.35	9.87	
バリン Val V	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (iPr)	99.1	2.29	9.74	
ロイシン Leu L	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (iBu)	113.2	2.33	9.74	
イソロイシン Ile I	—CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (sBu)	113.2	2.32	9.76	
メチオニン Met M	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	131.2	2.13	9.28	
プロリン Pro P	HOOC-CH <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> (5-membered ring)	97.1	1.95	10.64	
フェニルアラニン Phe F	—CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	147.2	2.20	9.31	
トリプトファン Trp W	—CH <sub>2</sub> -Indole ring	186.2	2.46	9.41	

1) 側鎖構造はpH 7.0におけるイオン型。2) 残基質量は中性の値, 18.0Dを加えると遊離アミノ酸の質量, 56.0Dを引くと側鎖だけの質量となる。

名称 略号 (三文字) 略号 (一文字)	側鎖	残基質量 (D)	pK <sub>1</sub> -COOH	pK <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pK <sub>a</sub> 側鎖
セリン Ser S		87.1	2.19	9.21	
トレオニン Thr T		101.1	2.09	9.10	
アスパラギン Asn N		114.1	2.14	8.72	
グルタミン Gln Q		128.1	2.17	9.13	
チロシン Tyr Y		163.2	2.20	9.21	10.46
システイン Cys C		103.1	1.92	10.70	8.37



1) 側鎖構造はpH 7.0におけるイオン型。2) 残基質量は中性の値, 18.0Dを加えると遊離アミノ酸の質量, 56.0Dを引くと側鎖だけの質量となる。

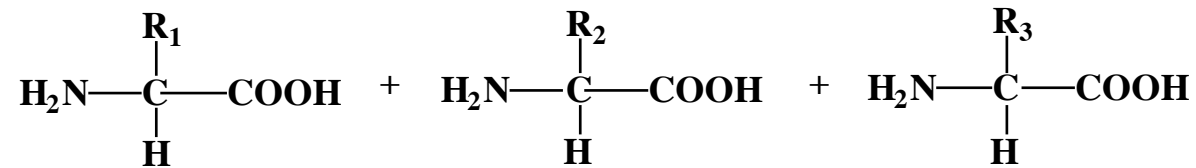
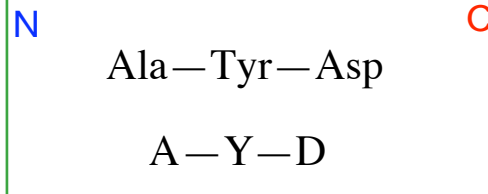
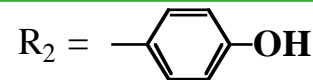
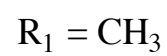
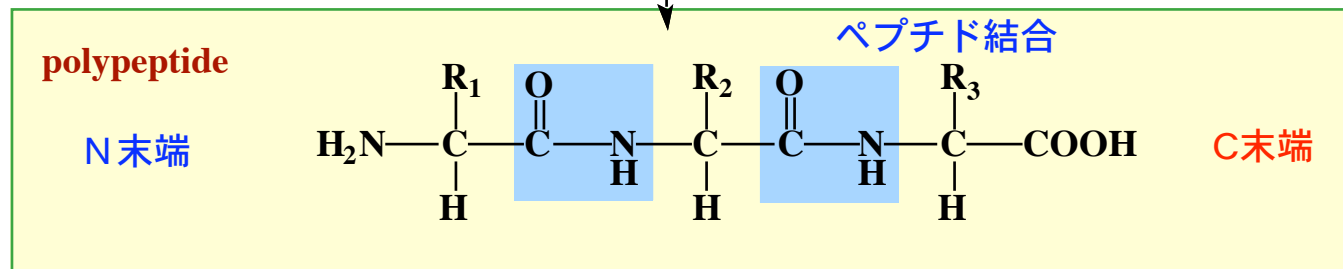
名称 略号 (三文字) 略号 (一文字)	極性電荷側鎖アミノ酸 側鎖	残基質量 (D)	pK <sub>1</sub> -COOH	pK <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pK <sub>a</sub> 側鎖
リシン Lys K		128.2	2.16	9.06	10.54
アルギニン Arg R		156.2	1.82	8.99	12.48 グアニニウム
ヒスチジン His H		137.1	1.80	9.33	6.04 イミダゾール
アスパラギン酸 Asp D		115.1	1.99	9.90	3.90
グルタミン酸 Glu E		129.1	2.10	9.47	4.07

1) 側鎖構造はpH 7.0におけるイオン型。2) 残基質量は中性の値、18.0Dを加えると遊離アミノ酸の質量、56.0Dを引くと側鎖だけの質量となる。



## ポリペプチド (タンパク質の一次構造)

amino acids

-2H<sub>2</sub>O

タンパク質の階層構造（多次構造）の概念

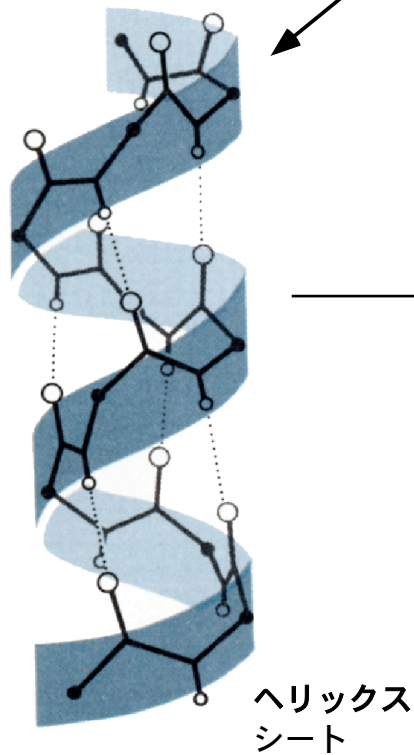
タンパク質は特有な構造に折りたたまれて機能する

一次構造

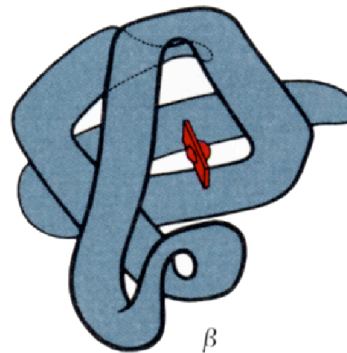
-Lys-Ala-His-Gly-Lys-Lys-Val-Leu-Gly-Ala-

(ポリペプチド鎖のアミノ酸配列)

二次構造

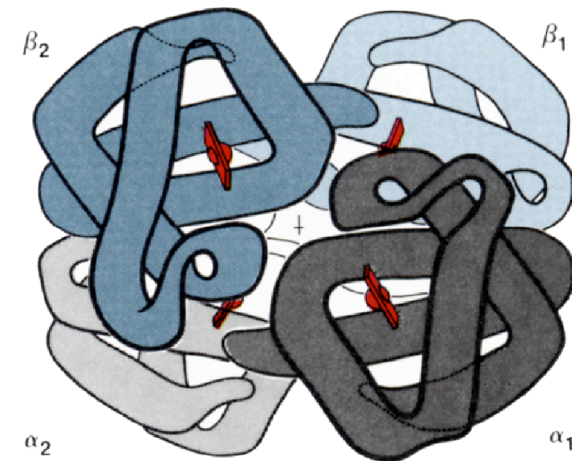


三次構造



ポリペプチド1本鎖の構造  
(ヘモグロビンの $\beta$ 鎖：サブユニット)

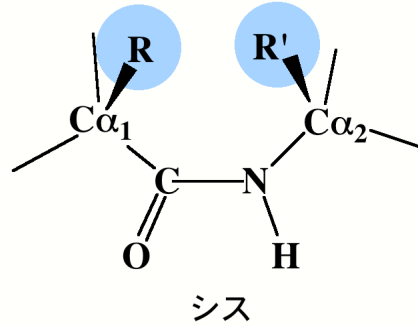
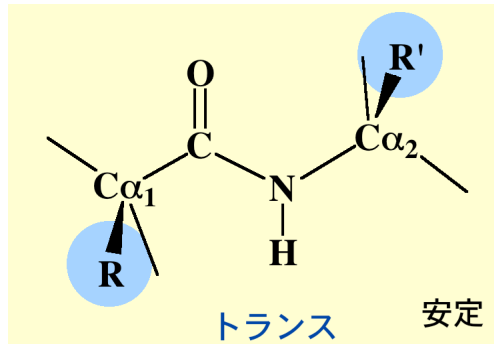
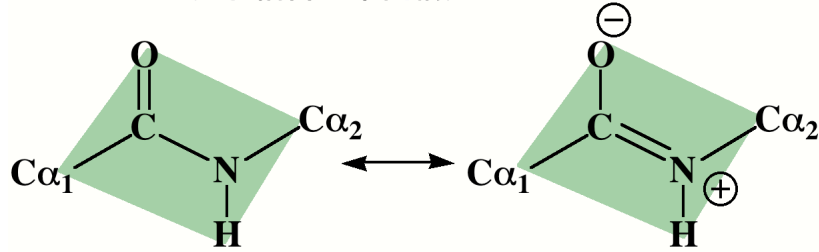
四次構造



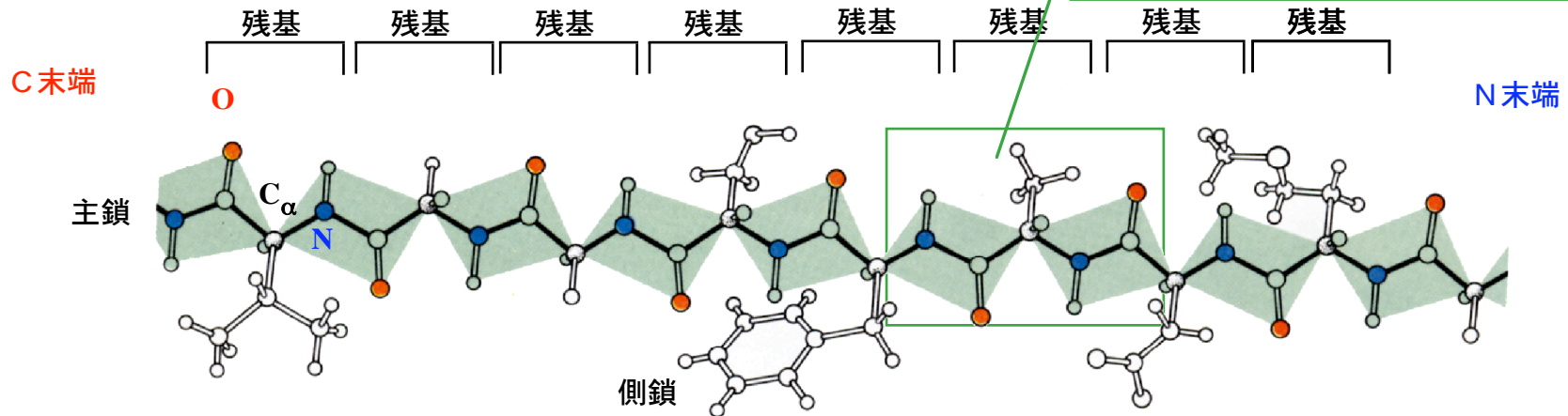
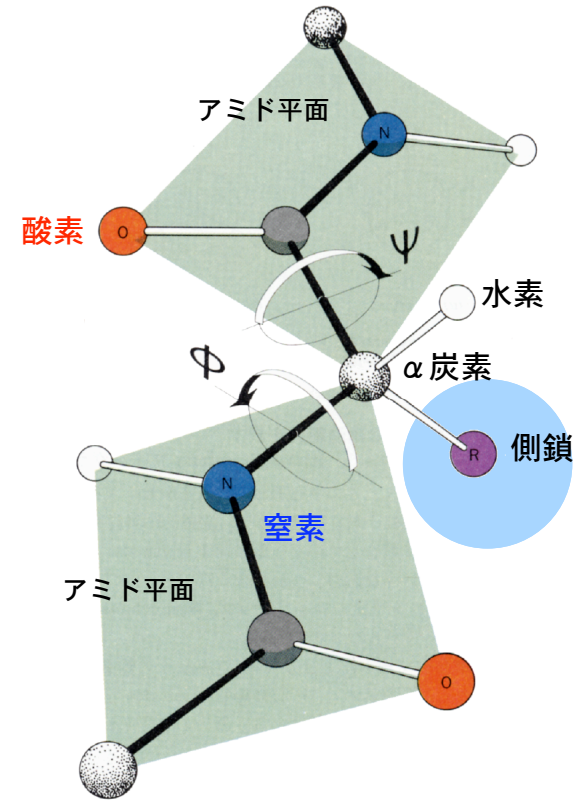
4本のポリペプチド鎖が集まってオリゴマータンパク質を形成  
(ヘモグロビン $\alpha_2\beta_2$ )

二次構造 (ポリペプチド主鎖の立体配座)

ペプチド結合は平面構造をとる

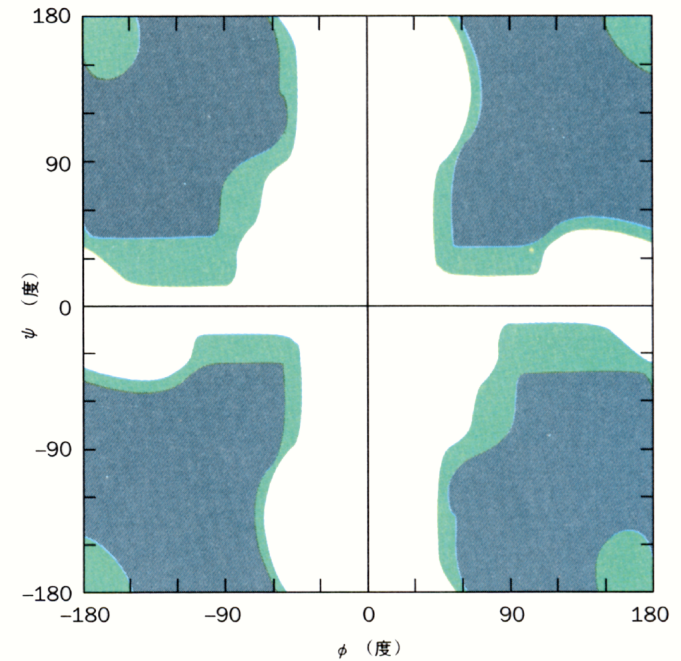
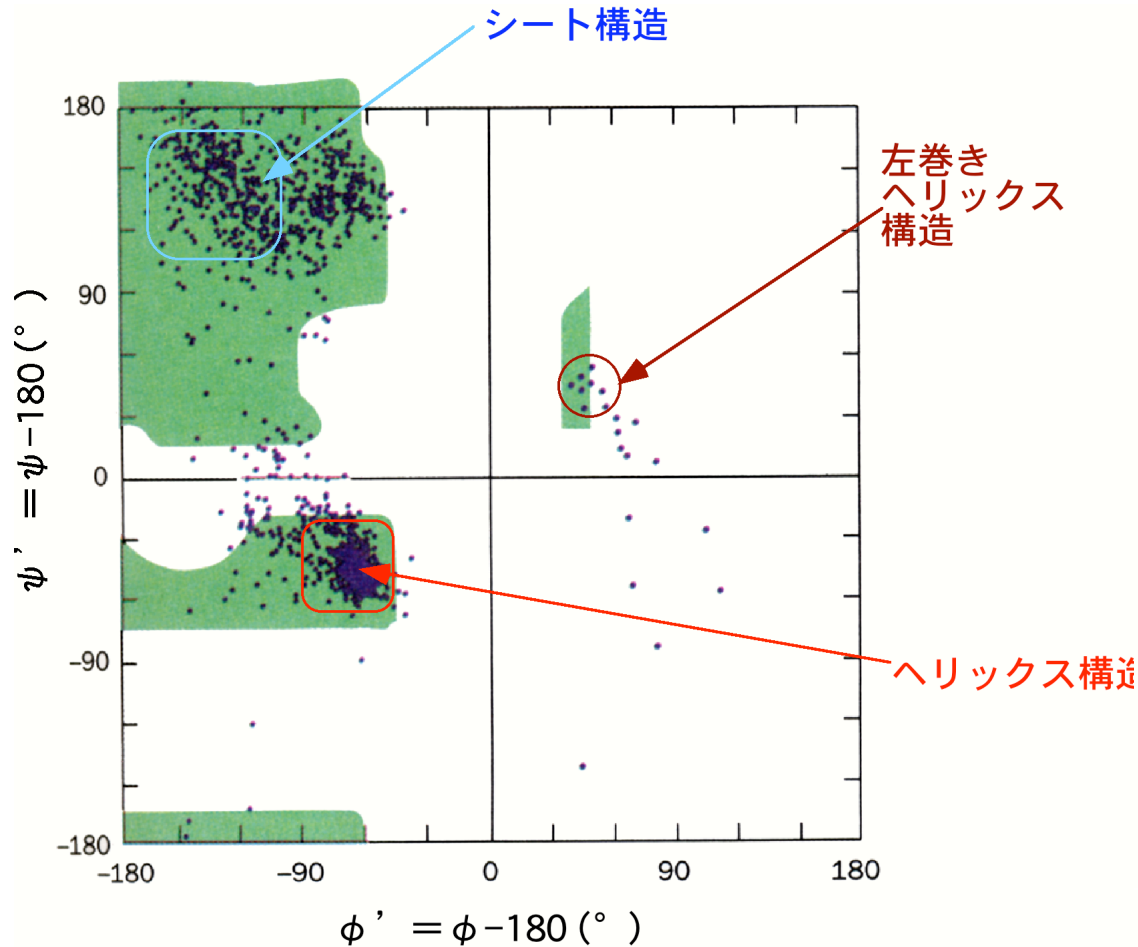


立体配座 (コンフォメーション) パラメータ



ポリペプチドの可能な立体配座

Ramachandran Diagram



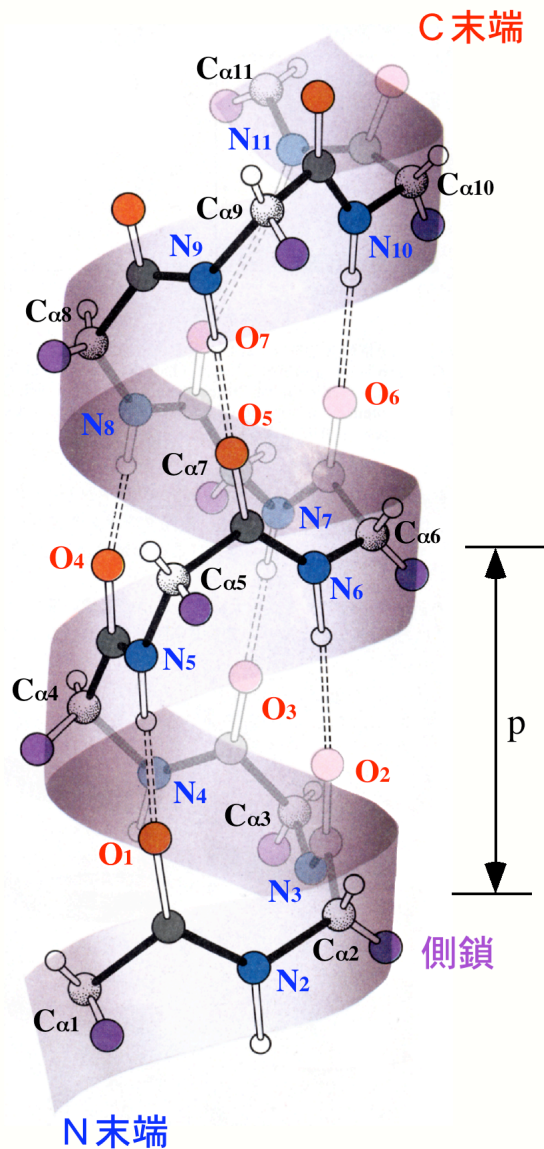
ポリペプチド鎖中のGly残基の立体配座

ポリ-L-アラニンの可能な立体構造

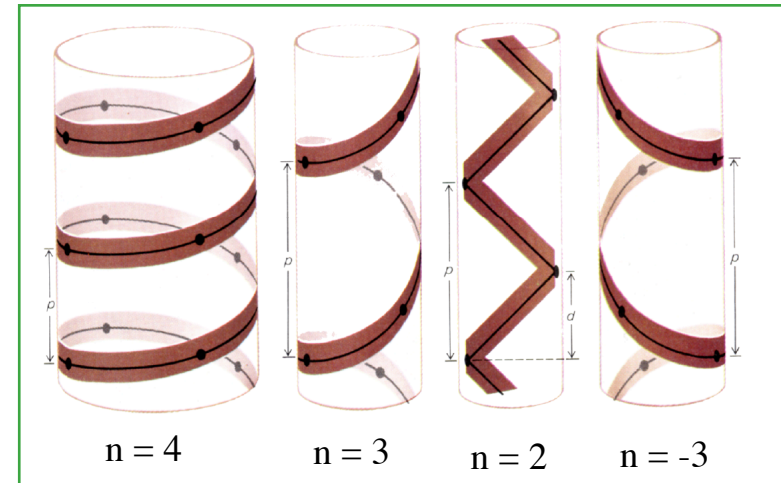
x X線結晶構造解析で決定された12種のタンパク質中におけるGly, Pro以外の全残基のコンフォメーション

タンパク質の二次構造

$\alpha$  ヘリックス 1951 Pauling



ヘリックス構造



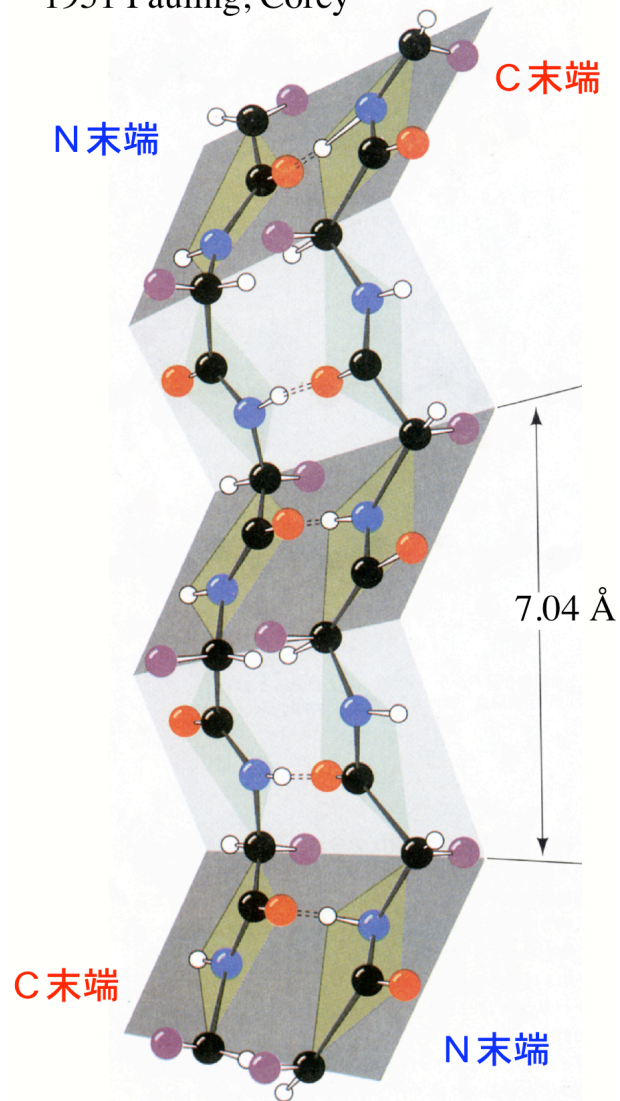
右巻き  
 $n = 3.6$   
 $p = 5.4 \text{ \AA}$   
 $\phi = -57^\circ, \psi = -47^\circ$

安定立体配座  
 水素結合  
 $O(n) \cdots HN(n+4) 2.8 \text{ \AA}$   
 側鎖が同方向  
 (外下向)

タンパク質の二次構造

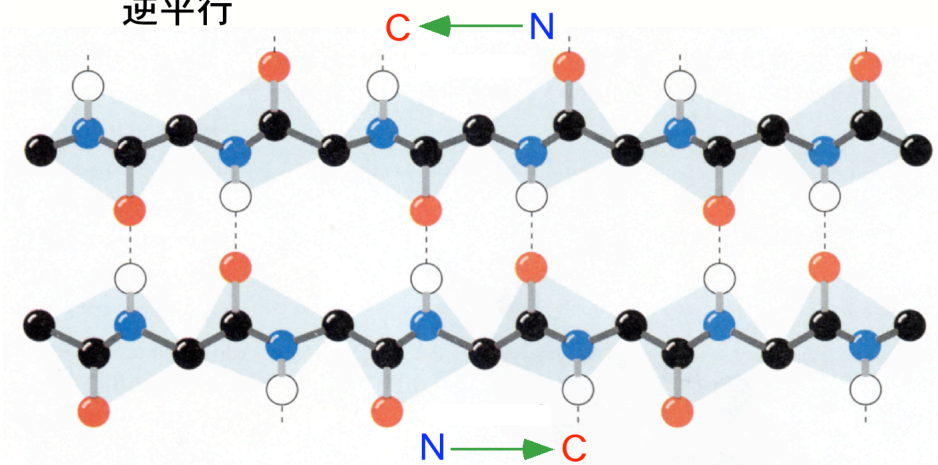
逆平行βシート構造  
(βプリーツシート構造)

1951 Pauling, Corey

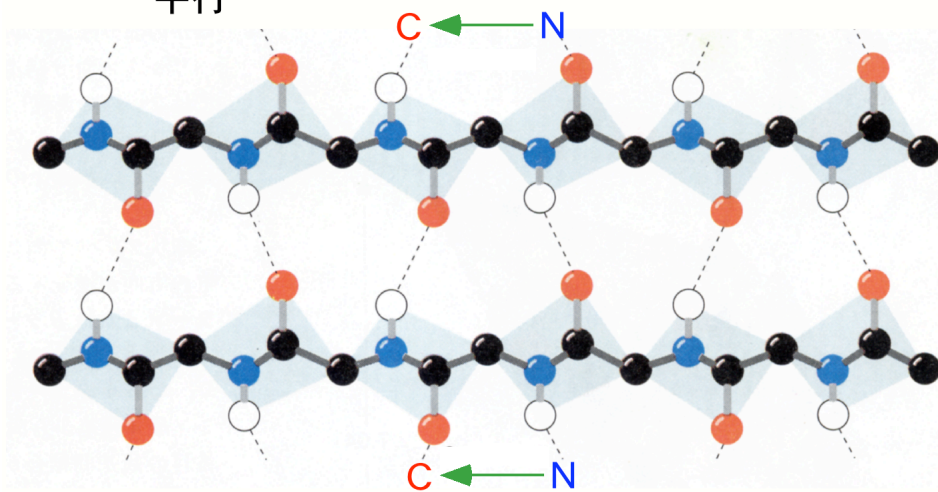


βシート構造

逆平行

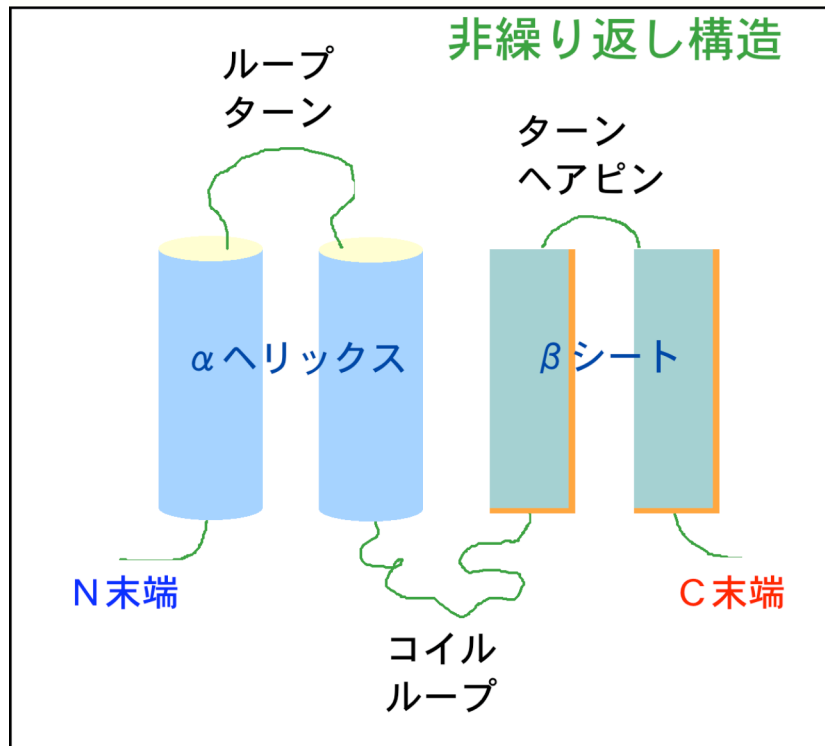


平行

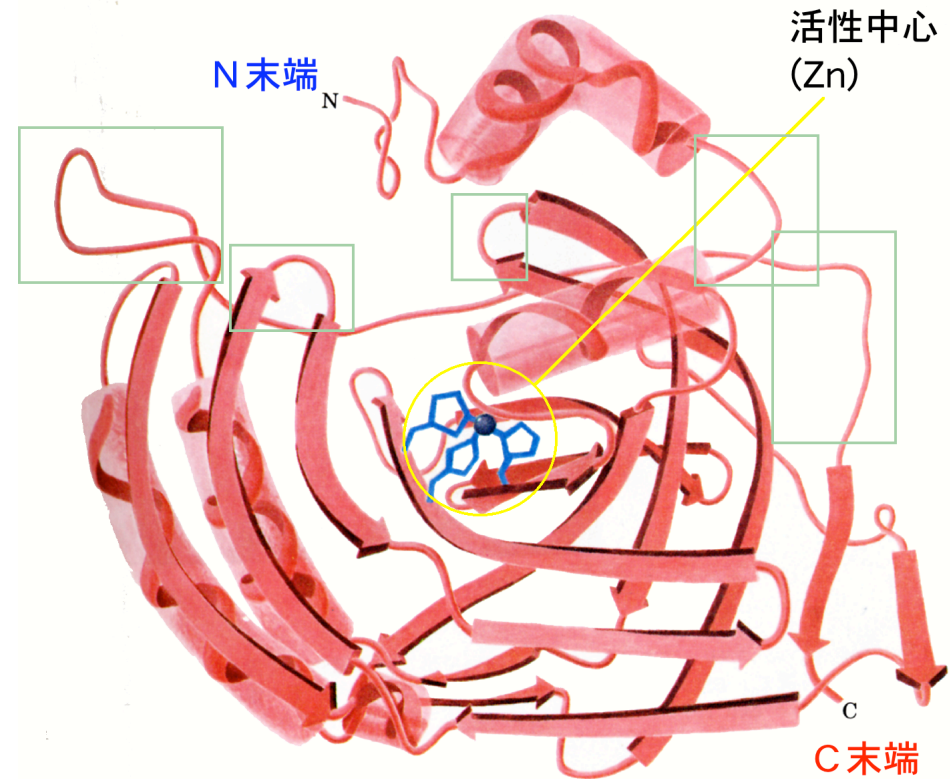


タンパク質の二次構造・三次構造（プロトマー・サブユニット構造）

三次構造

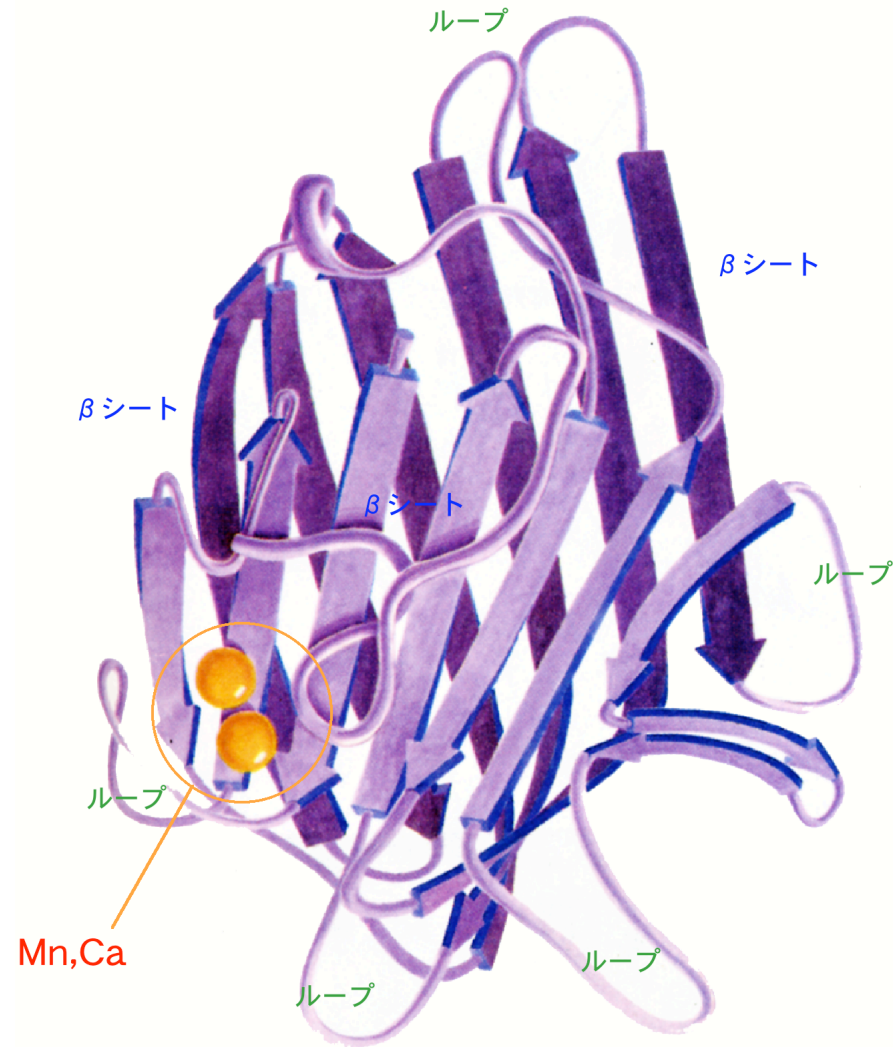


プロトマー（サブユニット）



ヒトのカルボニックアンヒドラーゼ

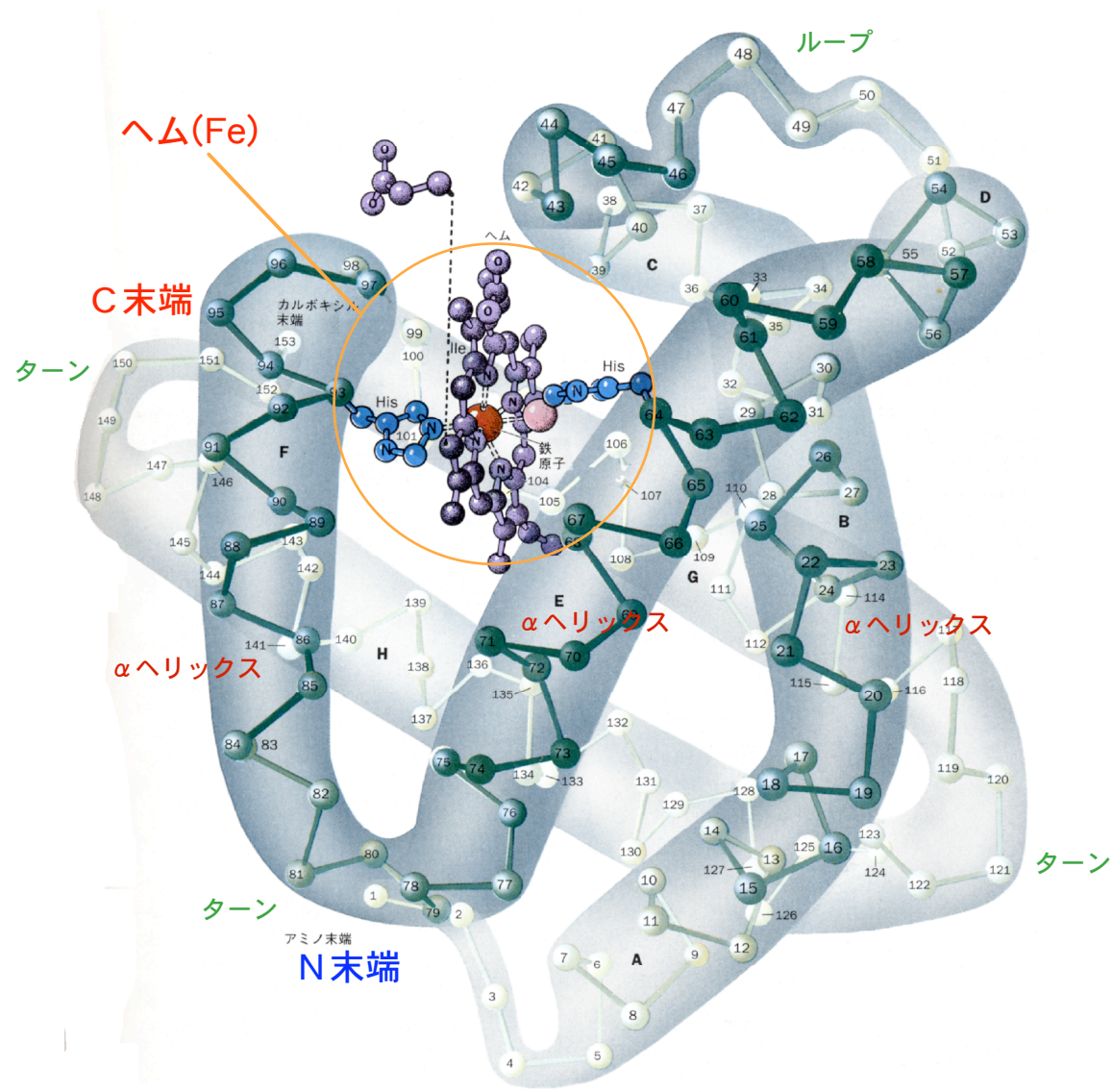
タンパク質の三次構造（プロトマー・サブユニット構造）



ナタマメのコンカナバリンA



タンパク質の三次構造 (プロトマー・サブユニット構造)



マッコウクジラのみオグロビン

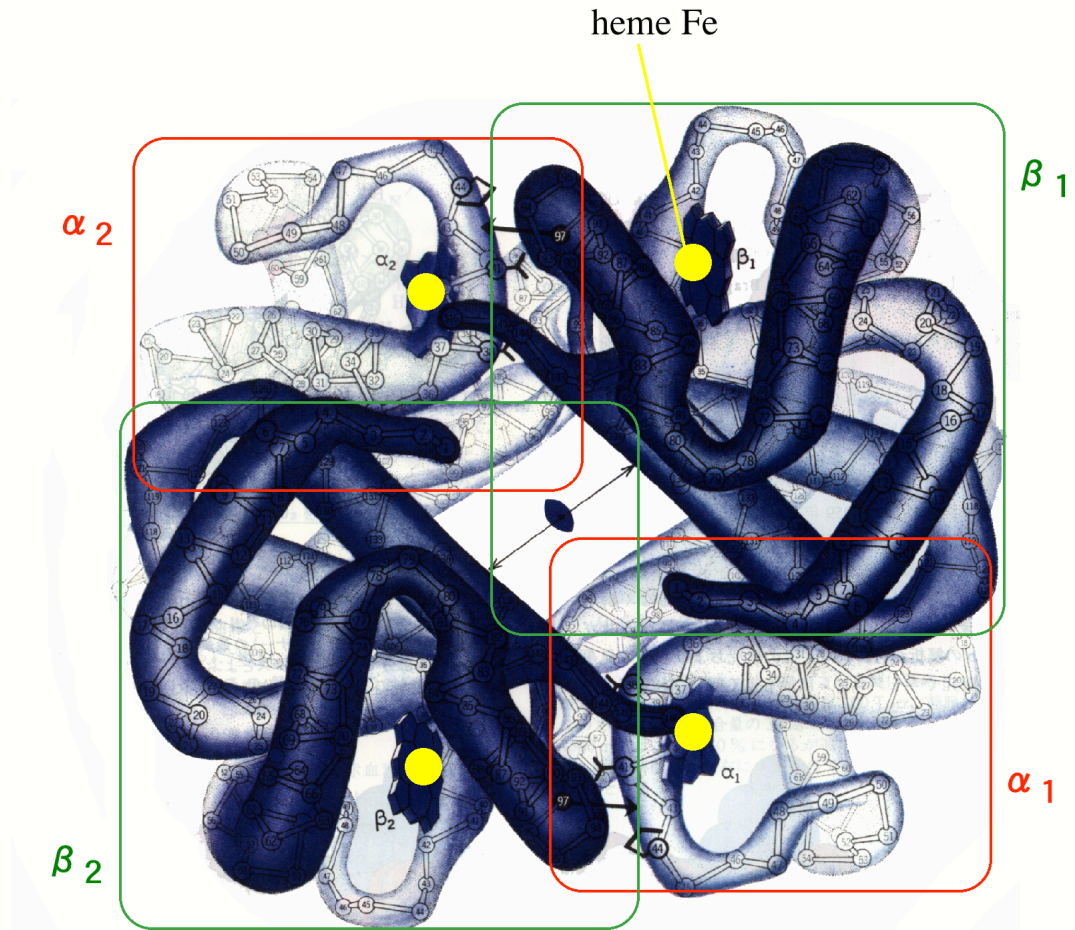
タンパク質の四次構造

ヘモグロビンの四次構造

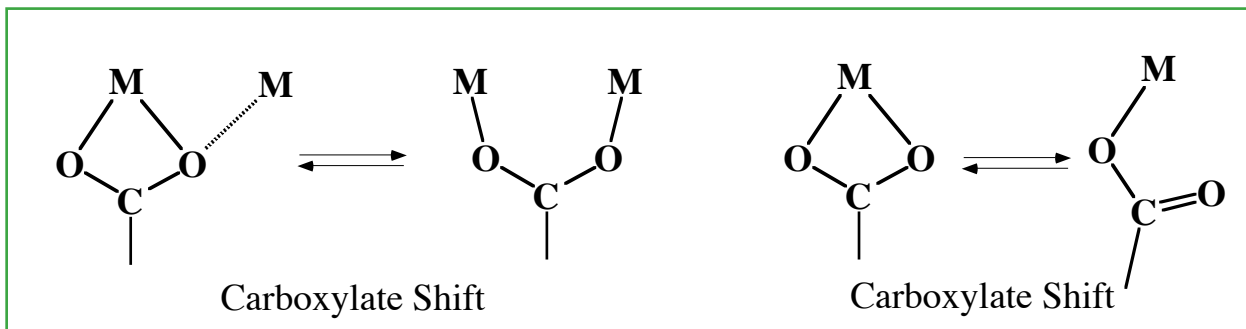
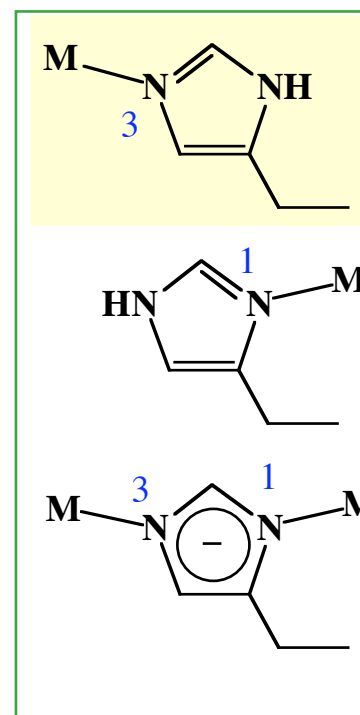
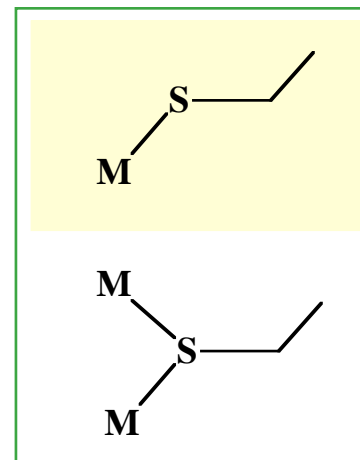
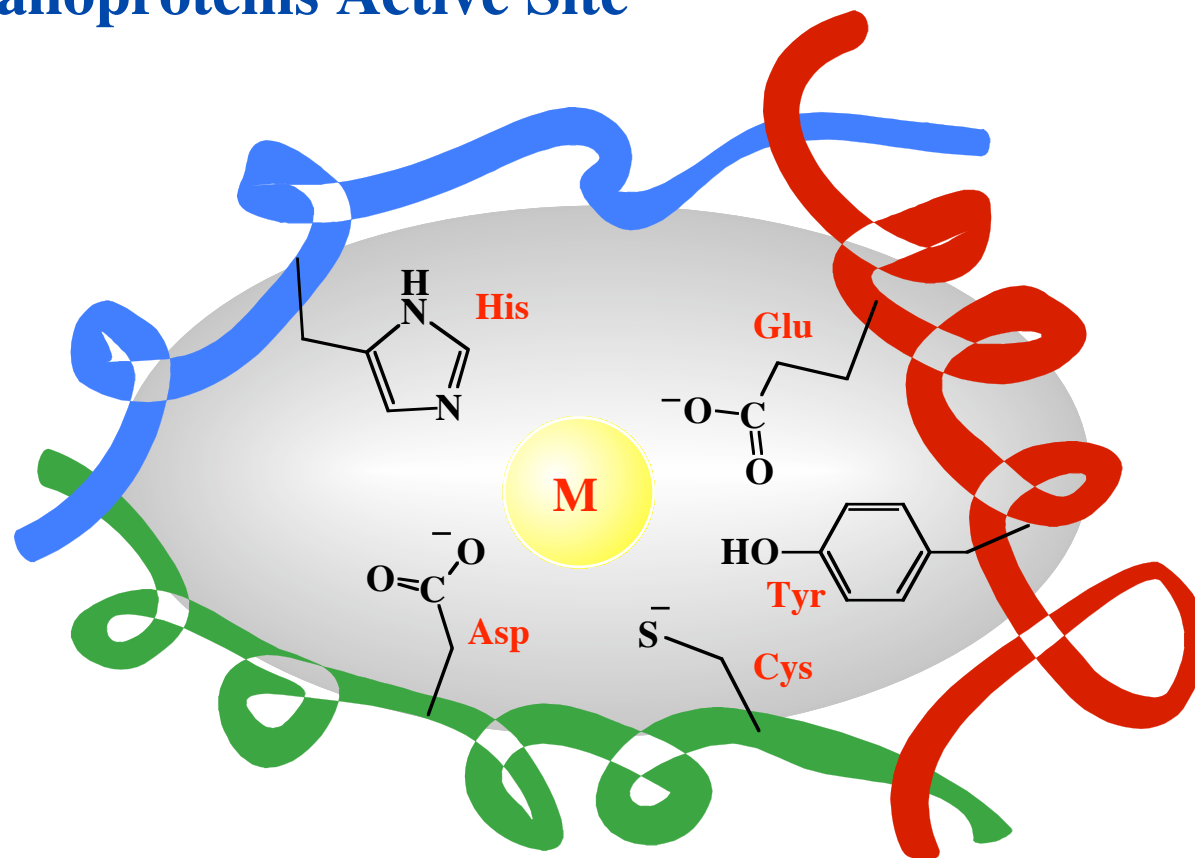
4つのポリペプチド鎖 ( $\alpha_2\beta_2$ )  
 プロトマー・サブユニット

四量体

サブユニット間で構造変化情報を  
 伝達する (アロステリック効果)



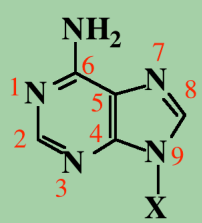
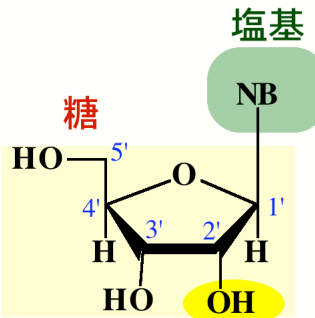
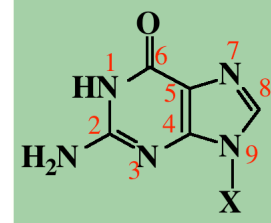
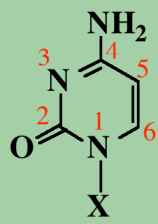
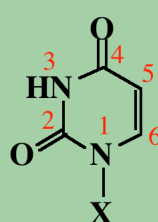
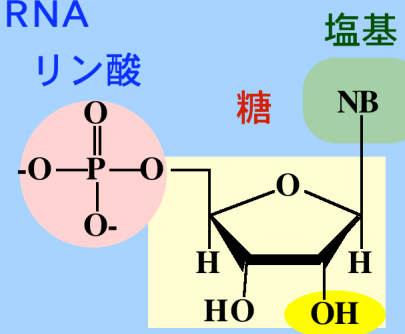
# Metalloproteins Active Site



核酸 (Nucleic Acid)

	ヌクレオシド Nucleoside	ヌクレオチド Nucleotide	
糖残基  D-Ribose	<p>塩基 NB</p> <p>糖</p>	<p>リン酸</p> <p>糖</p> <p>塩基 NB</p>	RNA リボヌクレオチド (リボ核酸)
2-Deoxy- D-Ribose	<p>NB</p>	<p>NB</p>	DNA デオキシリボ ヌクレオチド (デオキシ リボ核酸)

RNA リボヌクレオチド (リボ核酸)

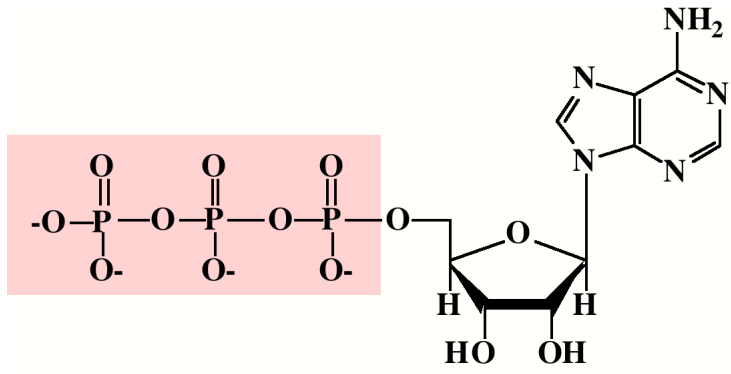
核酸塩基 Nucleobase		ヌクレオシド Nucleoside	ヌクレオチド Nucleotide	
X = H		X = D-ribose	X = D-ribose-5'-phosphate	
 <p>アデニン Ade A</p>	アデノシン Ado A	アデニル酸 アデノシンーリン酸 AMP	<p><b>糖残基</b> D-Ribose</p>  <p>塩基 NB</p> <p>糖</p> <p>ribonucleoside</p>	
 <p>グアニン Gua G</p>	グアノシン Guo G	グアニル酸 グアノシンーリン酸 GMP		
 <p>シトシン Cyt C</p>	シチジン Cyd C	シチジル酸 シチジンーリン酸 CMP		
 <p>ウラシル Ura U</p>	ウリジン Urd U	ウリジル酸 ウリジンーリン酸 UMP	<p>RNA</p>  <p>リン酸</p> <p>糖</p> <p>塩基 NB</p> <p>ribonucleotide</p>	

DNA デオキシリボヌクレオチド (デオキシリボ核酸)

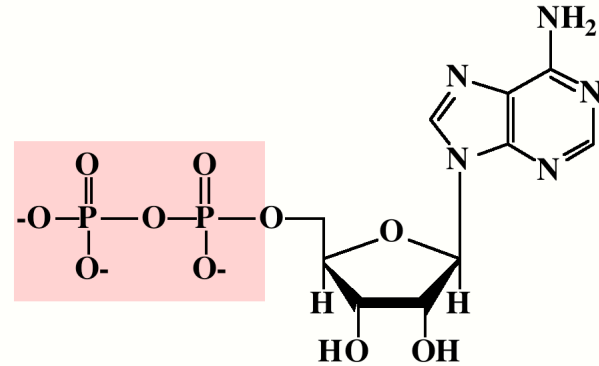
DNA

核酸塩基 Nucleobase	dヌクレオシド Deoxynucleoside	dヌクレオチド Deoxynucleotide	
<p>X = H</p>  <p>アデニン Ade A</p>	<p>X = 2'-deoxy-D-ribose</p> <p>デオキシアデノシン dAdo dA</p>	<p>X = 2'-deoxy-D-ribose-5'-phosphate</p> <p>デオキシアデニル酸 デオキシアデノシンーリン酸 dAMP</p>	<p><b>糖残基</b> 2'-deoxy-D-Ribose</p> <p><b>塩基</b> NB</p>  <p><b>糖</b></p> <p>deoxyribonucleoside</p> <p><b>DNA</b> <b>リン酸</b></p>  <p>deoxyribonucleotide</p>
 <p>グアニン Gua G</p>	<p>デオキシグアノシン dGuo dG</p>	<p>デオキシグアニル酸 デオキシグアノシンーリン酸 dGMP</p>	
 <p>シトシン Cyt C</p>	<p>デオキシシチジン dCyd dC</p>	<p>デオキシシチジル酸 デオキシシチジンーリン酸 dCMP</p>	
 <p>チミン Thy T</p>	<p>デオキシチミジン dThd dT</p>	<p>デオキシチミジル酸 デオキシチミジンーリン酸 dTMP</p>	

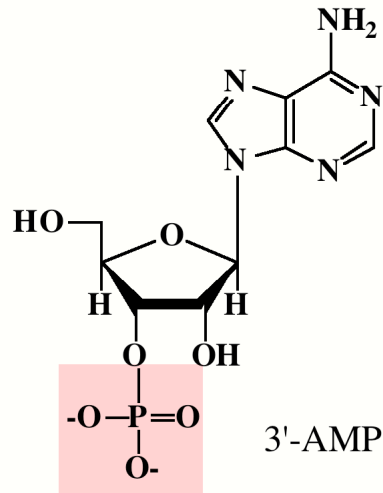
その他核酸



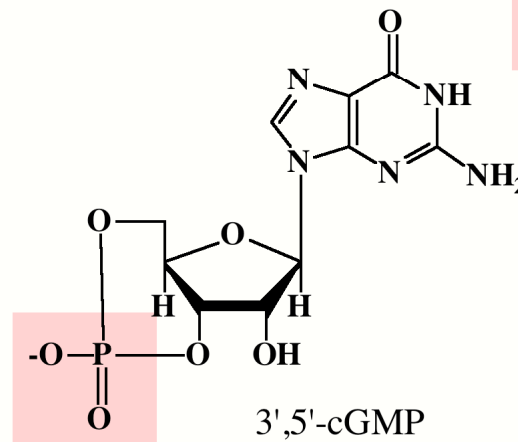
ATM  
アデノシン三リン酸



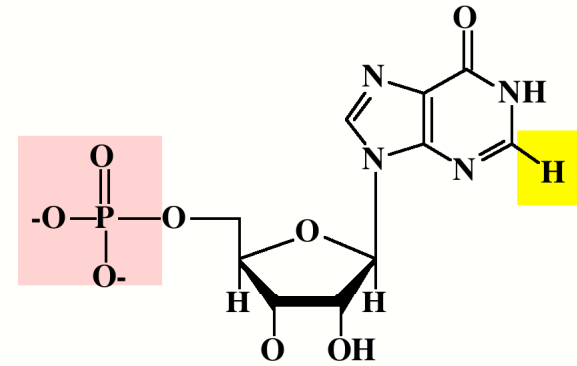
ADP  
アデノシン二リン酸



3'-AMP  
アデノシン(3')-リン酸

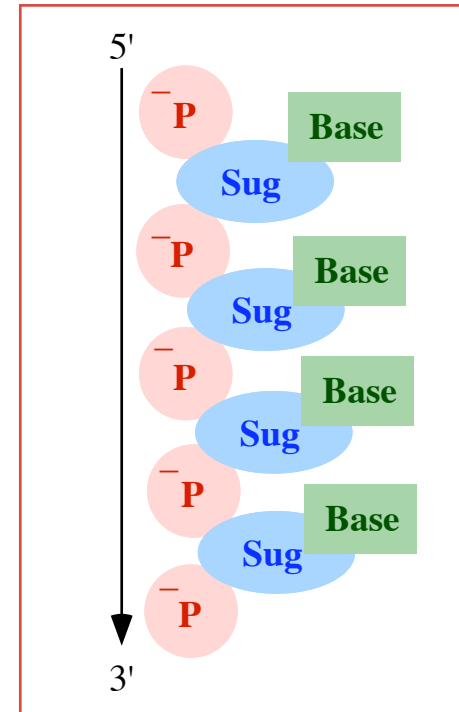
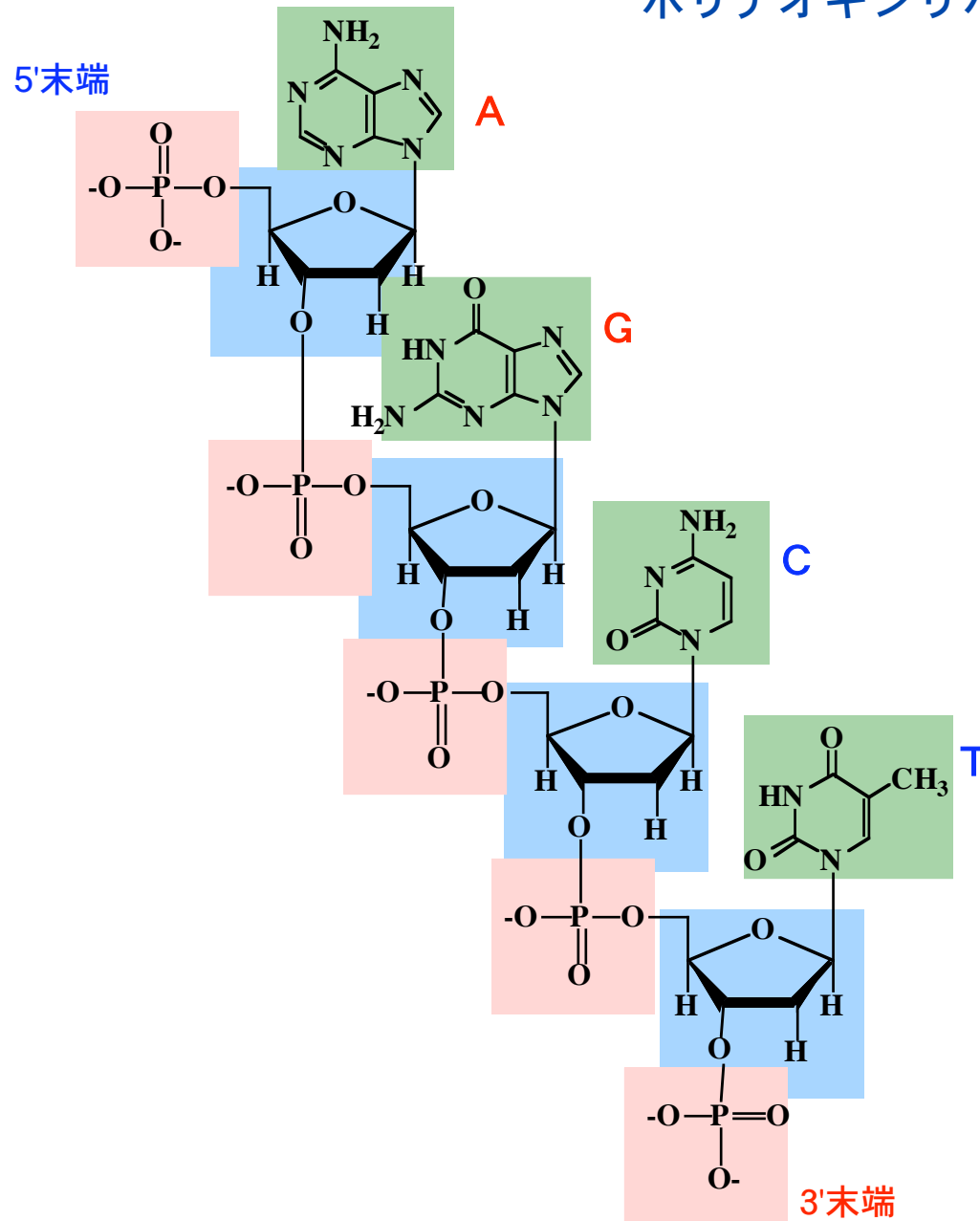


3',5'-cGMP  
グアノシン(3',5')-リン酸



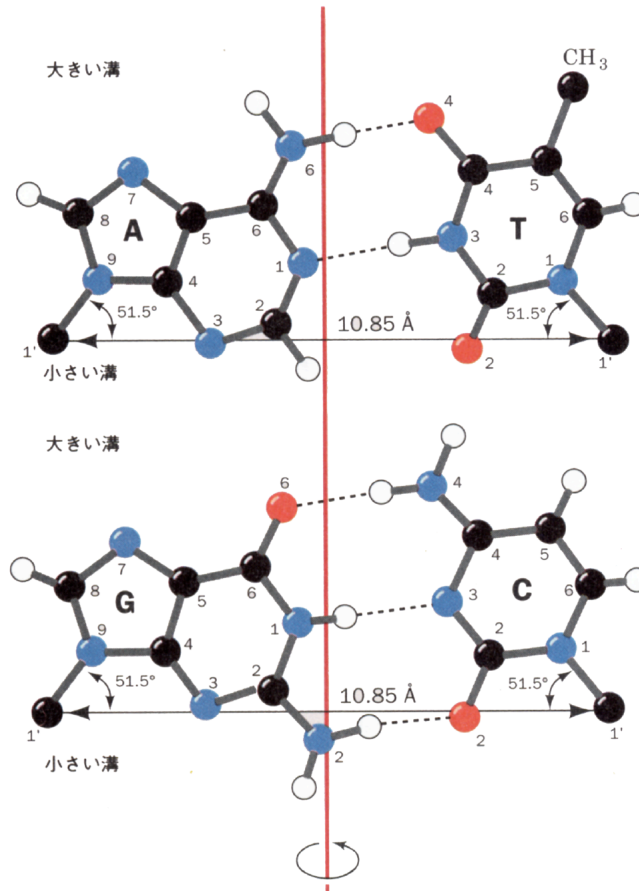
IMP  
イノシン(5')-リン酸

ポリデオキシリボヌクレオチド (1本鎖)

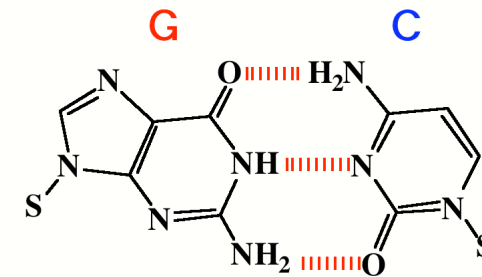
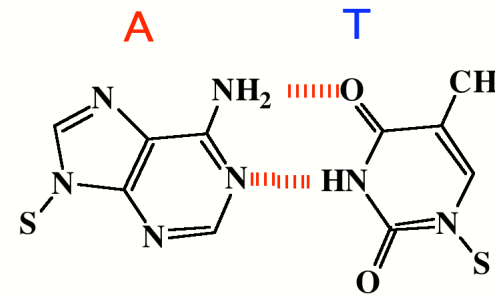




Watson-Crick塩基対

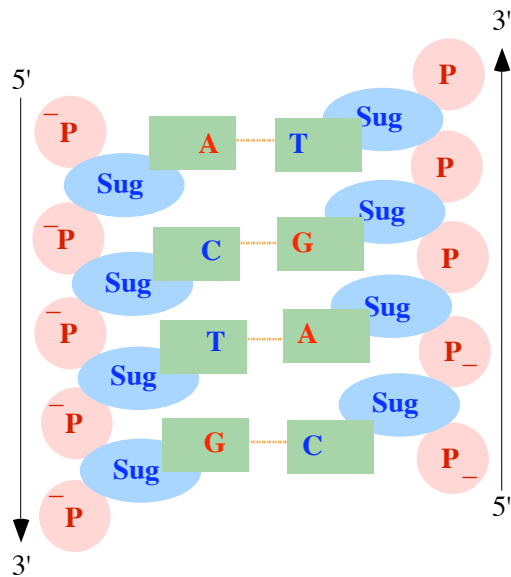


*Acta Cryst.*, B25, 2196, 1969

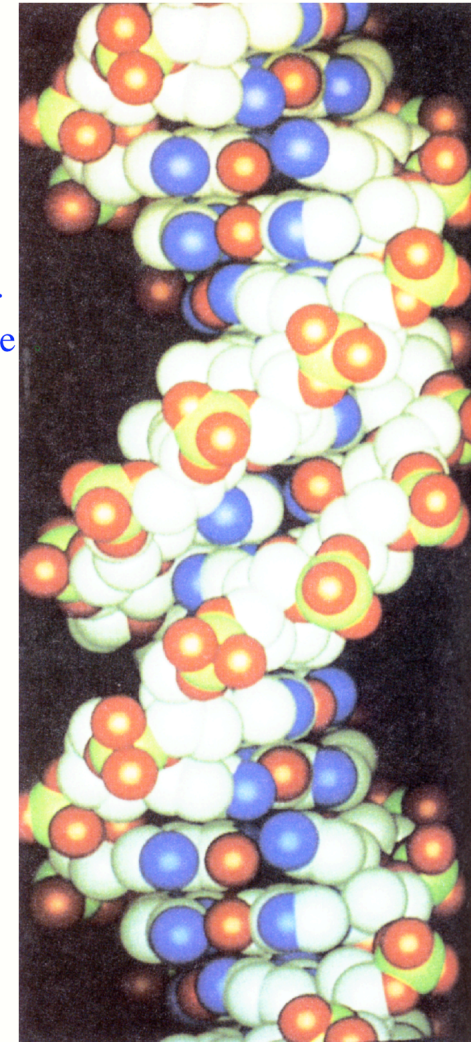
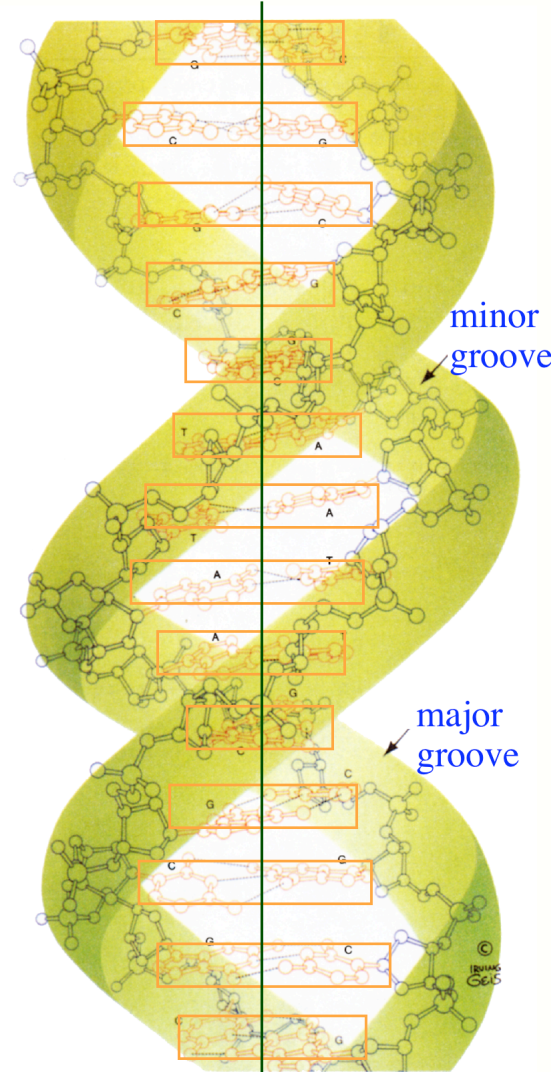


DNAの二重らせん構造

1953 James Watson, Francis Crick

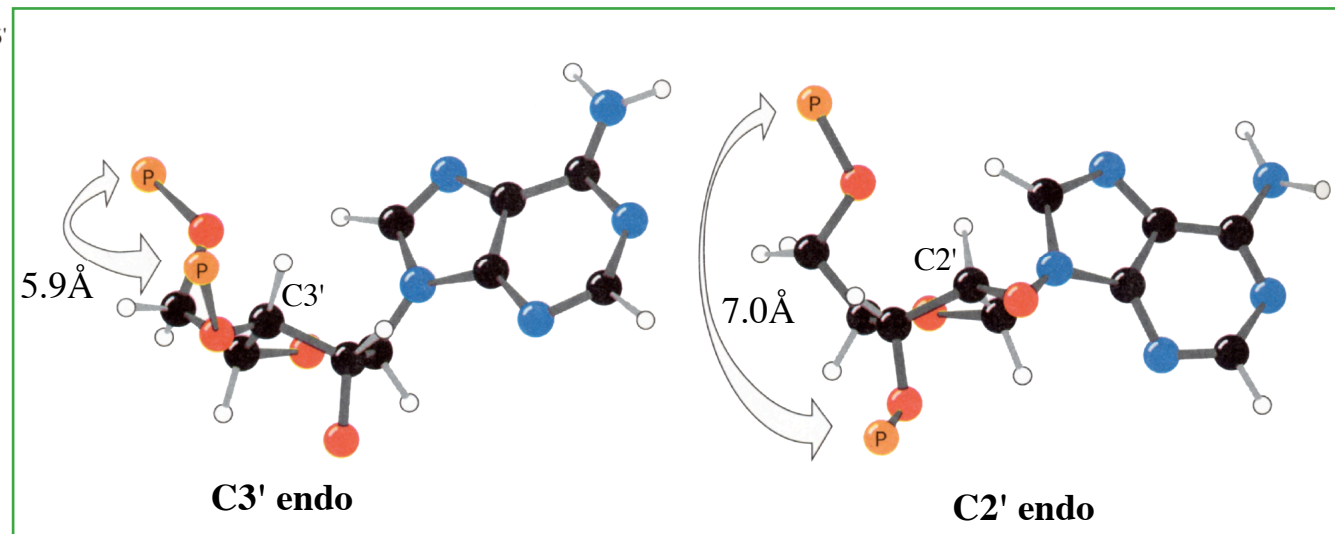
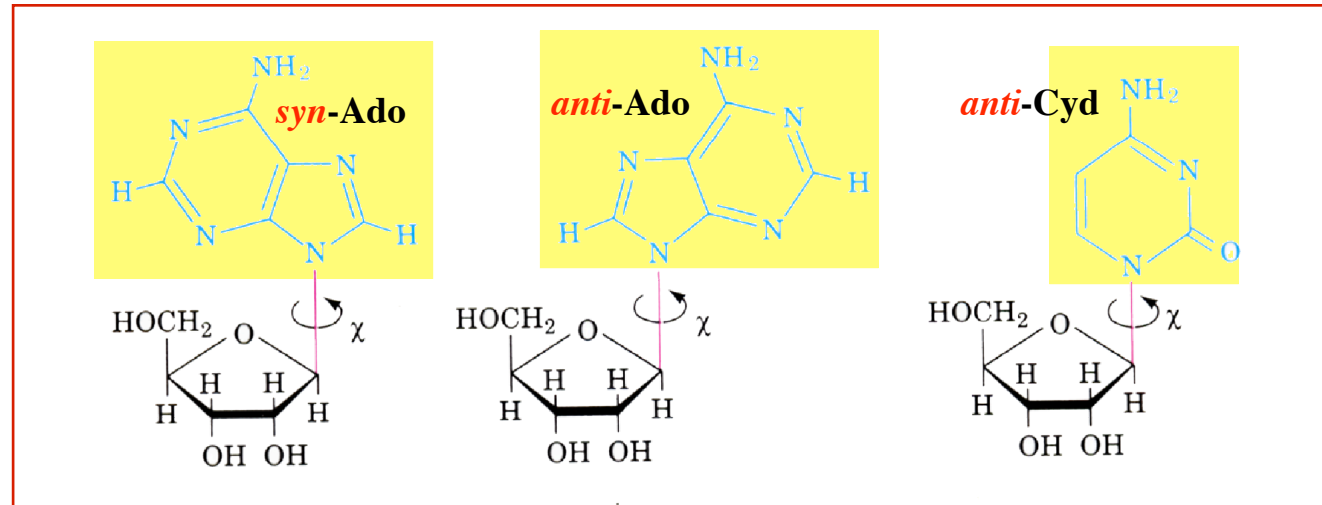
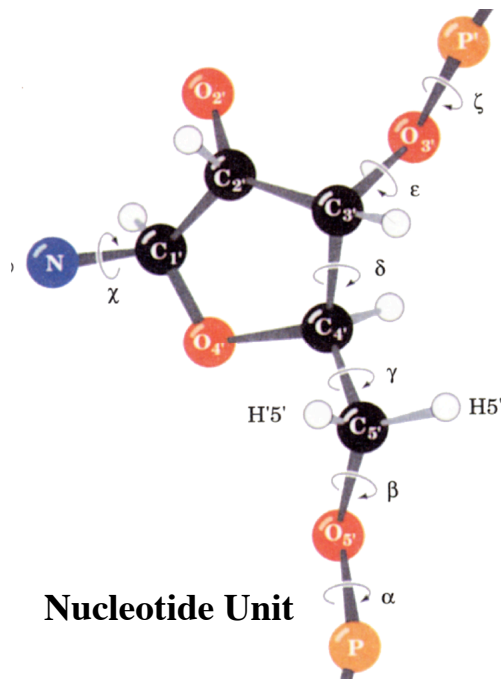


Watson-Crick構造 (B-DNA)

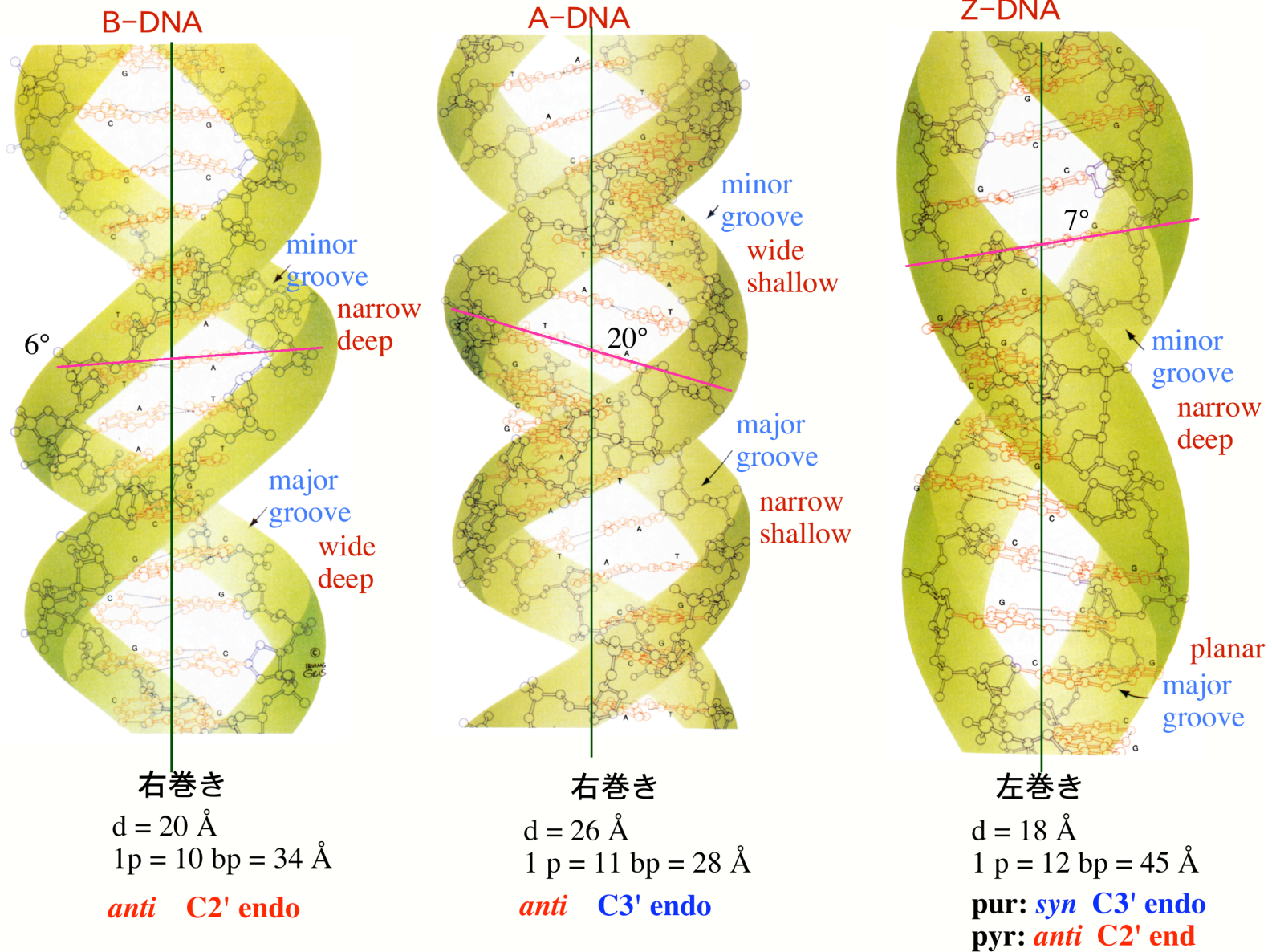


$d = 20 \text{ \AA}$   
 $1 \text{ pitch} = 10 \text{ bp} = 34 \text{ \AA}$

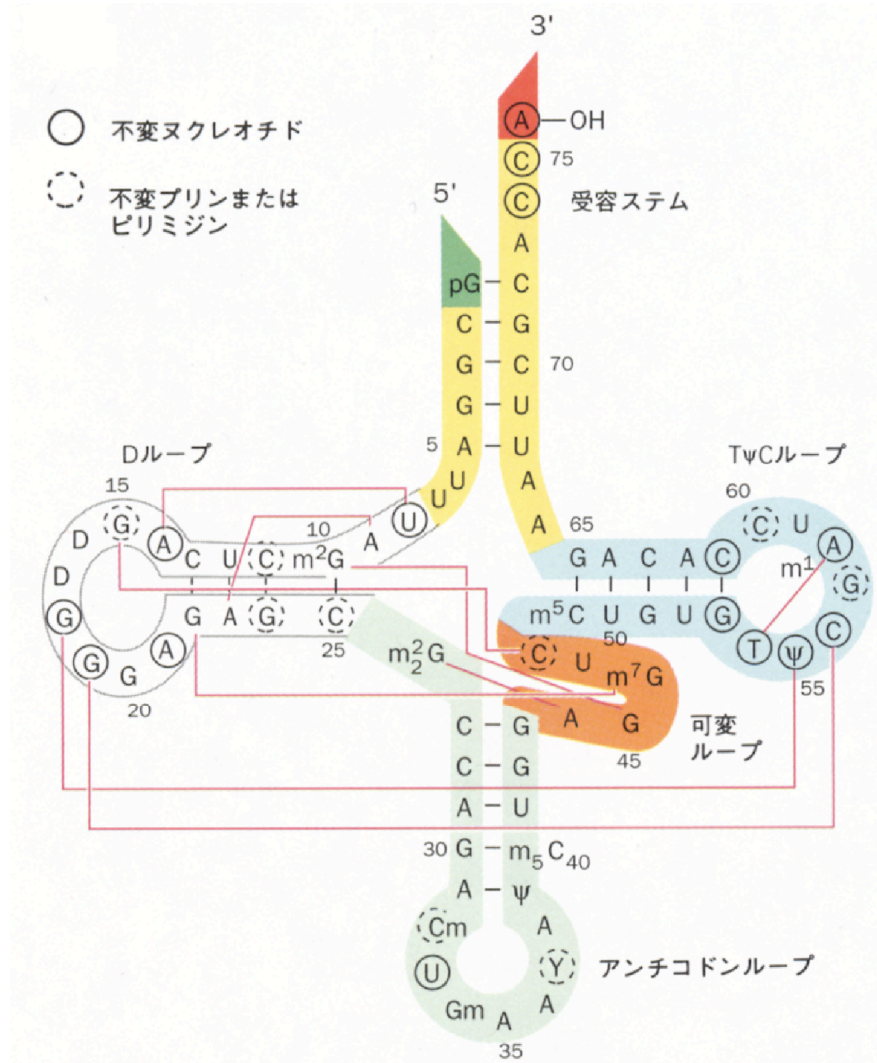
DNAのコンフォメーション

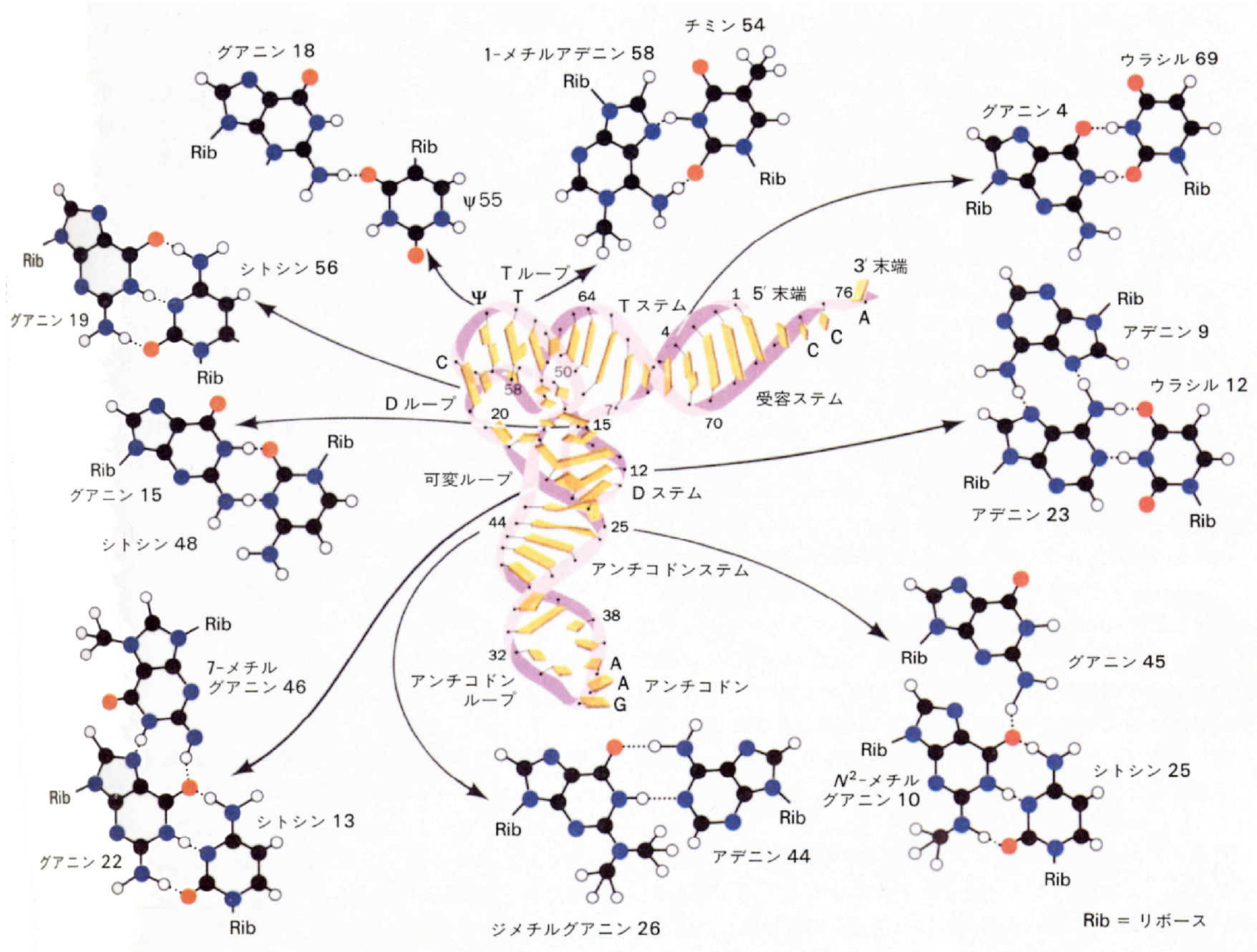


B, A, Z-DNAの構造特性

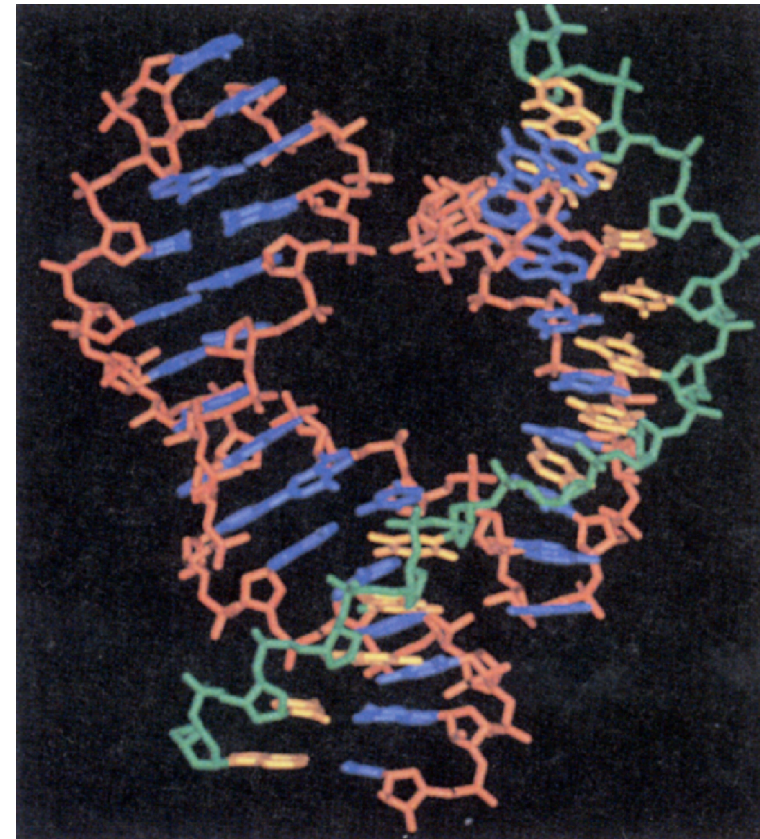
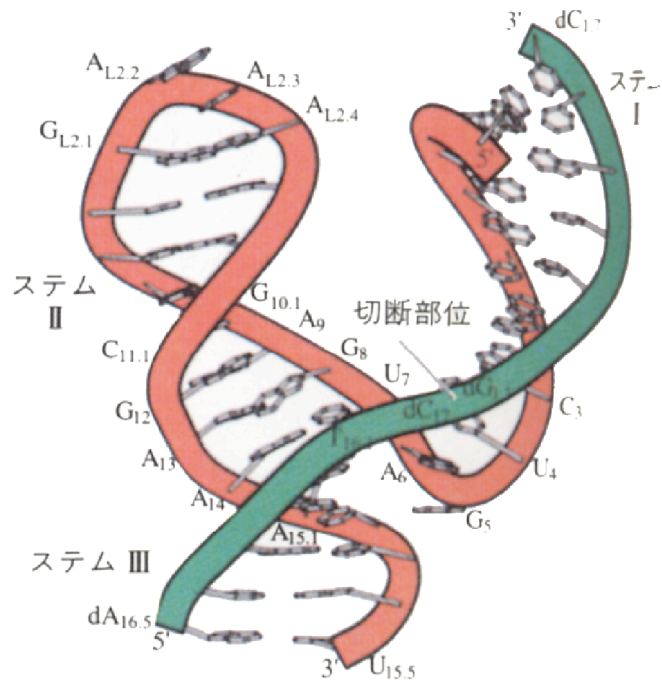
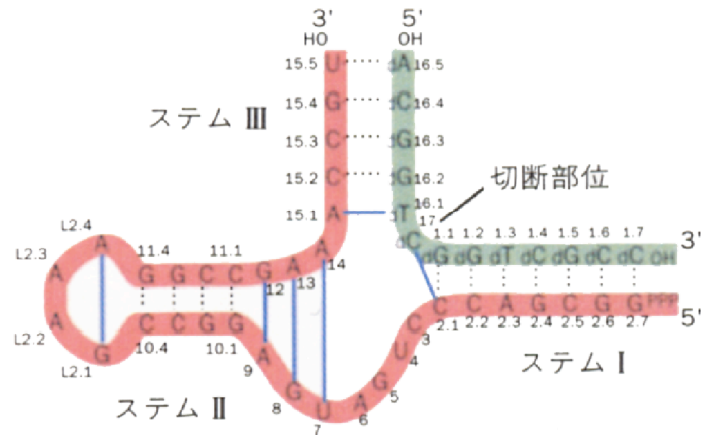


酵母 tRNA<sup>phe</sup>の構造

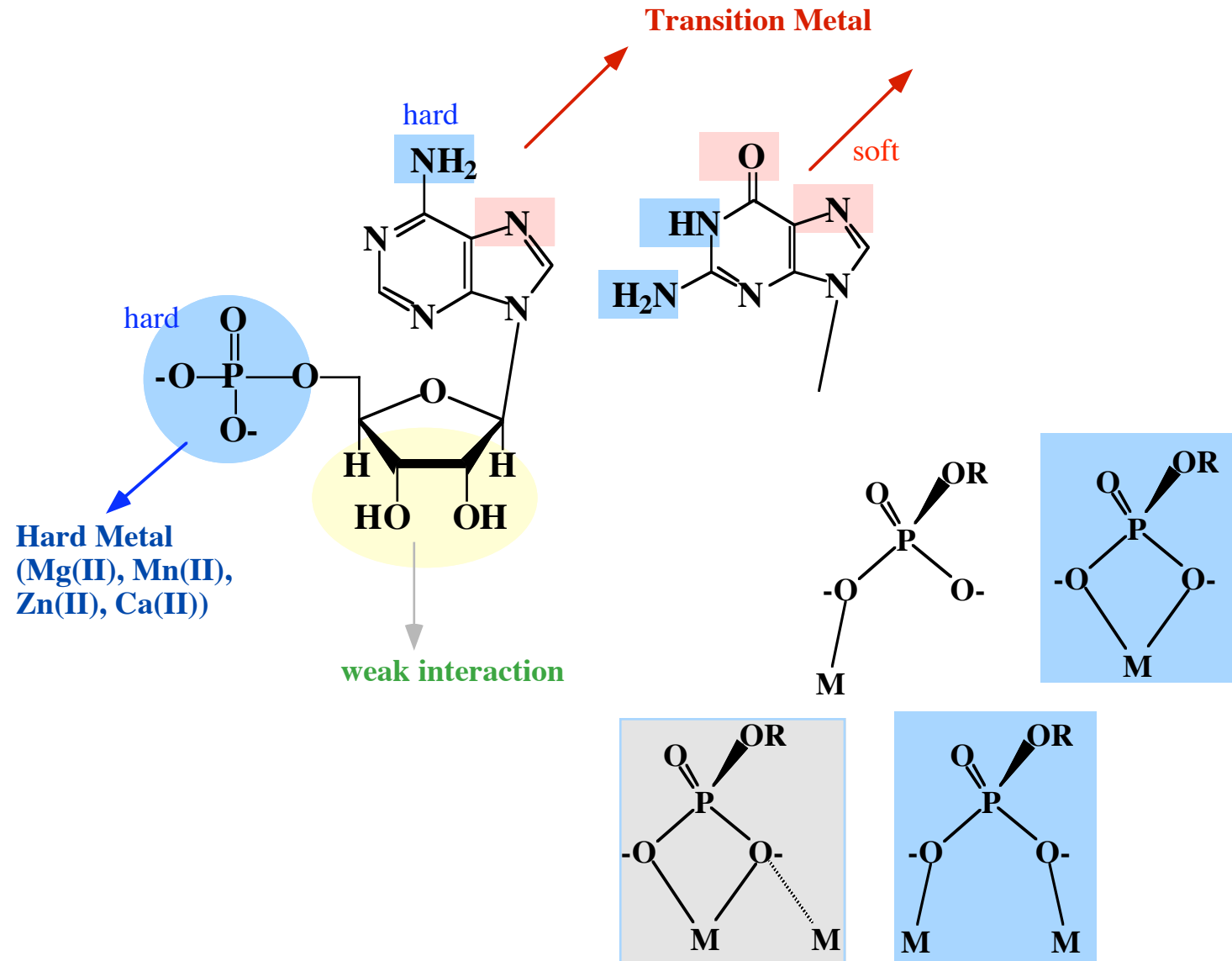




ハンマーヘッドリボザイムの構造

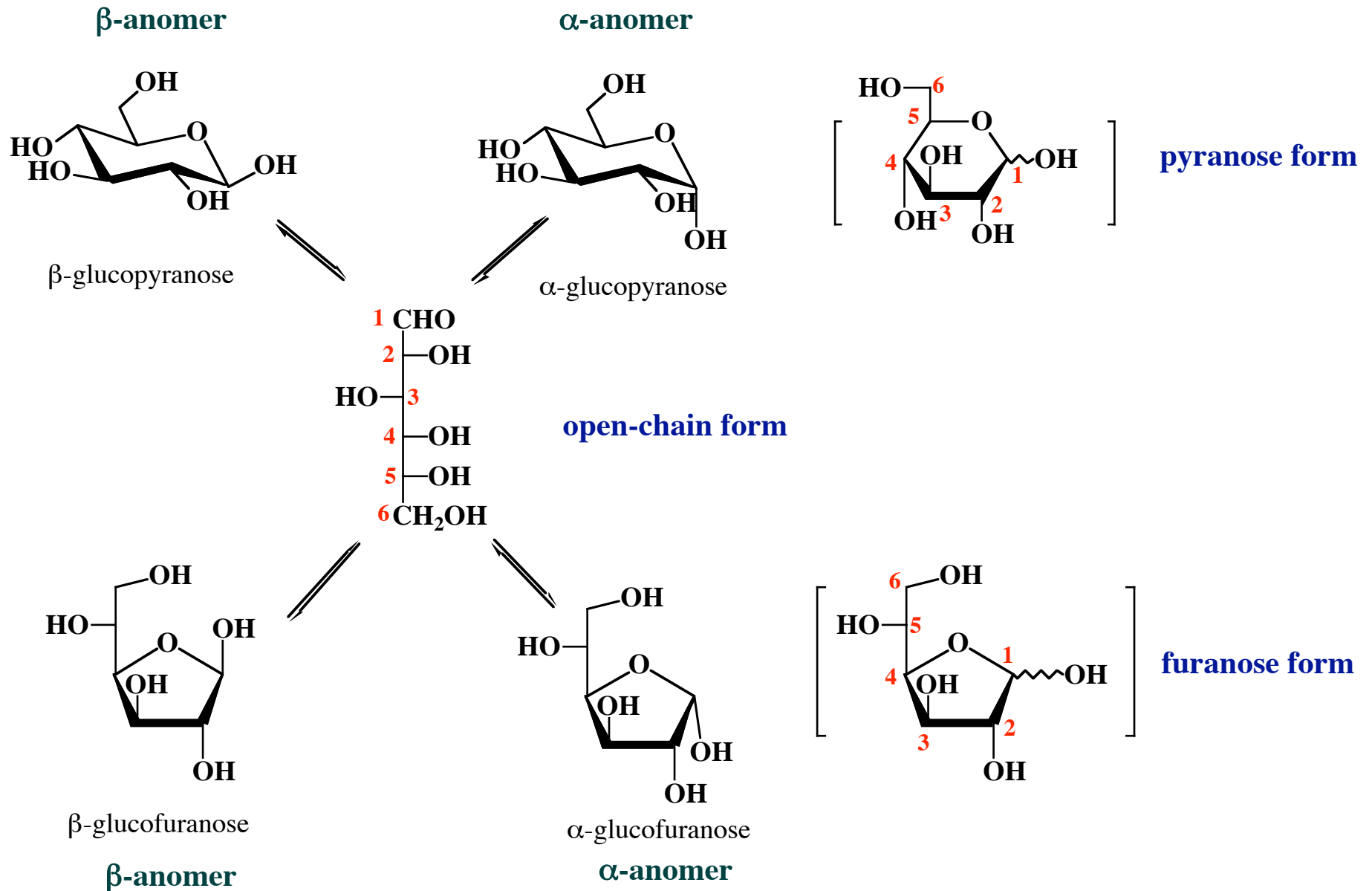


# Interactions of Nucleotide with Metal Ions



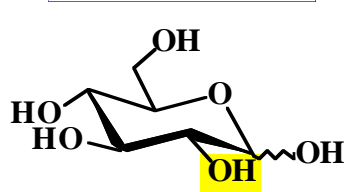
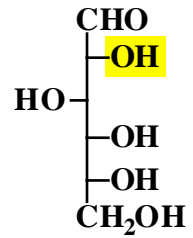


## Structural Isomers of D-Glucose

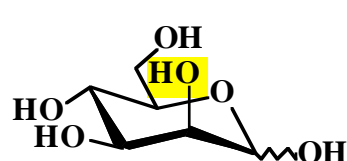
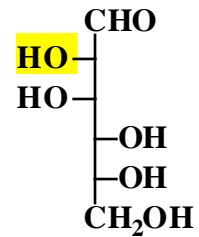
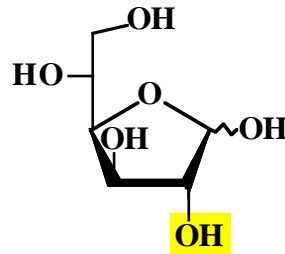


## Representative Carbohydrates

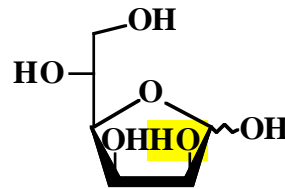
### Aldohexose



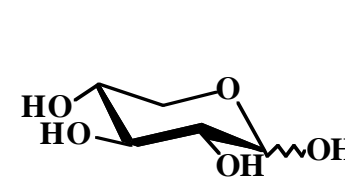
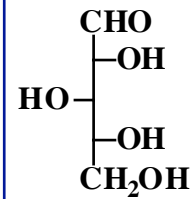
D-Glucose (D-Glc)



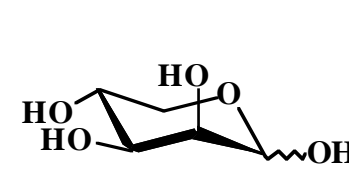
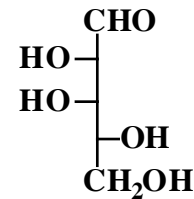
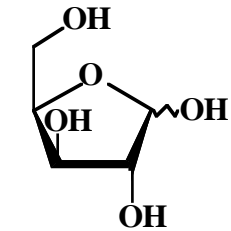
D-Mannose (D-Man)



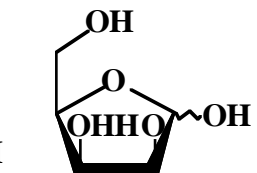
### Aldopentose



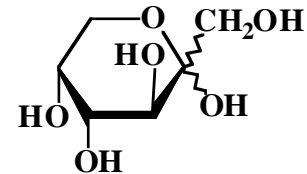
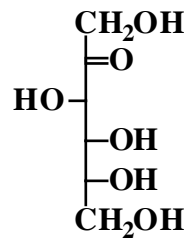
D-Xylose (D-Xyl)



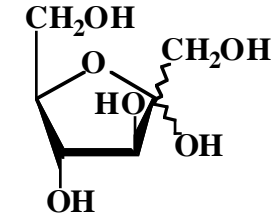
D-Lyxose (D-Lyx)



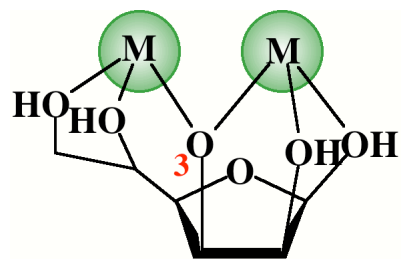
### Ketohexose



D-Fructose (D-Fru)

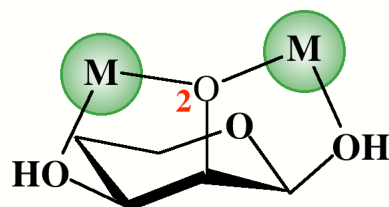


## Coordination Modes of Aldoses



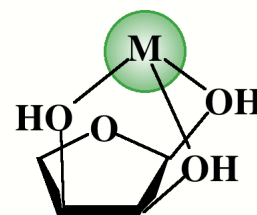
all cis

Man



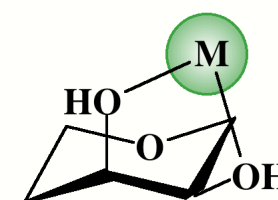
cis,cis  
(eq-ax-eq)

Man, Lyx, Rha

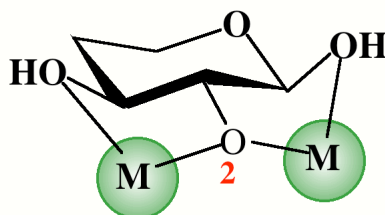
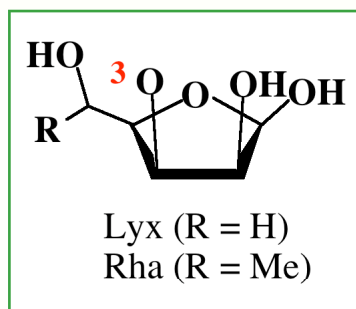


cis,cis

Man, Lyx

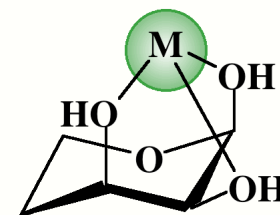


cis



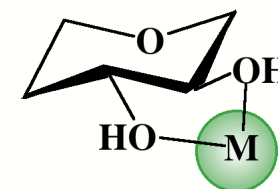
trans,trans  
(eq-eq-eq)

Glc, Gal, Xyl



cis,cis  
(ax-eq-ax)

Rib



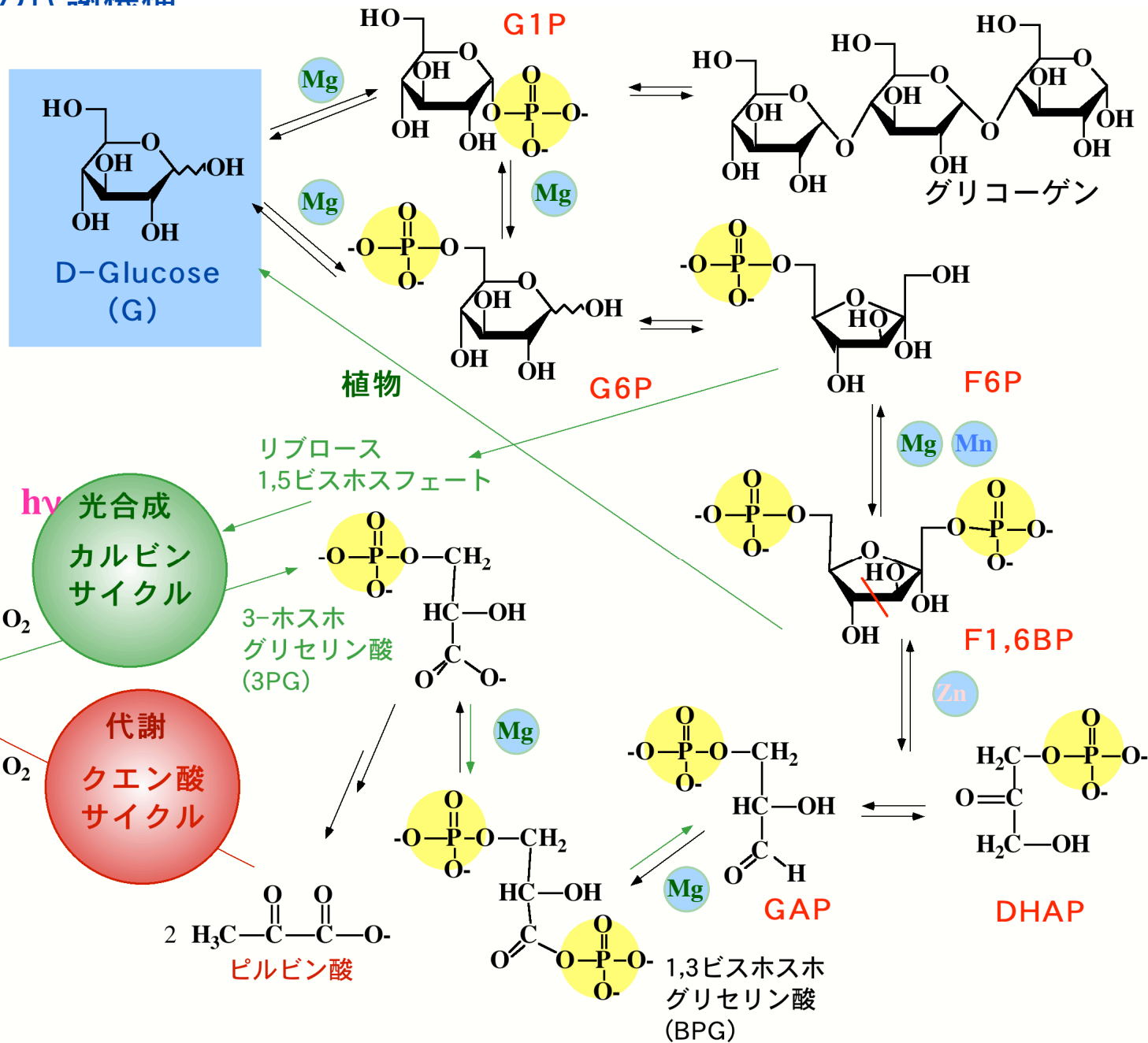
trans

strong affinity

weak affinity

グルコースの代謝機構

〈糖質〉  
材料・組織  
認識・応答  
エネルギー



植物

リブロース  
1,5ビスホスフェート

光合成  
カルビン  
サイクル

代謝  
クエン酸  
サイクル

3-ホスホ  
グリセリン酸  
(3PG)

ピルビン酸

G6P

1,3ビスホスホ  
グリセリン酸  
(BPG)

GAP

F1,6BP

DHAP

F6P

G1P

グリコーゲン

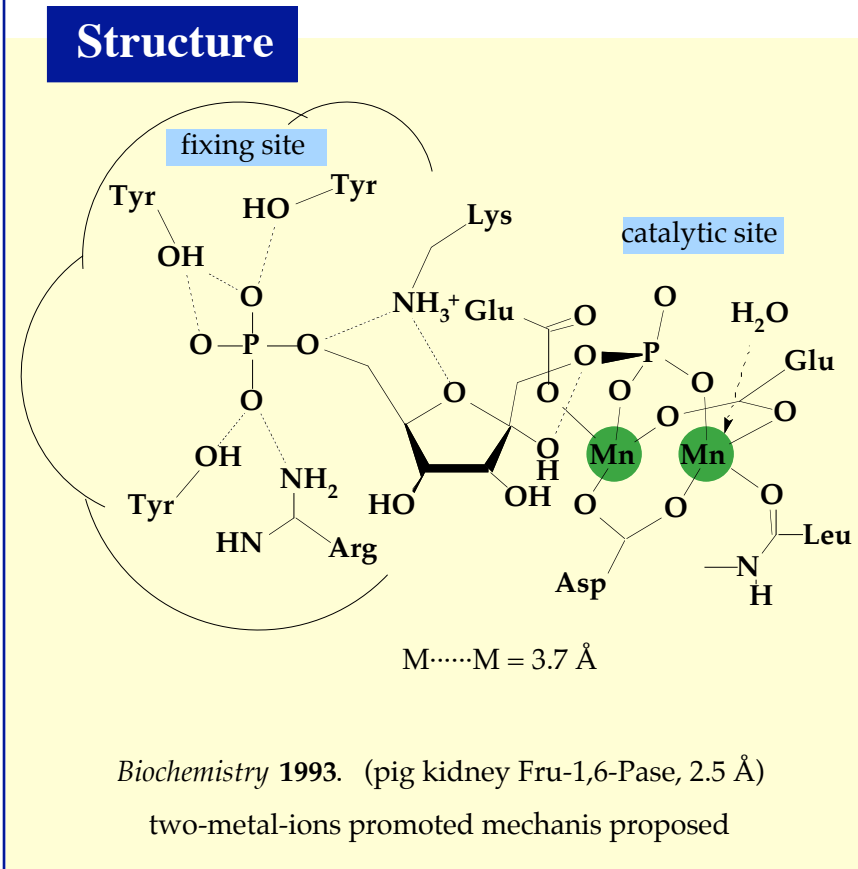
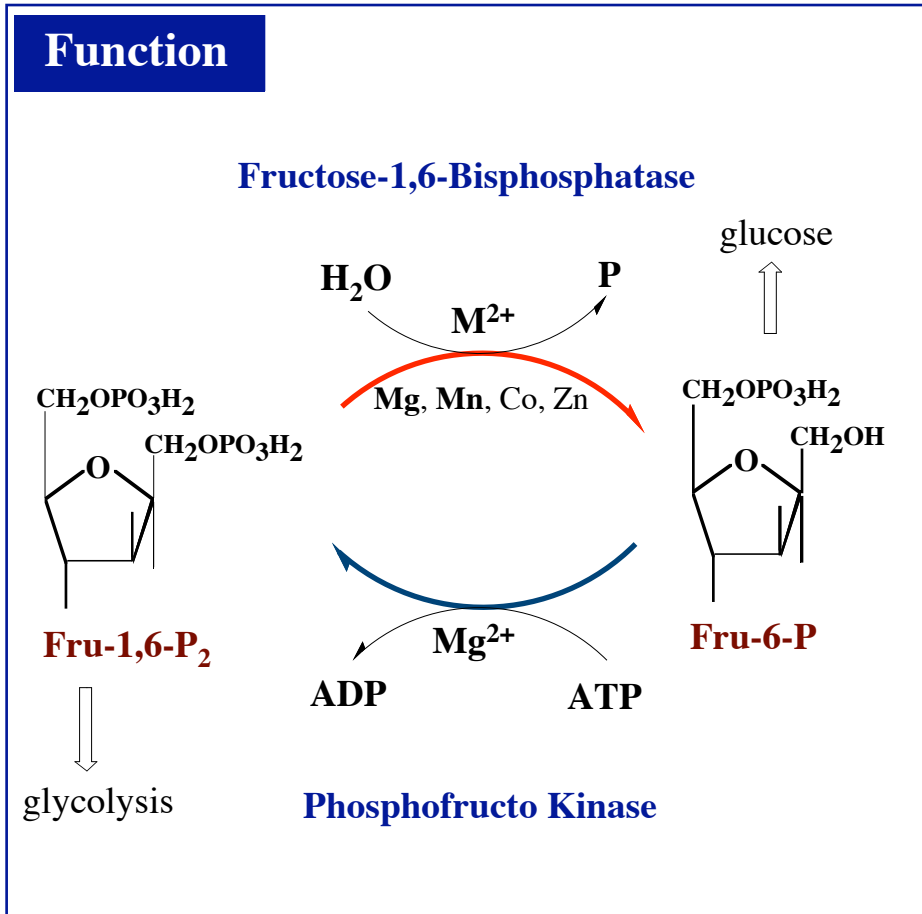
D-Glucose  
(G)

$6 \text{ CO}_2$   
 $6 \text{ H}_2\text{O}$

$-6 \text{ O}_2$

$6 \text{ O}_2$

# Fructose-1,6-Bisphosphatase



**To be continued**  
**To PART 2**