

# 目 次

まえがき..... i

## I 超分子の化学

1 超分子の化学.....村上幸人... 3

1 新しい超分子 3

1.1 光化学効果 3

1.2 分子電線 4

1.3 分子チャンネル 4

1.4 二重らせん構造 4

2 クレフト型分子 5

3 筆者らの研究 6

4 新しい分子複合体 6

文 献 11

## II 分子会合と超分子化学

2 クラウンエーテル化学の新展開——イオン認識から超分子へ..... 築部 浩...15

1 イオン認識分子の設計と合成 15

1.1 アームド・クラウンエーテルとは 15

1.2 計算化学を活用するアームド・クラウンエーテルの分子設計 16

1.3 アームド・クラウンエーテルの超高压合成 17

2.1 超分子化とは 18

2.2 クラウンエーテルのつくる超分子集合体 18

2.3 生体超分子系へのクラウンエーテルの導入 21

文 献 23

2 超分子化へのアプローチ 18

3 大環状ポリアミンを用いた人工亜鉛酵素の設計と機能

1 大環状ポリアミンの構造と機能 25

2 人工亜鉛酵素に必要な化学的性質 26

3 低分子亜鉛錯体を用いた亜鉛酵素モデル 27

4 大環状トリアミン亜鉛錯体4と亜鉛酵素の類似性 27

5 大環状ポリアミン亜鉛錯体を用いた亜鉛酵素のアニオン阻害機構の化学的説明 29

6 大環状テトラアミン亜鉛錯体5を用いた $\beta$ -ラクタマーゼIIの研究 30

文 献 31

4 シクロデキストリン包接複合体の構造化学 .....原田一明...33

1 シクロデキストリンの立体構造の特徴 33

2 シクロデキストリン包接複合体の結晶構造 35

3 シクロデキストリン包接複合体の構

造 35

4 修飾シクロデキストリンとその包接複合体 38

文 献 42

- 5 シクロデキストリンの化学修飾と機能 ..... 上野昭彦...44
- 1 CD の修飾 44
  - 2 修飾した  $\beta$ - および  $\gamma$ -CD の包接現象 45
  - 3 CD 2量体のゲスト包接 47
  - 4 人工酵素を目指して 48
  - 5 補酵素モデル 49
  - 6 分子認識センサー 50
    - 6.1 ビレン修飾  $\gamma$ -CD とエキシマー蛍光 50
    - 6.2 2個のクロモフォアを有する CD 50
    - 6.3 ダンシル修飾 CD 51
    - 6.4 TICT 蛍光を用いる分子認識センサー 52
    - 6.5 色変化と分子指示薬 52
  - 7 サーモクロミズム 53
  - 8 フォトクロミズムと光スイッチ 53
    - 8.1 アントラセンダイマー系のフォトクロミズム 53
    - 8.2 アゾベンゼン含有 CD 53
  - 9 鑄型と反応の立体化学制御 54
- 文 献 55
- 6 水溶性シクロファン ..... 小田嶋和徳...58
- 1 ホスト-ゲスト分子認識化学と水溶性シクロファン 58
  - 2 定まった構造の疎水性内孔の形成と有機ゲストの非極性部分の構造識別 59
    - 2.1 テトラアザシクロファンによる基礎研究 59
    - 2.2 四級アンモニウム型シクロファンの開発とその応用 59
  - 3 目的に応じた疎水性内孔の設計, 合成, およびその機能 60
    - 3.1 ナフチルフェニルメタン骨格をもつ水溶性シクロファン——脂肪族ゲストの取込み 60
    - 3.2 不斉な疎水性内孔をもつ水溶性シクロファン 61
    - 3.3 2つの疎水性内孔をもつ水溶性シクロファン 63
    - 3.4 カチオン性ゲストの取込みのための水溶性シクロファン 64
  - 4 水溶性シクロファンによる化学反応の加速・制御 65
- 文 献 66
- 7 両親媒性かご型シクロファン ..... 林田 修, 村上幸人...71
- 1 両親媒性かご型シクロファンの分子設計 71
  - 2 水中における分子認識 73
  - 3 二分子膜中における分子認識 75
- 文 献 78
- 8 カリックスアレーンは「第3の包接化合物」になりうるか ? ..... 竹下道範, 新海征治...80
- 1 カリックスアレーンの立体化学 80
    - 1.1 カリックスアレーン類の配座固定化 80
    - 1.2 光学活性カリックスアレーン類 82
  - 2 カリックスアレーンのホストとしての機能 83
    - 2.1 金属イオンの認識 83
    - 2.2 有機ゲストの認識 84
    - 2.3 認識の「読み出し」システム 86
  - 3 その他のカリックスアレーンに関するトピックス 86
- 文 献 88

- 9 カリックスレゾルカレン**..... 青山安宏...90
- 1 カリックスレゾルカレンの合成と化学修飾 90
- 1.1 骨格の合成 90
- 1.2 レゾルシン環の化学修飾 90
- 1.3 水酸基の架橋 91
- 2 水素結合錯体の生成 92
- 2.1 多点水素結合の重要性 92
- 2.2 CH-パイ相互作用の関与 92
- 2.3 CH-パイ相互作用とホストの変形 93
- 3 水中でのゲストの捕捉 93
- 3.1 パイ電子密度 (パイ塩基性) の効果 93
- 3.2 シグマ酸性度の効果 94
- 3.3 CH-パイ水素結合とその意義 95
- 4 ゲスト分子のカプセル化 95
- 4.1 キャビタンド錯体 95
- 4.2 カルセランド錯体 96
- 文献 97
- 10 キラルポルフィリン**.....小西克明, 相田卓三...99
- 1 キラルポルフィリンの分子設計の方法論 99
- 2 キラルポルフィリン錯体を用いる不斉触媒反応 102
- 2.1 オレフィンの不斉エポキシ化反応 102
- 2.2 その他の不斉触媒反応 104
- 3 不斉ポルフィリン錯体によるキラル分子の認識 105
- 4 その他 107
- 文献 107
- 11 分子認識機能を有するポルフィリンの合成設計**..... 生越久靖, 水谷 義... 109
- 1 ピロールの $\beta$ 位置で橋かけしたポルフィリン 109
- 2 メソ位にアリル基を置換したポルフィリン 110
- 3 不斉ポルフィリン 113
- 4 含フッ素ポルフィリン 117
- 文献 118
- 12 マルチポルフィリンと光合成初期モデル**..... 大須賀篤弘... 120
- 1 マルチポルフィリン合成法の進歩 120
- 2 光合成反応中心モデル 128
- 文献 131
- 13 異種ホストの協同効果**..... 木原伸浩, 西郷和彦... 133
- 1 静電相互作用と疎水性相互作用の協同効果 134
- 1.1 相補系の設計 134
- 1.2 静電相互作用と疎水性相互作用の協同効果による分子認識 138
- 1.3 分子動力学法による錯体の構造の推定 140
- 文献 142
- 14 新しい超分子**..... 藤田 誠... 144
- 1 らせん構造の超分子 144
- 2 空孔をもつ超分子 145
- カテナン類 146
- 文献 147

## III 高次構造と超分子化学

- $\alpha$ -ヘリックス性人工タンパク質のディノボ設計**..... 森井尚之... 151
- 1 ディノボ設計——新しい超分子の世界を切り拓く手法 151
  - 2 両新媒性ヘリックスとコイルドコイル構造 152
  - 3 ヘリックスバンドル構造 153
  - 4 機能性人工タンパク質 155
  - 5 疎水性環境下における分子設計 157
  - 6 まとめ 158
  - 文 献 158
- 16 非天然アミノ酸を用いたポリペプチドアーキテクチャー**..... 西野憲和... 160
- 1 非天然アミノ酸の必要性と構造構築モチーフ 160
  - 2 多環芳香族アミノ酸の配向化 161
  - 3 4 $\alpha$ -ヘリックスバンドル構造の検出 162
  - 4 錯体形成による構造構築 163
  - 5 ポルフィリンをテンプレートとする 4 $\alpha$ -ヘリックスバンドル構造 164
  - 6 膜タンパク質モデルによる電子移動系の構築 165
  - 7 キャタリティックモルテン・グロビュール 166
  - 文 献 167
- 17 超タンパク質——非天然アミノ酸を含む人工機能タンパク質**... 宍戸昌彦 ...169
- 1 非天然アミノ酸ほどの程度生合成系に受け入れられるか 170
  - 2 超タンパク質合成系の組立て 173
  - 3 種々の芳香族アミノ酸のタンパク質への導入 174
  - 4 超タンパク質の構造予測 176
  - 5 超タンパク質の機能 177
  - 6 超タンパク質作製の他の方法 178
  - 7 結語と超微生物への展望 180
  - 文 献 181
- 18 ポリペプチドの高次構造計算**..... 岡 勝仁... 182
- 1 基本的方法論 183
  - 2 ヘリックス構造(二次構造)解析 184
  - 3 超ヘリックス構造(超二次構造)解析 184
  - 4 周期性タンパク質の構造予測 192
  - 5 機能性ポリペプチドの分子設計 193
  - 文 献 194
- 19 核酸による超分子形成と人工制限酵素の構築**..... 小宮山 真, 遠藤政幸... 196
- 1 核酸の超分子形成とその生命科学的意義 196
  - 2 核酸に選択的に結合する分子の分子設計 197
    - 2.1 1本鎖状態の核酸の分子認識 198
    - 2.2 2本鎖状態の核酸の分子認識 198
      - 三重らせん形成 199/溝(グループ)に結合する小分子 200/インターカレ
  - 3 人工制限酵素の分子設計 202
    - 3.1 リボース部分の酸化的開裂により核酸を切断する人工制限酵素 203
    - 3.2 核酸を加水分解する触媒部位の探索 203
    - 3.3 特定のリン酸ジエステル結合を加水分解して核酸を切断する人工制限酵素 203
  - 文 献 204

<b>20</b>	<b>ロタクサンとカテナン</b> .....	<b>原田 明</b> ... 206
1	ロタクサン 206	
1.1	クラウンエーテルを含むロタクサン 207	
1.2	テトラカチオンシクロファンを含むロタクサン 207	
1.3	分子シャトル 208	
1.4	シクロデキストリンを含むロタクサン 209	
2	ポリロタクサン 209	
2.1	クラウンエーテルを含むポリロタクサン 209	
	2.2 シクロデキストリンを含むポリロタクサン 210	
3	カテナン 212	
3.1	クラウンエーテルとテトラカチオンシクロファンとからなるカテナン 212	
3.2	金属錯体を含むカテナン 213	
3.3	シクロデキストリンを含むカテナン 214	
3.4	その他のカテナン 214	
	文献 215	

<b>21</b>	<b>タンパク質類似の柔構造結晶——胆汁酸ステロイドの累積二重層分子集合体</b> .....	<b>宮田幹二</b> ... 217
1	研究の発端 217	一カレーション 222
2	独特な分子構造と多種多様な誘導体 218	5.1 ゲスト依存性多形現象 222
2.1	頭尾・左右・背腹の区別 218	5.2 包接と分子認識 222
2.2	500 を超える誘導体 218	5.3 インターカレーションと動的構造 223
3	包接化合物形成能 219	6 タンパク質類似の柔構造結晶 224
3.1	一般的な包接能 219	6.1 普遍的なホスト-ゲスト関係 224
3.2	水素結合性ホストが多い 219	6.2 ステロイド結晶とタンパク質との類似性 224
4	胆汁酸ステロイドおよび誘導体の結晶構造 219	7 分子情報の創造と表現 225
4.1	累積二重層 219	7.1 物質による情報の創造 225
4.2	シートの分子配列と累積 220	7.2 分子情報の表現 225
4.3	多様な水素結合様式 221	7.3 情報表現に適した分子構造 225
5	多形現象が関係する分子認識とインタ	文献 226

Abstracts: Chemistry Aiming at Supramolecules ..... 229

索引 ..... 239

著者紹介 143, 148, 205, 227, 228