

2P26 量子化学計算による主鎖共役性ペプチドの理論的設計

○岡 勝仁

大阪府立大学総合教育研究機構(〒599-8570 堺市中区学園町 1-2)

[緒言] 理論化学における分子力学計算法は、大きな分子系を取り扱えるという優れた面はあるものの、原子間ポテンシャルをはじめ多くの任意性のあるパラメータを含んでいるという問題点がある。したがって、計算により得られた結論は、実験的検証が不可欠となる。これに対し、*ab initio* 法等の非経験的方法は、プランク定数と光速以外の任意のパラメータは含まれておらず、その結論には実験的検証を必要とはしない。すなわち、実験の困難な系、あるいは実験的に着目されていない系について、実験的方法を先導する理論的方法として大きな価値を有している。近年の計算機の性能向上により、原子数の多いペプチドへの適用も可能になりつつある。ポーリングによる共鳴概念を用いた解釈以来、ペプチド結合の部分的な二重結合性についてはよく知られている。 β -アミノ酸において、 α 位と β 位の炭素間の結合が二重結合だとすると、その縮合体においては、ペプチド結合の部分的な二重結合性を含めて、ポリアセチレン型の共役系が生じる可能性が予測される。このような推論を検証するため、3-アミノプロペン酸残基からなるペプチドについて、実験を先導するという視点から、非経験的な量子化学計算による検討を試みた。

[方法] 3-アミノプロペン酸残基(3App)の二面角 ϕ と ψ は、それぞれ窒素原子と β 炭素原子間の結合、および β 炭素原子とカルボニル炭素原子間の結合についての回転角と定義する(図1)。計算はN端とC端を、アセチル基(Ac)、およびN-メチルアミド基(NHMe)で保護した3-アミノプロペン酸とそのペプチドについて行った。E体とZ体の3-アミノプロペン酸残基を、E3App、およびZ3Appと略記する。非経験的量子化学計算(*ab initio*法および密度汎関数法)はGaussian03を用いて行った。基底関数系はB3LYP/6-31+G(d)を用い、構造最適化を行った。 (ϕ, ψ) 平面の全格子点についてのエネルギー計算は30度間隔で行い、さらに安定領域については10度間隔での詳細な検討を行った。

[結果] Ac-E3App-NHMe、およびAc-Z3App-NHMeは、いずれも窒素原子と sp^2 炭素原子間の距離が1.37Å、 sp^2 炭素原子とカルボニル炭素原子間の距離が1.48Åとなった。通常のペプチドにおける窒素原子と α 炭素原子間における単結合距離とN=C結合距離がそれぞれ1.45Åと1.29Å、また α 炭素原子とカルボニル炭素原子間における単結合距離とC=C結合距離がそれぞれ1.53Åと1.34Åであることから、この結合部分では、 π 電子の非局在化が部分的に生じていることが分かる。またグリッド計算により、Ac-3App-NHMeは、E体とZ体のいずれにおいても、 $(\phi, \psi)=(180^\circ, 180^\circ)$ のみが安定領域で、かつZ体の方がE体よりも5kcal/mol以上も安定であることがわかった。すなわち、Ac-Z3App-NHMeの最安定構造が、3App残基の唯一の安定構造であり、分子全体が剛直な板状の構造を取ることが明らかになった。さらに、分子全体に亘る π 電子の非局在化も明らかになった。四量体Ac-(Z3App)₄-NHMeについても、Ac-Z3App-NHMeと同様の主鎖コンホメーションを有すること、および、分子全体に亘る非局在化状態が存在していることを確認した。このことは、残基間の相互作用は小さく、ポリ3-アミノプロペン酸は、残基内の相互作用で得られた最安定構造に基づくヘリックス構造を安定構造として形成することを示しており、分子全体に亘る π 電子の非局在化が生じることが予測される。すなわち、ポリアセチレン型の導電性物性を示すポリペプチドとしての展開が期待される。

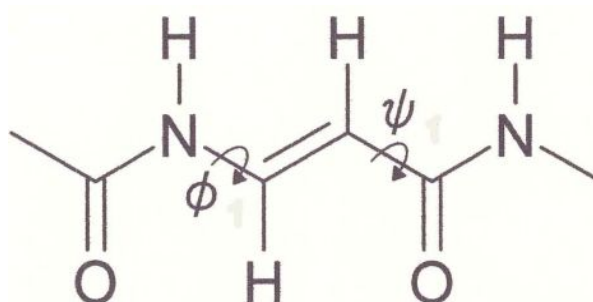


Figure 1. Chemical structure of Ac-3App-NHMe and the definition of two dihedral angles ϕ and ψ of 3App residue.