

## ジペプチド(H<sub>2</sub>L)とイミダゾール(im)を混合配位子とする 銅錯体の単結晶 X 線構造解析と半経験的分子構造最適化計算

○猪俣芳栄、北出亮太、小林愛実、木山雅博、F. S. Howell、鈴木哲  
上智大学理工学部化学科（〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1）

### 【緒言】

金属酵素活性部位には高い頻度でヒスチジンが存在しており、その活性に大きな役割をもっている。本研究ではジペプチドとしてグリシル-DL-アミノ酪酸(H<sub>2</sub>gly-DL-α-but: NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)COOH)及び、ヒスチジンのモデルとしてイミダゾール(im)を配位子とする混合配位子銅錯体を合成し、X線構造解析を行った。更に錯体分子について半経験的分子構造最適化計算を行い、イミダゾール環の向きについて錯体の生成熱との関係を考察した。

### 【方法】

**実験:** ジペプチドと等モルの水酸化銅二水和物から水溶液中でジペプチド錯体を合成した。次いで、水溶液中でその錯体に等モルのイミダゾールを加え、混合水溶液を加熱濃縮後、エタノールを加え室温で静置し、新規錯体を得た。その錯体について、IRスペクトルを測定し、元素分析、熱分析、単結晶X線構造解析を行った。

**半経験的分子構造最適化計算:** WinMOPAC3.9のAM1パラメータを用いて、UHF近似により、新規錯体の構造最適化計算を行った。

### 【結果と考察】

諸測定の結果、新規錯体の組成は[Cu(gly-DL-but)(im)]·(H<sub>2</sub>O)であった。

**X線構造解析:** この錯体はCuに、アミノ基N原子、脱プロトン化したペプチドN原子、脱プロトン化したカルボキシル基O原子、そしてイミダゾールのN原子が配位した平面四配位構造をとっていた(図1)。結晶中には、D体とL体が混在していた。

**半経験的分子構造最適化計算:** [Cu(gly-DL-but)(im)]の構造を考えると、イミダゾールの配位に関与していないN原子の位置に関して、図2に示した4種の可能性が考えられる。この4種類に関するWinMOPACによる構造最適化計算の結果を表1に示す。

この結果より、D体、L体ともにaの構造がより安定であることがわかった。この結果はX線構造解析の結果を支持している。

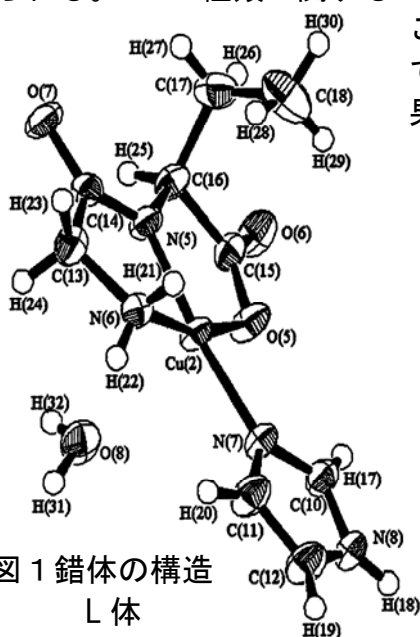


図1 錯体の構造  
L体

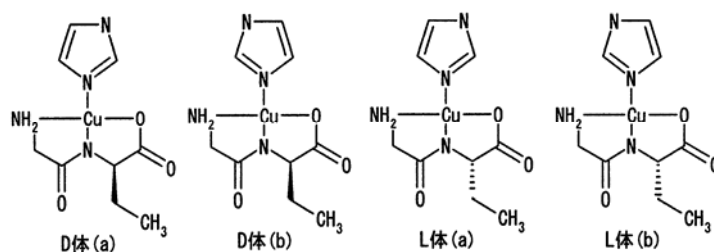


図2 イミダゾール環の向き

表1 生成熱 / kcal mol<sup>-1</sup>

D体(a)	D体(b)	L体(a)	L体(b)
-62.75165	-58.58411	-62.90235	-58.69422