

1P20 ジペプチド(H₂L)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—続

○猪俣芳栄、富澤丈二、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。本研究では表 1 に示すジペプチドと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、単結晶の得られた錯体についてX線構造解析を行った。更にイミダゾールを含む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銅錯体を合成した。次いで、水溶液中でその錯体に等モルのイミダゾール水溶液を加え、混合水溶液を加熱濃縮後、室温で静置し、混合配位子錯体を得た。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、混合配位子銅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、ジペプチド錯体の組成はCuL(H₂O)_n(n=0, 1, 2)で、ジペプチドとイミダゾールとの混合配位子錯体の組成はCuL(im)(H₂O)_n(n=1, 2)であった。X線構造解析：[Cu(DL-ala-gly)](H₂O)₂のCu周りは、カルボキシル基O原子、ペプチド結合のN原子、アミノ基N原子、隣接分子のカルボキシル基O原子が配位した平面四配位構造であった。また、図1に示すように[Cu(L-met-gly)(im)]·H₂OのCu周りも平面四配位構造であった。[Cu(L-leu-gly)(im)]·H₂Oも同様の構造をとっていた。

半経験的分子構造最適化計算：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2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。

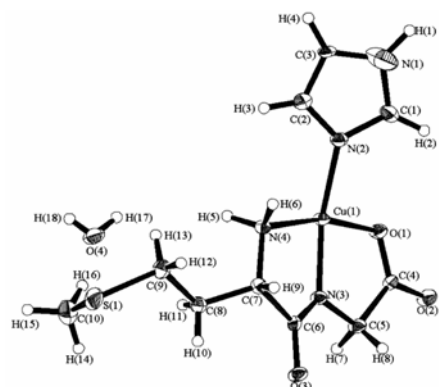


図1 [Cu(L-met-gly)(im)]·H₂Oの構造

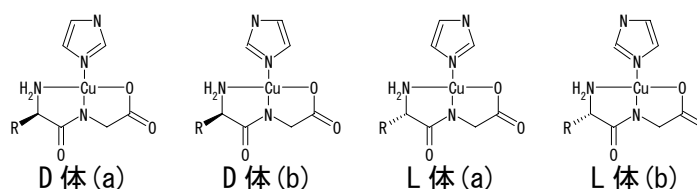


図2 イミダゾール環の向き

表2 生成熱 / kJ mol⁻¹

R	D体(a)	D体(b)	L体(a)	L体(b)
CH ₃	-248.96	-231.71	-247.13	-229.71
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-322.37	-305.25	-320.59	-303.35
CH ₂ CH ₂ SCH ₃	-281.90	-266.61	-264.68	-247.39

表1 配位子とその略号

R : CH ₃	DL-アラニルグリシン(H ₂ -DL-ala-gly)
R : CH ₂ CH(CH ₃) ₂	DL-ロイシルグリシン(H ₂ -DL-leu-gly)
R : CH ₂ CH(CH ₃) ₂	L-ロイシルグリシン(H ₂ -L-leu-gly)
R : CH ₂ CH ₂ SCH ₃	L-メチオニルグリシン(H ₂ -L-met-gly)

ジペプチド NH₂-CHR-CO-NH-CH₂-COOH