

1P088

アラニルアラニンのジアステレオマーについての赤外およびラマン分光

(北里大・理) ○笠原康利、富岡賢人、石川春樹

Infrared and raman spectroscopy of the diastereomer of alanylalanine

(School of Science, Kitasato University)

○Yasutoshi Kasahara, Kento Tomioka, Haruki Ishikawa

【序】

グリシンを除くアミノ酸には、 α 炭素が不斉なL体およびD体からなる光学異性体が存在する。一方、生体内のアミノ酸の光学異性体比は、L体に偏っており、D体はほとんど存在しないと考えられてきた。近年、浜瀬らによって開発された二次元 HPLC を用いた微量 D アミノ酸の精密分析法 [1] を用いた研究によると、哺乳類内在性 D アミノ酸である D-アラニン (DA) が脳下垂体と脾臓に局在していることが明らかとなっている。またその他の D アミノ酸も様々な部位に局在しており、微量ながらも重要であると認識され始めている。

不斉炭素を有するアミノ酸の中で最も小さいアラニンを用いたジペプチド、L-アラニル-L-アラニン (LALA) についての研究は多くなされている [2]。しかし LA および DA を組み合わせたジアステレオマーであるジペプチド (DADA, LADA, DALA) についての研究は、ほとんど報告されていない。我々は、4 種類のアラニルアラニンのジアステレオマーの分子構造や固体中の分子配向の違いが分子振動へ与える影響を調べることを目的とした。

【実験】

4 種類のアラニルアラニンのジペプチド塩酸塩 (LALA HCl、DADA HCl、LADA HCl、DALA HCl) を合成した。これら 4 種類のジペプチド塩酸塩および中性 L-アラニル-L-アラニン (LALA zw) の KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトル測定を行った。

ジアステレオマー間の構造の違いによる分子振動への影響を比較するために LALA HCl、LADA HCl および LALA zw (図 1) の粉末試料についてラマンスペクトル測定を行った。さらにこれら 3 種のジペプチドについては、Gaussian09 による密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G**) を用いた構造最適化および振動数解析を行った。構造最適化および振動数解析において、LALA zw は真空中で不安定なため、水分子を溶媒とした CPCM を適用した。

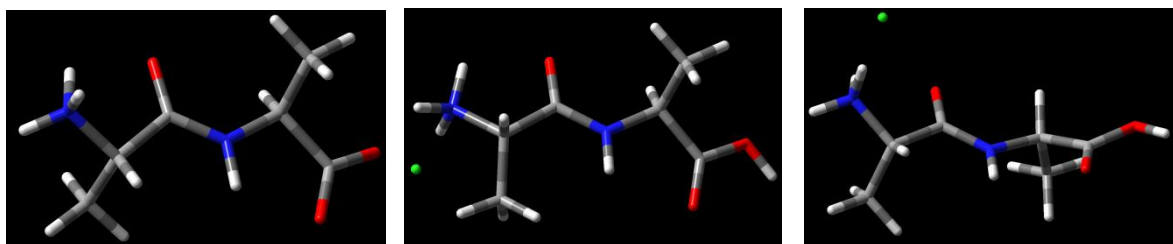


図1 アラニルアラニンの分子構造図 (左から LALA zw、LALA HCl、LADA HCl)

【結果および考察】

4種類のアラニルアラニンのジペプチド塩酸塩および中性試料(LALA zw)のKBr錠剤法による赤外吸収スペクトルを図2に示す。3300 cm^{-1} 付近にLALA HClおよびDADA HClにのみ、アミドのNHの伸縮振動と思われるシャープなピーク(図2、*印)が観測され、LADA HCl、DALA HClおよびLALA zwでは、低波数シフトし強度が減少している。また1700 cm^{-1} 付近(図2、矢印)にカルボキシル基由来のピークが塩酸塩にだけ観測された。1680 cm^{-1} 付近に観測されたアミドI吸収体と考えられる図中**のピークは、中性(LALA zw) \rightarrow LALA HCl、DADA HCl \rightarrow LADA HCl、DALA HClの順に低波数シフトしていた。その他のピークについてのより詳細な議論は、発表にて行う予定である。

LALA zwは、固体中において双極性イオン状態をとることが知られており[3]、赤外吸収スペクトル測定ではKBrによる影響も考えられる。そこで、試料のみの分子振動状態を調べるために粉末状態で測定したLALA HCl、LADA HClおよびLALA zwのラマンスペクトルを図3に示した。約3330 cm^{-1} 付近に観測されたアミドのNHの伸縮振動由来と思われるピーク(図3左、*印)はLALA HClのみシャープであった。赤外吸収スペクトルと同様にラマンスペクトルにおいても、LALA HCl、LADA HClのみカルボキシル基由来と思われるピークが(図3右、矢印)観測された。またアミドI吸収体と考えられるピーク(図3右、**印)はLADA HClのみ低波数シフトしていた。

講演では、アラニルアラニンのジアステレオマーの赤外およびラマンスペクトルによるピークのシフトや強度の違いについて、固体中の分子構造および分子配向が分子振動に与える影響について報告する。

【文献】

- [1]K. Hamase et. al., *J. Chromatogr. A*, 1143, 105-111 (2007)
- [2]M. Diem et. al., *Biopolymer*, 23, 1917-1930 (1984)
- [3]R. J. Fletterick et. al., *J. Phys. Chem.*, 75, 918-922 (1971)

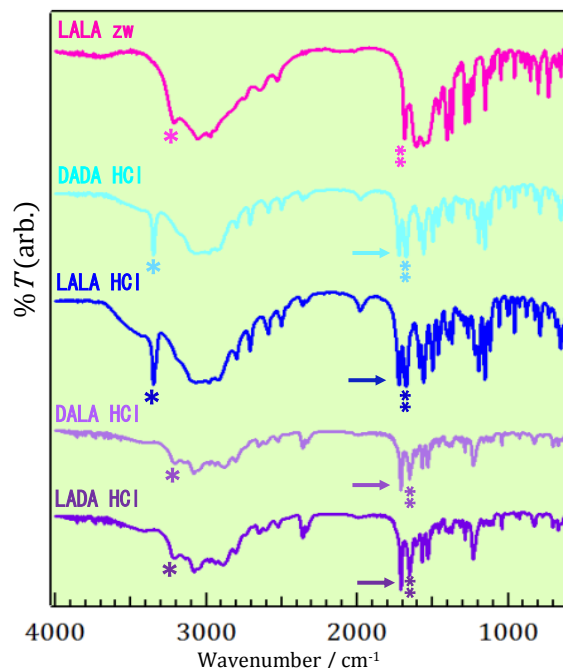


図2 アラニルアラニンの赤外吸収スペクトル

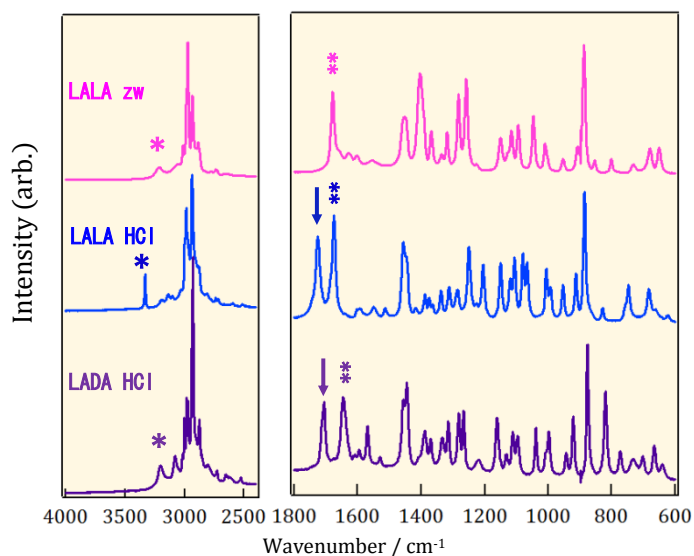


図3 アラニルアラニン粉末のラマンスペクトル