

2P052

ヒスチジンおよびヒスチジン塩の結晶中の分子配向と分子振動
(北里大・理¹、北里大院理²) ○笠原康利¹、近藤誠²、石川春樹¹

Molecular conformation and vibration in the single crystals
of histidine and histidine salts

(Kitasato University)

○Yasutoshi Kasahara, Kondo Makoto, Haruki Ishikawa

【序】

生理活性中心分子として重要なアミノ酸の一種であるヒスチジン (His) は、シュウ酸と His シュウ酸塩の結晶を形成する。His シュウ酸塩結晶は、非線形光学特性を持つことが報告され、フォトニクス分野における応用が期待されている[1]。

生命活動からフォトニクス分野にまで幅広く利用されている His は、pH 変化によって、His 分子のイオン状態を+2 価 (cat^{2+})、+1 価 (cat^+)、0 価 (zw)、-1 価と変えることができる。His 分子のコンフォメーションは、図 1 に示すように結晶中のイオン状態の違いによって大きく変化する[2~4]。

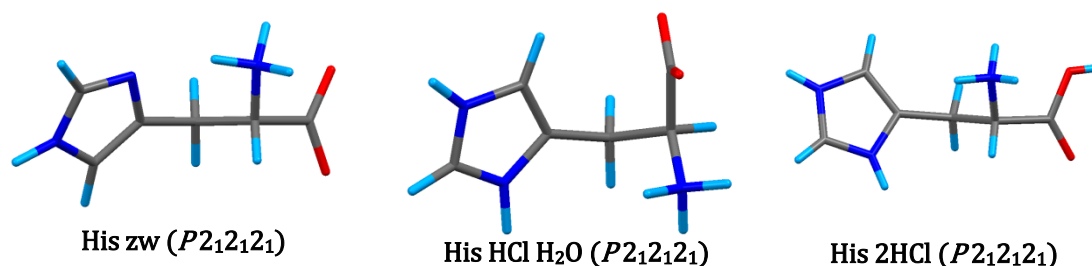


図 1 イオン状態の異なる His の分子構造図[2~4]

同じイオン状態であっても、カウンターイオンの違いによって結晶中における分子配向が変化すると考えられる。分子配向の変化は、結晶中での分子振動に影響を与えることが予想される。そこで本研究では、His のイオン状態が 0 価のイオン状態 (zw)、+1 価のカチオン状態 (cat^+)、および+2 価のジカチオン状態 (cat^{2+}) の 3 種の His のイオン状態の異なる結晶を作成し、結晶中の分子配向と分子振動の変化について知見を得ることを目的として、X 線結晶構造解析、ラマンスペクトルおよび量子化学計算を行った。

【実験】

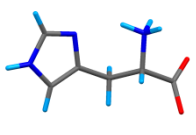
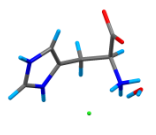
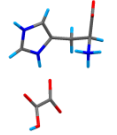
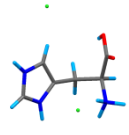
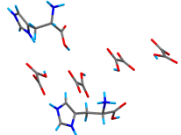
His のイオン状態が 0 価の His zw、および+1 価のカチオン状態 (cat^+) として $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^+ \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ 、および+2 価のジカチオン状態 (cat^{2+}) の $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^{2+} 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ の単結晶を作成し、X 線構造解析を行った。

得られた単結晶試料および粉末試料についてラマンスペクトル測定を行った。X 線構造解析によって得られた構造を初期構造として、Gaussian09 による密度汎関数法 (B3LYP/6-31++G**) を用いた構造最適化および基準振動解析を行った。構造最適化および基準振動解析において、His 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。

【結果および考察】

His zw (0 価)、 cat^+ (+1 価) および cat^{2+} (+2 価) の三種類のイオン状態の結晶構造解析を行った。それらの分子構造図と結晶系および空間群を表 1 に示す。また cat^+ (+1 価) および cat^{2+} (+2 価) では、カウンターイオンが塩化物イオンおよびシュウ酸イオンの結晶構造解析を行った。

表 1 イオン状態の異なる His の分子構造図および結晶学的データ

					
化合物名	His zw	$\text{His}^+ \text{Cl}^-$	$\text{His}^+ \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$	$\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$	$\text{His}^{2+} 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$
結晶系	orthorhombic			monoclinic	
空間群	$P2_12_12_1$			$P2_1$	

His zw は、図 1 (左) と同様な構造が得られ、イミダゾール環の 3 位の窒素(ImdN3)は、アミノ基との間で分子内水素結合を形成している。

cat^+ 状態の $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ および $\text{His}^+ (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の His 分子のコンフォメーションは、ImdN3 にプロトンが付加した構造で、His zw で観測された ImdN3 の分子内水素結合は形成されてない。カウンターイオンの違いによって、ImdN3 の分子間水素結合に違いが現れた。

Cat^{2+} 状態の $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ および $\text{His}^{2+} 2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の His 分子のコンフォメーションは、 cat^+ 状態の構造にカルボキシル基にプロトンが付加した構造となっている。本実験で得られた $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ の結晶系は monoclinic であり、図 1 右(orthorhombic)とは異なっていた。また $\text{His}^{2+} 2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の結晶では、His 分子は独立二分子であり、それらのコンフォメーションは大きく異なっていた。

His 分子のイオン状態の違いによって、分子のコンフォメーションおよび分子内・分子間相互作用に大きく違いが現れた。この違いによる分子振動への影響を調べるためにラマンスペクトル測定を行った。His zw、 $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ の粉末のラマンスペクトルを図 2 に示す。これらスペクトルの帰属は、基準振動解析を基に行った。

講演では、His 分子のイオン状態の違いやカウンターイオンの違いによる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。

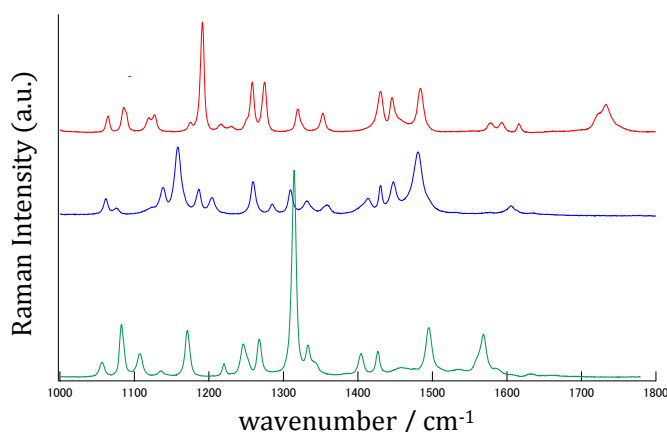


図 2 His zw (緑)、 $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ (青)、 $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ (赤) の粉末のラマンスペクトル

【文献】 [1] T. J. Kistenmacher, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **4**, 419, (1974). [2] K. Oda, *Acta. Cryst.*, **B28**, 639, (1972). [3] J. J. Madden, *Acta. Cryst.*, **B28**, 2377, (1972). [4] A. B. Ahmed, *Spectrochimica Acta Part A*, **79**, 554, (2011).