

3P104

π -d 相互作用によるペプチドナノリングの遷移金属イオン捕捉形態と そのスピン多重度

(早大理工) ○木原 脩一郎, 高木 博行, 武知 和政, 武田 京三郎

【序】D 体、L 体の交互配列からなる環状ペプチド (ペプチドナノリング: PNR) は、アミノ酸残基数の選択により環径を調節でき、アミノ酸種の選択で表面特性を変化させることができる物質である。PNR は静電相互作用により骨格内部でアルカリ金属、アルカリ土類金属、Ⅲ族元素、ハロゲンの各イオンを捕捉する両性イオノフォアとしての性質を有する。これまでの我々の研究により、芳香族系アミノ酸置換 PNR がアルカリ金属等のゲストイオンを捕捉する際の捕捉部位として、骨格内部以外に側鎖部がある事が明らかになっている。本研究で扱った芳香族系アミノ酸置換 PNR の一つである $\text{cyclo}[-\text{D-Phe-L-Phe-}]_3$ (F6) は HOMO, LUMO 近辺に側鎖部分であるベンゼン(Bz)の π 軌道に局在した準位を持つ (図 1)。従って、側鎖部でゲストイオンを捕捉する際には、Bz とゲストイオンが相互作用した結果得られる電子構造が系全体のそれに大きく影響する。

遷移金属イオンは Bz と π -d 相互作用することによってそのスピン多重度を変える事が知られている。よって F6 はスピン多重度を変えながら、遷移金属イオンを側鎖部で捕捉することが期待される。これまで扱ってきたゲストイオンは側鎖捕捉される場合でも全て静電相互作用によるものであったため、このイオン捕捉機構は大変興味深い。そこで

本研究では Fe^{2+} をゲストイオンとして選択し、F6 の遷移金属イオンに対するイオノフォアとしての性能を調べる。イオン捕捉形態としては、主鎖捕捉($\text{F6} \cdot \text{Fe}^{2+}$)、単一側鎖捕捉($\text{F6-sBz} \cdot \text{Fe}^{2+}$)、側鎖挟み捕捉($\text{F6-dBz} \cdot \text{Fe}^{2+}$)の三種を考慮する (図 2)。

【計算方法】分子軌道計算プログラム(Gaussian03)を用いて行われた。計算方法としては DFT(B3LYP)法を用い、基底関数は 3-21G** 及び 6-31G** を使用した。

【結果と考察】主鎖捕捉の安定構造とそのスピン状態: 主鎖捕捉では各スピン状態で構造に大きな変化は見られず、Quintet が最安定となった (図 2-a が Quintet の安定構造)。F6 と Fe^{2+} の軌道混成はスピン状態に関係なく殆ど生じておらず、 Fe^{2+} の PNR 主鎖骨格への捕捉は静電相互作用による事が明らかとなった。このため孤立 Fe^{2+} イオンが最も安定な Quintet 状態を捕捉後も保ったと考えられる。それは $\text{F6} \cdot \text{Fe}^{2+}(\text{S})$ と $\text{F6} \cdot \text{Fe}^{2+}(\text{Q})$ のエネルギー差はほぼ孤立 Fe^{2+} イオンの

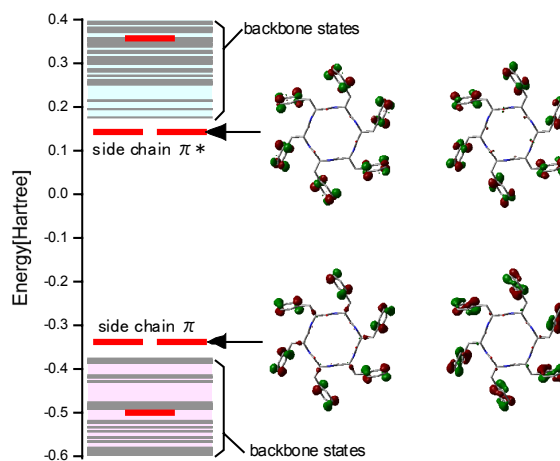


図1. F6のHOMO-LUMO近辺に存在する Bzの π 軌道に局在した準位

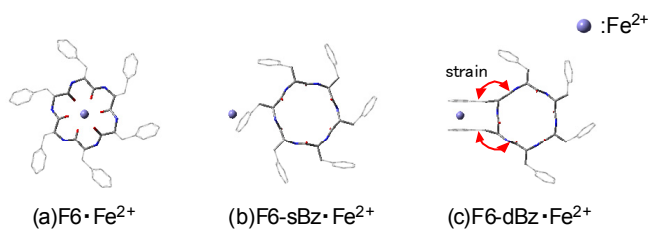


図2. 三種のイオン捕捉形態

Singlet/Quintet エネルギー差に相当している事からも分かる。この系の凝集エネルギー(E_{coh})が非常に大きい理由としては、 Fe^{2+} のイオン半径が F6 の中心で捕捉されるのに適した値であるために、電子が多く局在した $\text{C}=\text{O}$ 基の O 原子 6 つ全てが Fe^{2+} と相互作用できた事が挙げられる。

側鎖捕捉の安定構造とそのスピン状態： π -d 相互作用による Fe^{2+} の捕捉を考えるため、Bz と Fe^{2+} の系($\text{Bz}\cdot\text{Fe}^{2+}$)及び Fe^{2+} を二つの Bz で挟んだ系($\text{Bz}_2\cdot\text{Fe}^{2+}$)を考える。図 3 には各系について、Bz- Fe^{2+} 間の距離(d)と E_{coh} の関係を求めたものを示した。Bz $\cdot\text{Fe}^{2+}$ では d を最も離れた Quintet が安定であり、Bz $_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ では d を最も小さくした Singlet が安定となる。これより、それぞれ π -d 混成より交換項の効果が大きい系と、軌道の分裂による影響が非常に大きい系である事が分かる。また図 3-a より、単一侧鎖捕捉形態では Quintet 状態となる事が、側鎖挟み捕捉形態では Singlet 状態が安定となる事が予想される。しかし Bz $_2\cdot\text{Fe}^{2+}$ では各スピン状態の E_{coh} の差は小さく、 $d \approx 1.9 \text{ \AA}$ で S 状態から Q 状態に遷移する (図 3-b)。 Fe^{2+} を側鎖挟み捕捉するためには F6 が変形しなければならないため (図 2-c)、F6 の構造的制約によって側鎖挟み捕捉形態では Quintet が安定となる可能性がある。

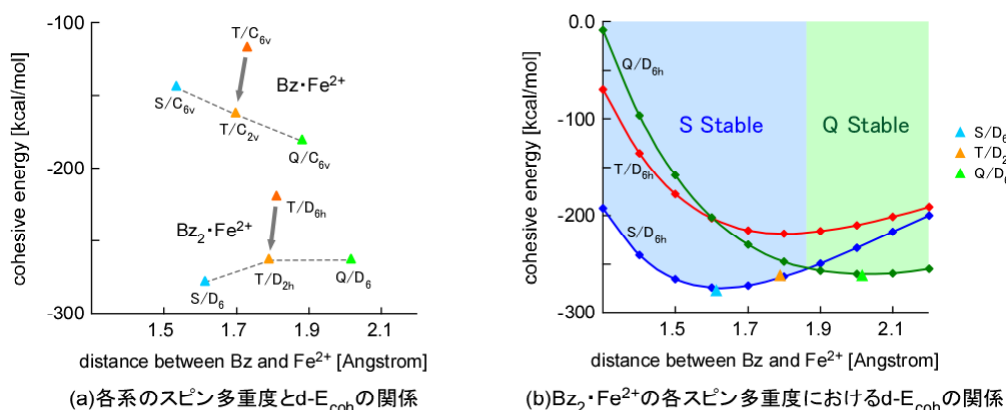


図3. Bz- Fe^{2+} 間の距離と凝集エネルギーの関係

以上の事を踏まえて側鎖捕捉形態の安定分子構造とそのスピン多重度に注目する。得られたエネルギーの関係と分子構造の模式図を図 4 に示す。

単一侧鎖捕捉形態では予想と異なり Singlet が最も安定となった。これは単一侧鎖捕捉した Singlet の F6 は自発的に側鎖挟み形態へと変形したためである。捕捉形態を保つときには Triplet が最も安定である。一方、側鎖挟み捕捉形態では Quintet が最も安定となった。このときの d は約 2.27 \AA となっており、予想通りの結果が得られた。この捕捉形態の Singlet 状態では、 $d \approx 1.64 \text{ \AA}$ であり図 3-b からの予測と一致するが、F6 の構造変形が大きく Quintet の安定性には及ばなかったと考えられる。

これら側鎖捕捉系の E_{coh} は主鎖捕捉形態と比較して小さいものの、活性部位が複数箇所あるためこの捕捉形態をとる可能性は十分考えられる。

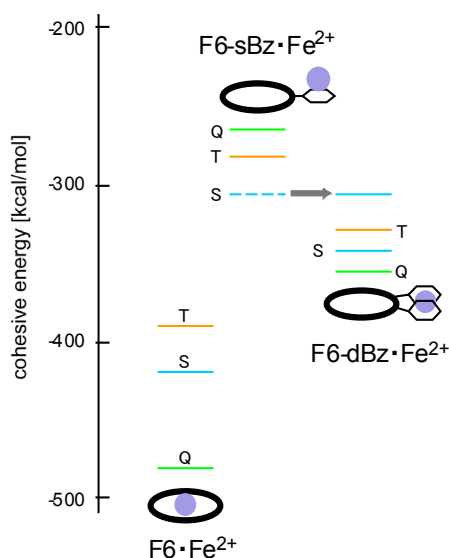


図4. 各系の凝集エネルギー