

ペプチド類のフラグメント分子軌道計算-その 3

Fragment molecular orbital (FMO) calculations of peptoids - Ver.3

立教大理¹, 東大生研², 分子研³, 鳥取大⁴ ○川田修太郎¹, 望月祐志^{1,2}

袴田真由¹, 藤田貴敏³, 星健夫⁴

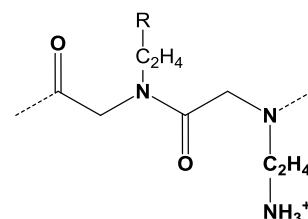
Rikkyo Univ.¹, Univ. Tokyo², Inst. Mol. Sci.³, Tottori Univ.⁴. °Shutaro Kawada¹, Yuji Mochizuki^{1,2}

Mayu Hakamada¹, Takatoshi Fujita³, Takeo Hoshi⁴

E-mail: kawada@rikkyo.ac.jp

【序】我々は本学会過去二回にわたり、新たな機能性ポリマーとして期待される人造分子群であるペプチドにおける計算化学的取り組みについて報告してきた。ペプチドに比べ側鎖が N 原子上に存在するペプチドは、自己集合した際の化学的性質や機能性がこの側鎖の選択に起因することが実験的に示されている[1]。今回は前回に引き続き、基底状態と励起状態の二つの観点から、フラグメント分子軌道法(FMO)[2]による理論計算の進捗を報告する。なお本研究の導入として、環状オクタペプチド[3]における FMO 計算例を JCCJ の速報として報告済みである[4]。

【ペプチドシートにおける励起子カップリング領域の探索】ペプチドの実験報告の一つに、水中でポリマーが自己集合し、ナノシートを形成する構造がある[5]。下図がその基本骨格の一例であり、R が Ph ないし一部が置換された Ph である。我々はシート中で回廊的には配置された Ph 環に注目し、励起子カップリング（励起状態が非局在化する効果）を増大させる系や配向を探索している。計算ツールとして、電子正孔の移動を考慮した状態間の相互作用を記述する TDFI 法[6]を基に、CIS レベルで藤田が機能を実装したローカル版の ABINIT-MP[2]を用いた。今回は新たに統計分析のフリーソフト R[7]を用い、計算結果を統計的に処理し、励起状態と基底状態の詳細な相互作用(PIEDA)解析[8]の相関に特に注目した。当日はこの分析に加え、相関の強い領域について芳香族性の強さを指標化する NICS 算定[9]の結果も併せて示し、 $\pi\pi$ 相互作用を基本とした電子正孔移動を強める系、配向について議論する。



【イオンを内包する環状ペプチドの応用計算】ペプチドの機能性の一つとして、金属イオンを内包する系への期待があり、今回は環状ペプチドに 2 価の金属イオンを内包させた場合の構造比較を行った。これまでの例では、イオンの安定化はカルボニル酸素による挟み込みであったが、今回は新たに基本骨格に Ph 環を含んだ実験例[10]を基にし、イオンを π 電子系で取り囲むような系についても議論した。さらに内包されるイオンが複数になると、「支柱」のような役割を果たし、ペプチド骨格が保持されることも確認した。我々はこの特性を生かし、特定イオンを認識して取り込むような骨格について議論しており、当日はナノシートにおける解析（先述）とも併せて、機能性ペプチドにおいて π 電子系の担う役割について総合的に検討する予定である。

【参考文献】

- [1] J. Sun et al., ACS Nano **7** (2013) 4715. [2] S. Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 10310. [3] S. B. L. Vollrath, et al., Chem. Comm. **49** (2013) 2317. [4] 川田ら, J. Comp. Chem. Jpn. **15** (2016) 51. [5] R. V. Mannige et al., Nature **526** (2015) 415. [6] K.J. Fujimoto, J. Chem. Phys. **137** (2012) 034101. [7] <<http://cran.r-project.org/>>. [8] 塚本ら, J. Comp. Chem. Jpn. **14** (2015) 1. [9] P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 6317. [10] A. Meli et al., Org. Biomol. Chem. **14** (2016) 9055