

ペプチド結晶における分岐した水素結合の原子間距離と伸縮振動周波数の関係

Relation between interatomic distance of branched hydrogen bonds and stretching vibration frequency in peptide crystal

東工大¹, 立教大², 東大生研³ ○(D1) 茂田井 和紀¹, 大津 博義¹, 河野 正規¹,
秋澤 和輝², 奥脇 弘次², 望月 祐志^{2,3}, 早水 裕平¹

Tokyo tech.¹, Rikkyo univ.², Univ. Tokyo³, °Kazunori Motai¹, Hiroyoshi Ohtsu¹, Masaki Kawano¹,
Kazuki Akisawa², Koji Okuwaki², Yuji Mochizuki², Yuhei Hayamizu¹

E-mail: motai.k.aa@m.titech.ac.jp

[背景] 水素結合はタンパクや DNA に代表される生体分子の構造形成に重要な相互作用であり、その理解が重要となる。特に横軸に伸縮振動の周波数、縦軸に水素結合距離をプロットしたものは Nakamoto ダイアグラム^[1]と呼ばれ、様々な結晶構造について知見が得られてきた。タンパク質/ペプチドの水素結合の状態を調べる上で、ペプチド結晶は理想的なモデル系であり、前回の講演^[2]では、テトラペプチドの FEFE についてその結晶化・構造解析を行なった。その結果、FEFE が abc 軸方向に水素結合ネットワークによって形成される結晶構造を持つ事を明らかにした。また、βシート状の水素結合を形成するアミドの主鎖骨格に対し、側鎖のカルボキシ基が作用する事で、分岐した水素結合を形成していることが分かった(図. 1(a))。アミドの C=O 伸縮振動と平均水素結合距離の結果について、Nakamoto ダイアグラムを基に解析を行なったところ、グラフから予測される値と比べ、振動モードの周波数の値が低波数側に外れている事が明らかになった(図. 1(b))。

[目的] 得られた結果が低波数側にシフトしている理由を調査するため、本研究ではフラグメント分子軌道法(FMO)計算を用いて、FEFE テトラペプチドの二量体及び三量体の分子間相互作用を計算した。また、計算結果をもとにラマン・単結晶 XRD における実験結果との比較を行なった。

[結果・結論] FMO 計算によって、分岐した水素結合に対する電荷移動相互作用のエネルギーの寄与が、主鎖に比べ側鎖の方が大きい事が明らかになった。また、Configuration Analysis for Fragment

Interaction(CAFI)^[3]により水素結合が関与する分子軌道の可視化を行った(図. 1(c))。これらの結果は伸縮モードが低波数側にシフトする理由を説明するものであった。

[参考文献]

- [1] K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 6480–6486.
[2] 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-Z23-2 (2019)
[3] Mochizuki, Yuji, et al. Chemical physics letters 410.4-6 (2005): 247-253.

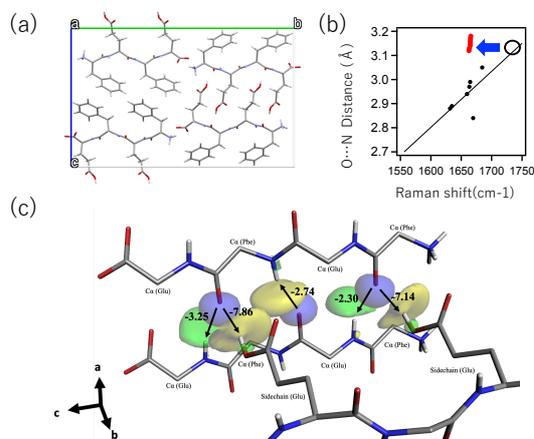


図. 1 (a)FEFE の分子設計・結晶構造 (b)水素結合距離 vs 波数 (これまでの結果) (c)FMO 計算の結果 (本研究の結果)