

アミノ酸とペプチドの立体特異的縮合反応について

Stereo-specific Condensation Reactions of

Amino Acids and Peptides

胸組虎胤 (小山工業高等専門学校)

Toratane Munegumi (Oyama National College of Technology)

生命体を構成するタンパク質が L 型と言う片手構造で構成されるようになった化学進化的道筋はまだ十分には明らかにされていない。このホモキラリティーの問題について多くの研究がなされてきたが、そのほとんどはアミノ酸に代表される光学活性なモノマー、あるいはポリペプチドのようなポリマーの生成や反応に関するものであった。アミノ酸がポリペプチドになる中間段階のオリゴペプチドに関する研究はあまりなされていない。しかし、オリゴペプチドはジアステレオマー間の水溶性、疎水性の違いがあるなど、ホモキラリティーの濃縮には重要な役割を果たした可能性が考えられる。

前回 (第 26 回) の学術講演会において、オリゴペプチドからのホモキラリティーの濃縮に関連して、アラニンのジペプチドの分子内縮合反応と鎖状ペプチドの縮合反応において、原料物質 (L-Ala-L-Ala-OMe) から生成物 (Cyclo(L-Ala-L-Ala), および (L-Ala)₄-OMe) 生成する前に、2 種類のジアステレオマー中間体が生成する可能性について指摘した。D-Ala-L-Ala-OMe を原料とする場合にも同様に 2 種類のジアステレオマーが可能と考えられる。

量子化学計算ソフト CCache を用いた計算の結果、L-Ala-L-Ala-OMe から生成する中間体の方が、D-Ala-L-Ala-OMe から生成する中間体よりも安定 (約 5 Kcal/mol) であることが明かとなった。これは、L-Ala-L-Ala-OMe の環化生成物の方が、D-Ala-L-Ala-OMe からの環化生成物よりも収率が高いという実験結果と一致した。しかし、中間体を生じる遷移状態について考察がなされていなかった。今回、上記の反応の解析を詳しく行い、遷移状態の構造について考察した。その結果、遷移状態の生成熱は両者の反応とも -82 Kcal/mol でほとんど差がないことが明かとなった。これ以外にも、鎖状ペプチドの反応について発表する。