

### 【はじめに】

円二色性(CD)スペクトルは右円偏光と左円偏光による分子の吸収強度の差を光のエネルギーに対してプロットしたもので、電子状態や分子構造の変化に敏感に対応し、種々のスペクトルの帰属や分子配座の解析などに有用である。我々は以前、さまざまなカルコゲンおよびジカルコゲン化合物の吸収・CDスペクトルを計算し、精密な帰属・解析を行うとともに、CDスペクトルの有用性を示してきた<sup>1,2</sup>。

アミノ酸は比較的簡単な構造を持つにもかかわらず、もっとも単純な光学活性アミノ酸であるアラニンにおいてすら、そのCDスペクトルについてはほとんど研究されてこなかった。その理由は、単純な構造のアミノ酸の場合、通常の実験装置で適用できる光エネルギー(可視~近紫外)の範囲内では205 nm付近に弱い吸収が観測されるのみであり、ほとんど有用なピークが見出せなかったからである。

しかし近年、金子らによってL-アラニン、L-バリン、L-ロイシンの真空紫外~軟X線領域のCDスペクトルが観測され、高エネルギー領域に新たな吸収ピークが発見された<sup>3</sup>。これらの吸収ピークは主に $\sigma^*$ 励起ではないかと予想されているものの、その性質についてはほとんど未確定である。そこで本研究ではSAC/SAC-CI法を用いてこれらのアミノ酸の吸収および円二色性スペクトルを計算し、吸収ピークの帰属および解析を行うことを試みた。

### 【計算方法】

計算対象はL-アラニンおよびL-バリン(図1)とした。各アミノ酸の分子構造は、 $\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$ (中性分子型)と $\text{NH}_3^+\text{-CHR-COO}^-$ (双イオン型)の両方の初期構造から出発してさまざまな構造の可能性を考慮しながら、MP2/aug-cc-pVDZによる最適化計算により求めた。次にこれらの構造を用いてSAC/SAC-CI計算を行い、それらのCDスペクトルを得た。また、結晶構造の実験値を最適化せずに用いた構造(双イオン型)についても同様にSAC-CI計算を行い、スペクトルの検討を行った。

SAC/SAC-CI計算での基底関数は、cc-pVDZに加えて各原子上にRyd(s,p,d)を置いたものを用いた。SAC-CI法の精度は計算時間を考慮してLevelTwoを採用した。全ての計算はGaussian03プログラムを用いて行われた。

### 【計算結果】

最適化計算の結果、L-アラニンでは12種類の安定構造が得られたが、そのうちエネルギー的に最も安定な2種類の分子構造についてCDスペクトルの計算を行った。これらの分子構造およびCDスペクトルを図2、図3に示した。分子構造はいずれも中性分子型で、互いに $\text{NH}_2$ 基と $\text{COOH}$ 基についての配座異性体の関係にある。比較のため、図2、図3には、L-アラニン蒸着膜の実験CDスペクトル<sup>3</sup>も点線で表記した。図2の構造では実験スペクトルの形状を比較的よく再現しているのに対し、図3の構造ではあまり再現していない。このことから蒸着膜の実験では図2の分子構造を取っていることが示唆されるが、確定的な結論を得るためにはさらに高精度の計算を行う必要があり、現在計算実行中である。

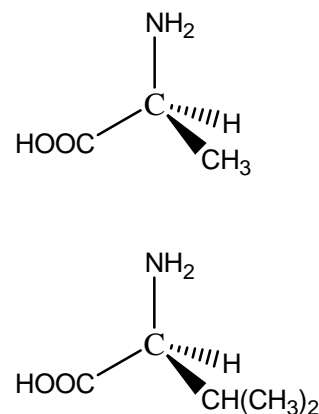


図1 L-アラニン(上)とL-バリン(下)の分子構造(いずれも中性分子型)

一方、双イオン型をとる結晶構造の実験値を分子構造として採用した時の計算CDスペクトルを図4に示す。計算結果は実験スペクトルのエネルギー位置すら再現せず、一見すると蒸着膜では双イオン構造を取らないように結論付けられる。しかし図4はあくまでアラニン1分子のスペクトルであり、双イオン構造の場合、双極子-双極子相互作用により多量体ではCDスペクトルが変化することが考えられ、さらに検討を行う必要がある。

<sup>1</sup> J. Seino, Y. Honda, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* 110, 10053 (2006).

<sup>2</sup> Y. Honda, A. Kurihara, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Comput. Chem. in press.*

<sup>3</sup> 金子、田中、渡辺、中川、分子構造総合討論会 2006 要旨集

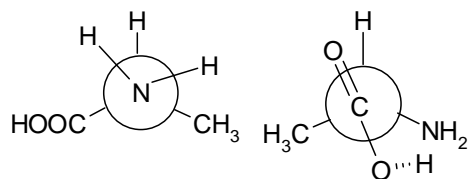


図2 L-アラニン（最適化構造1）の計算CDスペクトル（実線）およびL-アラニン蒸着膜の実験CDスペクトル<sup>3</sup>（点線）

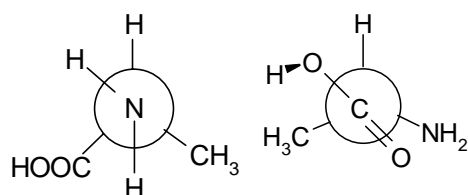
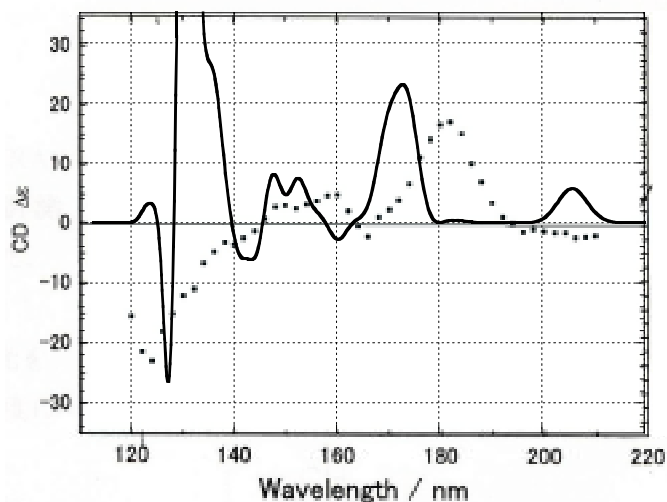


図3 L-アラニン（最適化構造2）の計算CDスペクトル（実線）およびL-アラニン蒸着膜の実験CDスペクトル<sup>3</sup>（点線）

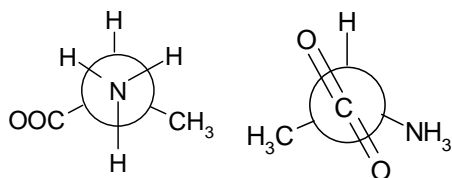
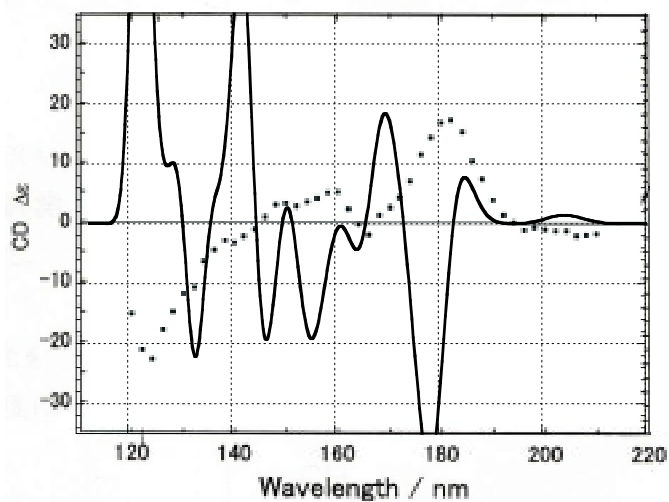


図4 L-アラニン（結晶構造）の計算CDスペクトル。上の2つの構造と違い、双イオン構造をとっている。

