

2P095

アミノ酸薄膜の真空紫外自然円二色性測定 と理論計算

金子房恵¹、田中真人²、渡辺一寿²、中川和道^{1,3}
(神戸大院自然科学¹,産総研²,神戸大院人間発達環境学³)

1. 序論

自然円二色性(CD)スペクトルは、キラル物質の立体構造に敏感な測定方法で、真空紫外領域(VUV)では電子励起など多くの吸収帯を持つ。そのためVUV領域までCD測定範囲を拡大することで、タンパク質の二次構造解析の精度向上や糖などをはじめとする電子系物質の異性体識別などが可能となる。そこで我々は産総研 TERAS に VUV-CD 測定ビームラインを構築した。

これまでに脂肪族アミノ酸であるアラニン(Ala), ロイシン(Leu), バリン(Val), イソロイシン(Ile)のCDを測定し、側鎖の違いが短波長域になるにつれてはっきりすることがわかった。本研究では新たにノルバリン(Nva)、フェニルアラニン(Phe)、トリプトファン(Trp)、メチオニン(Met)、セリン(Ser)、アスパラギン酸(Asp)のアミノ酸薄膜を測定したので、これまでに測定したCDとの比較及び分子軌道計算法によるピーク帰属を行った。

2. 実験方法

試料は上記のアミノ酸のそれぞれL体, D体(膜厚:40-70 nm, 基板:C軸MgF₂)を真空蒸着法で作製した。吸収及びCD測定(6.2 < E < 10.3 eV)は、産業技術総合研究所の電子蓄積リングTERASのBL5B [1]で行い、得られたスペクトルを偏光解析より得た規格化パラメーターを用いて校正した[2]。また、E > 6.7 eVにおいて市販の円二色性分散計を用いてCD測定を行った。計算はアミノ酸水溶液での計算結果[3]を参考に、Gaussian03を用いて孤立分子系でDFT法により行った。またその際の計算条件は、B3LYP/6-31+G(d, p)である。分子構造はX線、及び中性子散乱結晶構造解析のdataをそのまま使用した。

3. 結果及び考察

Fig.1(a)にL体アミノ酸の吸収スペクトル、(b)にCDスペクトルを示す。吸収スペクトルを見ると、脂肪族アミノ酸のAla, Val, Ile, Leu, Nva, 芳香族アミノ酸のPhe, Trp, 含硫アミノ酸のMetと分類ごとに特徴が似ていることがわかる。またSer, Aspは脂肪族アミノ酸の吸収に似ているものの肩のピークが高エネルギー側にシフトしたスペクトルが得られた。

次にCDスペクトルの特徴を見ていくと、どのスペクトルも7 eV付近に+のピークを持つことがわかる。このピーク帰属は計算から(COO⁻)*(COO⁻)とわかった。さらに高エネルギー域では、側鎖の違いによってCDの違いがはっきりわかる。まず脂肪族アミノ酸のCDを見ると、Ala, NvaとVal, Ile, Leuの二種類に形が似ているものが分かれる。これは側鎖のアルキル基が

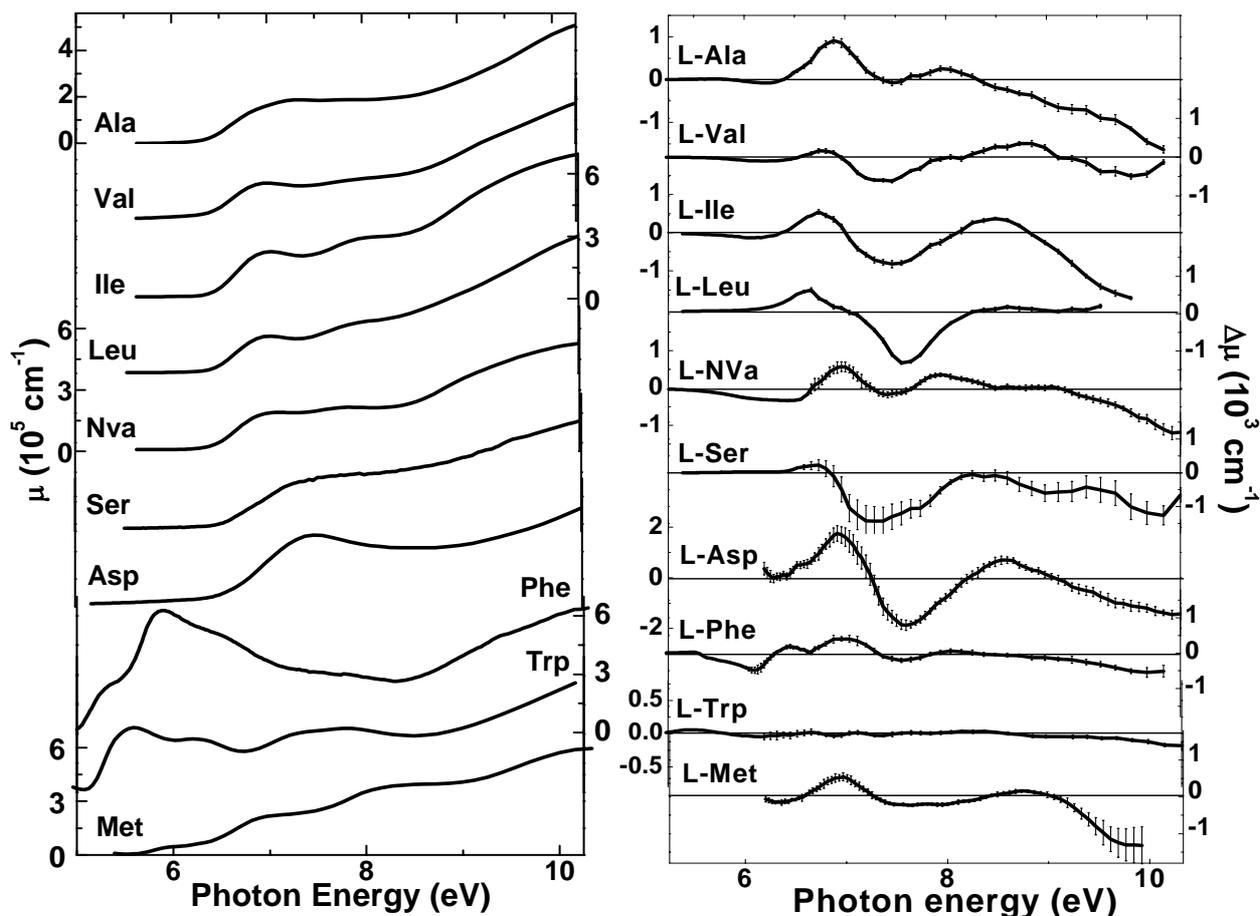


Fig.1 (a) アミノ酸の吸収スペクトル (b) CD スペクトル
 共に上から L-Ala, L-Val, L-Ile, L-Leu, L-Nva, L-Ser, L-Asp, L-Phe,
 L-Trp, L-Met

直鎖なのか分枝しているかの違いだと考えられる。

次に芳香族アミノ酸に着目すると、Phe は $E < 6.5$ eV において Ala と似ており、長波長域では負のピークが見られた。このことから、高エネルギー側はメチル基由来、低エネルギー側はベンゼン環由来の遷移ではないかと考えられる。また Trp は他のサンプルに比べ、CD が小さいという特徴が見られた。

Met は $7.5 < E < 8.5$ eV に負の特徴的なピークを持つことがわかった。さらに Asp, Ser では、吸収は一見形が似ているものの、CD はかなり違うスペクトルであることがわかった。

分子軌道計算によるこれらの分子の詳しいピーク帰属などに関しては、講演で詳細な議論を行う。

参考文献

- [1] N. Ojima *et al.*, *Chem. Lett.* (2001) 30, 522-523.
- [2] M. Tanaka *et al.*, *Chirality* (2006) 18, 196-204.
- [3] K. Yagi-Watanabe *et al.*, *NIM A* (2005) 553, 620-626.
- [4] T. Fukuyama *et al.*, *J. Phys. Chem. A* (2005) 109, 6928-6933.