

プロリン類薄膜・溶液の真空紫外円二色性研究

(産総研・計測フロンティア¹, 神戸大院・人間発達環境学²)○田中 真人¹, 渡辺 一寿¹, 金子 房恵¹, 中川 和道²

【序】

円二色性(Circular Dichroism; CD)はキラル分子の立体構造を強く反映する。特に真空紫外(VUV)領域ではアミノ酸は強い吸収を示し、その CD 測定から多くの構造情報が得られると期待されるが、その測定手段は限られており今まで系統的な研究は成されてこなかった。我々は産総研つくばにある 小型放射光施設 TERAS に挿入されている 偏光可変 アンジュレータ を光源とした VUV-CD 測定系を構築し、波長 120nm までのアラニン薄膜の CD 測定に成功している[1]。今回はそれらの装置を用いてプロリン(Pro)やヒドロキシプロリン(Hyp)のイミノ酸類薄膜の VUV-CD を測定した。この結果は水溶液の結果と大きく異なるものであった。また薄膜の結果と様々な溶液状態での結果や分子軌道計算結果との比較から、これらイミノ酸の分子構造と CD スペクトルとの対応付けやスペクトルの帰属等を行った。Proは最も単純な不斉触媒として広く知られており[2]、その構造情報はこの触媒反応の理解に大きな知見を与えると思われる。

【実験】

試料として Pro と trans-Hyp の L 体、D 体の薄膜を真空蒸着法で MgF₂ 基板上に約 50nm の膜厚で作製した。正確な膜厚はレーザー顕微鏡測定や VUV 吸収測定などから決定した。

VUV-CD 測定は産総研の放射光施設 TERAS BL-5 にて行った。このとき CD および直線二色性の試料角度依存性を測定した。これから観測した CD スペクトルに含まれる僅かな直線異方性の寄与を除去することができる。装置のベースラインを除去するために、L 体と D 体の CD スペクトルの差分を取った。また独自開発した偏光度測定法[3]による結果を用いて、観測した CD スペクトルの校正を行った。VUV-CD 測定の詳細は文献[1]等を参照されたい。

Pro は吸湿性が強く、大気中の水分の影響で試料搬送中に薄膜が結晶化してしまう。そのため VUV-CD 測定装置内で Pro 薄膜を製膜して、in situ 測定を行うことで水分の影響を除いた。

紫外領域の薄膜・溶液の CD は市販の CD 分光計 (JASCO J720W) で測定した。Pro は水だけでなく有機溶媒にも可溶性珍しいアミノ酸である。そこで CD の溶媒効果を観測するためにエタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)、トリフルオロエタノール(TFE)、アセトニトリル(CH₃CN)、イソプロパノール(*i*-PrOH)溶液(約 20mM)中でも CD を測定した。このとき CH₃CN, *i*-PrOH 溶液にはそれぞれ 3%、1%の水を添加した。

また Gaussian03W 分子軌道計算ソフトウェアを用いた TDDFT 法による CD 計算を行った。CD は B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで孤立した両性イオン条件で計算した。水溶液の計算は PCM 法によって溶媒効果を考慮した。Pro の水溶液中での構造は既に詳細な計算結果が報告[4]されているため、その結果を用いて CD 計算を行った。得られた結果は比較のため 0.3eV レッドシフトさせた。

【結果と考察】

図1にL-ProとL-trans-Hyp薄膜のVUV-CDスペクトル測定結果を示す。ProとHypでは7eV付近に同様の正のCDピークが見られている。このピークはアラニン等の他のアミノ酸でも共通して見られており、COO⁻基の $\pi_0 \rightarrow \pi^*$ 遷移と考えられる。

7eV以降での大きな違いの原因として-OH基の有無等が考えられる。講演では分子軌道計算結果との比較からこの原因を議論する。

図2(上)にL-Proの各種溶媒下でのCDスペクトルを示す。水では5.8eVに正、6.4eVに負のピークが見られているが、CH₃CN中では6.3eVに負のピークが見られているだけである。これは既報[5]と一致する。

また他のアルコール溶媒中では水溶媒と同様の構造を示すが、その強度やピークエネルギーがシフトすることが明らかになった。このシフトは各溶媒の分極率 E_T^N とTFEの結果以外は比例関係にあることもわかった。

Pro水溶液の構造計算の既報[4]では安定構造として2つの構造A、Bが挙げられている。この2つの構造でCD計算した結果を図2(下)に示す。5.8eVの正のピークは構造Aに、6.4eVの負のピークはBに由来することが分かる。またこの結果からCH₃CN中では構造Bが主に存在すると示唆される。

講演ではHypのcis体の結果や、より詳細な実験・計算結果からイミノ酸類の構造とCDの関係を議論する。

【謝辞】

加速器およびTERASの運転に関して、豊川弘之博士(産総研)および産総研Linacグループの皆様のご協力に深謝いたします。本研究の一部は文科省原子力試験研究費、文科省科学研究費補助金、住友財団基礎科学助成からの支援を受けて行われました。

【引用文献】

[1] K. Yagi-Watanabe, et al., Rev. Sci. Instrum. **78**, 123106 (2007). [2] B. List, et al., J. Am. Chem. Soc., **122**, 2395 (2000). [3] M. Tanaka, et al., Rev. Sci. Instrum. (2008) *in press*. [4] J. Kapitan, et al., J. Am. Chem. Soc., **128**, 13451 (2006). [5] P.A. Snyder, et al., Biopolymers, **12**, 975 (1973).

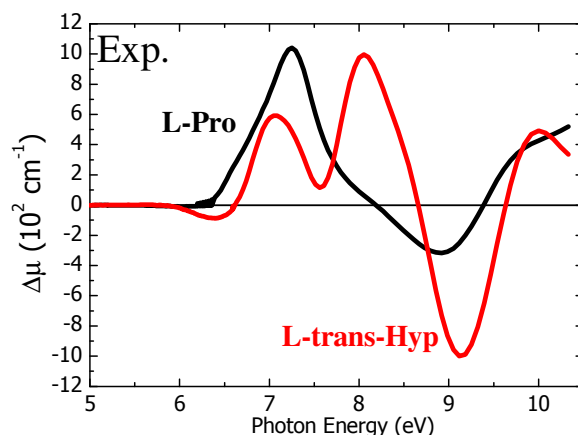


Fig.1 VUV-CD spectra of L-Pro film (Black) and L-trans-Hyp film (Red).

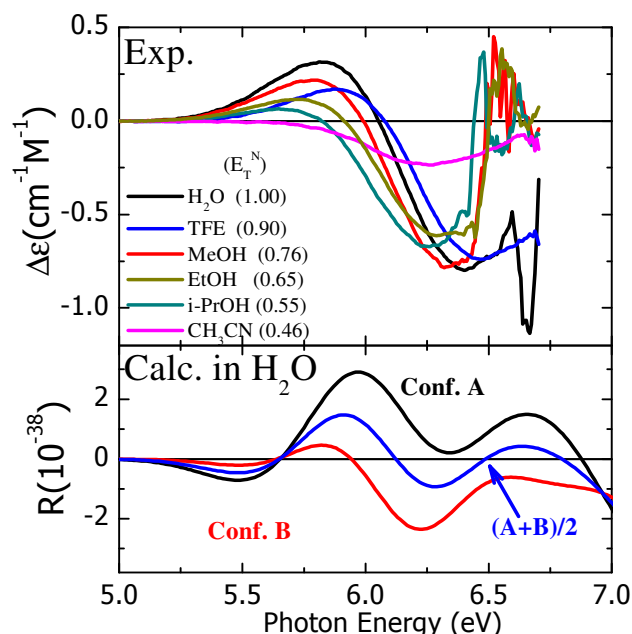


Fig.2 (Top) CD spectra of L-Pro in various solvents. (Bottom) Calculated CD spectra of L-Pro aqueous solutions.