

グルコースの2次元赤外分光シミュレーション

(カリフォルニア大学アーバイン校) ○林友將, Shaul Mukamel

【序】糖質分子は非常に多くの立体異性体が存在する。グルコースは環状構造をとつ際にアノマーと呼ばれる異性体を生じ、また O6-C6-C5-O5 の内部回転による回転異性体が存在する。多糖類にはグリコシド結合に関連した2つの回転角について複数の安定構造が存在する。こうした構造の柔軟性は多糖類の構造や生体機能に深く関わっていると考えられる。

非線形振動分光は溶液中の分子構造および超高速ダイナミクスのプロープとして着目されている。特に2次元赤外吸収分光スペクトルは、振動緩和の均一幅、不均一幅の区別、振動の非調和性、振動間のカップリングおよび揺動の相関など線型分光からは得られない情報を与えることが知られているが、解析には系の非調和振動揺動の適切なシミュレーションが必須である。これまでに、溶液中の分子の非調和振動揺動ハミルトニアンを計算法を開発し、水 [1]、タンパク質 [2, 3, 4] の2次元赤外分光シミュレーションに応用してきた。タンパク質、糖などの巨大分子においては、系全体のハミルトニアンは局在化した多自由度非調和量子振動子の揺動とそれらの静電的カップリングで表される。非調和振動子の揺動は溶媒の作る不均一な静電場に依存すると考えられるが、あらかじめ分子軌道計算を用いてハミルトニアンを不均一電場に対してパラメトライズしておき、系の古典分子動力学(MD)トラジェクトリと組み合わせることで効率的な計算が可能になる。

【計算】本研究では室温で最も安定なグルコース異性体である β -D-グルコピラノースについて、シミュレーションを行った。MDシミュレーションは β -D-グルコピラノース1分子に x, y, z 各方向 10 \AA に水分子を溶媒として加え 298 K , 1 気圧の NTP アンサンブルのもとで平衡化した後、NTV サンプリングを用いて 2 ns のトラジェクトリを生成した。グルコースには CHARMM 力場、水分子に TIP3P 力場を用いた。ただし、CHARMM 力場は β -D-グルコピラノースの回転異性体の存在比を正しく再現しないため、Gauche-Gauche, Gauche-Trans, Trans-Gauche それぞれの回転異性体に内部回転角を固定した上で、それぞれの回転異性体について MD トラジェクトリを生成した。各回転異性体あたり 100 個の MD スナップショットについて、原点から半径 11 \AA 以内の水分子に対応する部分電荷存在下でのグルコースの構造最適化、基準振動計算を行った。計算には密度汎関数法を用い、B3PW91/6-31G(d,p) レベルで Gaussian 03 プログラムを用いて行った。構造最適化ではグルコースの並進、回転自由度を除いている。グルコースの各基準振動数は、グルコースを構成する 24 原子上での電場 (E) の x, y, z 各成分合計 72 変数の線形結合として

$$\omega_i = \sum_a \sum_{\alpha=x,y,z} l_{ia\alpha} E_{a\alpha}$$

のように表し、係数 l_{ia} は最小二乗法を用いて決定した (Electrostatic DFT Map)。MD トラジェクトリから得られる各原子上の電場 $E_{a\alpha}$ と係数 $l_{ia\alpha}$ から振動数揺動が計算される。各回転異性体について赤外吸収スペクトルを不均一極限を仮定して計算し、全体のスペクトルは室温での各異性体存在比に合わせた和として求めた。

【結果と考察】 $1100 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの実験 [5, 6] および計

算の比較を図 1 に示す. この振動領域は C-O 伸縮振動, C-H 変角振動, O-H 変角振動が主に寄与している. 真空中での基準振動計算は実験値における特徴的なピーク (1150, 1180, 1310, 1360, 1420 cm^{-1}) を全く再現していない. それに対して, Electrostatic DFT Map を用いた計算では, 1420 cm^{-1} のピークが高波数 (1460 cm^{-1}) に移動しており, 1310, 1360 cm^{-1} のピークの強度比が異なるなど不完全な部分が存在するが, 定性的にはピークパターンを再現している. これらのことから, この振動領域において, 溶媒との静電的相互作用を考慮することが赤外吸収スペクトルの再現に不可欠であることが示された.

現在 β -D-グルコースの 2 次元赤外吸収スペクトルについて解析中であり, 発表ではその結果も合わせて示す.

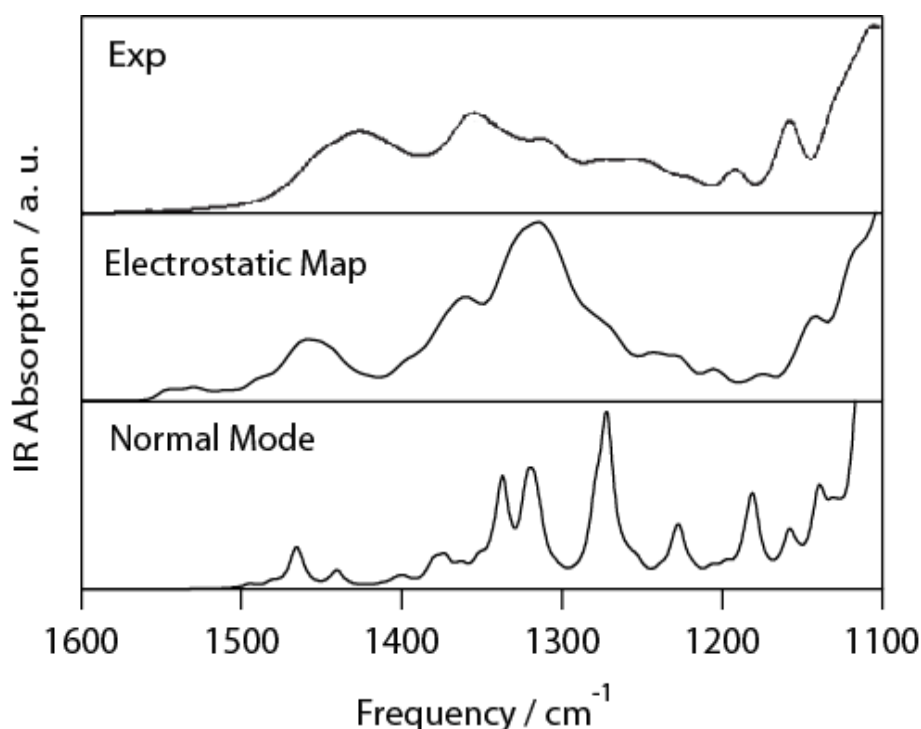


図 1 β -D-グルコピラノース水溶液の赤外吸収スペクトルの実験[5]および計算の比較. Exp は実験値を, Electrostatic Map は本研究を表す. Normal Mode は各回転異性体の真空中での基準振動計算結果に半値全幅 28 cm^{-1} の不均一幅を加え, 存在比に応じて和をとることで求めた.

- [1] T. Hayashi, T. Jansen, W. Zhuang, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. A*, 109, 64 (2005)
- [2] T. Hayashi, W. Zhuang and S. Mukamel, *J. Phys. Chem. A* 109, 9747 (2005)
- [3] T. Hayashi, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 125, 194510 (2006) (*Virtual Journal of Biological Physics Research* に掲載)
- [4] T. Hayashi, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. B*, 111, 11032 (2007)
- [5] K. Monde, T. Taniguchi, N. Miura, S. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9496 (2004)
- [6] N. Miura, T. Taniguchi, K. Monde, S. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.* 419, 326 (2006)