

## 4P116

# 蒸着膜及び水溶液中の L-アラニンの CD スペクトル変化 に関する理論的研究

(首都大院理工<sup>1</sup> JST-CREST<sup>2</sup> 産総研・計測フロンティア<sup>3</sup> 神戸大院人間発達環境<sup>4</sup>)

○剣持祐介<sup>1</sup>、本田康<sup>1,2</sup>、波田雅彦<sup>1,2</sup>、渡辺一寿<sup>3</sup>、金子房恵<sup>3</sup>、田中真人<sup>3</sup>、中川和道<sup>4</sup>

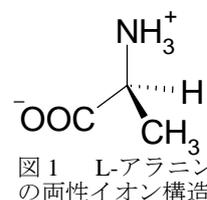
### 【はじめに】

円二色性(CD)スペクトルは、左円偏光と右円偏光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、キラル分子の電子状態や立体構造の変化に鋭敏に対応し、スペクトルの帰属や、分子配座の解析などに有用な情報を与える。我々は以前、最も簡単な光学活性アミノ酸である L-アラニンの 120nm(10.2eV)までの CD スペクトル<sup>1</sup>を、SAC/SAC-CI 法を用いて計算し、詳細な解析を行った<sup>2</sup>。我々の計算は、全体的に実験スペクトルを非常によく再現し、多くの吸収帯の帰属を与えることが出来たが、6eV 付近のスペクトル再現性はあまり良くなかった。

L-アラニンの CD スペクトルにおける 6eV 付近のピークは、水溶液中では正になるのに対し、アラニン蒸着膜では負になることが知られている<sup>3</sup>。また、アラニン蒸着膜では、その膜厚により 6eV 付近のピークが変化するという実験結果<sup>3</sup>も得られている。しかし、この 6eV 付近の CD スペクトルが変化する直接的な原因は不明である。そこで本研究では、これらの CD スペクトルの変化の原因として、アラニンの分子構造の違い、もしくはアラニンの周りの環境の違いに着目し、TDDFT 法、及び SAC/SAC-CI 法を用いて様々な条件下で計算を行い、解析を試みた。

### 【計算方法】

計算対象は L-アラニンである。実験は水溶液中、及び蒸着膜(固体)で行われているため、分子構造には水溶液中、及び固体の構造として考えられている両性イオン構造(図 1)を採用し、X 線結晶構造解析、及び中性子回折法により得られた結晶構造<sup>4</sup>を元に、様々な構造で計算を行った。



- 溶液中のアラニンのモデルでは、(i)結晶構造<sup>4</sup>からアラニン 1 分子を取り出し、COO 基を回転させて作成し、PCM(H<sub>2</sub>O)を加えたモデルと、(ii) アミノ酸水溶液中での計算<sup>5</sup>を参考に、NH<sub>3</sub> 基周辺に 3 個、COO 基周辺に 6 個の水分子をあらわに置き、PCM(H<sub>2</sub>O)を用いて、B3LYP 法、基底に aug-cc-pVDZ を用い、構造最適化計算を行って作成し、PCM(H<sub>2</sub>O)を加えたモデルの計算を行った。基底関数は、(i)には cc-pVTZ に Rydberg の s と p を加えたものを、(ii)には aug-cc-pVDZ を用いた。
- アラニンの蒸着膜のモデルでは、アラニン 1 分子の周りを囲むように 10 個のアラニン分子を置き、中心分子との距離、及び角度を適当に変化させ、中心を除く周りの分子を NPA 電荷に置き換えて作成したモデルの計算を行った。基底関数は、cc-pVTZ に Rydberg の s と p を加えたものを用いた。

### 【計算結果】

(a)(i)の計算結果を、図 2 に示した。このモデルにおいて、CD スペクトルが変化するのは、COO 基の回転による磁気双極子モーメントの変化であると考えられるが、本計算結果では、水溶液中の L-アラニンの CD スペクトルの正負を正確に再現できていない。この原因は、TDDFT 法の計算精度のためである可能性が考えられ、今後、高精度の SAC/SAC-CI 計算を行う予定である。

(a)(ii)の構造最適化計算の結果、水溶液中のアラニンの分子構造は、ほぼ結晶構造<sup>4</sup>に近い

構造に収束した。CD スペクトルの計算結果を図 3 に示した。実験スペクトルにおける 6eV 付近の正のピークは再現しているものの、6.3eV に負のピークが見られた。これらの帰属を行ったところ、それぞれ  $n(\text{Ala}) \rightarrow \pi^*(\text{Ala})$ 、 $n(\text{Ala}) \rightarrow \sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  となり、周りの  $\text{H}_2\text{O}$  の配向が変化するとスペクトルが大きく変化することが予想されるため、現在、周りの  $\text{H}_2\text{O}$  分子の配向を変えた計算を行っている。また、図 2 と図 3 を比較すると、図 3 のアラニン分子の構造は、図 2 の青いスペクトルの構造とほぼ同じであるにもかかわらず、6eV の正負が異なっている。これは、基底関数の違いではなく、 $\text{H}_2\text{O}$  分子をあらわに考慮したことが原因と考えている。

(b)の計算結果を図 4 に示した。アラニンの周りの環境を変化させると、MO が変化する(図 5)。そのため、電気、及び磁気双極子モーメントが変化し、CD スペクトルが変化すると考えられるが、赤いスペクトルは、黒いスペクトルと比較すると、5.7eV 及び 6.2eV のピークがどちらも大きくなっているため、蒸着膜の層の違いによる CD スペクトルの違いを説明するのは難しいと考えられる。今後、1 層のモデルではなく、多層について、及び SAC/SAC-CI 計算を行う予定である。

- (1)金子、田中、渡辺、中川、分子構造総合討論会 2006 要旨集
- (2)剣持、本田、波田、金子、田中、渡辺、中川、理論化学討論会 2008 要旨集
- (3)M. Tanaka et al, Enantiomer, 7(2002)185
- (4) Wilson, C. C.; Myles, D. A. A.; Ghosh, M.; Johnson, L. N.; Wang, W. New J. Chem. 29(2005)1318
- (5)T. Fukuyama et al., J. Phys. chem. A 109(2005)6928

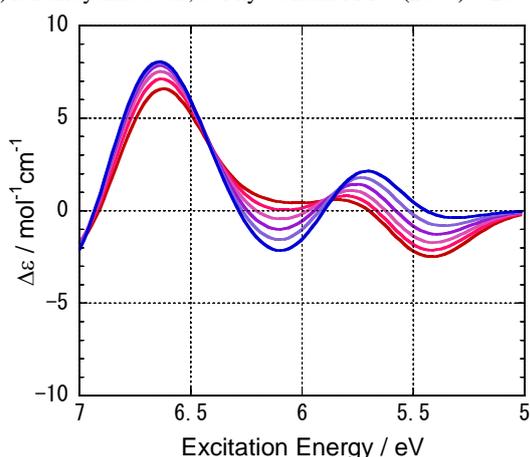


図 2 アラニンの COO 基と N との二面角を  $0^\circ$  (赤)~ $15^\circ$  (青)に  $3^\circ$  ずつ変化したときの CD スペクトル

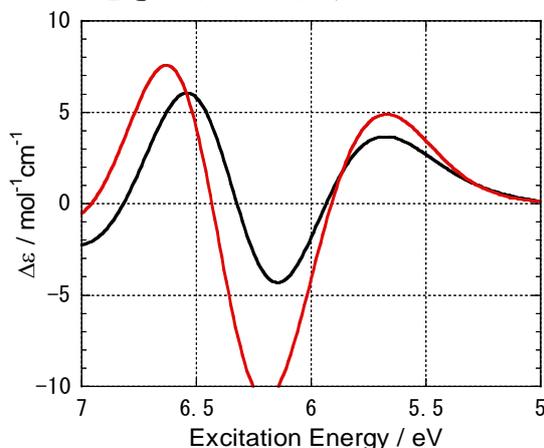


図 4 アラニンの周りの環境の変化による CD スペクトルの比較  
黒：結晶構造 赤：周りを変化させた

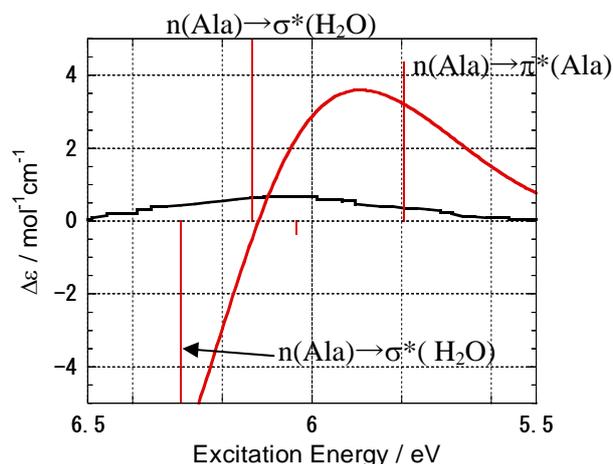


図 3 水溶液中のアラニンの実験(黒)と計算(赤)CD スペクトル

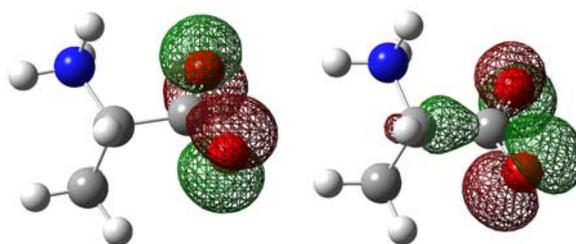


図 5 アラニンの周りの環境の変化による 22 番目の MO の比較  
左：結晶構造 右：周りを変化させた  
右は、22 番目の  $\pi$  軌道と 23 番目の  $n$  軌道が混ざったと考えられる。周りの環境を変化させると、 $\pi$  軌道や  $n$  軌道を構成する  $p$  軌道のエネルギーが変化し、MO が変化したと考えている。