

L-Alanine, L-Proline, L-Valine の VUV-CD スペクトル： 帰属の変化と薄膜・気相での比較検討

(首都大院理工¹ JST-CREST² 産総研・計測フロンティア³ 神戸大院人間発達環境⁴)

○剣持祐介¹、本田康^{1,2}、田中真人³、渡辺一寿³、中川和道⁴、波田雅彦^{1,2}

【はじめに】

円二色性(CD)スペクトルは、右円偏光と左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を鋭敏に反映し、スペクトルの帰属や、分子構造に対し有用な情報を与える。

近年、円偏光アンジュレーター¹を用いた測定法の開発により、従来の装置では測定が困難とされていた真空紫外(VUV)領域のCDスペクトルが測定され、多くのアミノ酸において新たなピークが観測された^{2,3}。そこで我々は、比較的簡単なアミノ酸である L-Alanine、L-Proline の CD スペクトルを、SAC/SAC-CI 法を用いて計算し、実験の再現、及び未知とされていたピークの帰属を行った⁴。その結果、実験スペクトルをよく再現することに成功し、形状のよく似たピークであっても帰属が異なることがわかった。その違いの原因を追究するため、計算 CD スペクトルの比較を行う。本研究では、より詳細な解析を行うために L-Valine の計算を行い、3 種のアミノ酸の CD スペクトルを比較し、その類似点や相違点について議論する。同様に、気相における計算 CD スペクトル(予測)との比較も行い、薄膜と気相の CD スペクトルについて議論する。

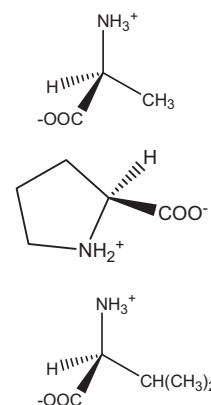


図 1. L-Alanine, L-Proline, L-Valine の両性イオン構造

【計算方法】

(a)実験の再現と帰属 計算対象は L-Valine である。実験が蒸着膜(固体)で行われているため、分子構造は固体の構造である両性イオン構造(図 1)とした。本計算では、計算の対象となる L-Valine 分子の周りを囲むように 13 個の L-Valine 分子を置き、それらの atomic charge を NPA 法により求め、中心の L-Valine を除く全ての原子を点電荷に置き換えて、L-Valine 蒸着膜のモデルとした。L-Valine の分子構造には X 線結晶構造解析により得られた構造⁵を採用した。2 種類の配座異性体が 1:1 で含まれていたため(図 2)、各構造の CD 強度を計算し、その平均により CD スペクトルを計算した。CD の計算には、SAC/SAC-CI 法を用いた。基底関数は、cc-pVDZ+Rydberg(s,p)を用いた。

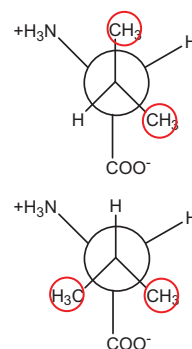


図 2. L-Valine 結晶構造中に存在する 2 種類の配座異性体
上: 構造 1, 下: 構造 2

(b)CDスペクトルの比較 まずは分子構造が似ている L-Alanine と L-Valine の CD スペクトルの比較を行う。計算モデルは上記 L-Valine のものを用い、分子の立体配座を以下のように変化させて計算を行う。

- (1) 配座異性体による CD スペクトルの変化について議論するため、イソプロピル基のみ、及びカルボキシル基のみ回転させる。
- (2) L-Alanine と L-Valine の CD スペクトルを比較するため、イソプロピル基の CH₃ を H に変える。

【計算結果】

L-Valine の配座異性体それぞれの計算 CD スペクトル(構造 1:実線、構造 2:点線)、及びそれらを平均したもの(赤線)と実験結果(青点)²を図 3 に示した。計算スペクトルは実験の 6.1eV の負のピークと 7eV の正のピークを再現しているが、それ以外は再現できていない。その原因として基底関数が悪い可能性が考えられるため、現在 cc-pVTZ+Rydberg(s,p)で計算を行っている。表 1 に現時点での L-Valine の計算結果を、以前行った L-Alanine と L-Proline の計算結果と共に示す。表 1 における 7eV 付近の帰属を見ると、3 種全てのアミノ酸で特徴的な正のピークであるにもかかわらず、L-Alanine と L-Valine では n 軌道からの励起、L-Proline ではπ軌道からの励起であることがわかる。次に、(b)(1)の計算結果の一部を図 4 に示した。図 4 の CD スペクトルは、構造 1 のもの(黒実線)、構造 1 のカルボキシル基を回転させたもの(紫色)、イソプロピル基を回転させたもの(橙色)、構造 2 のもの(黒点線)である。カルボキシル基を回転させても CD スペクトルの変化は小さいが、イソプロピル基を回転させると 6eV 付近と 9eV 以降で変化が大きく、構造 2 の CD スペクトルに似てくる。表 1 より、L-Valine の CD スペクトルにおける各ピークの帰属の多くがカルボキシル基の n、もしくはπ軌道からの励起であるが、CD スペクトルを大きく変化させる原因はカルボキシル基の変化ではなく、イソプロピル基の変化である可能性が高いと考えられる。

表 1 L-Alanine, L-Proline, L-Valine の CD スペクトルの帰属

L-Alanine		L-Proline		L-Valine	
EE ^a	nature	EE ^a	nature	EE ^a	nature
5.9	n-π*	5.8	n-π*		
6.5	n-Ryd	6.6	n-π*	6.1	n-Ryd
7.0	n-Ryd,π*	7.1	π-Ryd,π*	6.8	n-Ryd,π*
7.6	n-Ryd	7.7	π-Ryd	7.9	π-Ryd
8.0	n-Ryd	8.1	π-Ryd	8.5	π-Ryd,π*
				8.8	n,π-Ryd
				9.1	σ-Ryd
10.0	n,σ-Ryd	9.1	σ,π-Ryd	9.7	σ,π-Ryd

^aExcitation Energy [eV], 黒:正のピーク、赤:負のピーク

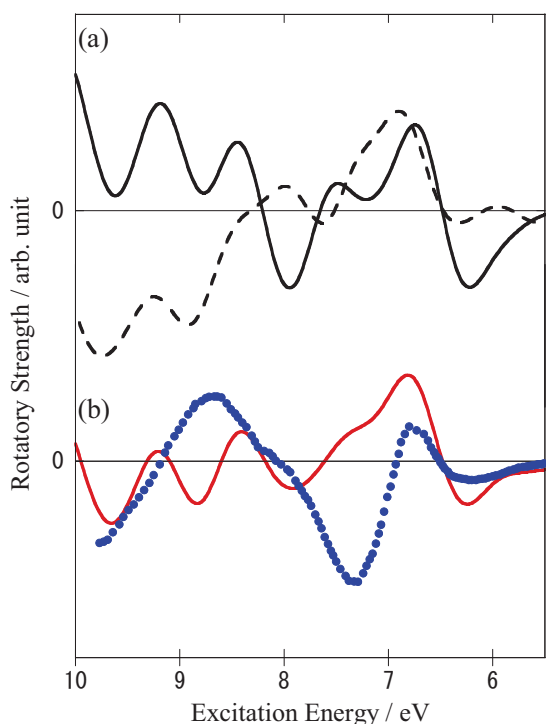


図 4. L-Valine の CD スペクトル
(a)実線:構造 1、点線:構造 2
(b)赤線:平均スペクトル、青点:実験スペクトル

- (1)M.Tanaka, K.Watanabe, T.Yamada, F.Kaneko, K.Nakagawa, *Chirality* 18, 196 (2006)
- (2)F.Kaneko, K.Watanabe, M.Tanaka, K.Nakagawa, *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 013001 (2009)
- (3)田中、渡辺、金子、中川、分子化学討論会 2008 要旨集
- (4)剣持、本田、田中、渡辺、中川、波田、理論化学討論会 2009 要旨集
- (5) B.Dalhus, C.H.Gorbitz, *Acta Chem.Scand.*, 50, 544, (1996)

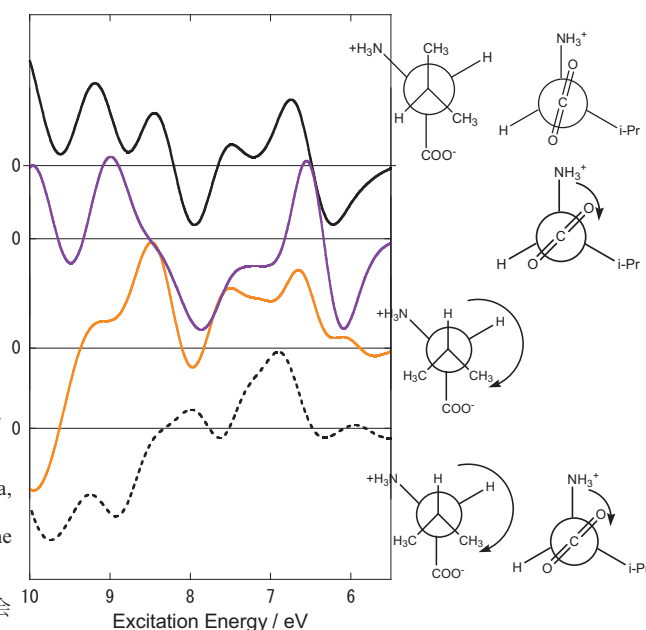


図 4. L-Valine の立体配座を変化させた時の CD スペクトル上から、構造 1、COO を回転させたもの、i-Pr を回転させたもの、構造 2 を表す。