

## アミノ酸薄膜の真空紫外円二色性分光研究

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

## 【序】

左右円偏光での光吸収の差である円二色性(Circular Dichroism; CD)スペクトルはキラル分子の立体構造に敏感な分光手法であり、紫外域ではタンパク質の二次構造解析などに広く用いられている。近年、この CD の分野においていくつかの大きな発展がなされた。ひとつは放射光などを光源とすることで真空紫外領域にまで拡張した CD 計測が可能になったことである。発表者らは産総研つくばセンターの放射光リング TERAS において偏光アンジュレータを利用した CD 計測装置を開発し[1,2]、世界初の波長 40nm までの極紫外域における有機分子の CD 計測に成功している[3,4]。もう一つの大きな進展は CD の理論計算が Gaussian プログラムパッケージに実装され、比較的容易に行えるようになったことである。これにより従来では経験則などに依っていた CD によるキラリティの決定や構造解析が非経験的に行えるようになってきた。

しかしながら特に真空紫外域における CD の実験的、理論的研究は多くない。CD の実験・理論両面による構造解析の制度を向上するには、より多くの実験的、理論的知見の蓄積が必要であると考えられる。そこで本講演では基本的なアミノ酸薄膜試料、特に脂肪族アミノ酸薄膜の真空紫外領域における CD 計測と結晶構造を基とした理論計算結果を報告し、また将来的な CD による構造解析について議論を行う。その際紫外域では観測されなかった側鎖のアルキル基の変化が真空紫外域の CD スペクトルにどのように寄与するか特に注目した。

## 【実験】

真空紫外域における CD 測定は産総研の放射光施設 TERAS BL-5 にて行った。このビームラインは挿入光源として小貫型偏光可変アンジュレータが利用でき、最短波長 40nm までの CD 測定を行うことができる。今回は基板である MgF<sub>2</sub> の透過限界である 120nm 程度までの計測を行った。

アミノ酸薄膜試料は真空蒸着法を用いて、c 軸カットした MgF<sub>2</sub> 基板上に約 30-50nm の膜厚で作製した。試料として、アラニン(Ala)、 $\alpha$ -アミノ酪酸(Abu)、バリン(Val)、ノルバリン(Nva)、ロイシン(Leu)、イソロイシン(Ile)、ノルロイシン(Nle)の脂肪族アミノ酸等を選択した。

CD 計測の際、正確な計測のために L 体試料と D 体試料の CD スペクトル測定を行い、その差分をとった。また試料の直線異方性が CD スペクトルに与える寄与を考慮するために、CD の試料角度依存性を計測し、その平均をとった。このとき大きな角度依存性が見られた試料はなく、今回の薄膜試料では直線異方性の寄与はほとんどないことが示された。

CD の理論計算はすべて Gaussian09W プログラムパッケージにおいて、B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで行った。このとき分子構造は各アミノ酸の結晶構造を利用し、両性イオン状態の孤立分子として計算し、velocity ゲージの結果を用いた。上記の実験・計算の詳細は文献[5]を参照されたい。

### 【結果と考察】

図1に真空紫外域における脂肪族アミノ酸薄膜のCDスペクトルの実験結果(実線)ならびに計算結果(点線)を示す[5]。6.8eV付近の正のCDピークは強度の大小はあれど、全ての脂肪族アミノ酸で共通して見られている。また7.5eV付近にはVal等の側鎖のアルキル鎖が分岐しているアミノ酸のみに負の大きなCDピークが見られているが、Ala等の直鎖のアミノ酸には見られないか、その強度が小さい。分子軌道計算による各CDピークの帰属を試みたところ、この7.5eVピーク付近から側鎖の寄与が見られてくるようことがわかった。この付近のCDスペクトルは従来装置では計測できず、真空紫外領域に拡張した計測をすることで初めて、アルキル基のような発色団をもたない側鎖のCDスペクトルへの寄与を明らかにすることができた。また吸収スペクトルはアミノ酸側鎖による変化は僅かであるため、真空紫外CDはアミノ酸等生体分子の構造解析手法として有用であると期待される。

講演では詳細な計算や水溶液状態との比較、その他のアミノ酸試料の結果などについても議論する予定である。

### 【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等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] M. Tanaka, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083102 (2008). [3] M. Tanaka, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 455 (2009). [4] M. Tanaka, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **181**, 177 (2010). [5] M. Tanaka, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11928 (2010).

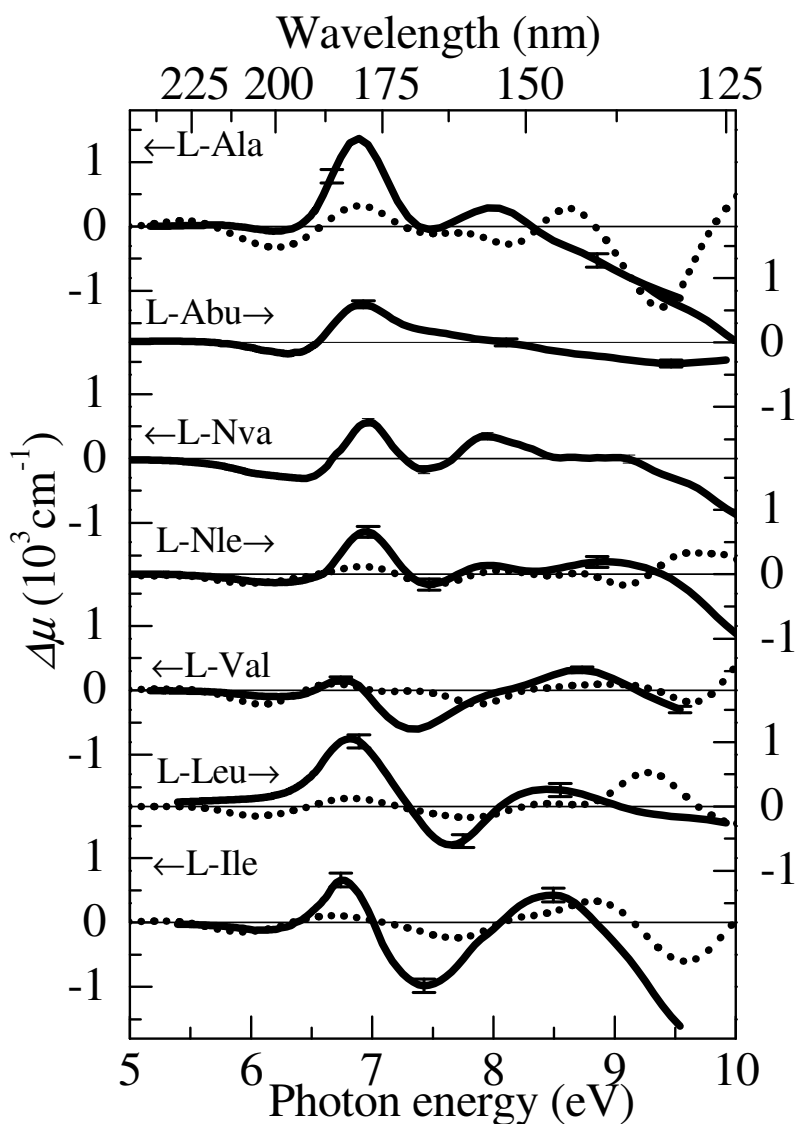


Fig.1  
CD spectra in the VUV regions of L-aliphatic amino acids films. Solid lines; experimental results, dotted lines; calculated results.