

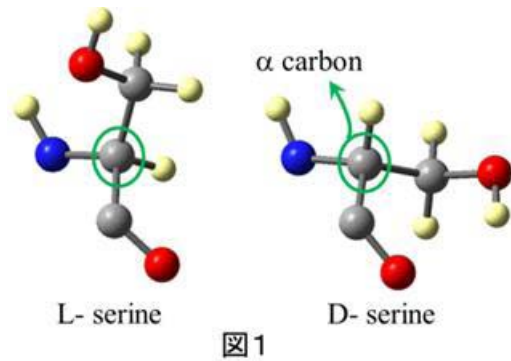
α ヘリックスにおけるL-とD-アミノ酸残基の双極子モーメント
に関する量子化学的研究

(広島大院理、広島大 QuLiS) 三枝俊亮, 相田美砂子

Quantum chemical study on the dipole moments
of L- and D-amino acid residues in α -helix

(QuLiS and Graduate School of Science, Hiroshima University) Shunsuke Mieda,
Misako Aida

【序】グリシンを除くアミノ酸の α 炭素はステレオジェニック中心であるため、L体およびD体を取りうる(図1にSerineのL体およびD体を示した)。自然界に存在するほぼ全てのアミノ酸はL体をとるが、どのような化学的性質のためにL体が優位になるのかは、これまで明らかにされていない。我々は以前の研究で、タンパク質中に存在するアミノ酸残基の双極子モーメントを計算し、多くのL-アミノ酸残基の双極子モーメントがD-アミノ酸残基の双極子モーメントに比べ大きいことを見いだした。すなわち、双極子モーメントの大きさの違いが、L体の優位性の一因となった可能性がある。L体とD体では側鎖側鎖の出る方向が異なっており(図1)、双極子モーメントの大きさの違いはこのためであると考えた。双極子モーメントの違いが側鎖部の違いによるということを示すために、アミノ酸残基の双極子モーメントを主鎖部と側鎖部に分割する方法を提案する。



【計算・解析方法】アミノ酸残基の双極子モーメントを原子電荷と座標の積の総和で表わす。双極子モーメントの計算に用いる原子電荷は、MP2/6-311G**レベルで計算し、Natural Population Analysisを用いて求めた。我々は図2に示したような、 α 炭素の原子電荷を2つに分割する手法を提案する。

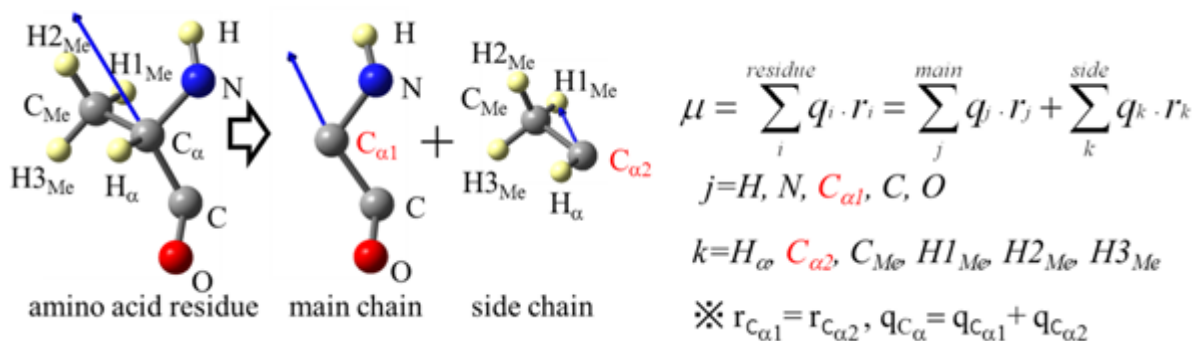


図2

アミノ酸残基の原子電荷を主鎖部と側鎖部に分ける。その時に主鎖部と側鎖部を単純に分割するのではなく、原子電荷の総和が各部でそれぞれ0になるように α 炭素の原子電荷 $q_{c\alpha}$ を $q_{c\alpha1}$ および $q_{c\alpha2}$ に分割する。なお、分割した α 炭素の原子電荷は、いずれも α 炭素の位置($r_{c\alpha}$)に置く。このように、主鎖部の原子電荷の総和と、側鎖部の原子電荷の総和がいずれも0とすることで、双極子モーメントの計算時に原点の位置を考慮する必要がなくなる。分割した原子電荷とそれぞれの原子の座標を用いて双極子モーメントの計算を行った。

図3にalanineを例として、具体的な分割方法を示す。まず、alanineの原子電荷を計算する(図3(a))。次に、 α 炭素の原子電荷を分割し(図3(b))、分割した α 炭素の原子電荷を用いて各部の双極子モーメントを計算する(図3(c))

【結果と考察】図3(c)にL-alanineとD-alanineの双極子モーメントを示す。L体の双極子モーメントのほうがD体の双極子モーメントよりも約0.28Debye大きい。双極子モーメントを主鎖部と側鎖部に分割したところ、主鎖部の双極子モーメントの大きさはL体もD体もほぼ等しい事がわかった。一方、側鎖のY軸方向の双極子モーメントはL体が0.198 Debye、D体が-0.145 Debyeであり、これらの双極子モーメントの差が全体としての双極子モーメントの違いを生じさせる。また、valineについても同様に双極子モーメントの分割を行った結果、主鎖部の双極子モーメントはalanineの場合とほぼ同じ値であることがわかった。すなわち、主鎖の双極子モーメントは同じ二次構造をとっている限り、側鎖の種類にかかわらずほぼ同じであり、光学異性体およびアミノ酸残基の種類による違いは、側鎖によるものである。

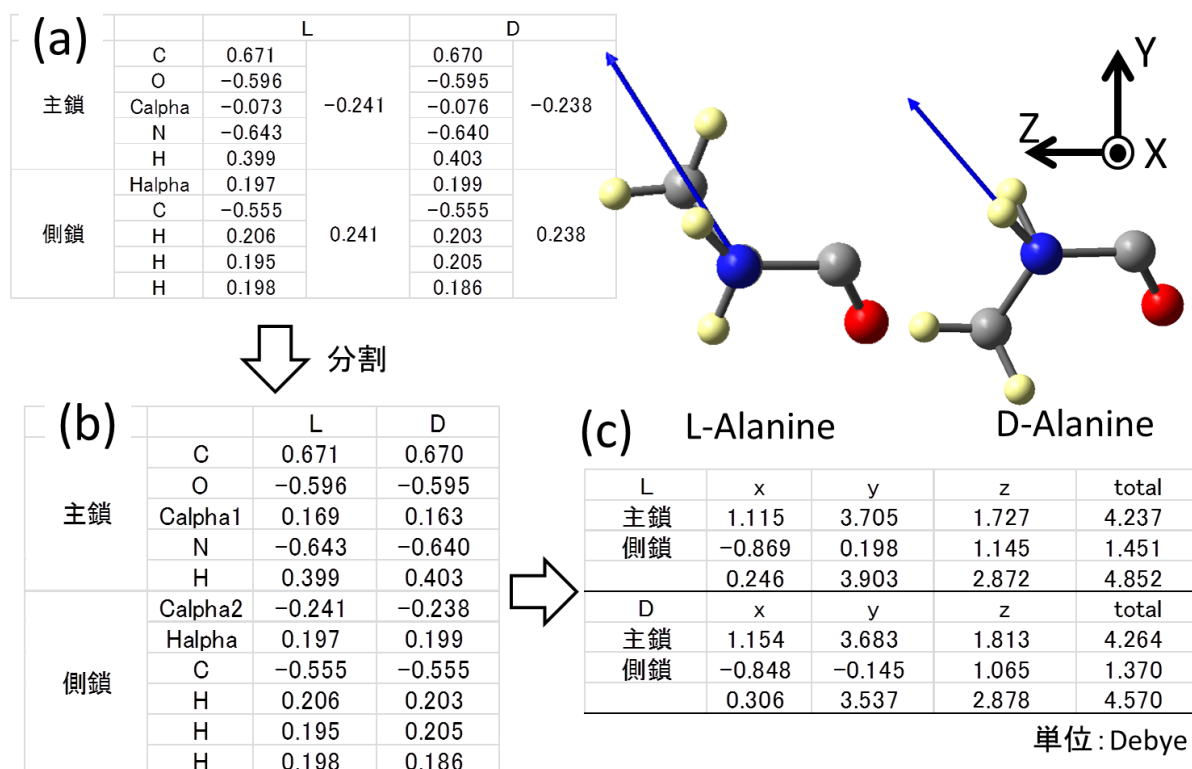


図3