

2P015

ペニング電子分光と異性体探索計算によるアミノ酸の表面電子分布の研究
(電通大院情理工¹、電通大情報理²)○石黒 勇希¹, 高野 陽輔², 山北 佳宏¹

Surface electron distribution of amino acids studied by Penning electron spectroscopy and isomer search calculations

(Univ. of Electro-Communications)

○Yuki Ishiguro, Yousuke Takano, Yoshihiro Yamakita

【序】ポリペプチド鎖からなるタンパク質は、アミノ酸の配列順序の違いによって、多種多様な三次構造や機能を持つ。これらの高次構造や機能を解明することは、大きな分子（集合体）であることに由来する測定や解析上の難しさがある。本研究では、タンパク質の基となるアミノ酸を起点として、ペニングイオン化電子分光測定および理論計算を行い、表面電子分布、分子内相互作用、回転異性体の安定性の解明を行った。アミノ酸の中でアルキル鎖をもつアラニン、ヒドロキシ基を持つセリン、硫黄を含むシステインに対して、磁気ボトル効果を利用した高感度ペニング電子分光装置で実験を行い表面電子分布の解析を行った。またアミノ酸には多数の回転異性体が存在するため、GRRM法を用いて異性体および反応経路探索を行った[1-3]。

【実験と計算】ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起ビーム源により生成した $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S})$ ビームからクエンチランプとディフレクターにより $\text{He}^*(2^1\text{S})$ および高リュードベリ原子を取り除いた $\text{He}^*(2^3\text{S})$ を標的分子に衝突させる。衝突した際に放出される電子は、磁気ボトル効果により 4π 立体角方向すべてについて捕集した。得られたペニング電子スペクトル(PIES)の強度は、分子表面外部に露出した電子密度について注目した Exterior Electron Density (EED)モデル[4]に基づく B3LYP/6-311++G(d,p)レベルの計算と比較した。イオン化エネルギーの計算には、多体電子相関の効果が含まれる外価グリーン関数法(OVGF)計算を用い、計算レベルは OVGF/6-311++G(d,p)とした。異性体探索には化学反応経路自動探索プログラム GRRM14 を用い、電子状態の計算レベルを B3LYP/6-311++G(d,p) として IADDF(large-ADD-following)法を使用した。IADDF法は大きな非調和下方歪み(ADD)を示す経路を複数たどり、低エネルギー構造を効率的に探索する方法である。ADDの大きい経路を4つまでたどるよう LADD=4 と設定した。

【結果と考察】図 1~3 に観測した L-アラニン、L-セリン、L-システインの PIES と GRRM 法で計算されたエネルギーの低い EQ 5 つの EED 計算の結果を示す。また GRRM の計算結果は、L-アラニンについて EQ 11 個、TS 31 個、L-セリン EQ 91 個、TS 177 個、DC 29 個、L-システイン EQ 69 個、TS 116 個、DC 4 個であった。

図 1~3 の実測 PIES では分子内に分布する σ 軌道由来のバンドは弱く、 π 軌道由来のバンドや非結合性軌道由来のバンドは強く現れる。この結果は π 軌道や非結合性軌道の空間的広がりが大きく、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と有効に相互作用をすることを示す。特に図 1~3 共通で Electron Energy = 8 eV 付近に強い PIES 強度も持つ。これは共通に図 4 に示すような二種の分子軌道

由来のバンドでありアミノ酸におけるカルボキシ基が分子平面及び垂直方向どちら方向に対しても反応性が高いことを示している。また図2では最安定構造であるEQ0の由来でないバンドも観測された。特にバンド4は、EQ0には存在しないピークであることと、バンド2が計算より低IE側に約200 meV程度観測されていることからEQ1由来であることが示された。この傾向は、L-システイン、L-アラニンでも見られた。

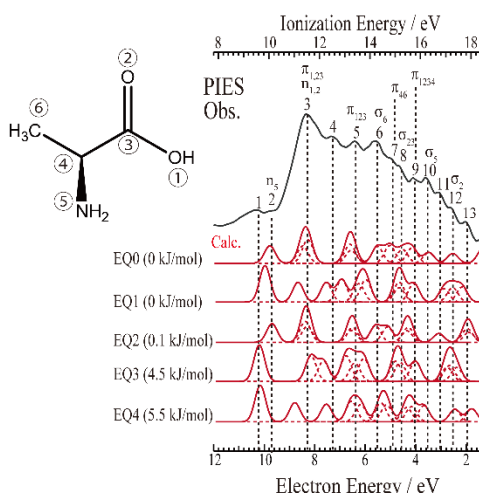


図1 L-アラニンのPIESとEED計算

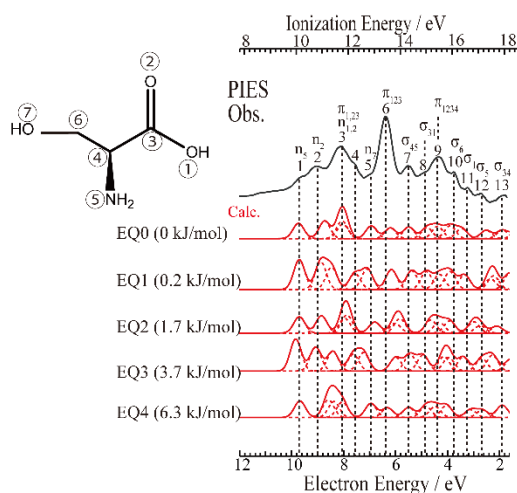


図2 L-セリンのPIESとEED計算

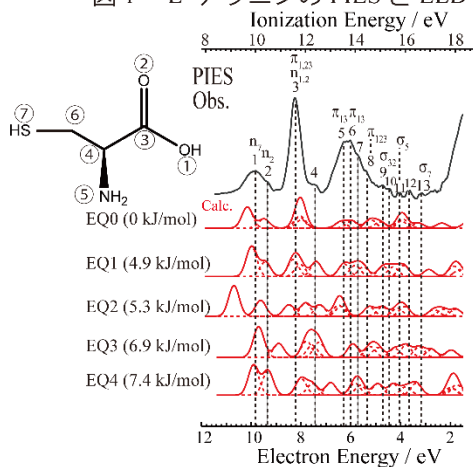


図3 L-システインのPIESとEED計算

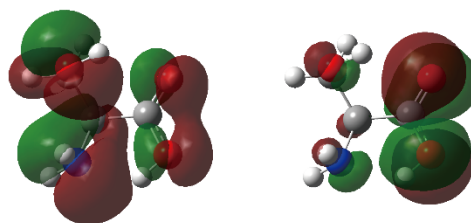


図4 PIESで強い強度を示す分子軌道(L-セリン)

【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [2] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A.* **109**, 5742 (2005).
- [3] K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A.* **110**, 8933 (2006).
- [4] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983).