

ペニング電子分光と超球面探索計算によるアミノ酸の分子内回転の安定性の研究 – アラニン, セリン, システイン –

¹電通大院情報理工, ²電通大情報理工

○山北 佳宏¹, 石黒 勇希¹, 高野 陽輔², 高橋 涼²

Penning ionization electron spectroscopy and spherical hypersphere search study on conformational stability of alanine, serine, and cysteine

○Yoshihiro Yamakita¹, Yuki Ishiguro¹, Yosuke Takano², Ryo Takahashi²

^{1,2} Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications, Japan

[Abstract] The electronic and conformational structures of L-alanine (R=CH₃), L-serine (R=OH), and L-cysteine (R=SH) were studied by Penning ionization electron spectroscopy (PIES) experiments and automated quantum chemical calculations. We demonstrate the collisional ionization experiments on biomolecules with metastable excited He*(2³S, 19.82 eV) atoms using a high-sensitivity Penning ionization electron spectrometer of the magnetic bottle type. Since PIES is sensitive to exterior electron distribution outside the molecular surface, observed spectra were analyzed by an exterior electron density model at the HF/6-311++G(d,p) level and outer and valence green function (OVGF) calculations using 6-311++G(d,p). The conformational stability is discussed comparing the experimental spectra with calculated spectra, which were synthesized assuming the Boltzmann distribution over calculated internal energies or free energies. According to natural bond orbital (NBO) analyses, free energy change upon 0 K → 400 K displays exactly opposite tendencies against NBO stabilization energy by hydrogen bonding. The fact indicates that the more hydrogen bonding stabilizes, the less stable at high temperature.

[序] 原子衝突によるペニングイオン化 ($A^* + M \rightarrow A + M + e^-$) を用いた電子分光は、分子表面の電子状態を反映する。そのため、ナノ・生体分子の表面最前線に拡がった電子分布を研究することに有用である。本研究では、気相で孤立したアミノ酸の分子内回転に着目しながら表面電子分布を研究することを目的とした。対象としたアミノ酸は、L-アラニン (CH₃RNH₂COOH; R = CH₃), L-セリン (R = OH), L-システイン (R = SH) である。アミノ酸は分子内回転による自由度を有しているが、生体分子の理論計算にとって水素結合と分子内回転障壁をもたらす分子内回転ポテンシャルエネルギー曲面は重要な研究対象である。

[方法] 実験では、スキマーとノズル電極間の放電により生成した He*(2³S, 2¹S) ビームから、クエンチランプとディフレクターで不要成分を取り除き、He*(2³S) ビームを生成した。ペニングイオン化で放出される電子は、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、弱磁場内に置かれた阻止電場でエネルギー分析した[1]。得られたペニング電

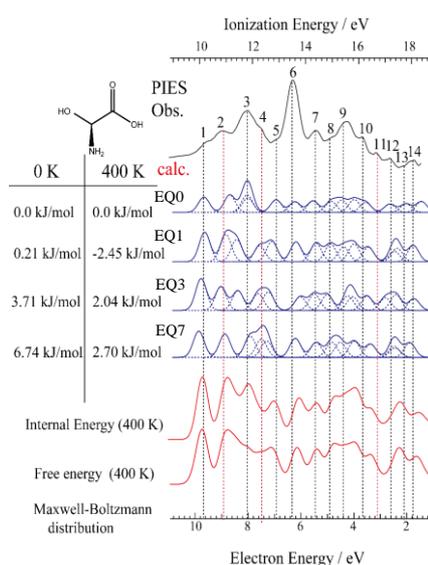


Fig. 1. Observed and calculated Penning ionization electron spectra of L-serine.

子スペクトル (PIES) の強度は、ファンデルワールス分子表面外部に露出した電子密度で近似する Exterior Electron Density (EED)モデル[2]を用いた。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計算 OVGF/6-311++G(d,p) を用いた。

異性体探索計算では、アラニン、セリン、システインの構造最適化を行った後、化学反応経路自動探索プログラム GRRM14 [3,4]によって計算を行った。基底関数として B3LYP/6-31G* の計算レベルで計算したのち、Restruct によって B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで計算した。オプションとして IADDF(large-ADD-following) 法を使用し、IADDF=4 として計算した。これにより、大きな非調和下方歪み (ADD) を示す経路を4つまで辿り、低エネルギー構造を効率的に探索することができる。得られるエネルギーの低い構造に対して Freq オプションを用いて 0, 298, 400 K における温度依存性を計算した。またエネルギーの低い構造の水素結合のエネルギーを自然軌道 (NBO) 解析によって見積もった。

【結果・考察】 Fig. 1 には実験と計算で得られた L-セリンの PIES を示す。異性体探索計算で、91 個の平衡構造 (EQ)、177 個の遷移構造 (TS)、29 個の解離経路 (DC) が得られた。Fig. 2 にはエントロピーの寄与を考慮に入れた自由エネルギー $A = U - TS$ の位置を示す。0 K のとき、最も安定な EQ0 から上方 7 kJmol⁻¹ 以内には EQ1~EQ7 が存在する。これらの EQ は、室温 298 K と概算昇華温度 400 K で安定性が大きく変わることが見出された。温度が上昇すると、特に EQ1, EQ3, EQ7 が EQ0 に比べて相対的に大きく安定化する。EQ0, 1, 3, 7 が 400 K では支配的に寄与すると考えられる。

Fig. 1 には EQ0, 1, 3, 7 それぞれについて計算された PIES が示してある。その下のスペクトルは、内部エネルギー U と自由エネルギー A に対する 400 K での Boltzmann 分布を仮定してスペクトルを重ねあわせたものである。実測スペクトルに最も強く現れているバンド 6 は、カルボキシ基に非局在化した分子軌道 2 種からのイオン化に由来しており、EED 計算との乖離がみられる。これはカルボキシ基近傍で He* に対する強い引力的相互作用が働くためと考えられる。実測スペクトルのバンド 2, 4, 11 は、赤い点線で示すように、EQ0 の計算スペクトルには対応するバンドがないが、他の EQ には対応するバンドが存在する。ただし、EQ0 のみの計算 PIES と自由エネルギーで合成した PIES は、どちらも実測とは一致しない。

分子内回転の安定性は、水素結合の影響を強く受けると考えられる。Fig. 3 は水素結合による安定化エネルギー (赤線) を NBO 計算で見積もったものである。0 K から 400 K に温度を上昇させたときの自由エネルギー変化 ΔA (青線) は、これと正反対の挙動を示すことが分かった。すなわち、水素結合による安定化が大きいほど、温度上昇に伴い不安定化する。L-アラニンと L-システインについても同様の結論が得られた。

【参考文献】

- [1] M. Ota, Y. Ishiguro, Y. Nakajima, N. Miyauchi, and Y. Yamakita, *AIP Conf. Proc.* **1709**, 020014 (2016).
- [2] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983).
- [3] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [4] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005).

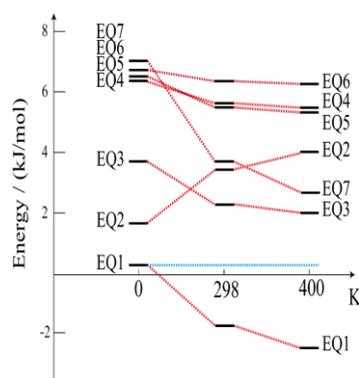


Fig. 2. Calculated free energy for L-serine with respect to the most stable EQ0.

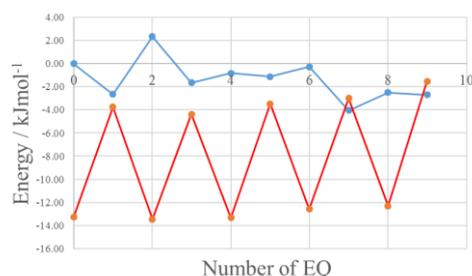


Fig. 3. (blue) $\Delta A = \Delta A(400 \text{ K}) - \Delta A(0 \text{ K})$, (red) NBO stabilization energy by hydrogen bonding.