

真空紫外領域における アミノ酸(Ala, Leu, Val)薄膜の自然円二色性スペクトル

(1 神戸大院・自然科学, 2 産総研, 3 神戸大・発達科学)

金子房恵 1、田中真人 2、渡辺一寿 2、中川和道 1, 3

[序]

自然円二色性(NCD)はアミノ酸、タンパクなどのキラル物質の立体構造に敏感な測定方法である。これまでに、電子励起が主である紫外領域では多く研究されてきたが、窓材の使えない真空紫外(VUV)から軟X線領域(SX)では、実用的な位相子が存在しなかったため円偏光を作ることが出来ず研究されてこなかった。近年シンクロトロンを光源とし、透過型位相子を用いてCDスペクトルが140 nmまで測定された[1]。これより短波長域は電子励起が主になり、CDに関しては未知の領域である。

そこで我々は偏向可変アンジュレーターを用いて、円偏光を作り出すことが可能になった140nmより短波長域のCDスペクトル測定を目指し、現在波長120nmまでのCD測定に成功した。またサンプルには基本的なアミノ酸の中で、アラニン(Ala)、ロイシン(Leu)、バリン(Val)の薄膜を用い、側鎖の違いによるCDスペクトルの変化を調べた。またGaussian03を用いて、CDスペクトルのピーク帰属も試みた。

[実験]

産業技術総合研究所の電子蓄積リングTERASに、VUVにおけるCD、LD(線二色性)同時計測が可能なビームラインBL5B [2]が設置された。4周期の偏光可変アンジュレーターを光源とし、約2Hzで位相変調することにより左右円偏光を発生させている。分光器で分光した光の強度は試料前後で光電子増倍管によって検出した。サーボシステムによりその直流成分を一定に保ったまま、交流成分の差のみを2台のロックインアンプ(CD測定用、LD測定用)で増幅して測定した。

サンプルには、真空蒸着法(約350K)で作成したAla, Leu, Val(図1)のそれぞれL体、D体、ラセミ体の蒸着膜(膜厚約50~100 nm)を用いた。基板には異方性の無いMgF₂(C軸)、SiO₂を使用した。あらかじめ市販の円二色性分散計(JASCO J720WI)にて、サンプルのCD、

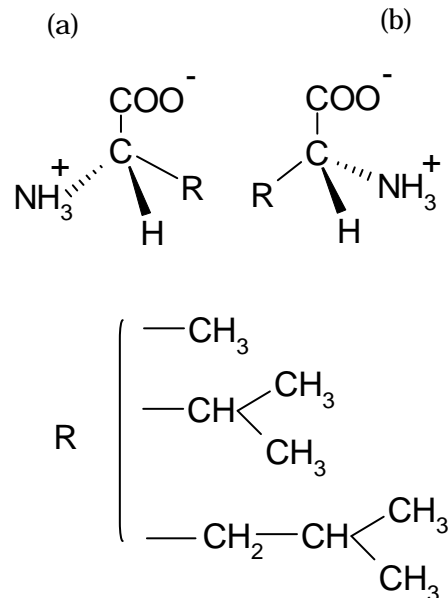


図 1. アミノ酸

(a)L体,(b)D体

(c)側鎖 上:Ala、中:Leu、下:Val

LDを測定し、なるべくLDの少ないものを使用した。また測定スペクトルは偏光解析より得た光学パラメーターを用いて校正をした。

[結果]

図2にTERAS、円二色分散計で測定したL-Ala, L-Leu, L-ValのCDスペクトルを示す。190 nm以上で市販のCD計で測定したものと良く一致し、本システムの正確さを示している。またCDスペクトルはサンプルによって明確な違いがある。200 nm, 180 nmのピークはさほど違いはないが、160 nm付近のピークがL-Alaは正だが、L-Leu, L-ValのCDは負でそれぞれピーク波長が異なる。また140 nm付近でL-Alaは負だがL-Leu, L-ValのCDは正である。これはおそらく側鎖の違いによるものと思われる。ピーク帰属は吸収[3]から、200 nmはCOO⁻基のn^{*}遷移、180 nmはCOO⁻基のπ^{*}遷移と考えられる。

図3にL-AlaのCDスペクトルと共に、Gaussian03を使用して計算したCDスペクトルを示した。計算条件はアミノ酸水溶液中での計算[4]を参考に基底関数:6-31+G(d, p) 計算方法:#B3LYP、キーワード:TDとし、座標は結晶構造のdata[5]をそのまま使用した。計算スペクトルは10nmほど長波長側にシフトしているものの、形は似ている。これは単分子で計算し、周りの場を考慮してないためだと考えている。講演では他のサンプルの理論計算など、ピーク帰属について詳しく議論する予定である。

[引用文献]

- [1] (a) Ojima N et al., *Chem Lett* 2001;30:522-523. (b) Clarke DT & Jones G. *J Synchrotron Rad* 2004;11:142-149.
 [2] (a) Yagi- Watanabe K, et al., *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2005; 144-147:1015-1018. (b) Yamada T, et al., *Rev Sci Instrum. in press.* (c) Nakagawa K, et al., *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2005; 144-147:271-273.
 [3] T. Inagaki, *Biopolymers* 12 (1973) 1353 [4] T. Fukuyama et al., *J. Phys. Chem. A* 2005, 109 6928-6933
 [5] M. S. Lehmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 2657

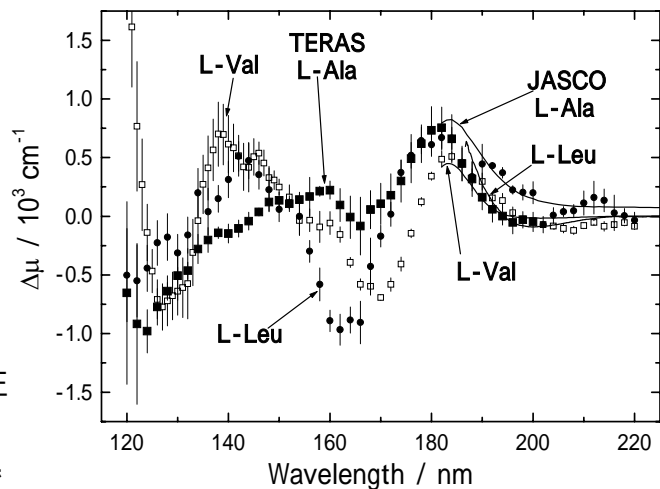


図2. L-Ala, L-Leu, L-Val の CD スペクトル
 点：本システム(TERAS),
 線：市販の CD 計(JASCO)

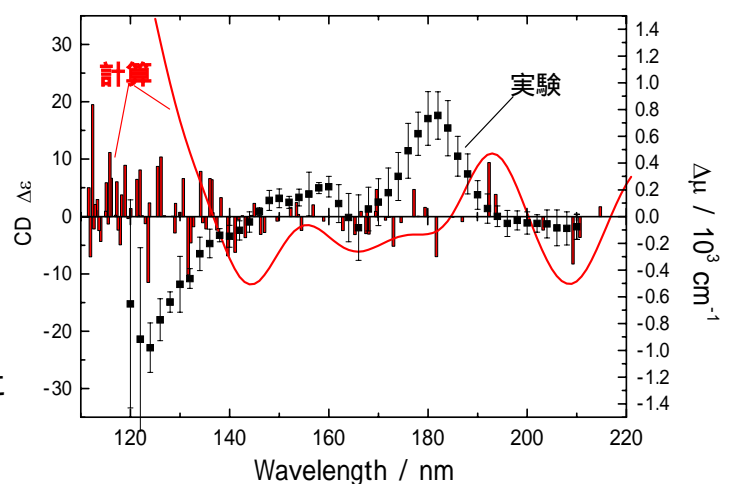


図3. L-Ala の CD スペクトル
 実験：点
 計算：棒グラフ(円二色性強度)、
 線(ガウス関数で Fitting)