アミノ酸およびランタノイド分子クラスターの反応経路探索

（電通大院情報理工）山北佳宏

yamakita@uec.ac.jp

アミノ酸の分子内回転は、タンパク質の多様な三次構造や機能をもたらす。また、ランタノイドをはじめとする高周期金属は、触媒活性や磁性などの特異な性質に興味が持たれる。これらを分子科学的に研究することは、大きな系であることに由来する実験や計算上の難しさがあり、未だ十分に研究されているとは言えない。本研究では、GRRM 法に基づく理論計算で[1-3]、アミノ酸のペニングイオン化電子分光から表面電子分布・分子内軌道相互作用・分子内回転の安定性を調べ、ランタノイドにアセトンが配位した金属分子クラスターイオンの質量スペクトルをもとに反応性を議論した。

アミノ酸の電子分光法について述べる。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を対象として回転異性体探索を行った。GRRM 計算では非調和下方歪み (ADD) の大きい経路を 4 つまでたどるよう LADD=4 と設定した。ペニング電子スペクトル(PIES)を、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]と、多体電子相関の効果が含まれる外価グリーン関数法 (OVGF) で計算した。

図 1~3 に結果を示す。アラニンについて EQ 11 個、TS 31 個、セリンで EQ 91 個、TS 177 個、DC 29 個、システインで EQ 69 個、TS 116 個、DC 4 個が得られた。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。図 1～3 共通で Electron Energy = 8 eV 付近に強い PIES バンドがある。これは図 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。

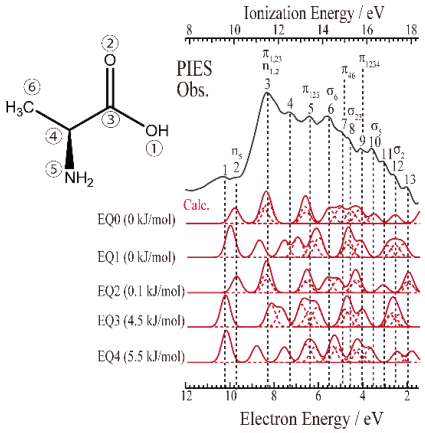

図 1　L- アラニンの PIES と EED 計算

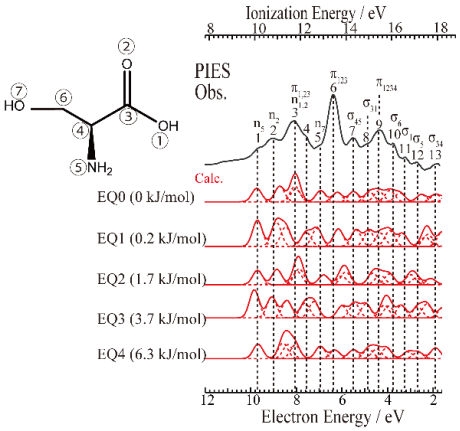

図 2　L- セリンの PIES と EED 計算

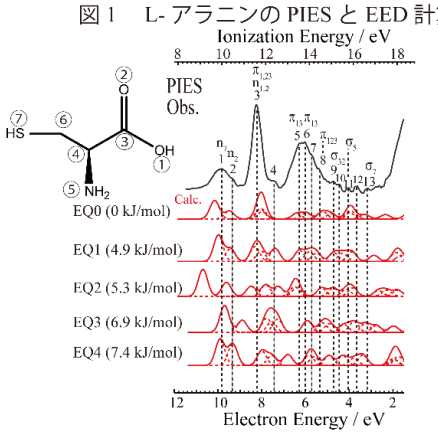

図 3　L- システインの PIES と EED 計算

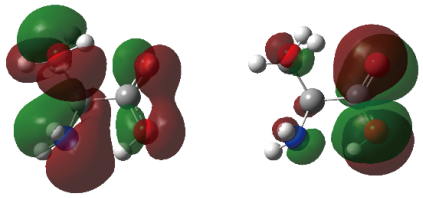

図 4　PIES で強い強度を示す分子軌道 (L- セリン)

[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).