アミノ酸分子異性体の量子化学探索：グリシン

([1] 量子化学探索研、[2] 東北大院理、[3] チューリッヒ大、[4] 情報・システム機構)
○大野公一 [1,2]、岸本直樹 [2]、岩本武明 [2]、佐藤寛子 [1,3,4]、渡邊啓正 [1]

アミノ酸は生命の基本物質であり、その構造・反応は、宇宙における起源や生命現象における役割と関連して興味がもたれている。今回、我々は、最も基本的なアミノ酸分子であるグリシンの化学組成 $H_5C_2NO_2$ について、異性体とその反応経路を自動探索することにより、異性化経路および立体配座について系統的に調査し、興味深い結果を得た。

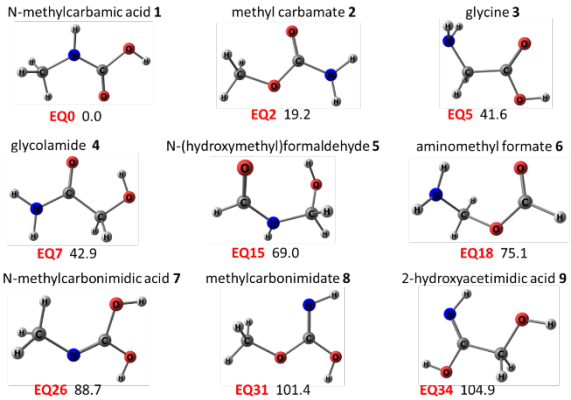

Fig.1 Low energy isomers of $H_5C_2NO_2$

GRRM プログラム[1]を用い、B3LYP/6-31G(d)レベルで反応経路自動探索を行い、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで再構造最適化して 2690 個の平衡構造（EQ）と 17351 個の遷移構造（TS）を得た。Fig.1 に最安定構造から約 100 kJ/mol までの範囲の 9 種類の構造異性体の最安定立体配座とその相対エネルギー値（零点エネルギー（ZPE）補正後の値）を示す。また、Fig.2 に、グリシンの立体配座について、B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ レベルで詳細に探索した結果を示す。

Fig.1 に示したように、$H_5C_2NO_2$ の最安定構造は N-メチルカルバミン酸であり、グリシンは3番目に安定である。

Fig.2 から明らかなように、立体配座間のエネルギー障壁は 50 kJ/mol 程度以下でかなり低い。一方、構造異性体間の相互変換は、化学結合の組換えを要するため、200～500 kJ/mol 程度のエネルギー障壁を超える必要があり、容易には起こらない。

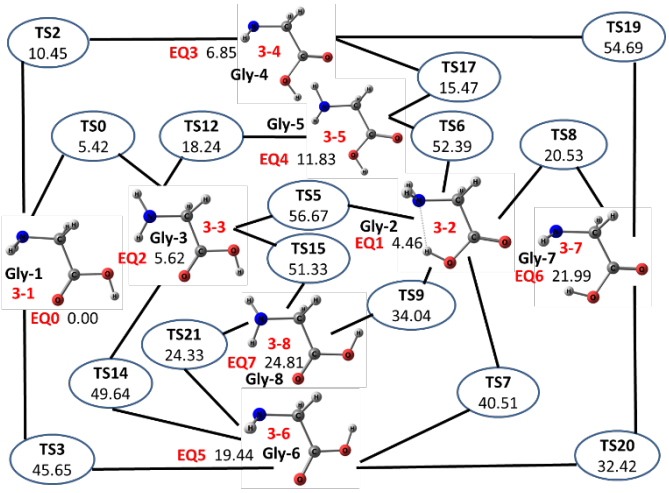

Fig.2 Conformers and conversion pathways of glycine. Relative energies with respect to EQ0 are shown after ZPE corrections.

Fig.2 は、グリシンの立体配座として 8 種類の EQ（Gly-1～Gly-8）を与えており、CCSD(T)/CBS(Complete basis set) limit 計算[2]の結果と、相対エネルギーの順序も含めてよく一致している。先行研究[2]では、各立体配座がポテンシャル表面の極小点であることを確認してはいるが、周囲の反応経路や TS は調べられていないので、各立体配座の安定性についての十分な検証はなされていない。今回の探索結果（Fig.2）では、各立体配座の周囲の反応経路および TS が明らかになっている。Fig.2 に示された相対エネルギー値は、ZPE 補正を加えたものであり、TS0, TS8, TS21 は隣接する EQ より低くなっている。このため、Gly-3, Gly-7, Gly-8 は、NH_2 基が回りながら、自動的に低エネルギーの配座に落ち込んでしまい、安定には存在できないことが判明した。

アミノ酸分子の異性体及び立体配座の探求には、効率性・信頼性を兼ね備えた計算レベルで反応経路自動探索を行い、ZPE 補正を加えて検討することが重要であることがわかった。

[1] GRRM プログラム（GRRM14）, https://iqce.jp/GRRM/
[2] R.M. Balabin, Chem. Phys. Lett. 479, 195 (2009).