

4P036 アミノ酸水和クラスターにおける双性イオンの存在の検証とその構造
(広島大院・理) 伊東 孝文、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】

アミノ酸は水溶液中では双性イオンとして存在していることは広く知られているが、気相条件ではその存在は知られていない。また、その構造についても詳細には知られていない。昨年、我々は超音速ジェットレーザー分光を用いて、アミノ酸の1つであるL-Phenylalanine(L-Phe)水和クラスターについて水分子が1個、2個付加したときの構造について報告した。その結果、水分子はL-Pheのカルボキシル基側に特異的に付加することがわかった[1]。そこで今回、水の量をさらに増やしてジェット中に双性イオンが存在しているかどうかを検証した。また、実験と並行して量子化学計算を行い、双性イオンの存在の可能性とその構造について議論する。

【実験】

約 100 に加熱し気化した試料を He ガスに希釈させ超音速ジェットとして噴出させた。水和クラスター生成のため、水蒸気を He ガスに混合させた。水蒸気の量を調節しながら、電子スペクトルおよび赤外スペクトルを観測した。電子スペクトルは S_1 からの蛍光をモニターする LIF (レーザー誘起蛍光) 法で、赤外スペクトルは IR-UV 二重共鳴法で観測した。構造についてより詳細な情報を得るため、量子化学計算 (密度汎関数法 B3LYP/6-31++G**) で構造最適化および振動数計算を行った。さらに、励起状態についての情報を得るため、同じ計算レベルで TDDFT 計算を行った。

【実験結果】

図 1 に L-Phe およびその水和クラスターの LIF スペクトルを示す。(a) (b) (c)の順に水蒸気の量が増えている。(a)はモノマーのスペクトル、(b)の A, D'は 1:1, 'は 1:2 の水和クラスターのバンドである。さらに水の量を増やしていくと、(c)の 37600cm^{-1} の領域に示した新たなピークが表れているのがわかる。これは、 $n=3$ 以上の水和クラスターであると予想され、現在これらのバンドの赤外スペクトルを観測中である。

図 2 に Phe-(H₂O)₄、-(H₂O)₅ の量子化学計算の結果を示す。理論の研究例

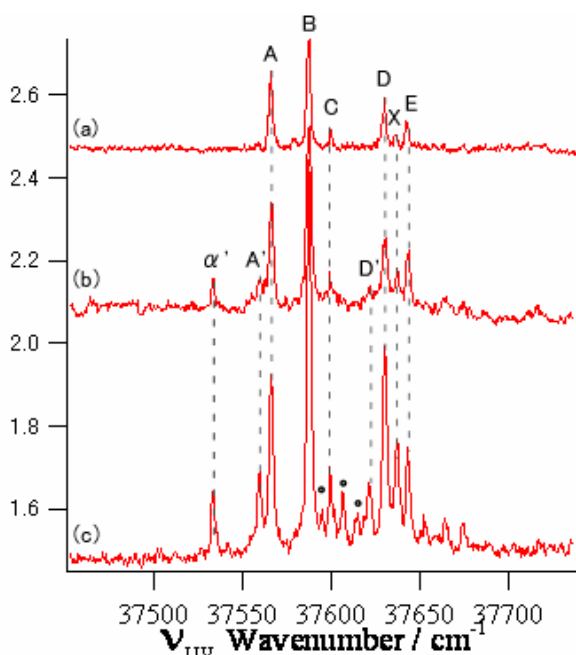


図1 L-Phenylalanine とその水和クラスターの LIF スペクトル

から、アミノ酸でのプロトン移動には水が4分子以上必要ではないかと予想されている[2]。また、すでに報告した[1]から、水分子はカルボキシル側に優先して付加するということがわかっているため、水分子をカルボキシル基で環状に付加させた構造(Aw4-2, Aw5-2)と、カルボキシル基とアミノ基の間で架橋的に付加させた構造(Aw4-1, Aw5-1)について構造最適化による安定化エネルギーの比較および振動数計算を行った。後者については、 -OOC-CH-NH_3^+ の双性イオン(Aw4-1-PT, Aw5-1-PT)としても同様の計算を行った。その結果、1:4ではAw4-1の方がAw4-2よりも安定であることがわかったが、両者の安定化エネルギーは接近していることから、ジェット中では両方とも存在しているということが予想できる。双性イオンについては1:4, 1:5ともに中性の構造よりもエネルギーが高く、安定に存在するためにはさらに水分子が必要であることが示唆される。さらに、計算による赤外スペクトルもそれぞれ違いが見られ、特にAw5-1-PTでは大きくred shiftしたピークが現れているのがわかる。今後、LIFスペクトルで新たに現れたピークについて赤外スペクトルを観測し、計算で得られたスペクトルと比較して構造を検討する。

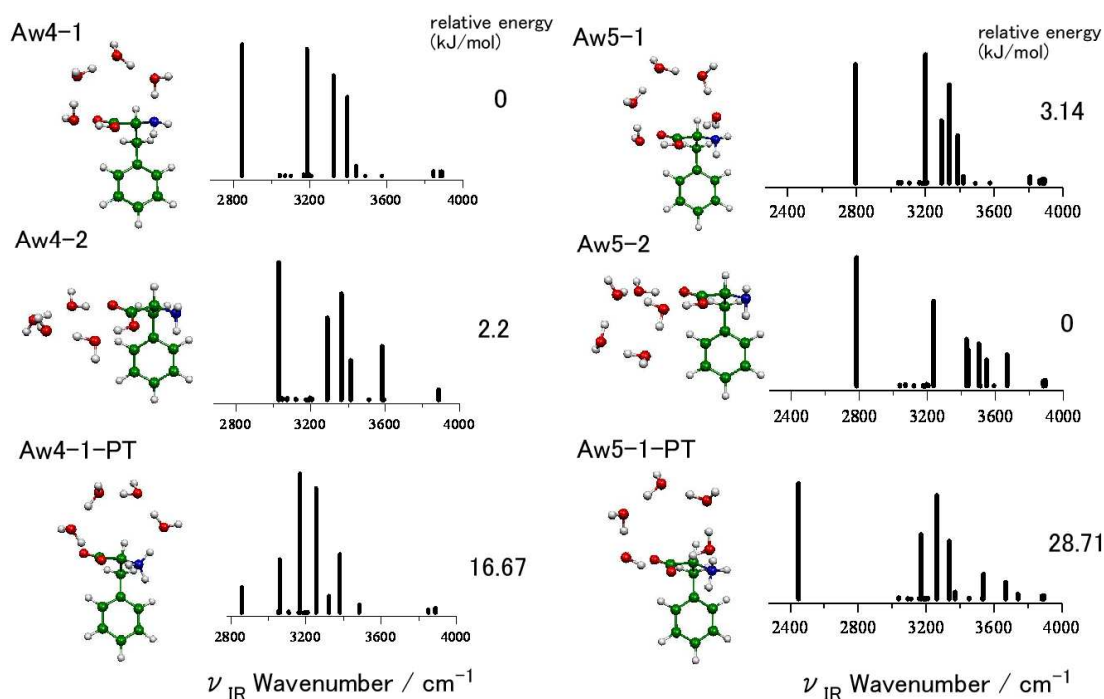


図 2 L-Phe(H₂O)_n (n=4,5)の量子化学計算(B3LYP/6-31++G**)による安定化構造と赤外スペクトル

[1] Ebata, et al *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2006), **8**, 4783

[2] Tajkhorshid et al. *J. Phys. Chem. B*, (1998), **102**, 5899