

## 2B04 L-フェニルアラニンの水和クラスター形成におけるコンフォーマー特異性 (広大院・理) 伊東 孝文、橋本 貴世、井口 佳哉、江幡 孝之

### <序>

生体分子の基本であるアミノ酸や核酸は、自分自身や他の分子との間で高次構造を形成し機能を発現するが、現在それら分子自身のもつ本質的な化学的・光化学的性質を研究するために、超音速ジェットを用いた分光学的研究が盛んに行われている。中でもアミノ酸はさまざまな回転異性体を持ち、通常水溶液中に存在しているため、その水和構造に大変興味もたれる。昨年の本討論会で、我々はアミノ酸の1つである *L*-Phenylalanine (*L*-Phe) のコンフォーマー安定性やコンフォーマー特異的光化学特性について報告した。本研究では、*L*-Phe の水和クラスターを超音速ジェット中で生成させ、その電子スペクトルおよび赤外スペクトルを観測し、量子化学計算と比較することで安定なコンフォーマー構造を決定した。さらに蛍光寿命を測定し、光化学的特性について検討した。

### <実験>

試料を約 100 に加熱し、He ガスに希釈させ超音速ジェットとして噴出させた。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) 法で測定し、赤外スペクトルは IR-UV 二重共鳴法で測定した。水和クラスター生成には、水蒸気を混合した He キャリヤーガスを、試料と同時に真空中に噴出させた。水和構造決定のための量子化学計算は、密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G\*) で行った。

$S_1$  状態の寿命は蛍光信号をデジタルオシロスコープで直接観測した。また、 $S_1$  状態での構造変化を観測するために、UV-IR 二重共鳴法で  $S_1$  状態の赤外スペクトルを観測し、 $S_0$  状態のものと比較した。

### <結果>

図 1 に *L*-Phe の電子スペクトルを示す。(a) は *L*-Phe モノマーの電子スペクトルで、A, B, C, D, X, E の 6 つのコンフォーマーが確認できる。(b), (c) は水蒸気を加えたときの電子スペクトルである。水蒸気の量が増えるにつれて、単体の強度が減少する一方、新たに 'A', 'D' というバンドが現れた。特に (b), (c) において単体の A, C, D のピーク強度が他のモノマーピークに比べ著しく減少していることから、水分子はコンフォーマー A, C, D のような分子内で水素結合を形成

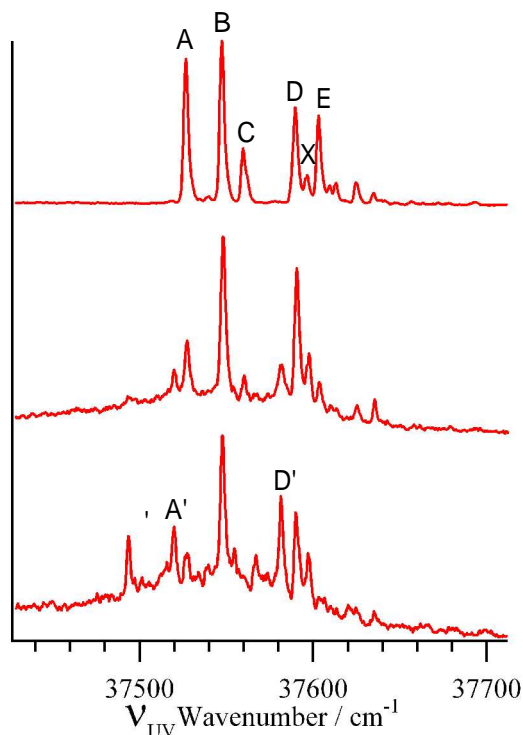


図1 *L*-Phenylalanine と水和クラスターの LIF スペクトル  
(a) no water  
(b) with water (at 0 )  
(c) with water (at room temperature)

しないコンフォーマーに優先に水素結合することがわかった。図 2 に IR-UV 二重共鳴法によって得られた *L*-Phe のモノマーと水和クラスター (*L*-Phe( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ ,  $n = 1, 2$ ) の赤外スペクトルを示す。図 2(a) の *L*-Phe モノマー (バンド A) ではカルボキシルの OH 振動が  $3580\text{cm}^{-1}$ 、またそれより低波数にアミノ基の  $\text{NH}_2$  振動が現れている。図 2(b) の *L*-Phe( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1$  (バンド A') では、モノマーの  $3580\text{cm}^{-1}$  のピークがなくなり、新たに  $3500\text{cm}^{-1}$  および  $3700\text{cm}^{-1}$  付近に鋭いピークと  $3300\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが現れた。量子化学計算の結果と比較してみると、水分子が *L*-Phe のカルボキシル基のところで環状に水素結合したために、カルボキシル基の OH 振動が大きく red shift したものであることがわかる。図 2(c) の *L*-Phe( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  (バンド A'') では、水素結合したカルボキシル基の OH 伸縮振動のピークはさらに red shift しており、また  $3700\text{cm}^{-1}$  付近の水の OH のピークが 2 本になっている。計算との比較から、この分子種は 2 つの水分子がカルボキシル基を含みさらに大きな環状の水素結合を形成した水和クラスターであることがわかる。発表では、励起状態の構造および蛍光寿命についても述べる。

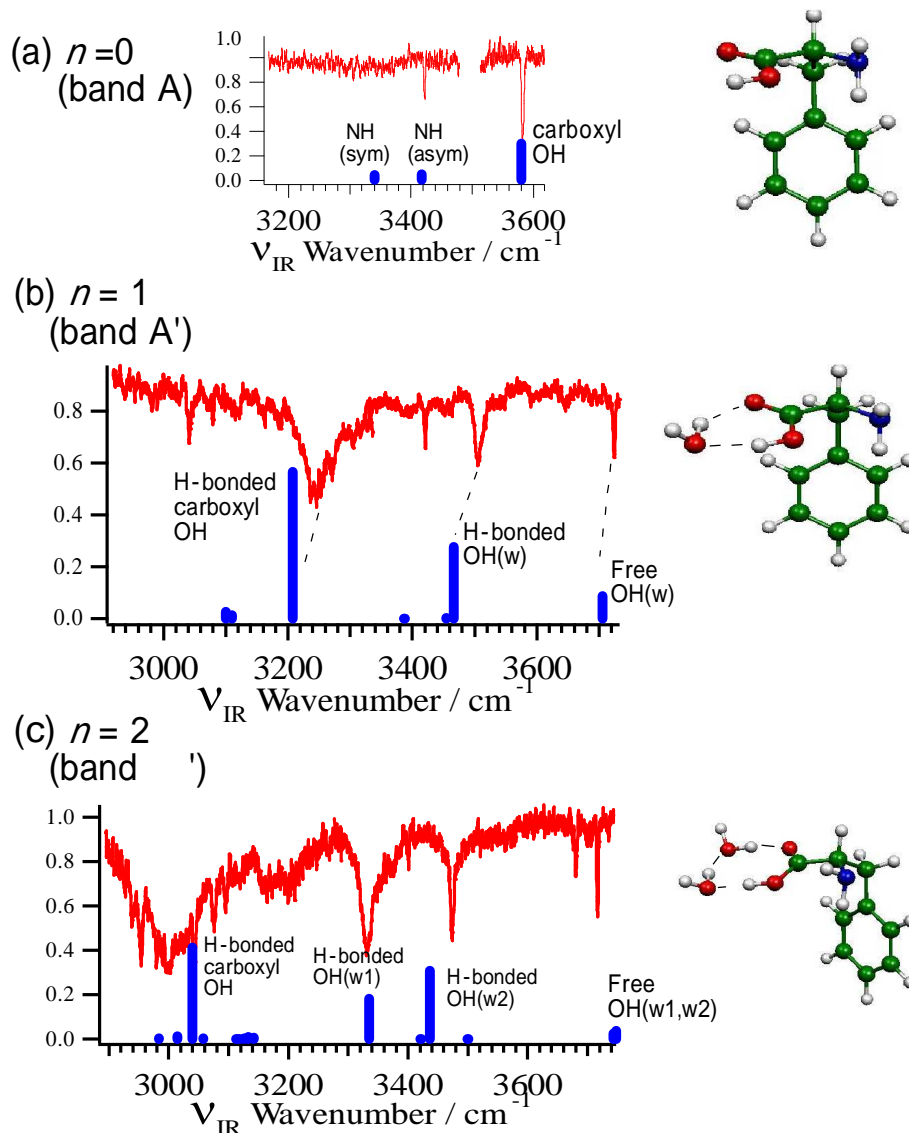


図2 *L*-Phenylalanineおよびその水和クラスター (*L*-Phe-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ ) の IR-UV二重共鳴スペクトル ( $n = 0, 1, 2$ )