

3B03

温度制御した溶媒和プロトン化ジペプチドの紫外光解離分光

(神戸大院理) 野口直樹、藤原亮正、山田勇治、石川春樹、富宅喜代一

【序】温度と溶媒分子数を変数とした気相クラスターの研究は、構造と反応性を分子レベルで理解するために重要である。我々はスプレーイオン源と温度可変多重極型イオントラップを備えた光解離分光装置を製作し、温度制御した気相クラスターイオンの分光学的研究を行っている。これまで生体分子を構成するペプチドに注目して、トリプトファンを含むペプチドのプロトン付加位置と幾何構造、電子構造の関係を調べてきた[1]。今回、ペプチドの構造に対する溶媒和と温度の影響を明らかにするため、メタノールが溶媒和したプロトン化トリプトファンとアラニルトリプトファンの紫外光解離分光を、溶媒分子数と温度を変数として行った。

【実験】 $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$, $\text{Ala-TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ はスプレーイオン化法によって生成し、八重極型イオンガイドとイオンベンダーを通して四重極型質量フィルター 1 に導入した。質量選別したイオンを温度可変多重極型イオントラップで一定時間捕捉、冷却した後、解離光を照射し、フラグメントイオンを四重極型質量フィルター 2 で検出した。フラグメントイオン強度をモニターしながら解離光を波長掃引して光解離スペクトルを得た。構造最適化は B3LYP/6-31++G(d,p) で行った。

【結果と考察】インドール環の $\pi\pi^*$ 遷移のエネルギー領域で測定した $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ の紫外光解離スペクトル (20 K) を図 1 に示す。 TrpH^+ では 35100 cm^{-1} に S_1-S_0 遷移が観測される。ブロードな特徴は、 $\pi\pi^*(L_b)$ 状態と解離性の $\pi\sigma^*_{\text{N-H}}$ 状態の相互作用が強く励起状態の

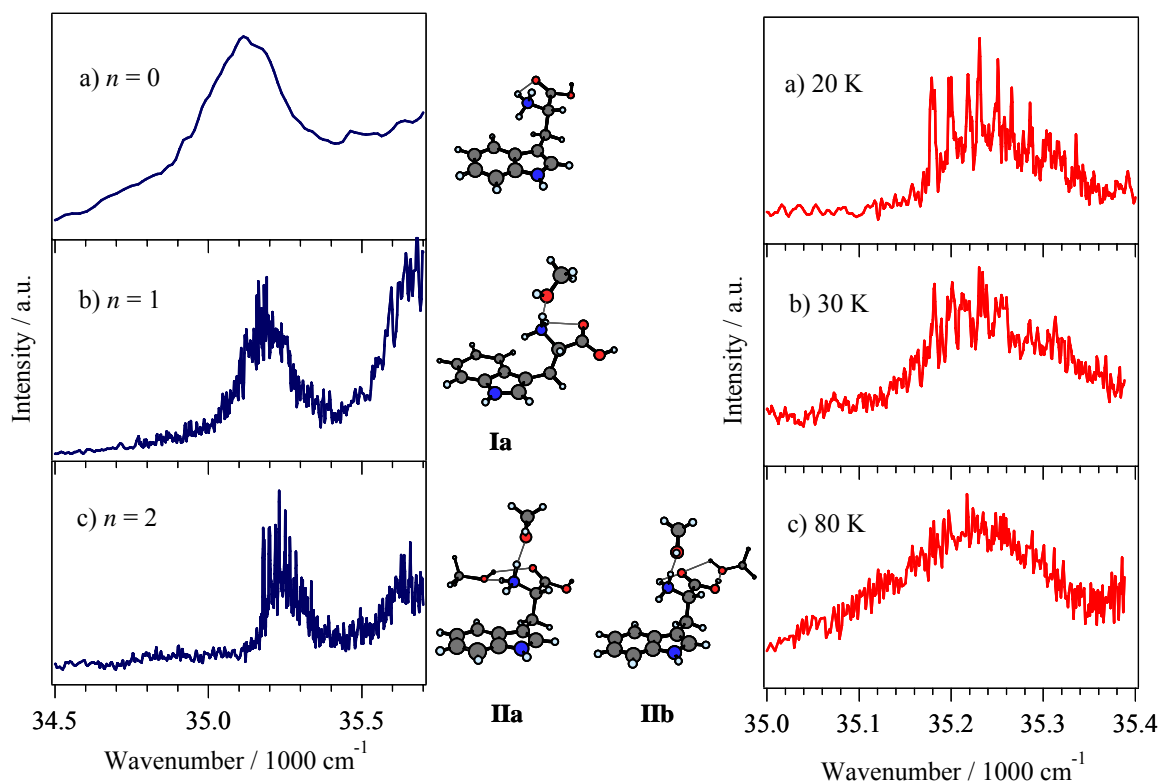


図 1. $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ の紫外光解離スペクトル (20K)

図 2. $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の紫外光解離スペクトル

寿命が短いためと解釈されている[2]。メタノール分子が付加するとバンド幅が狭くなり、 $n = 2$ のとき、ブロードなバンドにシャープなスペクトルが重なって観測された。図 2a に $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の拡大したスペクトル (20 K) を示す。この様な溶媒和に伴うスペクトルの変化は Rizzo らが報告している $\text{TrpH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の結果と類似する[3]。メタノール 2 分子が NH_3^+ 基に直接配位した閉じた構造 **IIa** では、 $\pi\sigma^*_{\text{N-H}}$ 状態が高エネルギー側にシフトし $\pi\pi^*$ 状態との相互作用が弱まるため、励起状態の寿命が長くなりバンド幅が狭くなると考えられる。温度を変数とした $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の紫外光解離スペクトルを図 2 に示す。温度を上げるとブロードなバンドの強度が増大し、80 K ではシャープなバンドが消失している。この変化の原因に、溶媒分子が移動した異性体の存在が挙げられる。異性体 **IIb** はメタノール分子が NH_3^+ 基とカルボキシル基にそれぞれ配位した構造で、**IIa** より 1.6 kcal/mol 安定である。**IIa** の NH_3^+ 基に直接配位したメタノール分子がカルボキシル基に移動した異性体 **IIb** が増加し、ブロードなバンドが増強した可能性が考えられる。

$\text{Ala-TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ の紫外光解離スペクトル (20 K) を図 3 に示す。 Ala-TrpH^+ では TrpH^+ に比べて $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 低エネルギーシフトしたブロードなバンドが観測され、 NH_3^+ 基とインドール環の相互作用によって L_a 状態が安定化すると報告されている[1]。メタノールが 2 分子付加すると (図 3b) 低エネルギー側のバンド強度が減少し、 TrpH^+ の S_1-S_0 遷移のエネルギー領域である 34980 cm^{-1} にバンドが観測された。 $\text{Ala-TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の最安定構造 **IIIa** はメタノールが NH_3^+ 基に直接配位した構造をしており、 NH_3^+ 基とインドール環の間にメタノール分子が入り込んでいる。この溶媒和構造によって NH_3^+ 基とインドール環の相互作用が弱まり、 L_a 状態の安定化が抑えられたと考えられる。 35000 cm^{-1} のバンド強度増大は、温度を 80 K に上げた Ala-TrpH^+ の紫外光解離スペクトルでも観測されており、 NH_3^+ 基とインドール環の相互作用が弱い構造異性体の吸収と帰属されているが、この傾向は溶媒和による今回の結果と一致している。

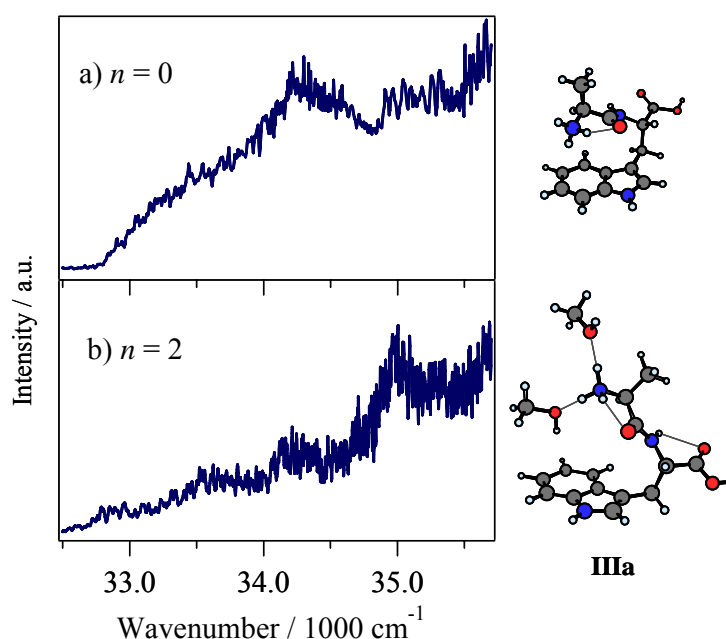


図 3. $\text{Ala-TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ の紫外光解離スペクトル (20 K)

- [1] A. Fujihara, H. Matsumoto, Y. Shibata, H. Ishikawa, K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
 [2] G. Gregoire, C. Jouvret, C. Dedonder, A. L. Sobolewski, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6223 (2007).
 [3] S. R. Mercier, O. V. Boyarkin, A. Kamariotis, M. Guglielmi, I. Tavernelli, M. Cascella, U. Rothlisberger, T. R. Rizzo, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16938 (2006).