

2A09

レーザー脱離法により気相孤立化した尿酸及びその一水和物の異性体構造
(横浜市大院・生命ナノ) ○浦島周平, 浅見祐也, 三枝洋之

【序】 グアニンやアデニンといったプリン塩基は生体内でヌクレオチドとして存在し、水と相互作用しながら様々な役割を担っている。一方でプリン塩基の代謝最終生成物である尿酸[図 1(a)]は疎水性分子として知られ、これまで結晶中及び水溶液中の構造が議論されてきた。**[1]** しかし現在まで気相中にある尿酸の構造を実験的に報告した例はなく、孤立分子レベルでの水との相互作用も明らかになっていない。そこで本研究では孤立気相系にある尿酸と水との相互作用を実験的に明らかにするため、尿酸単量体及びその一水和物の微細構造決定を試みた。

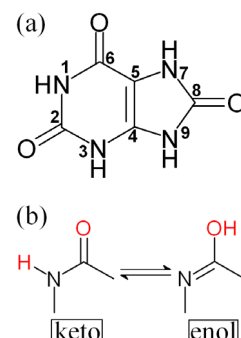


図 1. (a)尿酸の構造式.
(b)尿酸に見られる keto/enol 互変異性.

【手法】 レーザー脱離-超音速分子線法によって尿酸単量体及びその一水和クラスターを生成**[2]**し、二光子共鳴イオン化(R2PI)法により UV スペクトルを、赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法により振動スペクトルを測定した。更に一水和物では、赤外レーザーにより異性体選択的に振動励起することで、UV スペクトル中に共存する異性体を分離することを試みた。これにより照射した赤外レーザーを吸収しない異性体のみの UV スペクトル (IR-purified UV スペクトル) を得ることができる。またこれらの結果を解析するため、量子化学計算を行った。

【結果と考察】 図 2, 3 に尿酸単量体及び一水和物の安定構造を示した。単量体では一つの異性体の特異的に安定であるのに対し、一水和物では多くの異性体が同程度の安定性を持つことが分かる。このように尿酸が特異的に安定な水和サイトを持たないということは、分子の疎水性を反映していると考えられる。

図 4(a)は尿酸単量体の IR-UV スペクトルである。4 つの NH 伸縮振動がすべて観測されたことから、このスペクトルは all-keto 構造と帰属され、enol 体に由来する OH 伸縮振動は観測されなかった。

図 4(b)(c)は、異なる UV 波長 [図 5(a)に矢印で示す] をプローブして測定した一水和物の IR-UV スペクトルである。図 4(b)では、単量体で観測された 4 本のピークの

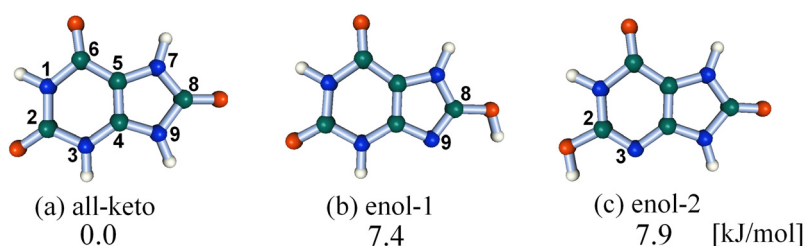


図 2. 尿酸単量体の安定構造と相対エネルギー.
計算レベル: CCSD(T)/6-311++G(d,p) SP // M06-2X/6-311++G(d,p) Opt.

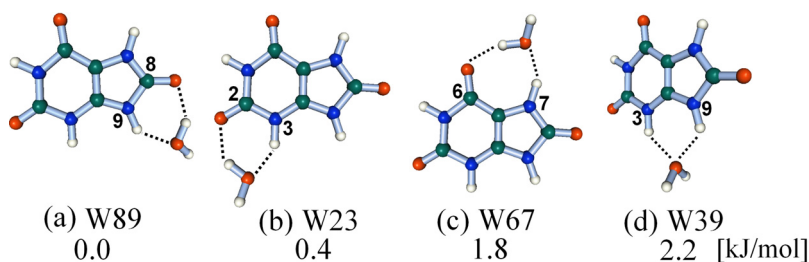


図 3. 尿酸一水和物の安定構造と相対エネルギー.

うち、free-N9H のバンドが消失し、 3322cm^{-1} に水素結合したバンド(bound-N9H)が現れる。このことから、図 4(b)に観測された異性体は N9H に水和した構造 W89 に帰属される。同様に、図 4(c)では単量体で観測されたピークのうち free-N3H のバンドが消失し、 3266cm^{-1} に水素結合バンドが現れることから異性体 W23 と帰属できる。

以上より、UV スペクトル中には最安定な一水和物 W89 と W23 が共存することがわかった。しかしこれ以外の異性体 W67 と W39 も共存している可能性を検討する必要がある。そこで我々は IR-purified UV スペクトルを測定した。図 5(b)は、赤外レーザー光を free-N9H 伸縮振動に共鳴させた場合の UV スペクトルであり、N9H に水和した異性体 W89 と W39 の観測が可能である。一方図 5(c)は、free-N3H 伸縮振動に共鳴させたスペクトルであり、N3H に水和した異性体 W23 と W39 が観測できる。しかし IR off の UV スペクトル 5(a)は、IR on のスペクトル 5(b)と 5(c)の和として再現され、異性体 W89 と W23 のみが存在すると結論した。異性体 W89 のスペクトル 5(b)には 84cm^{-1} 、異性体 W23 のスペクトル 5(c)には 46cm^{-1} のプログレーションが観測され、それぞれ電子励起状態で水和構造が変化していることを示す。

以上、IR-purified UV スペクトルの測定により、尿酸一水和物には最安定な 2 つの異性体のみが共存する事を明らかにした。この手法は UV スペクトルが複雑に重なりあった水和物系に対し特に有効であり、今後多くの分子種への応用が期待される。

以上、IR-purified UV スペクトルの測定により、尿酸一水和物には最安定な 2 つの異性体のみが共存する事を明らかにした。この手法は UV スペクトルが複雑に重なりあった水和物系に対し特に有効であり、今後多くの分子種への応用が期待される。

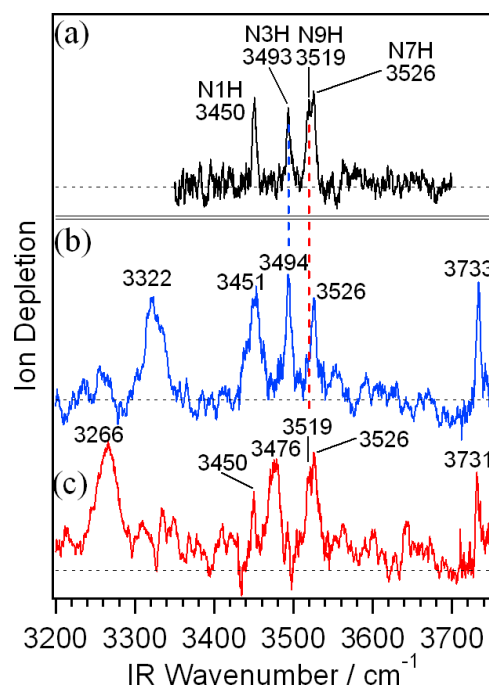


図 4. 尿酸単量体及び一水和物の振動スペクトル. (a)単量体, (b)(c)一水和物.

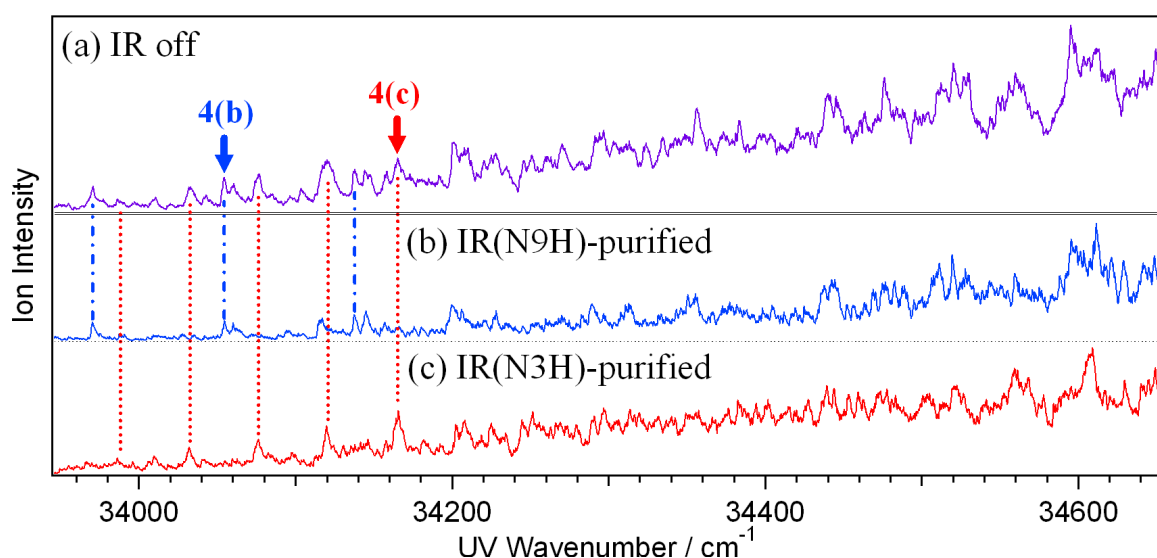


図 5. 一水和物の UV スペクトル. (a) IR off. 矢印(↓)は図 4(b),(c)の IR-UV スペクトル測定に用いた UV ピークを示す。(b) IR(N9H)-purified UV スペクトル. (c) IR(N3H)-purified UV スペクトル.

【文献】

- [1] Mishra, C. P.; Shukla, K. M. *J. mol. Struct.*, 1996, 337, 247.
- [2] 塚島、浅見、元田、塚本、早川、三枝、本討論会 2011, 2P018.