

### 3P006

#### キラル分子が配位したプロトン化トリプトファン光学異性体の紫外光解離

(大阪府立大学) ○藤原亮正, 佐藤敬, 前田直人, 早川滋雄

#### UV photolysis of protonated tryptophan enantiomers on chiral molecules

(Osaka Prefecture Univ.) ○Akimasa Fujihara, Takashi Sato, Naoto Maeda, Shigeo Hayakawa

【序】蛋白質はL-アミノ酸から、核酸はD-糖から構成されるが、生体分子の光学異性体比偏りの起源については明らかにされていない。宇宙空間で観測されている分子( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ )の低温マトリックスに紫外光を照射するとアミノ酸前駆体が観測され、宇宙環境下でのアミノ酸生成の可能性が示唆された[1]。しかし生成物はラセミ体であり光学異性体比の偏りは検出されていない。近年、隕石からのL体過剰アミノ酸の検出[2]や天体での円偏光の観測[3]などから、光学異性体比偏りの起源が地球外であるという仮説が示された。これに基づき、放射光を用いた円偏光によるアミノ酸の不斉分解実験が行われているが、いずれの結果もエナンチオ過剰は1%程度となっている[4]。結晶面への不斉吸着[5,6]や不斉合成[7]などが提案されているが、光学異性体比の偏りに至る決定的な確証が得られておらず、分子進化における不斉導入のシナリオを構成する新たな仮説の提案と検証が求められている。

本研究では、L体過剰が隕石から検出された分析結果に着目し、光学活性な物質に付加したアミノ酸の直線偏光による不斉分解反応を、宇宙環境に類似した極低温孤立状態で実験的に検討する。宇宙空間でラセミ体が生成するが、光学活性な物質に付加した状態では、直線偏光でもD体が選択的に光分解してL体過剰が生じた、という光学異性体比偏りの起源に関する新たな仮説の提案と実証を目的としている。今回、アミノ酸光学異性体分離カラムとして使用される(+)-(18-クラウン-6-エーテル)-2,3,11,12-テトラカルボン酸(18C6TA)[8]を光学活性な物質のモデル分子として、温度制御したプロトン化トリプトファン( $\text{TrpH}^+$ )光学異性体の紫外光解離過程を検討した。

【実験】スプレーイオン化法で生成した $\text{TrpH}^+$ 光学異性体と(+)-18C6TAの1:1錯体を、質量フィルターで質量選択し、温度可変イオントラップ(8–350 K)に導入した。Heガスとの多重衝突によって温度制御した後、励起光(266 nm)を照射し、反射型飛行時間質量分析計でフラグメントイオンを検出した[9]。錯体の構造最適化はGaussian09を用いてB3LYP/6-31+G(d)レベルで行った。

【結果と考察】図1に温度制御(9–300 K)した D-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA と L-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA の紫外光解離質量スペクトルを示す。キラルクラウンエーテル上での解離反応として CO<sub>2</sub> 脱離が D 体と L 体に共通して観測された。極低温領域の D-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA では C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 結合開裂による NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 脱離が観測された。DFT 計算から得られた錯体の安定構造を図2に示す。L 体では NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基がエーテル環と水素結合しているのに対して、D 体では分子間で C<sub>α</sub>-H...O 水素結合が形成され、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基の水素原子の一つがエーテル環から外れた構造となる。これらの構造はアミノ酸光学異性体分離に関する X 線結晶構造解析と NMR 測定の結果[8]と一致しており、光解離の違いにキラル分子間の相互作用が関係していることが示唆された。

温度の上昇に伴って D 体の NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 脱離が抑制され、室温では L 体と類似した紫外光解離反応となった。この温度依存性の要因に、D-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA の NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基がエーテル環に入り込んだ L 体類似の安定構造への異性化が挙げられる。以上の結果から、光学活性な物質に付加したアミノ酸が、極低温孤立状態下の不斉光分解反応によって L 体過剰となる可能性が実験的に示された。発表ではキラル分子錯体の構造と紫外光解離過程について議論する。

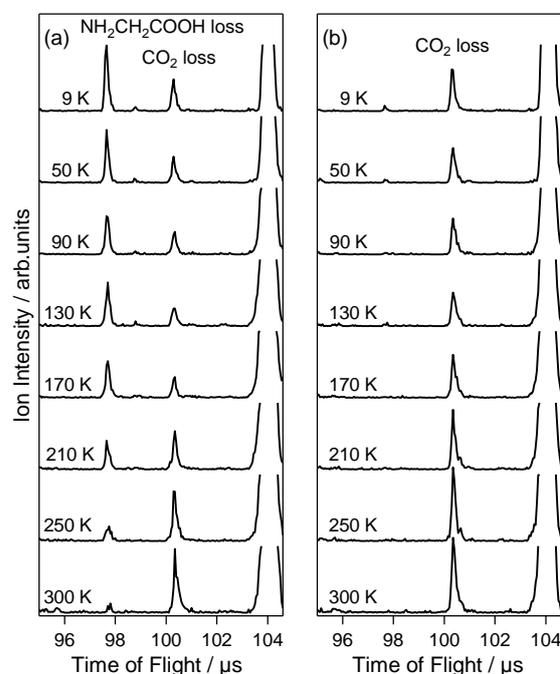


図1. (a) D-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA と (b) L-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA の紫外光解離スペクトル。励起光は266 nm.

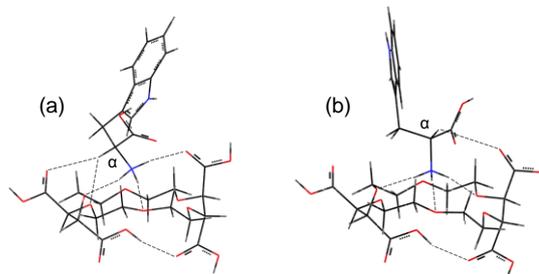


図2. (a) D-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA と (b) L-TrpH<sup>+</sup>-(+)-18C6TA の安定構造. B3LYP/6-31+G(d) レベル.

【文献】 [1] M.P. Bernstein et al., *Nature*, 416 (2002) 401. [2] J.R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* 275 (1997) 951. [3] J. Bailey et al., *Science* 281 (1998) 672. [4] C. Meinert et al., *Phys. Life Rev.* 8 (2011) 307. [5] R.M. Hazen, T.R. Filley, G.A. Goodfriend, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98 (2001) 5487. [6] C.A. Orme et al., *Nature* 411 (2001) 775. [7] K. Ruiz-Mirazo, C. Briones, A. Escosura, *Chem. Rev.* 114 (2014) 285. [8] H. Nagata, Y. Machida, H. Nishi, M. Kamigauchi, K. Minoura, T. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82 (2009) 219. [9] A. Fujihara, T. Sato, S. Hayakawa, *Chem. Phys. Lett.* 610-611 (2014) 228.