3P007

## 温度制御した L-アミノ酸クラスター中での 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)〇前田直人,藤原亮正,早川滋雄

## UV photodissociation of protonated tryptophan enantiomers in temperature-controlled L-amino acid clusters (Osaka Prefecture Univ.) ○Naoto Maeda, Akimasa Fujihara, Shigeo Hayakawa

【序】隕石からL体過剰のアミノ酸が検出[1]されたことから、星間分子雲が生体関連分子の 生成と進化過程に重要な役割を果たした可能性が議論されている。有機物や鉱物、氷の微粒 子が存在する星間分子雲(10–100 K)で起こる光化学反応に関して、宇宙空間で観測されている 分子の低温マトリックスを模擬分子雲としたアミノ酸の無生物的生成実験が多く行われてい る[2]。しかし生成物はラセミ体であり光学異性体比の偏り(ホモキラリティ)は検出されてい ない。また、実験的な難しさから固相と液相に限られており、宇宙環境に類似した極低温孤 立状態の分子雲を反応場とした実験的研究は非常に限られている。ナノメートル領域ではサ イズに依存した特異的な性質を示す可能性があるため、サイズと温度を規定した気相クラス ター研究が星間分子雲における化学反応の理解に重要だと考えられる。

気相でのセリン八量体 Ser<sub>8</sub>の高い安定性とホモキラル選択性が報告されており[3]、生体分子のホモキラリティの起源にアミノ酸クラスターが関与した可能性が示唆されている。光学活性な分子に付加したアミノ酸の不斉光分解反応が、極低温孤立状態下の実験で報告されている[4]。本研究では、セリンクラスターのホモキラル選択性が、他のアミノ酸光学異性体比の偏りを誘起する可能性を検討するため、温度制御した L-セリンクラスター (L-Ser)m 中でのトリプトファン(Trp)光学異性体の紫外光解離実験を行った。

【実験】0.5 mM Trp 光学異性体と 2 mM L-Ser の水/メタノール混合溶液のスプレーイオン化 で生成したプロトン化アミノ酸クラスターH<sup>+</sup>(Trp)<sub>n</sub>(L-Ser)<sub>m</sub>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)を照射して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。

【結果と考察】図1にスプレーイオン化で生成して温 度可変イオントラップで 8 K に冷却した H<sup>+</sup>(L-Trp)<sub>n</sub>(L-Ser)<sub>m</sub> の質量スペクトルを示す。H<sup>+</sup>(L-Ser)<sub>4</sub> と H<sup>+</sup>(L-Ser)<sub>8</sub>, L-Ser がL-Trp に置換した H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>m</sub> と H<sup>+</sup>(L-Trp)<sub>2</sub>(L-Ser)<sub>m</sub> が観測され、L 体と D 体で同様 の結果が得られた。(n + m) が偶数のクラスターが主 に観測されることから、アミノ酸二量体を1 組とする アミノ酸クラスターが生成したと考えられる。



(L-Ser)<sub>m</sub>中での Trp 光学異性体の光化学反応を検討するため、266 nm で Trp のインドール 環を  $\pi\pi^*$  状態に励起[5]した H<sup>+</sup>(Trp)(L-Ser)<sub>m</sub>の紫外光解離質量スペクトルを測定した。H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)と H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser) のスペクトル(図 2)では、L-Ser の蒸発による TrpH<sup>+</sup> (m/z 205) とその NH<sub>3</sub> 脱離生成物 (m/z 188), TrpH<sup>+</sup> の光解離で報告されている生成物 (m/z 146, 144, 132, 130) [5]が観測され、光学異性体間で反応性の違いが検出されなかった。図 3a に示す H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub> の紫外光解離では、(L-Ser)<sub>2</sub>の蒸発による H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)が主生成物となった。 L-Ser が 1 分子蒸発して生成する H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>2</sub>のイオン強度が弱く、H<sup>+</sup>(L-Ser)<sub>2</sub> も観測さ れたことから、H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub> はアミノ酸二量体を 1 組とした構造をとると考えられ、図 1 の質量スペクトルの結果とも一致する。ホモキラル H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub> の紫外光励起ではアミ ノ酸の蒸発が起こり、クラスター中でのアミノ酸の光分解反応は観測されなかった。

ヘテロキラルである H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub>の紫外光解離質量スペクトルを図 3b に示す。ホモキ ラル同様に(L-Ser)<sub>2</sub>の蒸発による H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser)が観測され、アミノ酸二量体を 1 組とした 構造をとると考えられる。また、H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser) から CO<sub>2</sub>が脱離した生成物 (*m*/2266) が観 測された。CO<sub>2</sub>脱離は低温マトリックス中の NH<sub>2</sub>基と COOH 基を持つ中性アミノ酸の主な紫 外光分解反応として報告されている[6]。H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub>では、H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser)<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>(L-Trp)(L-Ser), H<sup>+</sup>(D-Trp)(L-Ser) の紫外光励起で観測されなかった CO<sub>2</sub>脱離がクラスター中のアミノ酸 光分解反応として進行することが明らかになった。



【文献】[1] J.R. Cronin, S. Pizzarello, Science 275 (1997) 951. [2] C. Meinert et al., Phys. Life Rev. 8 (2011) 307. [3] S.C. Nanita, R.G. Cooks, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 554. [4] A. Fujihara, T. Sato, S, Hayakawa, Chem. Phys. Lett. 610-611 (2014) 228. [5] H. Kang et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 394. [6] P. Ehrenfreund, M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, Astrophys. J. 550 (2001) L95.