

(8) ESRによる劣化機構の研究

真空紫外域SR光を77Kで照射したN-アセチル-D,L-アラニンに生成するラジカル

峯岸安津子, 相馬純吉, 丑田公規 (理化学研究所).

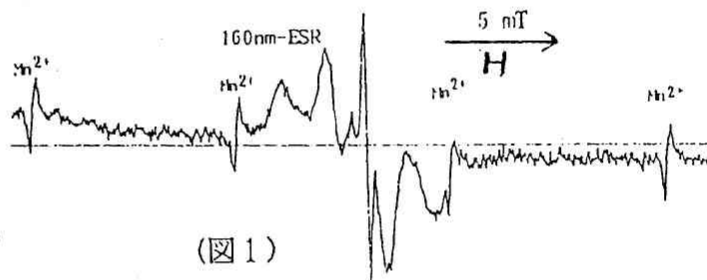
N-アセチル-D,L-アラニンは、生物学的に重要なペプチド鎖 $-CO-NH-$ を持つ高分子 (peptides) のモデル化合物の一つである。この simple peptide への真空紫外域SR光 (155-160nm) の低温照射により生成するラジカルをESRを用いて調べた。

1) 液体チッソ温度で固体サンプルに真空紫外域の軌道放射光 (SR光) を照射し、つづいて、77KでXバンド電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定するための装置を試作した (SR-ESR Dewarと略す)。照射から測定終了までSR-ESR Dewar内を真空 (SR光照射時 10^{-6} Torr) に、試料板を液体チッソ温度に保つことができる。

2) SR-ESR Dewarを用いたN-アセチル-D,L-アラニン ($CH_3CONHCH(CH_3)COOH$) の真空紫外域SR光77K照射および77K ESR測定。

照射は東大物性研SOR (0.4 GeV) のBL5で行い、イオン化しきい値に近い155nm, 160nmのSR光および235nmSR光をFluence $10^{16}-10^{17}$ photon/sample-plate で照射した155nmと160nmのSR光を

照射したNアセチルD,Lアラニンは同じESRスペクトル (図1) を与える。このスペクトルは少なくとも2種類のESRスペクトルが重なっており、その1つ (ラジカルI) は、真空中室温で γ 線照射することにより生成する安定な



脱カルボキシルラジカル ($CH_3-CO-NH-\dot{C}HCH_3$) と同じである。他の1つ (ラジカルII) は235nm SR光を77Kで照射した際の77K ESRスペクトルに等しく、($\dot{C}HCH_3COO-$) のスペクトルに酷似しているが、目下重水素化合物を用いて同定中である。

ラジカルIの生成は、155-160 nm 光を吸収した親分子の高励起 Rydberg状態を經由して起こると推定される。 γ 線77K照射の場合は、77Kで先ずイオンラジカルのESRスペクトルが観測され、次いで昇温によりラジカルの変換をへて、室温ラジカルIがえられる。これに反し、今回の155-160 nm SR光77K照射では、イオンラジカルのESRスペクトルは観測されていない。

235nmSR光の77K照射でのラジカルIIの生成は、 $-CO-NH-$ の $n-\pi^*$ 遷移の禁制が破れ、 π^* 準位を経て中性切断が起こるためと考えられる。このラジカルIIが、155nm, 160nmのSR光照射で生成したことは、155-160 nm 近辺において、235nm吸収に関連した高励起束縛準位が存在し、ここへの遷移から、 π^* を経てラジカルIIが生成したのではないかと推定される。

Hatano¹⁾によれば「イオン化のしきい値近傍では 直接イオン化断面積は光吸収断面積の1%以下であり、吸収エネルギーの殆どが超励起を經由した中性切断化に費やされる」我々の結果も此の領域で直接イオン化はほとんど起きず、中性断片化への励起状態が幾通りも (少なくとも2種類は) 存在する事を示している。

1) Hatano, Y. (1988) Radiochimica Acta 43, 119.