

3P009

ジェット冷却した Z (N-carbobenzyloxy) -アミノ酸の赤外分光

(東工大・資源研) ○眞柄宏司, 宮崎充彦, 石内俊一, 藤井正明

【序】近年、生体内における機能発現のメカニズムを分子論的に解明することを目的として、アミノ酸およびポリペプチドの気相分光研究に興味を持たれている。アミノ酸を起点としてボトムアップ的にポリペプチドの構造を理解するためには、主鎖のアミドの構造と、末端カルボキシル基の構造を精密に解析することが重要であると考えられる。

Z-アミノ酸はアミノ酸の窒素原子に Z 基 (carbobenzyloxy 基) が結合した分子であり、分子内にアミド結合をもつため、アミノ酸がペプチド結合を形成した際の最も簡便なモデルと考えられる。本研究では、ピロリジン環によって窒素原子の結合が閉じた特殊な構造を持つプロリンに注目した。プロリンはアミド NH 結合が失われることからペプチド鎖内で NH 水素結合を持たない特殊な構造をとるため、そのポリペプチド鎖の構造に興味を持たれている。そこで本研究では、Z-プロリンに対して種々の超音速ジェット・レーザー分光法を適用し、電子スペクトルと赤外スペクトルを用いて、そのアミド結合の安定構造を決定することを目的とした。

【実験と計算】120°Cに加熱気化した Z-プロリンをネオンガス (2.5 気圧) と共に真空チャンバー内に噴出して超音速ジェット冷却した。この Z-プロリン分子に共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法を適用し、電子スペクトルを測定した。さらに IR-UV 二重共鳴分光法により IR dip スペクトル及び IR-UV ホールバーニングスペクトルを測定し、コンフォーマーの識別と、それぞれのコンフォーマーの分子振動を観測した。量子化学計算により構造最適化と振動数計算を行い、これに基づいて観測された基底状態の振動を帰属した。

【結果と考察】図 1 にジェット冷却した Z-プロリンの $S_1 \leftarrow S_0$ REMPI スペクトルを示す。37588 cm^{-1} に弱いバンドが、38100~38150 cm^{-1} の領域に強いバンドが複数観測された。これらのうち強く観測された band1~band4 をプローブして得られた IR dip スペクトルを図 2(a)~(d) に示す。その振動数から 2800~3000 cm^{-1} 付近のバンド群をメチレン鎖の CH 伸縮振動、3000~3100 cm^{-1} 付近のバンド群を芳香環の CH 伸縮振動、3500~3600 cm^{-1} のバンドを OH 伸縮振動と帰属した。

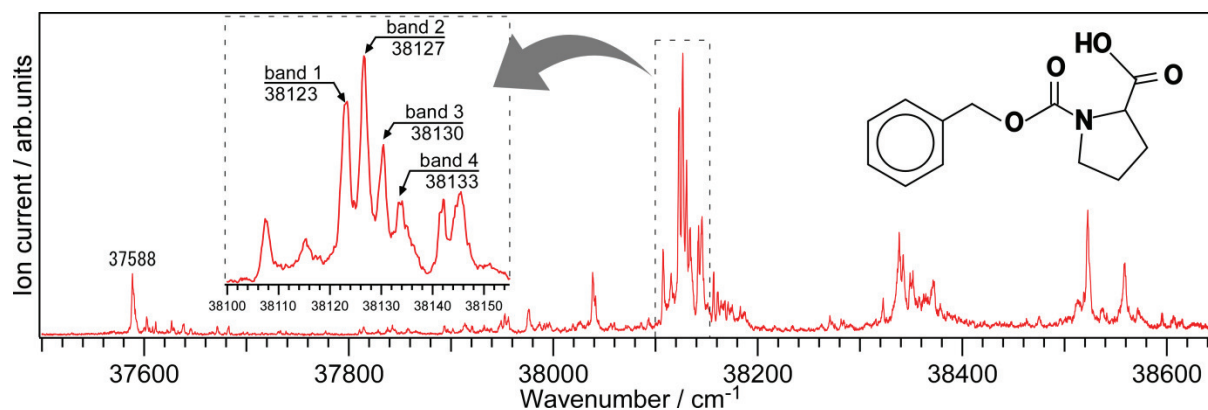


図 1 Z-proline の REMPI スペクトル

4つのIR dip スペクトルの振動数はOH、CHのいずれについても僅かに異なっており、REMPI スペクトルのband1~band4は異なるコンフォマーの電子遷移であると予想される。また、OH伸縮振動の振動数をフェニルアラニンなどの結果と比較すると、これらのOH結合は明らかに水素結合をしていないことが分かる[1]。

図2(e)、(f)に量子化学計算により得られたZ-プロリンの安定コンフォマーの構造と相対エネルギー、および振動数計算の結果を示す。計算からは多くの安定コンフォマーが予測されるが、大きく分けて、プロリンのカルボキシル基がアミドのカルボニル基に水素結合した「OH→O=C型」と、水素結合のない「OH free型」が得られる。図2にはこれまでに得られた各グループの最安定構造を代表として示した。これらのグループのエネルギー差を比較すると、「OH→O=C型」の方が 1000 cm^{-1} 以上安定であると予想されている。一方、観測された赤外スペクトルから明らかなように、その振動スペクトルは「OH free型」でよく再現され、観測されたコンフォマーはエネルギー差から予想される構造とは大きく異なることが分かった。

続いて、band1をプローブしたIR dip スペクトルにおける 3583 cm^{-1} のOH伸縮振動、band2の 3579 cm^{-1} のOH伸縮振動、band3の 2972 cm^{-1} のCH伸縮振動、band4の 3545 cm^{-1} のOH伸縮振動をそれぞれプローブしてIR-UVホールバーニングスペクトルを測定した。その結果、これら4つのバンドは異なるコンフォマーの電子遷移であり、少なくとも4つの安定なコンフォマーが存在することが分かった。また、 37588 cm^{-1} のバンドには複数のコンフォマーの電子遷移が重なっていることも明らかとなった。発色団であるギ酸ベンジルのREMPIスペクトルとの比較から、 37588 cm^{-1} のバンドをオリジンバンドと帰属した。

以上のことから、Z-プロリンでは、エネルギー的に非常に不利であると予想されるにも関わらず、観測される複数の安定コンフォマーの全てが分子内水素結合を持たない「OH free型」構造であることが分かった。発表では詳細な量子化学計算の結果を示し、「OH free型」構造が観測される理由も含め、Z-プロリンの安定コンフォマーについて議論する。

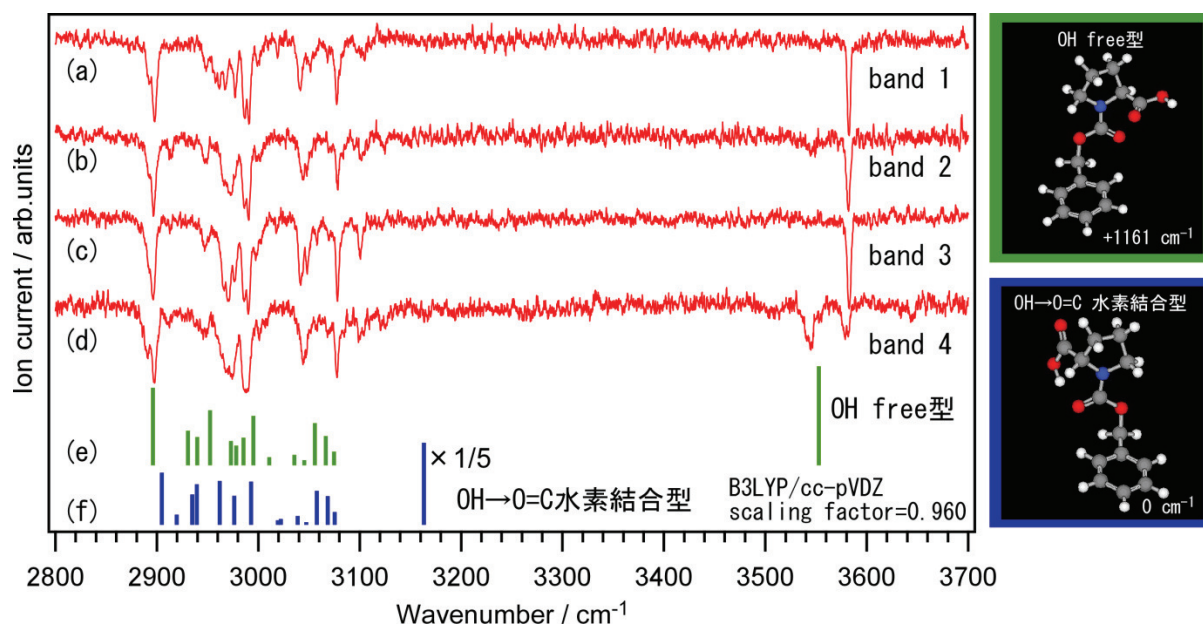


図2 Z-prolineのIR dip スペクトルと量子化学計算(B3LYP/cc-pVDZ)の結果

[1] T. Ebata, T. Hashimoto, T. Ito, Y. Inokuchi, F. Altunusu, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4783 (2006)