

3P010 レーザー脱離・超音速ジェット分光法によるチロシンの気相分光

—コンフォマーの再帰属—

(東理大・理¹, 東工大・資源研²) ○下菌 遥子¹, 山田 浩平², 石内 俊一², Chakraborty Shamik², 築山 光一¹, 藤井 正明²

【序】芳香族性アミノ酸の1つであるチロシンは、例えば光活性黄色タンパク質 (PYP) の様にタンパク質の活性中心及びその周辺で重要な働きを担っていることが多い。また、これまで我々がコンフォメーションの研究を行ってきたカテコールアミン神経伝達物質の前駆体であり [1, 2]、そのコンフォメーションの研究は基本的でありかつ重要なテーマであると言える。気相中ではコンフォメーションを異性体として分光学的に区別できるため、チロシンは生体関連分子の気相分光研究におけるベンチマーク的な分子として、超音速ジェット分光の黎明期より数多くの研究が報告されている。チロシン同様、フェニルアラニンもベンチマーク的な分子として多数報告されており、気相中でのコンフォマーの数 (6 個[3]) やそれぞれの構造はほぼ確定されている。一方、チロシンでは、コンフォマーの数ですら諸説錯綜しており (10 個[4]、8 個[5]、7 個[6])、未だ確定的な報告がなされていない。その原因は、チロシンはフェニルアラニンに比べて熱分解しやすく、またレーザー脱離法を用いても比較的脱離効率が低いため、S/N の高いスペクトルの測定が難しいためであると思われる。

そこで、我々は脱離効率を大きく改善した独自のレーザー脱離・超音速ジェット法をチロシンに適用し、共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法、ホールバーニング(HB)分光法、IR dip分光法及び量子化学計算を用いて、コンフォマーの数とそれぞれの構造の再検討を試みた。

【実験】チロシンとカーボンブラックの混合物をグラファイトディスク側面に塗布し、そこに 1064 nm を照射して脱離・気化させた。これをパルスバルブから噴射した Ar ガス (よどみ圧: 40 bar) で押し流し、ジェット冷却した。これをスキマーで分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射して、生成したイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。紫外レーザーを波長掃引して REMPI 分光法により電子スペクトルを測定した。この方法では共存するコンフォマーの電子遷移が同時に観測されるため、HB 分光法を用いてこれら

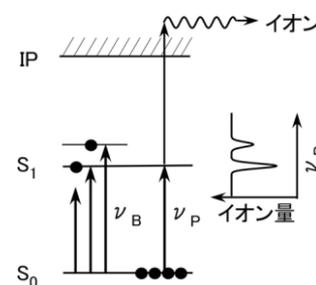


Fig.1 HB 分光法の原理

を区別した (Fig.1)。第1の紫外レーザー (ν_P) を特定のコンフォマーの電子遷移エネルギーに固定することで特定のコンフォマーのみを選択的にイオン化する。このイオン量をモニターしながら第2の紫外レーザー (ν_B) を ν_P よりも前に照射し波長掃引する。 ν_B が電子遷移エネルギーに一致したときに、電子励起によって基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量が減少する。従って、 ν_P で選択した特定のコンフォマーの電子遷移をイオン量の減少として抽出できる。次に、区別したコンフォマーに対して IR dip 分光法を適用し赤外スペクトルを測定した。原理は HB 分光法と同様であり、 ν_B として波長可変赤外レーザーを使用することで赤外吸収をイオン量の減少として観測する。実測の赤外スペクトルと量子化学計算で得られる理論赤外スペクトルを比較することでコンフォマーの構造を決定した。

【結果・考察】 Fig.2a に REMPI スペクトル、Fig.2b に HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルで観測された各バンド (A, B, C, ...) をモニターして HB スペクトルを測定すると A~L の計

12本の異なるHBスペクトルが観測され、チロシンは気相中で12個のコンフォーマーをもつことが明らかとなった。これらの多くは既に報告されている結果と一致しているが、E, K, Lは新発見のコンフォーマーの電子遷移である。最新の報告[6]ではコンフォーマーの数は7個とされており、我々が観測したREMPIスペクトルに観測されたバンドA, B, C, D, G, I, Jがそれぞれのコンフォーマーの0-0バンドと帰属されている。見落とされたバンドE, F, H, K, Lは、過去に報告されている

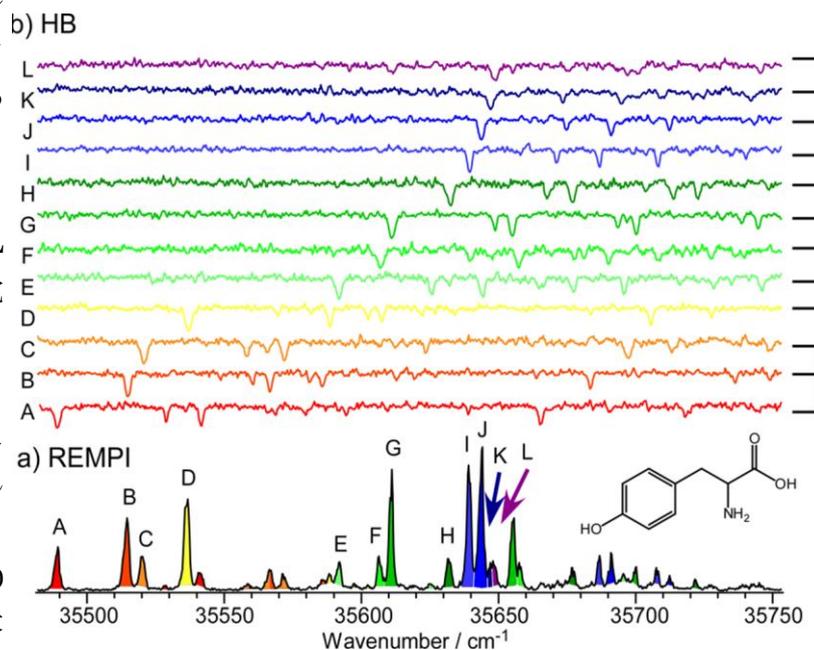


Fig.2 チロシンのREMPIスペクトル(a)とHBスペクトル(b)

REMPIスペクトル中では多数のバンドに埋もれてしまっているか、または他のコンフォーマーの振電遷移と帰属されている。この様に各コンフォーマーの電子遷移の分離が不十分であった原因は、冒頭で述べた様に、過去のREMPIスペクトルでは、そのS/Nが低いということだけではなく、ジェット冷却効果が不十分であった（過去の報告ではキャリアガスのよどみ圧は数bar）ことも考えられる。

12本のHBスペクトルの各バンドパターンを比較すると、バンドパターンが類似する6組のペアに分類できることが分かった (Fig.2b 右側)。これは過去の研究でも報告されているように[5,6]、各ペアではアミノ酸鎖のコンフォメーションは共通で、フェノールOH基の配向のみが異なる回転異性体の関係にあると考えられる。すなわち、アミノ酸鎖のコンフォメーションは6種類存在すると考えられる。このことは、フェノールOH基をもたないフェニルアラニンでは6個のコンフォーマーが共存することと符合する。すなわち、特定のアミノ酸コンフォメーションが*p*-位OH基の導入で特異的に安定化されることはないとするれば、Fig.3に示すようにチロシンの12個のコンフォーマーは極めて

自然に説明できる。

Fig.3に示すチロシン Phe の予想構造が正しいかを赤外スペクトル及び量子化学計算により確かめた。その詳細は講演で述べる。

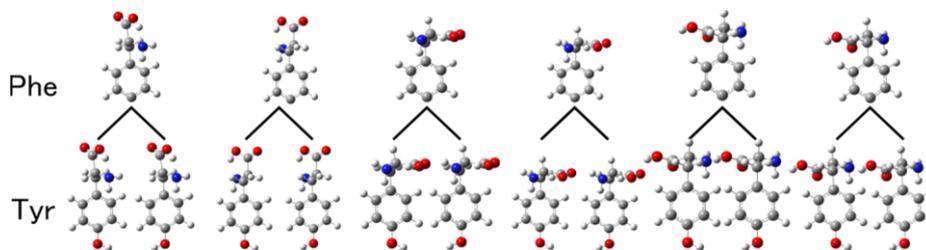


Fig.3 フェニルアラニンからチロシンへのコンフォメーションの発展

【参考文献】 [1] S. Ishiuchi et al., P.C.C.P., **13**, 7812 (2011)., [2] H. Mitsuda et al., J.P.C.L., **1**, 1130 (2010)., [3] Y. H. Lee et al., J.P.C.A, **108**, 69 (2004)., [4] L. I. Grace et al., J.M.S., **215**, 204 (2002)., [5] Y. Inokuchi et al., J.P.C.A, **111**, 3209 (2007)., [6] A. Abo-Riziq et al., J.P.C.A, **115**, 6077 (2011).