

2A05 レーザー脱離・超音速ジェット分光法によるチロシンの電子・赤外スペクトル

トル—最安定コンフォマーの特異性の考察

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

Electronic and infrared spectra of tyrosine by laser desorption supersonic jet technique—characteristic behavior of the most stable conformer

(Tokyo Tech; Chemical Resources Laboratory¹, Tokyo University of Science; Faculty of Science²)

Yoko Shimozono¹, Kohei Yamada¹, Koichi Tsukiyama², Shun-ichi Ishiuchi¹, Masaaki Fujii¹

【序】チロシン (図 1a) 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出現以来、数多くの研究が報告されており [1-6]、これまでの研究では気相中のコンフォマーの数は 8 個という結論に収束しつつある。しかし、それらの構造帰属については一致していない [5, 6]。一方、チロシンの類似分子であるフェニルアラニン (図 1b) では、コンフォマー数は 6 (A~E, X と表記されている) で [4]、これはアミノ酸鎖のコンフォメーションが 6 種類観測される事を意味している。

また、それぞれの構造帰属も確定している [4]。チロシンとフェニルアラニンの差はパラ位の OH 基の有無であるが、アミノ酸鎖とフェノール OH 基は遠く離れているためほとんど相互作用がないと考えられ、チロシンでも 6 種類のアミノ酸コンフォメーションが観測されると期待される。つまり、チロシンでは A~E, X の 6 種類のアミノ酸コンフォメーションにフェノール OH 基のシス・トランスの 2 つの配向を掛けた 12 種類のコンフォメーションが観測されると期待される。しかし、これはこれまでの結果 (8 個) と一致していない。チロシンのこれまでの結果を精査してみると、スペクトルの S/N 比の限界からさらに多くのコンフォマーが存在する可能性も指摘されている [6]。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に 1064 nm のレーザーを照射して脱離・気化させ、パルスバルブから噴射した Ar ガス (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 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を区別した (図 2)。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し、特定のコンフォマーのみを選択的にイオン化する。イオン量をモニターしながら第 2 の紫外レーザー (ν_B) を照射し波長掃引する。 ν_B が特定コンフォマーの電子遷移エネルギーに一致すると、電子励起によって基底状態の分子数が減少するため、イオン量が減少する。従って、 ν_P で選択した特定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 に波長可変赤外レーザーを使用する事で赤外吸収をイオン量の減少として観測する。

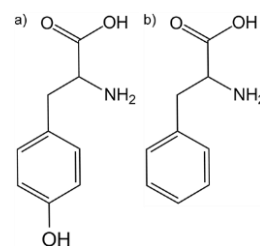


図 1 チロシン(a)と

フェニルアラニン(b)

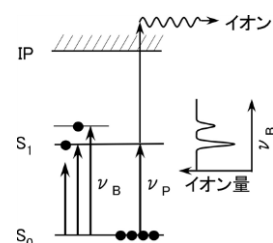


図 2 HB 分光法の原理

【結果・考察】図3にチロシンの REMPI 及び 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 (1, 2, 3, ...) をモニターして HB スペクトルを測定すると 1~12 の計 12 本の異なる HB スペクトルが観測され、REMPI スペクトルに観測される全てのバンドは 12 本のいずれかの HB スペクトル中に観測されることから、チロシンは予想通り 12 種類のコンフォメーションを取る事が判った。HB スペクトルのバンドパターンの類似性から図中に

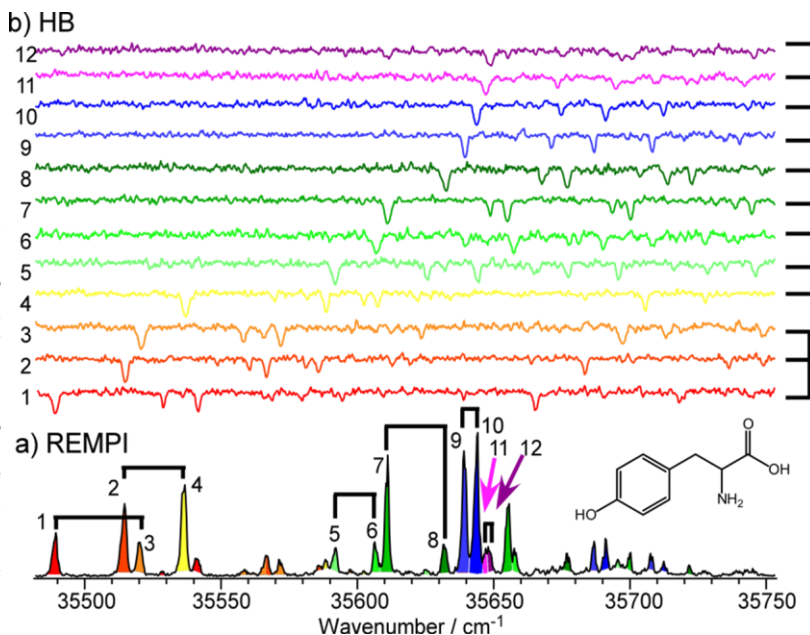


図3 チロシンの REMPI スペクトル(a)と HB スペクトル(b)

示した 6 組のペアに分類でき、各ペアは OH 配向の違いによるシス・トランス回転異性体の関係にあると考えられる。紙面の都合上詳細は述べないが、IR dip スペクトルと量子化学計算の結果から構造を帰属した。

REMPI スペクトルにおいて、各シス・トランス回転異性体ペアの 0-0 バンドの強度は、ほとんどのペアでほぼ同程度だが、7, 8 のペアでは大きく異なっている。7 と 8 の構造はそれぞれ最安定コンフォマー XR とその回転異性体 XS と帰属された (図4)。ここで X はアミノ酸鎖のコンフォメーションがフェニルアラニンのコンフォマー X である事を意味し[4], R, S はフェノール OH 基の配向を意味する (図参照)。0-0 バンドの強度の差は、それぞれの回転異性体の分布に偏りがあるためと考えられる。回転異性体間の安定化エネルギーの差を量子化学計算

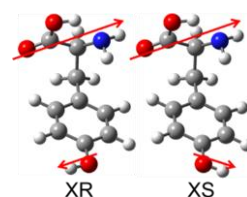


図4 XR と XS の構造

(CAM-B3LYP/cc-pVDZ) で求めたところ、XR-XS では 1.4 kJmol^{-1} であるのに対して、他のペアではほぼ 0 であった。XR-XS で安定化エネルギーに差が生じる原因は、図4に示す様にアミノ酸鎖の部分双極子モーメントがフェノール OH 基にはほぼ平行になるため、OH 基の配向の違いで、両者の双極子-双極子相互作用が最大または最小となるからだと考えられる。さらにこのコンフォマーの回転異性体ペアの特異性は、赤外スペクトルでも観測された。他のコンフォマーのペアでは、赤外スペクトルはほぼ完全に一致するのに対して、XR, XS のペアでは、OH→N 型水素結合を形成するカルボキシ OH 伸縮振動に 7 cm^{-1} の差が見出された (図5)。これは、フェノール

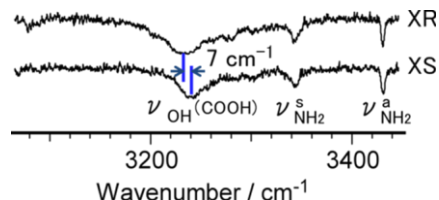


図5 XR と XS の IR dip スペクトル

【参考文献】 [1].L. Li, et al., *Appl. Spectrosc.*, 1988, **42**, 418.[2].S. J. Martinez, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **156**, 421.[3].R. Cohen, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 6351.[4].Y. H. Lee, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 69.[5].Y. Inokuchi, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3209.[6].A. Abo-Riziq, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 6077.