

2P017

レーザー脱離・超音速ジェット法によるチロシン・水クラスターの赤外分光

(東工大・資源研¹, パリ南大²) 大場 妃香里¹, 下薗 遥子¹, 石内 俊一¹, Çarçabal Pierre², 藤井 正明¹

Infrared spectroscopy of tyrosine-(H₂O)₁ cluster by laser desorption supersonic jet technique

(Tokyo Tech. Chemical Resources Lab.¹, Univ. Paris Sud²) Hikari Oba¹, Yoko Shimozono¹, Shun-ichi Ishiuchi¹, Pierre Çarçabal², Masaaki Fujii¹

【序】我々はこれまで芳香族性アミノ酸の1つであるチロシンのコンフォメーションを研究し、気相中では12個のコンフォメーションが観測されることを明らかにした(2A05参照)。この様なフレキシブルな分子が水和した場合、コンフォメーションによって水の結合するサイトは異なるのか、また、チロシンそのものの安定コンフォメーションは変化するのか、等これまでの水和クラスター研究とは異なる新たな分子科学的興味が生まれる。チロシン・水(1:1)クラスターの共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルは2011年にde Vriesらのグループによって既に報告されているが、スペクトルの解析は全く行われておらず、チロシンの水和構造に関する情報は得られていない[1]。REMPIスペクトルを見ると、チロシンモノマーとほぼ同じエネルギー領域に観測されるバンド群(バンド群1)とそれより約300 cm⁻¹低エネルギー側に弱く観測されるバンド群(バンド群2)に分類できる。フェニルアラニン・水(1:1)クラスターの電子遷移はフェニルアラニンモノマーとほぼ同じエネルギー領域に観測されることから[2]、アミノ酸部位の水和はフェニル基のππ*遷移にほとんど摂動を与えないと言える。従って、バンド群1はチロシンのアミノ酸部位に水が結合した構造であると予測できる。一方、フェノール・水(1:1)クラスターではOH基の水和により電子遷移エネルギーはおよそ300 cm⁻¹低エネルギーシフトする[3]。従って、バンド群2は水分子がフェノール性OH基に結合した構造であると推測できる。これらの帰属が正しいことを確かめるために、我々はレーザー脱離・超音速ジェット法をチロシン・水クラスターに適用し、REMPIスペクトル及びIR dipスペクトルを測定した。さらに量子化学計算との比較によりチロシン・水(1:1)クラスターの構造決定を試みた。

【実験】チロシンとグラファイトの混合物をグラファイト製プレートに塗布し、脱離レーザー(1064 nm)を照射して脱離・気化させた。ここに室温の水蒸気をシードしたArガス(よどみ圧: 4 bar)をパルス噴射し、水和クラスターを生成させた。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。チロシン・水(1:1)クラスターの質量をモニターしながら紫外レーザーを波長掃引し、REMPIスペクトルを測定した。次に、REMPIスペクトルに観測された特定のバンドに紫外レーザーν_{UV}を固定し、生成するイオン量をモニターしながら、波長可変赤外レーザーν_{IR}を照射し波長掃引した(Fig. 1)。このとき生成するイオン量は特定のコンフォマーの基底状態の分子数に比例する。ν_{IR}が特定のコンフォマーの振動遷移エネルギーに一致すると、赤外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。したがって、ν_{UV}で選択した特定のコンフォマーの赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる(IR dip スペクトル)。

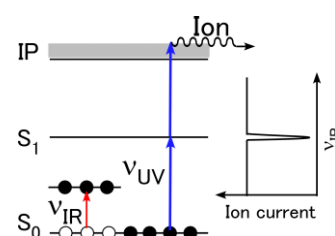


Fig. 1 IR dip 分光法の原理

【結果と考察】Fig. 2にチロシンモノマー及びチロシン・水(1:1)クラスターのREMPIスペクトルを示す。観測された水クラスターのスペクトルは、de Vriesらによって報告された結果とよく一致しており[1]、前述の様に、モノマーとほぼ同じエネルギー領域に存在するバンド群1と、それよりも約300 cm⁻¹低波数シフトしたバンド群2が観測された。

次に、それぞれのバンド群を代表して図中の*と#のバンドをモニターしながらIR dip スペクトルを測定した (Fig. 3)。まず*をモニターしたスペクトル (Fig. 3a) では、 3656 cm^{-1} にチロシンモノマーのフェノール OH 伸縮振動と完全に一致するバンドが観測されることから、このバンドは水素結合していない自由なフェノール OH 伸縮振動と帰属でき、予想通り水はアミノ酸部位に結合していると考えられる。

最も高波数側の 3723 cm^{-1} のバンドは水の水素結合していない自由な OH 伸縮振動と帰属でき、フェニルアラニン・水クラスターとの比較から、 3488 cm^{-1} と 3260 cm^{-1} に観測されたブロードなバンドは、それぞれ水およびカルボキシル基の水素結合した OH 伸縮振動であると帰属した。一方、#をモニターして測定したスペクトル (Fig. 3b) では、 3656 cm^{-1} の水素結合していない自由なフェノール OH 伸縮振動が観測されていないことから、フェノール OH 基は水と水素結合を形成していることが分かり、これも予想通りの結果である。フェノール・水クラスターとの比較から自由なフェノール OH 伸縮振動よりも 149 cm^{-1} 低波数シフトした 3507 cm^{-1} のバンドを水素結合したフェノール OH 伸縮振動と帰属した。最も高波数側の 3747 cm^{-1} に観測されたバンドを水の逆対称伸縮振動、 3221 cm^{-1} に観測されたブロードなバンドを OH \rightarrow N 型の水素結合を形成したカルボキシル OH 伸縮振動であると帰属した。

チロシンモノマーの 12 個のコンフォマーの内 4 個が OH \rightarrow N 型の水素結合を形成しており、コンフォメーションの違いによりカルボキシル OH 伸縮振動数が異なる。フェノール OH 基が水和したクラスターのカルボキシル OH 伸縮振動数はチロシンモノマーの最安定コンフォマーのそれ (3229 cm^{-1}) に最も近いいため、水和クラスターのチロシンの構造はチロシンモノマーの最安定コンフォマーと帰属した (Fig. 4)。しかし、水和クラスターではモノマーに比べて 8 cm^{-1} 低波数シフトしている。この事は、水和はフェノール OH 基で起きているのに、水和とは無関係なアミノ酸部位の OH \rightarrow N 水素結合強度が増す事を意味しており、大変興味深い。このような現象は、水素結合ネットワークではネットワークを介した協同効果により説明されるが、この場合、水和部位とアミノ酸部位間にはそのようなネットワークは存在しない。現在、このメカニズムについては量子化学計算を用いて検討している。講演では、量子化学計算による構造帰属と、フェノール OH 基の水和がアミノ酸部位に及ぼす効果について議論する。

【参考文献】 [1] A. Abio-Riziq et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 6077 (2011)., [2] T. Ebata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4783 (2006)., [3] T. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.*, **105**, 408 (1996).

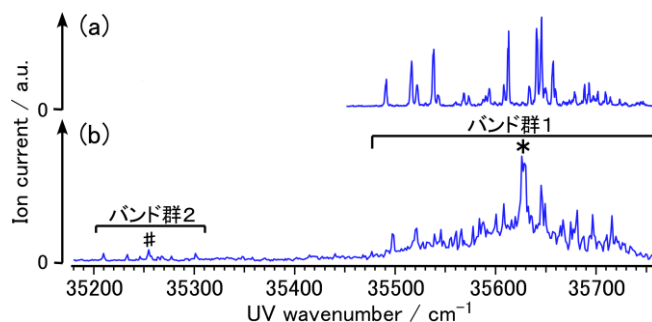


Fig. 2 チロシン (a) とチロシン・水 (1 : 1) クラスター (b) の REMPI スペクトル

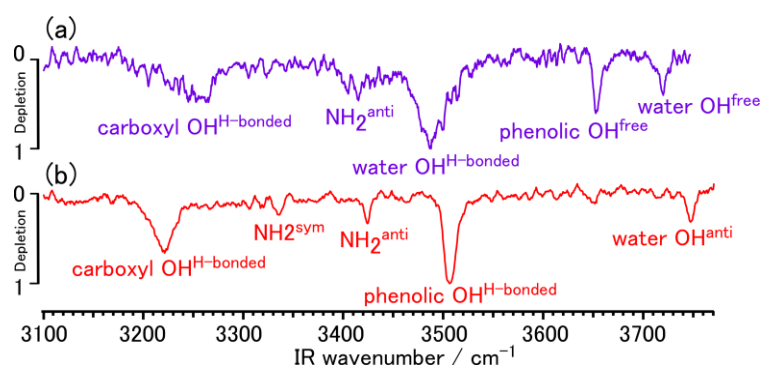


Fig. 3 チロシン・水クラスターの IR dip スペクトル。
(a) ν_{UV} を Fig. 2 の*、(b) ν_{UV} を Fig. 2 の#に固定しイオン量をモニターして測定した。

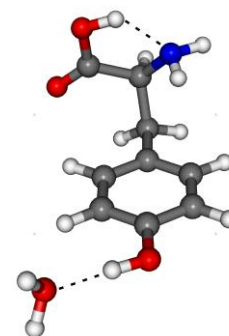


Fig. 4 チロシン・水クラスターの構造