

2P013 プロトン化ヒスチジン水素結合クラスターの赤外分光

(北里大院理¹・北里大理²) ○近藤誠¹ 笠原康利² 石川春樹²

Infrared spectroscopy of hydrogen-bonded clusters of protonated histidine
(Kitasato Univ.) ○Makoto Kondo, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】ヒスチジン(His)は、側鎖にイミダゾール環(Im)を有するアミノ酸で、しばしば酵素反応における活性中心となる。このことから、生物学的メカニズムにおいて His の分子間相互作用および分子構造が重要な役割を果たしていることが考えられる。我々は His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、単結晶中での異なる価数状態の His の分子間相互作用および分子構造の違いについて研究を行ってきた[1]。本研究では、His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、気相中におけるプロトン化ヒスチジン(HisH⁺)水素結合クラスターの赤外分光から分子構造と分子間相互作用の関係について考察した。

【実験】本研究で用いた実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。本研究では 200 μ M His 塩酸塩メタノール溶液を試料として、エレクトロスプレーイオン化法により HisH⁺・メタノールクラスター、HisH⁺(MeOH)_n を生成した。キャピラリーを通して真空槽に導入されたイオンを、オクタポールイオンガイドでトラップした後、イオンベンダーで 90°方向に誘導し、第一の四重極質量選別器(QMS1)で HisH⁺・MeOH を選別した。その後、赤外光を照射し、赤外光解離分光を行った。赤外吸収が起こるとクラスターが振動励起し、解離して HisH⁺ を生成する。この HisH⁺ を第二の四重極質量選別器(QMS2)で選別し検出した。また、量子化学計算による構造最適化および基準振動解析を行った。計算レベルは M05-2X/6-31++G(d,p)とした。実測の赤外スペクトルと計算による予測を比較し、構造決定を行った。

【結果と考察】まず、質量スペクトルの測定により HisH⁺・MeOH クラスターの生成を確認した。次に、HisH⁺・MeOH について、3000 - 3750 cm⁻¹ の領域の赤外スペクトルを測定し、Fig. 2 に示した。この領域には His の NH/OH 伸縮および MeOH の OH 伸縮が現れる。その結果、3667 cm⁻¹、3563 cm⁻¹、3491 cm⁻¹、および 3172 cm⁻¹ に 4 本のピークを確認した。赤外信号強度は 3100 cm⁻¹ から低波数側にかけて減少しているが、これは 3000 -

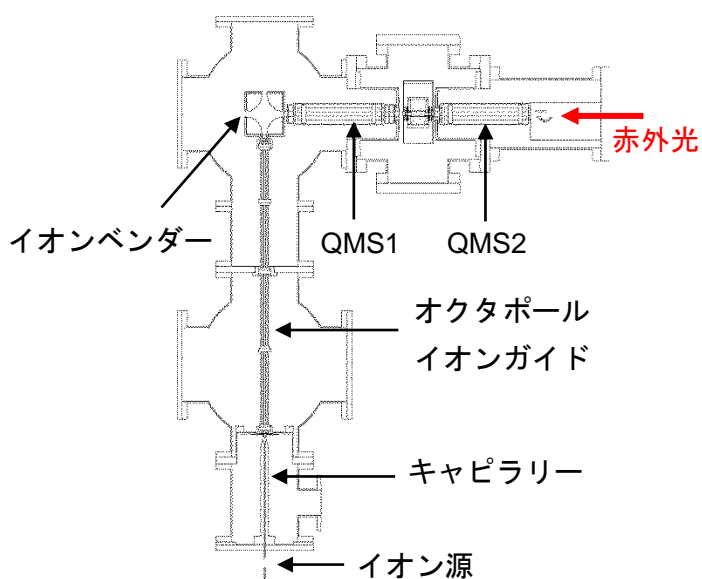


Fig. 1 イオントラップ分光装置[2,3]

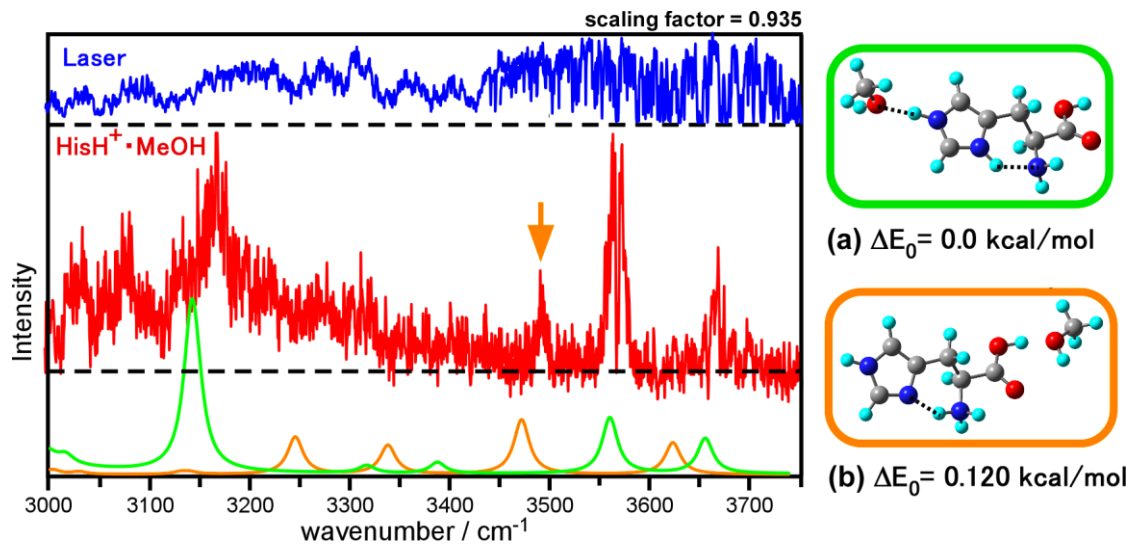


Fig. 2 HisH⁺·MeOH の赤外スペクトルおよび最適化構造

3170 cm⁻¹ の範囲においてレーザーの強度が低下しているためであり、これを考慮すると 3100 cm⁻¹ から低波数側にかけてブロードで強い吸収であることが示唆された。3667 cm⁻¹ および 3563 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ MeOH の OH およびカルボキシル基の OH 伸縮振動数に一致することから、これらの OH が水素結合におけるプロトン供与体になっていない構造をとっていることが予想される。

量子化学計算により得られた最適化構造のうち最もエネルギー的に安定な 2 つの構造を Fig. 2 右に示した。最安定構造(a)では、Im の N にプロトンが付加し、さらにアミノ基と分子内水素結合し、Im のもう一方の NH 基に MeOH がプロトン受容体として分子間水素結合している。この構造は赤外スペクトルから予測された構造と一致している。次に安定な構造 (b)では、アミノ基にプロトンが付加し、さらに Im の N と分子内水素結合し、His のカルボキシル基に MeOH が分子間水素結合している。ΔE₀ からはこの両方の構造が存在することが示唆される。

2 つの構造に対する赤外スペクトルの予測を Fig. 2 左に併せて示した。スペクトルの色は Fig. 2 右の構造を囲んだ線の色と合わせている。図から明らかなように、構造(a)は実測のスペクトルとよく一致している。しかしながら、構造(a)だけでは図中に黄矢印で示したピークの説明ができなかった。一方、構造(b)では、そのピークが Im の NH 伸縮振動として帰属できることから、我々の実験条件で生成した HisH⁺·MeOH では(a)が優勢であるが、(b)も存在していることが確認された。講演ではそれらの分子構造および分子間相互作用の違いについて詳細を発表する。

【参考文献】

- [1] 笠原 康利, 近藤 誠, 石川 春樹 第 8 回分子科学討論会 2P052 (2014)
- [2] Fujiwara, et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8169 (2009).
- [3] Ishikawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 2 34 (2011).