

## 2P001

### レーザー脱離超音速ジェットによるチロシンを含むペプチドの気相分光 -励起状態ダイナミクスコンフォメーション依存性-

(東工大・資源研<sup>1</sup>, パリ南大・オルセー分子科学研究所<sup>2</sup>) ○篠原 潤平<sup>1</sup>, 藁科 太一<sup>1</sup>, 孫 雲龍<sup>1</sup>,

Rolando Lozada-Garcia<sup>2</sup>, Michel Broquier<sup>2</sup>, Pierre Çarçabal<sup>2</sup>, 石内 俊一<sup>1</sup>, 酒井 誠<sup>1</sup>, 藤井 正明<sup>1</sup>

### Gas phase spectroscopy of peptides containing a tyrosine by laser desorption supersonic jet technique -conformational dependence of excited state dynamics-

(Tokyo Tech.<sup>1</sup>, Univ. of Paris-Sud/ISMO<sup>2</sup>) ○Junpei Shinohara<sup>1</sup>, Taichi Warashina<sup>1</sup>, Woon Yong Sohn<sup>1</sup>,

Rolando Lozada-Garcia<sup>2</sup>, Michel Broquier<sup>2</sup>, Pierre Çarçabal<sup>2</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Makoto Sakai<sup>1</sup>,

Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【緒言】速い無輻射緩和は生体分子の光安定性に対して非常に重要であり、近年、芳香族アミノ酸を含む比較的小さなペプチドを対象に研究が行われている[1]。Monsらはフェニルアラニンを含むペプチド Ac-Phe-NH<sub>2</sub>の電子スペクトルと S<sub>1</sub> 状態の寿命を観測し、C7-type の水素結合(7 員環を形成する水素結合)を形成するコンフォマーの S<sub>1</sub> 状態の寿命(1.5 ns)は、C5-type のコンフォマーの寿命(70 ns)に比べて約 50 倍も短いことを報告した[2]。この結果について Domcke らは理論計算を行い、C5-type のコンフォマーよりも強い水素結合を形成する C7-type のコンフォマーにおける電荷移動状態でのプロトン移動反応が S<sub>1</sub> 状態から S<sub>0</sub> 状態への無輻射緩和を促進するというモデルを提唱している[3]。そこで、我々はチロシンを含むペプチドでも同様な現象が起こるのかを調べるために、末端保護チロシン Ac-Tyr-NHCH<sub>3</sub> 及びチロシンの両末端をグリシンと結合させた末端保護トリペプチド Ac-Gly-Tyr-Gly-NH<sub>2</sub>(以降 GYG)に着目した。これらのペプチドをレーザー脱離・超音速ジェット法で気化させて共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法、UV-UV ホールバーニング(HB)分光法及び IR dip 分光法、多光子イオン化ポンプ・プローブ法を適用し、コンフォマーの数と各コンフォマーの構造及び S<sub>1</sub> 状態の寿命を決定して、コンフォメーションとダイナミクスの関係を調べた。

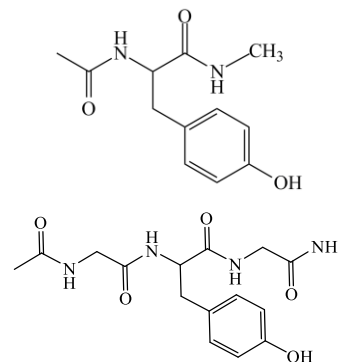


Fig.1 Structures of Ac-Tyr-NHCH<sub>3</sub> (top) and GYG (bottom)

【実験】Ac-Phe-NHCH<sub>3</sub> 及び GYG サンプルに等量のカーボンブラック粉末を加え十分に混合した後、グラファイト製ディスク側面に塗布した。ここに、脱離レーザー(1064 nm)を照射しサンプルを脱離させ、80 bar の超音速ジェットにより極低温状態に冷却した。スキマーを用いて分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射してイオン化した後、飛行時間型質量分析装置によって検出した。同時に複数のコンフォマーの電子遷移が REMPI スペクトル上で観測されるため、これらを区別できる HB 分光法を適用した(Fig. 2)。REMPI スペクトルに観測された特定のバンドに第 1 の紫外レーザー $\nu_P$  を固定し、得られるイオン量をモニターする。このイオン量は選択されているコンフォマーの基底状態の分子数に比例する。ここに  $\nu_P$  より前に第 2 の紫外レーザー $\nu_B$  を照射し、波長掃引する。 $\nu_B$  がモニターしているコンフォマーの電子遷移に共鳴すると、その基底状態

の分子数が減少するため、モニターしているイオン量も減少する。従って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観測することができる。また、紫外レーザーの代わりに波長可変赤外レーザーを $\nu_B$ に用いれば、特定のコンフォマーの赤外スペクトルを測定することができる(IR dip 分光法)。また、 $S_1$ 状態の寿命を観測するためにピコ秒レーザーによるポンプ・プローブ分光法を適用した(Fig. 3)。REMPI上の各コンフォマーの特定のバンドにポンプレーザーの波長を合わせ、遅延時間 $\Delta t$ 経過後にプローブレーザーを導入した。イオン量をモニターしながら遅延時間を変化させることにより時間プロファイルを取得した。

【結果・考察】複数のコンフォマーが共存しているか調べるためにHBスペクトルを観測したところAc-Tyr-NHCH<sub>3</sub>では5つのコンフォマーが共存していることが明らかになった。各コンフォマーの構造を帰属するためにIRスペクトルを観測し、量子化学計算により得られた理論スペクトルと比較した結果、5つのコンフォマーをC5、C7-type及び水素結合を形成しないコンフォマーの3つのグループに帰属した。Fig. 4のREMPIスペクトル上に矢印で示した1と2がC5-type、4と5がC7-type、3が水素結合を形成しないコンフォマーの0-0バンドである。これらのバンドにポンプレーザーの波長を合わせ取得した時間プロファイルに、指数関数によるフィッティングを行った(Fig. 5)。その結果、Ac-Tyr-NHCH<sub>3</sub>のC5-typeの1とC7-typeの4のコンフォマーの $S_1$ 状態の寿命はそれぞれ $1.8 \pm 0.12$ 、 $1.3 \pm 0.04$  nsと求められた。この結果よりAc-Tyr-NHCH<sub>3</sub>では主鎖骨格の水素結合パターンが $S_1$ 状態の寿命に及ぼす影響はフェニルアラニンほど顕著ではないことが明らかになった。講演では、なぜチロシンを含むペプチドではフェニルアラニンの場合の様に励起状態の寿命が水素結合パターンに大きな影響を受けないのかを議論する。また、GYGの結果についても議論する予定である。

【参考文献】[1] D. Shemesh, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4899 (2010). [2] M. Mališ, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20340 (2012). [3] W. Domcke, et al., *Nature Chem.* **5**, 257 (2013).

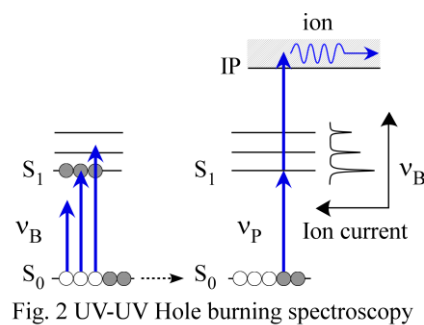


Fig. 2 UV-UV Hole burning spectroscopy

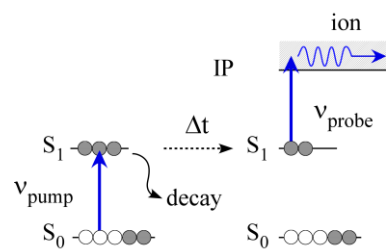


Fig. 3 Pump-probe experiment scheme

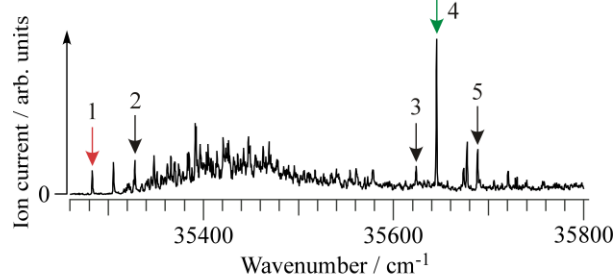


Fig. 4 REMPI spectrum of Ac-Tyr-NHCH<sub>3</sub>

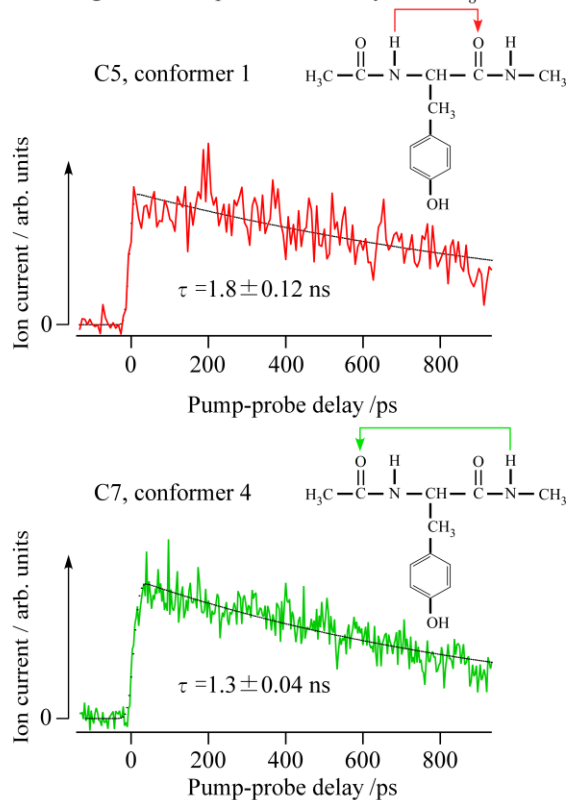


Fig. 5 Pump-probe profiles