

(広大院理^a、コロラド州立大^b) 小林悠亮^a、○井口佳哉^a、伊東孝文^a、Elliot R. Bernstein^b、江幡孝之^a

【序】チロシン(図1)は天然に存在する20種類の α -アミノ酸の一種であり、フェニルアラニンのベンゼン部位がフェノールとなったものである。孤立気相状態におけるフェニルアラニンの S_1 - S_0 電子スペクトルでは、COOH基および NH_2 基の配向に由来する6種類のコンフォマーのバンドが存在する事が明らかとなっている[1]。チロシンの場合、これらの置換基の配向に加え、フェノール部位のOH基の配向による構造異性体も加わる。本研究では、ジェット冷却したL-チロシンのレーザー誘起蛍光分光およびUV-UV、IR-UV二重共鳴分光を行い、L-チロシンの安定な構造異性体の数およびその幾何構造について検討した。

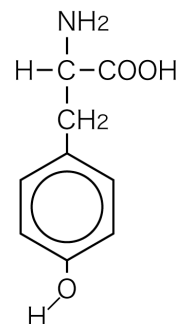


図1 チロシン

【実験】L-チロシン粉末はウラシル粉末と共に樹脂製のパルスノズルに直接導入し、ノズル全体をヒーターによって加熱($\sim 100^\circ C$)することにより昇華させ、ヘリウムと共に真空中に超音速ジェットとして導入した。ノズルより約30 mm下流の位置にUVレーザーを照射し、発する蛍光を光電子増倍管にて観測しながらUV波長をスキャンすることによりレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを得た。UV-UVホールバーニング分光では、UVプローブレザー波長を固定して単一分子種の蛍光量をモニターしながらUVポンプレザーの波長をスキャンすることによりホールバーニングスペクトルを得た。IR-UV蛍光ディップ分光では、IRレーザーを照射し、約50 ns後にUVプローブレザーを赤外レーザーと同軸上に導入する。UVプローブレザー波長を固定して蛍光量をモニターしながらIRレーザー波長を掃引することにより、L-チロシンの S_0 のIRスペクトルを観測した。

【結果と考察】図3にL-チロシンの S_1 - S_0 LIFスペクトルを示す。フェニルアラニンと異なり、非常に多くの振電バンドが出現していることがわかる。図3中において線で結ばれたバンドは、UV-UVホールバーニング分光により同一分子種に由来する事が確認されたものであり、その他は全て異なる分子種のバンドである。図3中のバンドの蛍光寿命を測定すると、線で示された11本のバンドは比較的長寿命(4~8 ns)であるのに対し、それ以外は3 ns以下の短い寿命をもつ。加えて、これらの短寿命のバンドは、ノズル温度が比較的高温の時に強度を増す

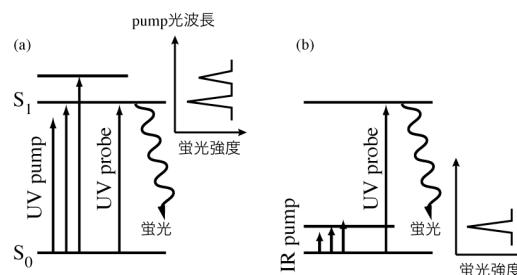


図2 二重共鳴分光の励起スキーム。(a)UV-UV、(b)IR-UV。

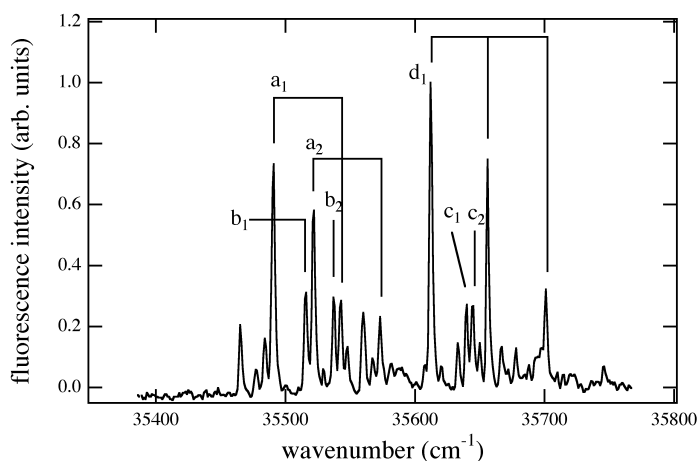


図3 L-チロシンのLIFスペクトル

傾向がある。これらの事より、図3中線で示したものが L-チロシンのバンドであり、それ以外は熱分解生成物のバンドと考えられる。図4に、L-チロシンの UV-UV ホールバーニングスペクトルを示した。図中の文字は、測定の際プローブしたバンド(図3参照)を表している。*ab initio* 分子軌道計算によると、L-チロシンにおいてはアミノ酸部位に由来する 300 cm^{-1} 以下の基準振動が複数存在する[2]。よって、L-チロシンの各異性体は、アミノ酸部位の配向に特徴的な低振動数の基準振動を持つことが予想される。加えて、アミノ酸部位が類似した配向をとりながら、フェノール部位の OH 基の配向が異なる場合は、この低振動数の基準振動がその異性体で類似していると考えられる。図4のホールバーニングスペクトルを見ると、バンド a_1 、 a_2 をモニターした際のスペクトルの振電バンドの出現パターンが類似していることがわかり、同様の傾向が b_1 、 b_2 間、 c_1 、 c_2 間にも見られる。このことから、 a_1 と a_2 、 b_1 と b_2 、 c_1 と c_2 などは、類似したアミノ酸の配向を持ちながら OH 基の配向のみが異なる異性体であると考えられる。 a_1 、 a_2 間、 b_1 、 b_2 間、 c_1 、 c_2 間それぞれの S_1 - S_0 遷移エネルギーの差は 31 、 21 、 5 cm^{-1} であり、*m*-フルオロフェノール、*m*-クロロフェノール、*m*-クレゾールなどで観測されている OH 基の配向に関する異性体の遷移エネルギー差 ($100\sim 200\text{ cm}^{-1}$) よりもはるかに小さい[3]。チロシンにおいてフェノール部位の OH 基とアミノ酸部位との距離がそれらの分子よりも遠いことから考えても、これらの小さなエネルギー差の結果は妥当であろう。また、ホールバーニング分光では、バンド d_1 と類似した低振動基準振動をもつ異性体のバンドが他には観測されなかった。図5の IR スペクトルより、 d_1 はアミノ酸部位の OH 基が NH_2 基の N 原子に分子内水素結合したコンフォマーであることがわかり、このコンフォマーでは特にフェノール部位の OH 基とアミノ酸部位の相互作用が小さく遷移エネルギーの分裂が発生していないと考えられる。最終的に、チロシンの S_1 - S_0 電子スペクトルには計7個の構造異性体のバンドが出現していると結論づけることができた。

[1] Hashimoto et al., Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 227. [2] Grace et al., J. Mol. Spectrosc. 215 (2002) 204. [3] Oikawa et al. J. Phys. Chem. 88 (1975) 5180.

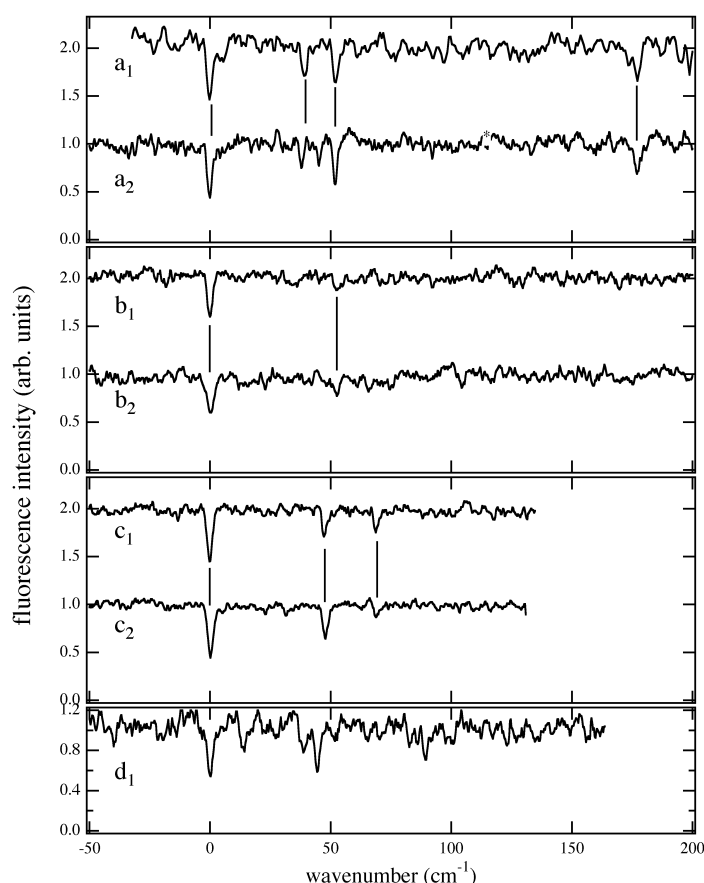


図4 L-チロシンの UV-UV ホールバーニングスペクトル。横軸は各異性体のオリジンバンドからの相対波数を表す。

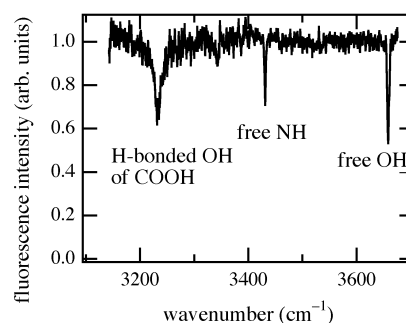


図5 バンド d_1 をモニターして測定した IR スペクトル