

3B13 超音速ジェットレーザー分光による L-チロシン及びその水和クラスターの安定コンフォマーの研究

(広島大・院理) 小林 悠亮、井口 佳哉、伊東 孝文、江幡 孝之

【序】我々の研究グループでは、アミノ酸のコンフォメーション及びその水和構造に関する研究を行っている。まず、L-フェニルアラニン(L-Phe)では、孤立気相状態において、主鎖の構造に由来する6種類のコンフォマーが存在することが分かった¹⁾。L-チロシン(L-Tyr)ではこれらに加えて、フェノール部位のOH基の配向に関する異性体の存在も考慮する必要がある(図1)。さらに、L-Tyrでは、NH₂基とCOOH基に加え、フェノール部位のOH基も存在するため、その水和構造はL-Pheよりもさらに複雑である。本研究では、ジェット冷却したL-Tyr及びその水和クラスターのレーザー誘起蛍光(LIF)分光、UV-UV及びIR-UV二重共鳴分光を行い、コンフォメーション及び水和クラスターの幾何構造を検討した。

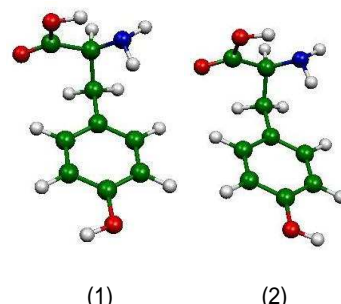


図1 L-Tyrにおけるフェノール部位のOH基の配向に関する異性体。

【実験】樹脂製のパルスノズルの先端に装填したL-Tyrを、ヒーターで加熱気化し、ヘリウムガスと共に真空チャンバー内に超音速ジェットとして噴出した。また、L-Tyr水和クラスターは水蒸気/ヘリウム混合気体を用いることで得た。LIFスペクトルを測定し、UV-UVホールバーニングスペクトルで分子種を選別した。さらに、IR-UV二重共鳴分光で各分子種のIRスペクトルを得た。量子化学計算はGaussian 03を用い、密度汎関数法により構造最適化と振動数計算を行った。構造最適化の際には、既に最適化されている6種類のL-Pheの構造

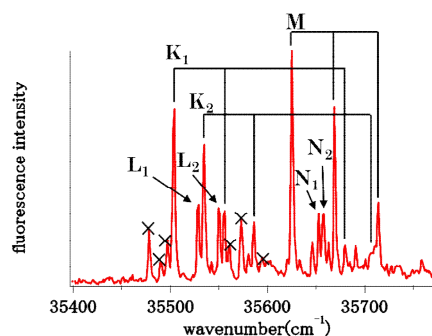


図2 L-TyrのLIFスペクトル。
xは熱分解生成物である。

(A,B,C,D,E,X)¹⁾を基に行った。主鎖のコンフォメーションの分類はL-Pheに従い、加えてパラ位のOH基の配向の違いを数字1、2で区別した。

【結果と考察】ジェット冷却したL-TyrのLIFスペクトルを図2に示す。図2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、同一コンフォマーと帰属したバンドである。さらに同一アルファベットでラベルしたバンド(例えばK₁とK₂など)はUV-UVホールバーニングスペクトルのバンドパターンの類似性から主鎖の構造が同じでフェノール部位のOH基の配向が異なる回転異性体のバンドであると結論した。なお、Mでラベルしたバンドは回転異性体が分離できず、重なって現れていると考えられる。さらに、詳細な幾何構造を得るために、各バンドの赤外スペクトルを観測し、量子化学計算によって得られた結果と比較した(図3)。バンドK₁、K₂およびMをモニターして測定したIR-UVスペクトル(図3a)ではカルボキシルのOH伸縮振動が大きく振動数低下し、バンド幅が広がっていることから、主鎖のCOOH基とNH₂基との間で分子内水素結合を形成しているコンフォマーと帰属できる。さらに細かく見ると、Kにおける主

鎖の OH と NH の間隔が、M よりも狭いことが分かる。一方、量子化学計算の結果を見るとコンフォーマーB の OH と NH の間隔がコンフォーマーX のものよりも狭いことから、LIF 中のバンド K をコンフォーマーB-1 と B-2、バンド M を X-1 と X-2 に帰属した。一方、バンド L₁、L₂、N₁、N₂ をモニターして測定した IR-UV スペクトル(図 3b)では COOH 基の OH が free の位置に見られるため分子内水素結合を形成していないオープンコンフォーマーと帰属できる。さらに、L と N のカルボキシ OH とフェノール OH のピークはほぼ同じ位置に現れている。量子化学計算で得られたコンフォーマー(D、E、C)の IR スペクトルと比較するとバンド L、N の IR-UV スペクトルはコンフォーマーD、E の IR スペクトルとよく一致を示している。また、LIF スペクトルのバンド L、N の位置を、L-Phe の LIF スペクトルと比較することによりバンド L を D-1 と D-2 に、バンド N を E-1 と E-2 に帰属した²⁾。

さらに、水和クラスターの研究を行った。図 4 に L-Tyr 水和クラスターの LIF スペクトルを示す。図 4 中で上が L-Tyr モノマーの LIF スペクトル、下が L-Tyr 水和クラスターの LIF スペクトルである。これらを見ると、水を加えることによりコンフォーマーX のバンドは強度をあまり落としていないが、コンフォーマーB のバンドは明らかに減少している。この結果は、L-Phe において水を加えたときに分子内水素結合しているコンフォーマーB、X の両方のバンドが強度を落とさずに存在している結果と対照的である。この事実は、L-Tyr のフェノール OH 基の存在が何らかの影響を与えていることを示唆しており、その理由を現在検討中である。

- 1) Hashimoto et al., *Chem. Phys. Lett.* 2006,421,227.
- 2) Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*,2007,111,3209.

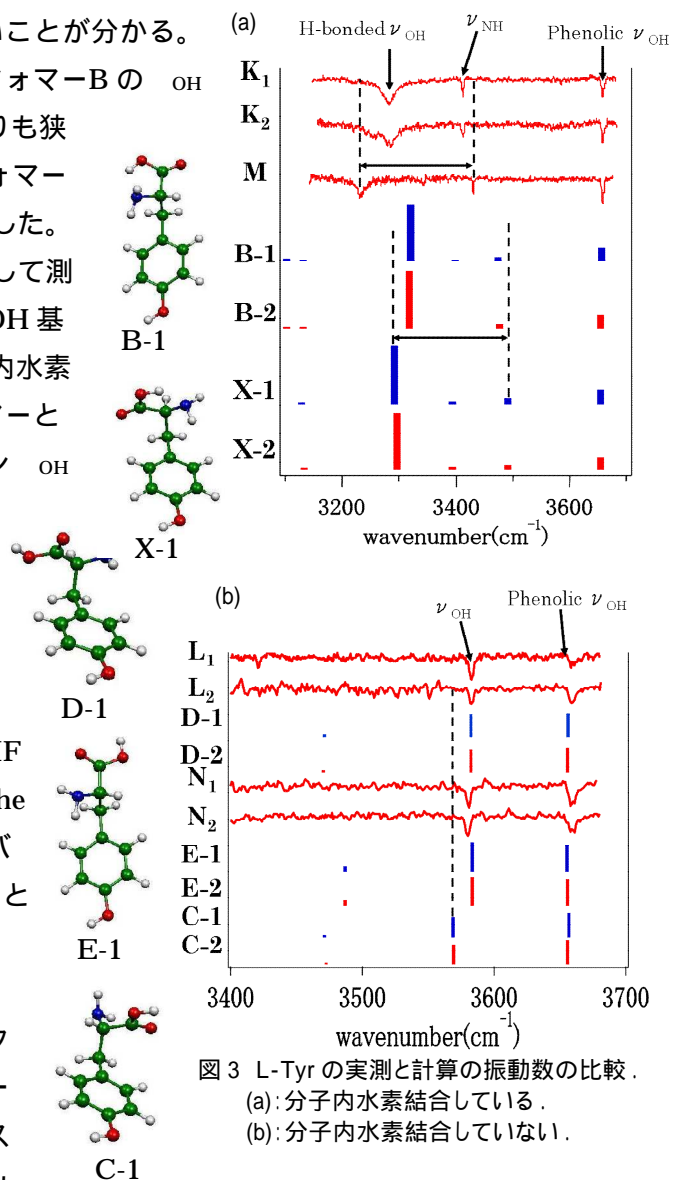


図 3 L-Tyr の実測と計算の振動数の比較。
(a): 分子内水素結合している。
(b): 分子内水素結合していない。

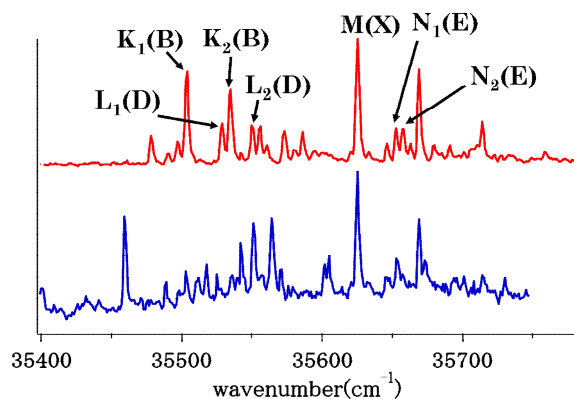


図 4 L-Tyr モノマー(上)と水和クラスター(下)の LIF スペクトル。
()は、対応する L-Phe のコンフォーマーである。