

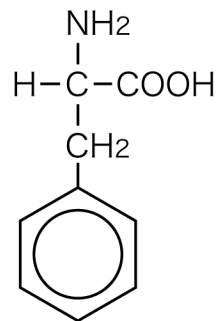
# 超音速ジェットレーザー分光によるL-チロシンの コンフォメーション安定性の研究

---

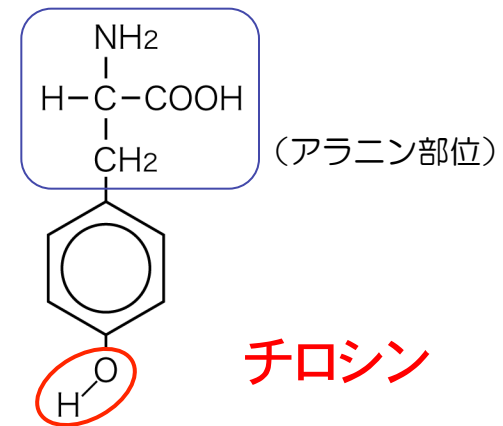
(広大院理、コロラド州立大) 小林悠亮、○井口佳哉、伊東孝文、  
Elliot R. Bernstein、江幡孝之

# チロシン

- 天然に存在する3種類の芳香族  $\alpha$ -アミノ酸の一種
- アミノ酸の代謝、蛋白質の三次構造  
⇔ アラニン部位のコンフォメーションと密接に関係
- フェノール部位のOH基の配向による回転構造異性体の存在

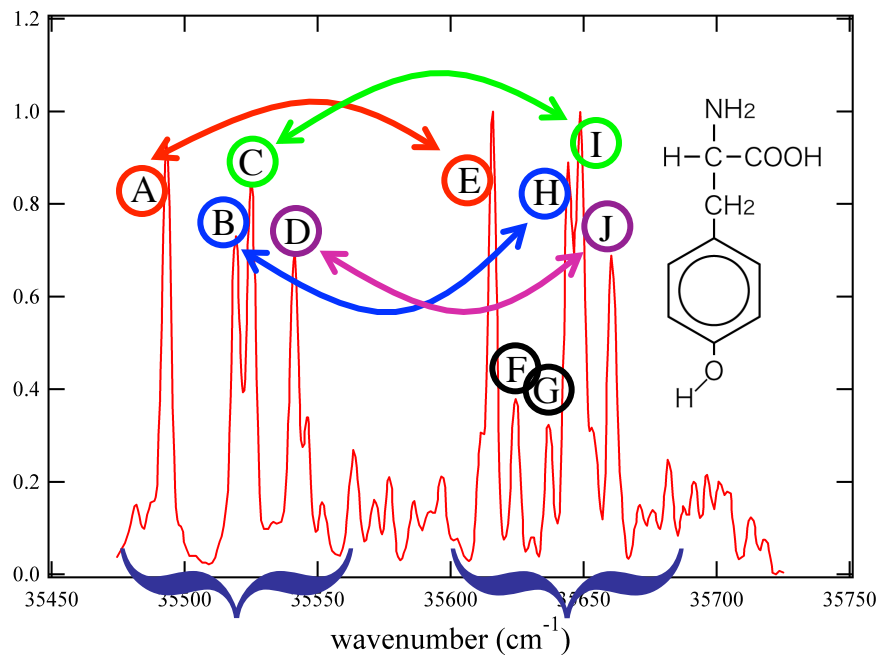


フェニルアラニン



チロシン

# チロシンLIF



LIF of Tyrosine

Levy and co-workers, *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 421 (1992).

同じコンフォマーの回転異性体の振電バンド？

スペクトルパターンが類似している、という事実のみ

# 本研究

---

- チロシンの異性体（コンフォーマー）の数は？
- その形態は？

■ 蛍光励起スペクトル、蛍光寿命測定

■ UV-UVホールバーニング分光

■ IR-UV二重共鳴分光

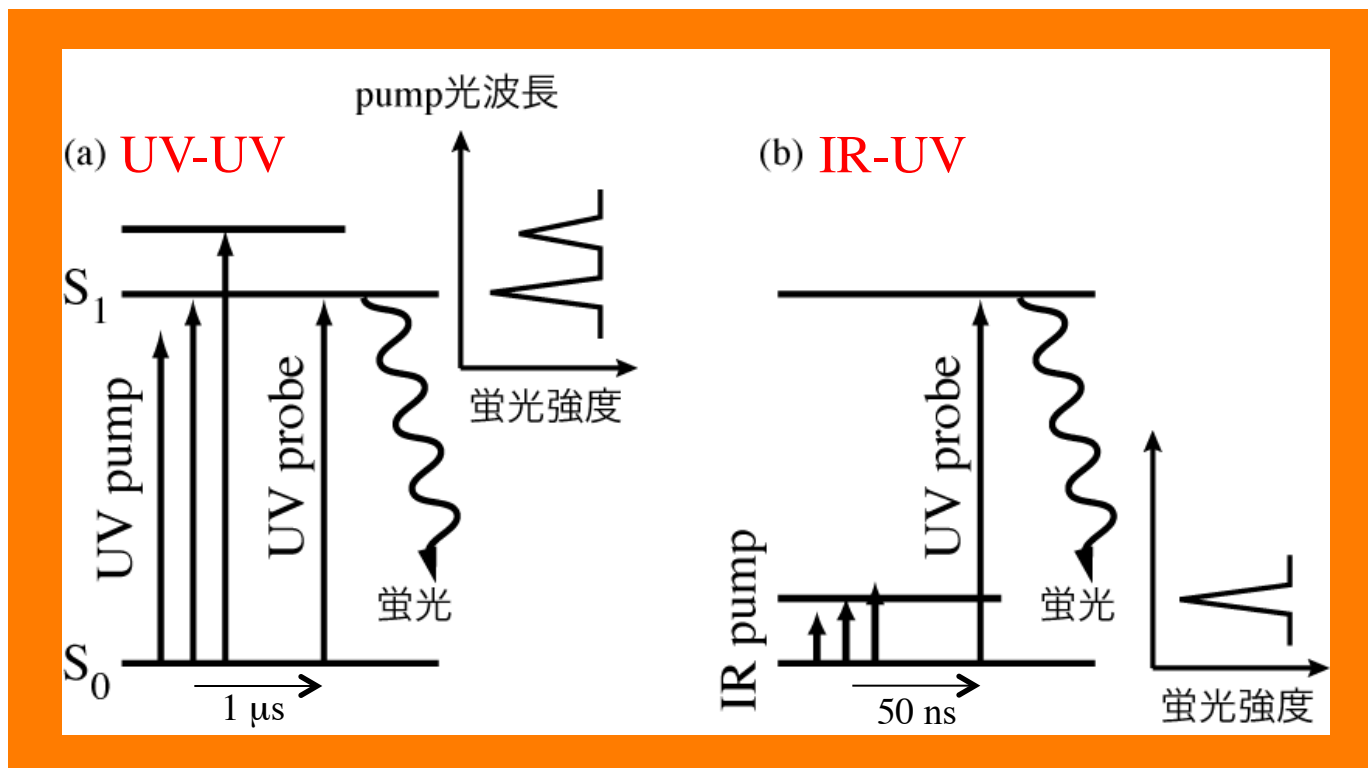
# 実験について

## ジェット冷却条件

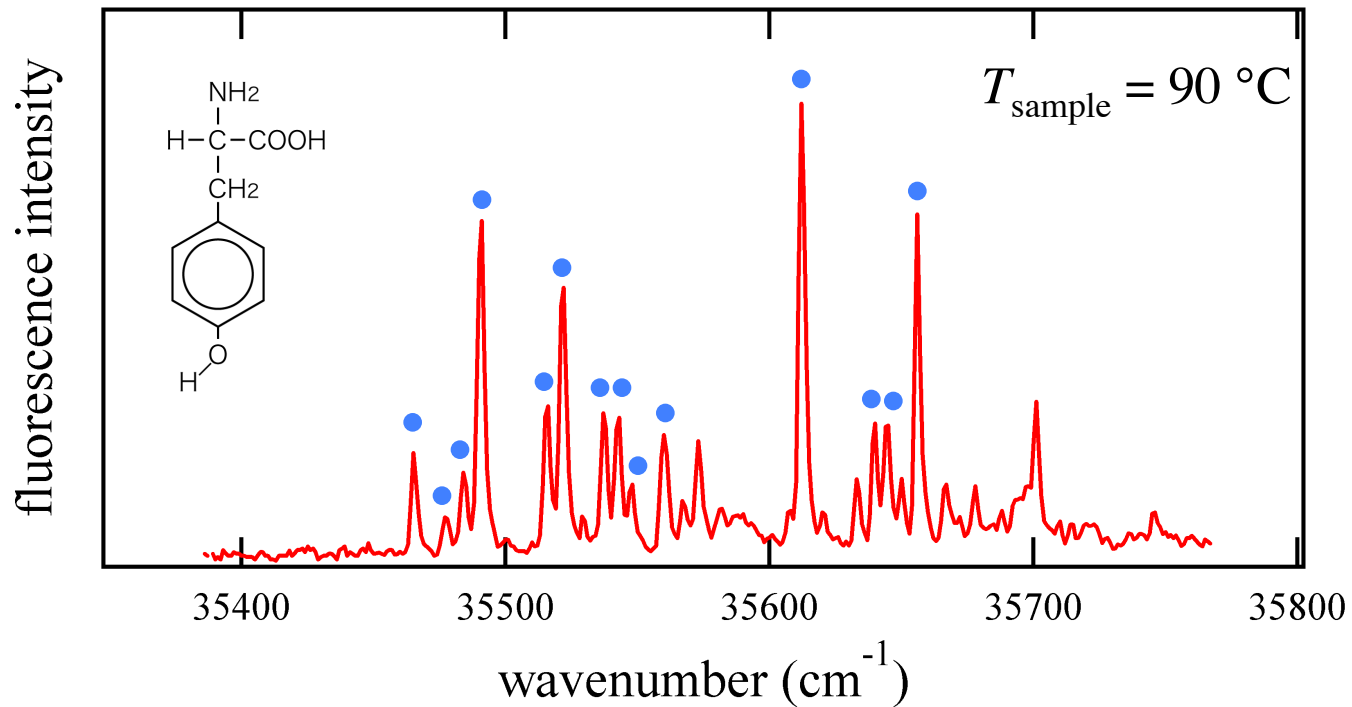
(チロシン+ウラシル)/He 3atm

樹脂製ノズル

$T_{\text{sample}} \sim 90 \text{ } ^\circ\text{C}$

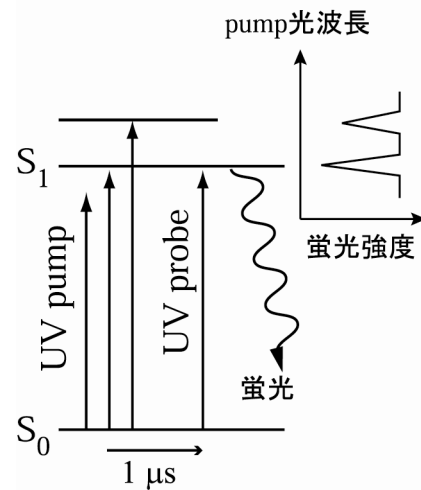
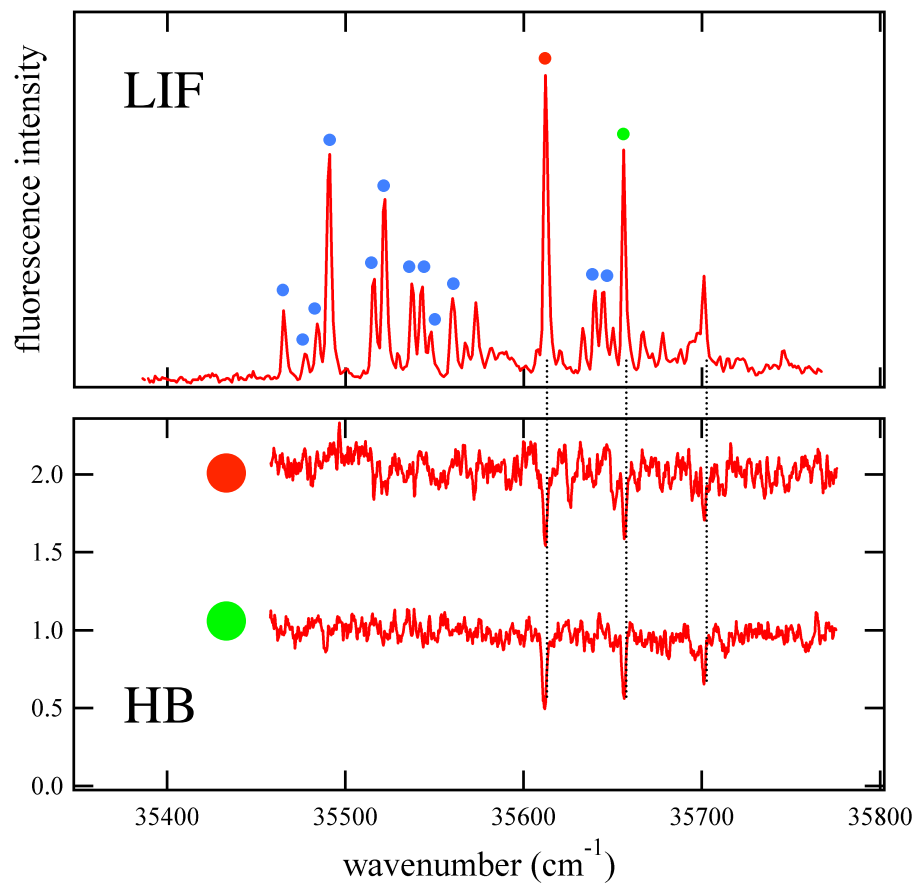


# 蛍光励起スペクトル

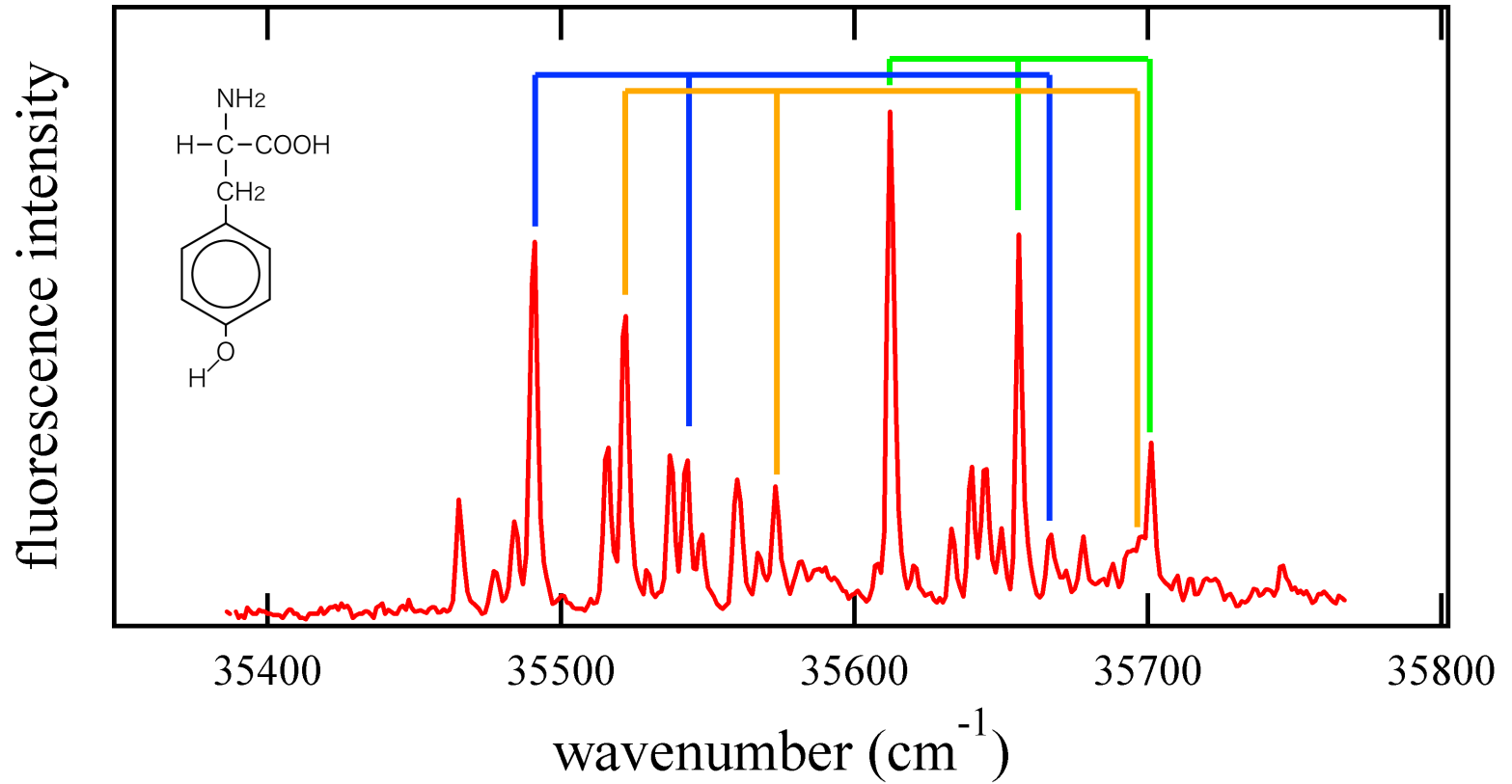


これらの振電バンドにはいくつかの異性体が含まれているのか？

# UV-UVホールバーニング(HB)分光

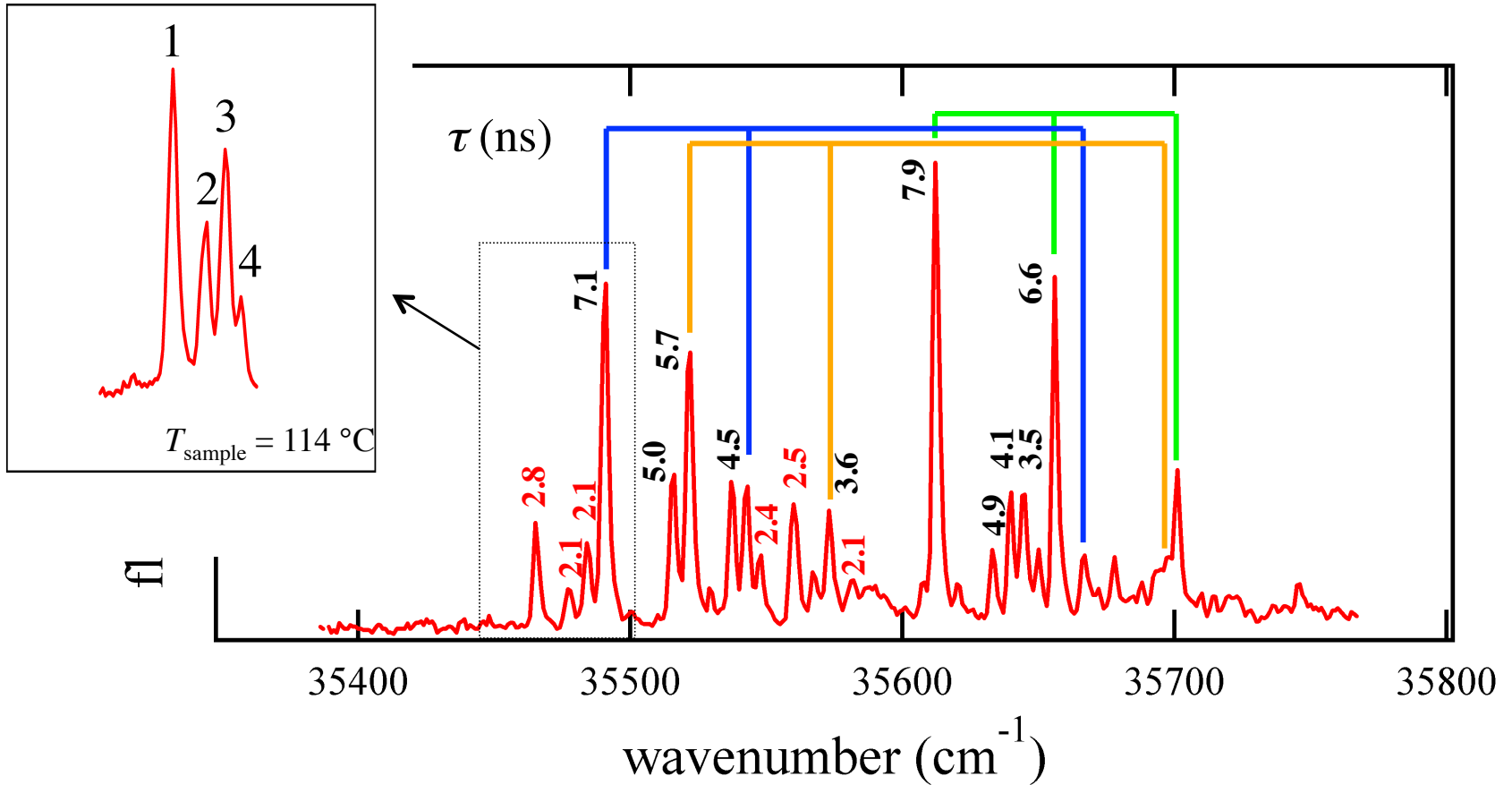


# 振電バンドの相関



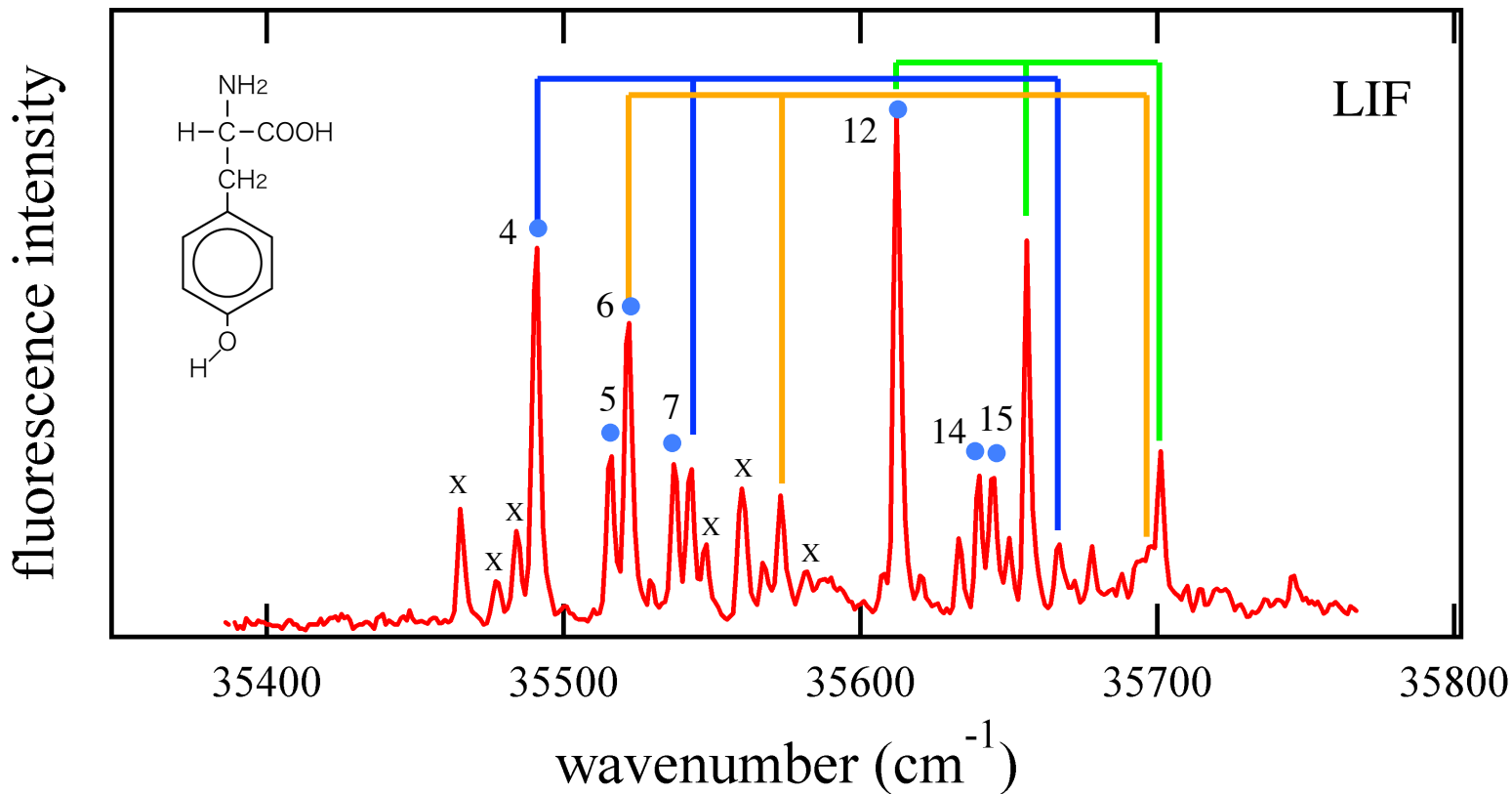


# 蛍光寿命

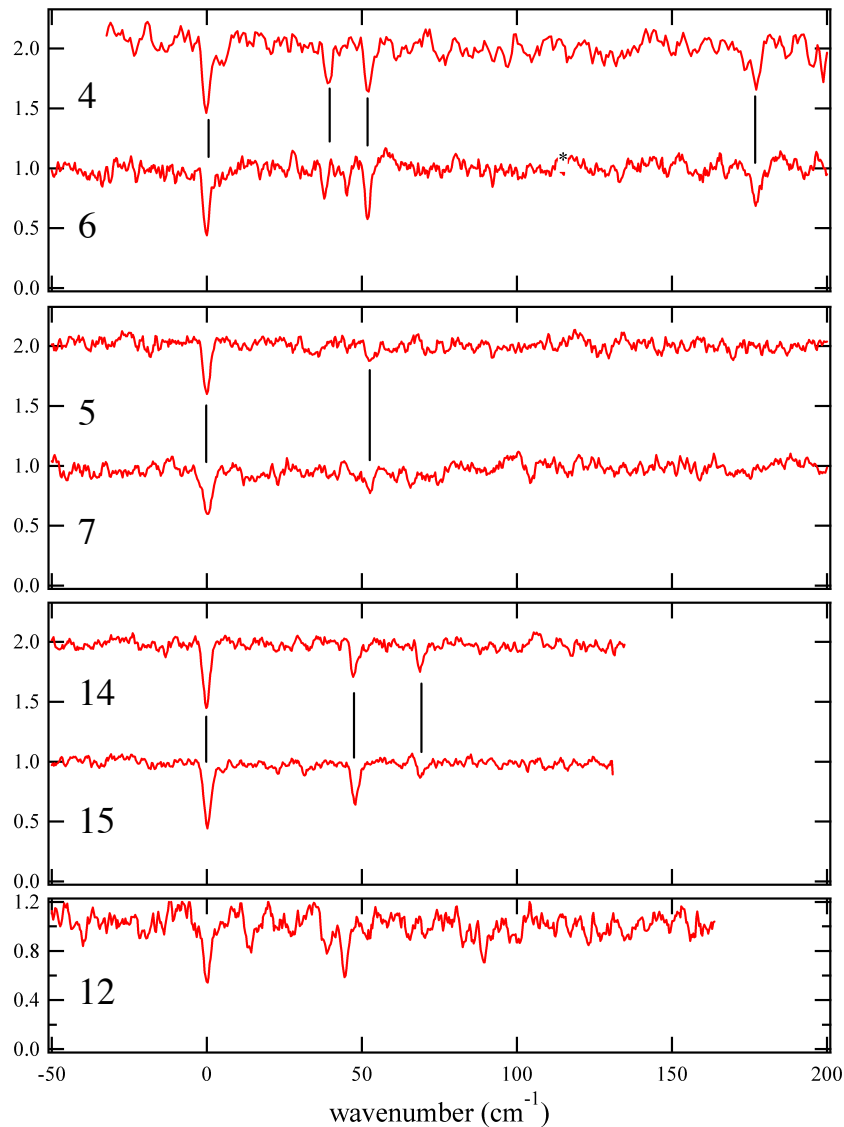
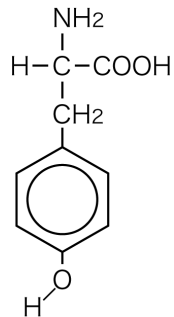


蛍光寿命の短い(< 3 ns) 振電バンドは熱分解生成物ではないか

# HBスペクトルを再度比較してみる



# HBスペクトル～S<sub>1</sub>振電バンド構造の比較～



低振動モードの出現パターンが似通っているものがある



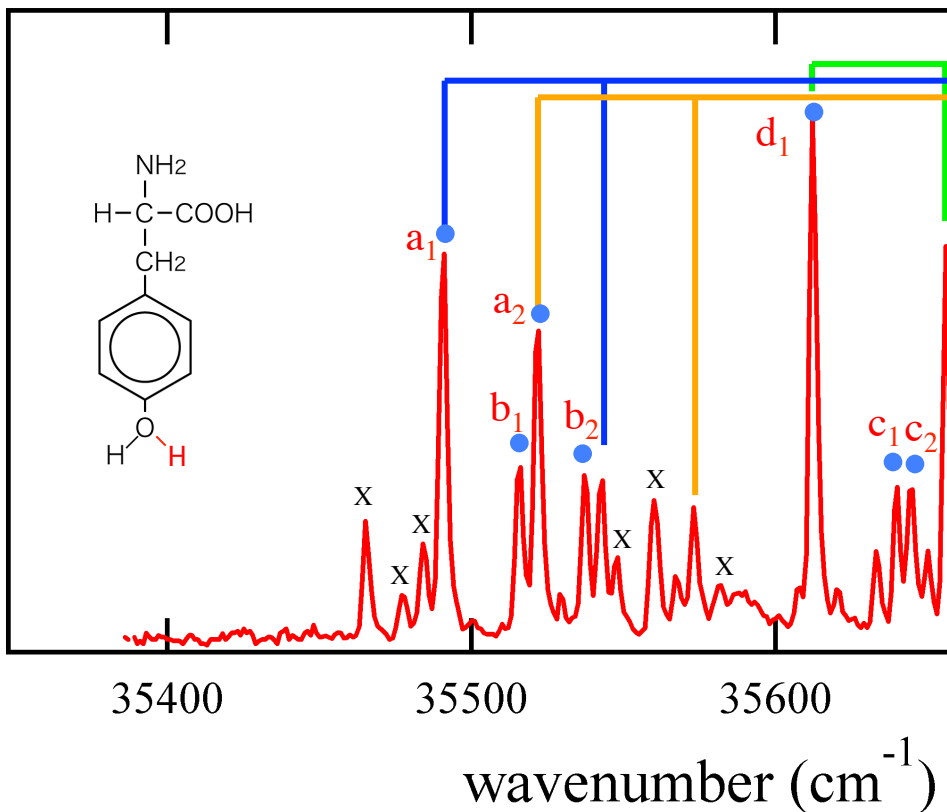
低振動モード  
→ 主にアラニン部位に由来

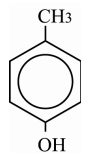
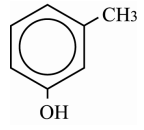


アラニン部位のコンフォメーションが同じでOH基の配向だけが異なる回転異性体ではないか

# 回転構造異性体の関係

fluorescence intensity

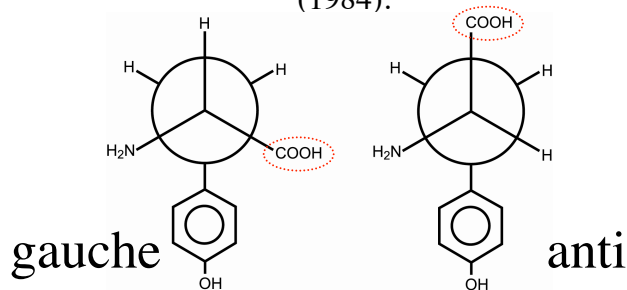


	分裂幅(cm <sup>-1</sup> )
a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub>	31
b <sub>1</sub> , b <sub>2</sub>	21
c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	5
d	0?
	~0
	119 <sup>a</sup>

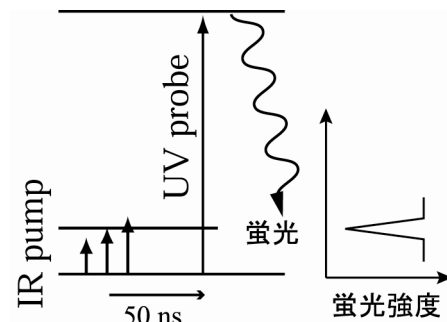
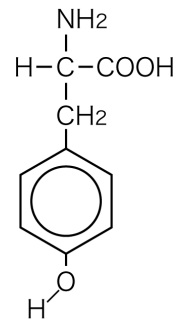
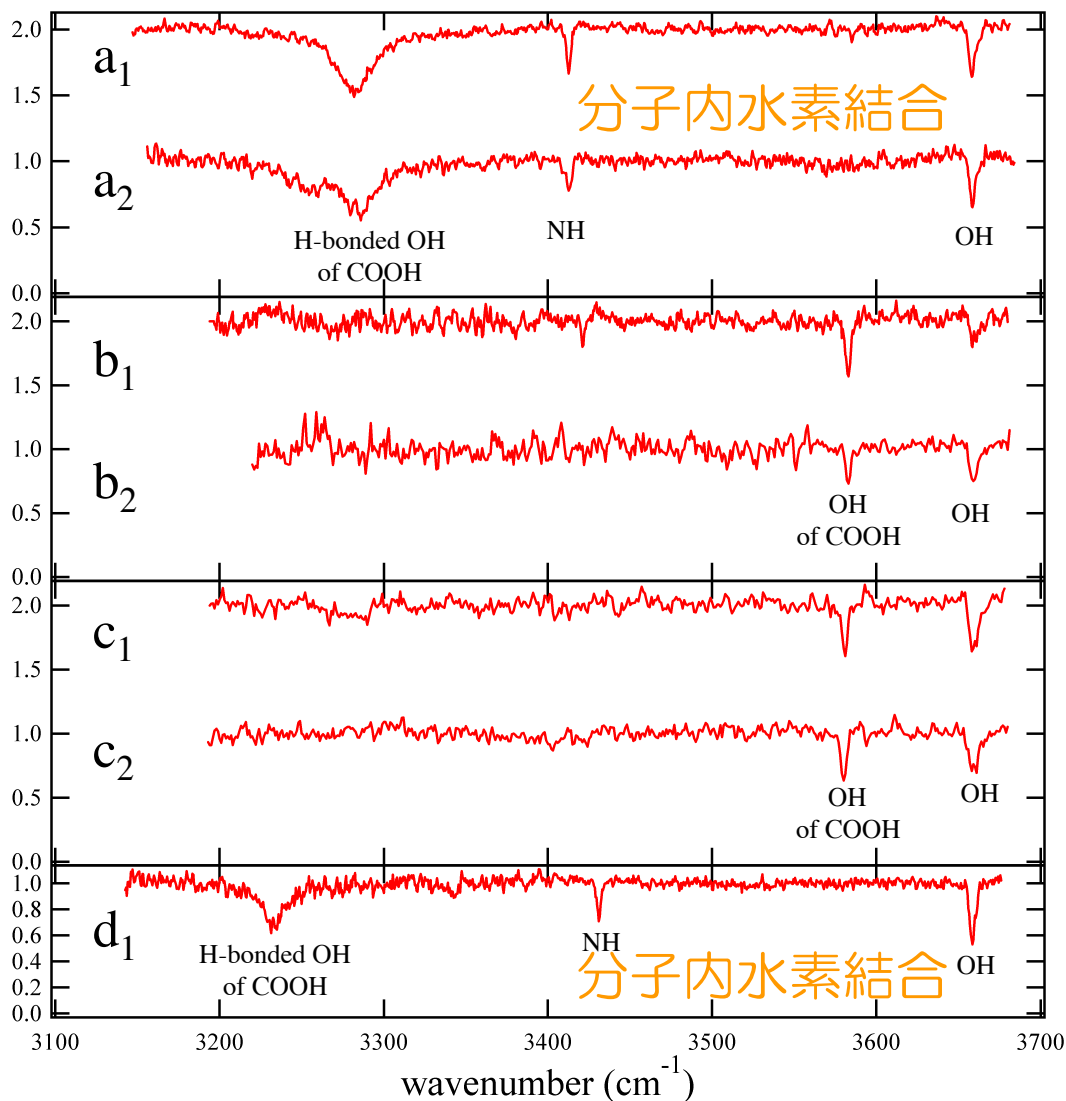
<sup>a</sup>Oikawa et al., J. Phys. Chem., **88**, 5180 (1984).

a, b → gauche-type isomers

c, d → anti-type isomers



# S<sub>0</sub> 赤外スペクトル



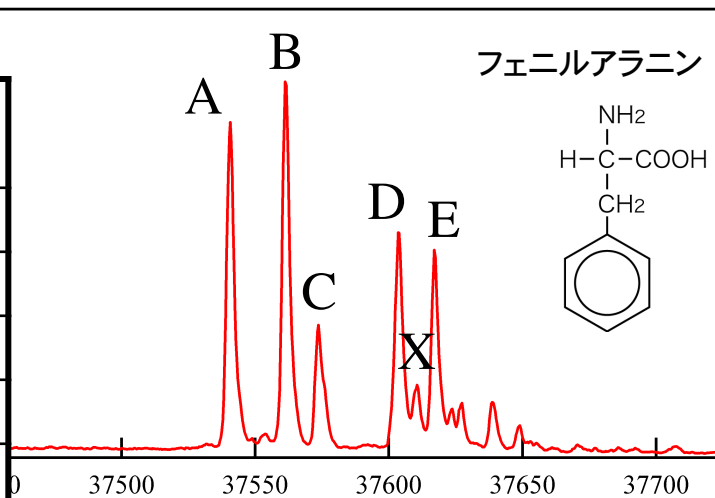
各組で赤外スペクトル  
が一致

コンフォメーションが同  
じでOH基の配向が異な  
る回転異性体である

a, dはCOOHのOH基が  
N原子に水素結合した  
コンフォマーである

# フェニルアラニンとの関係

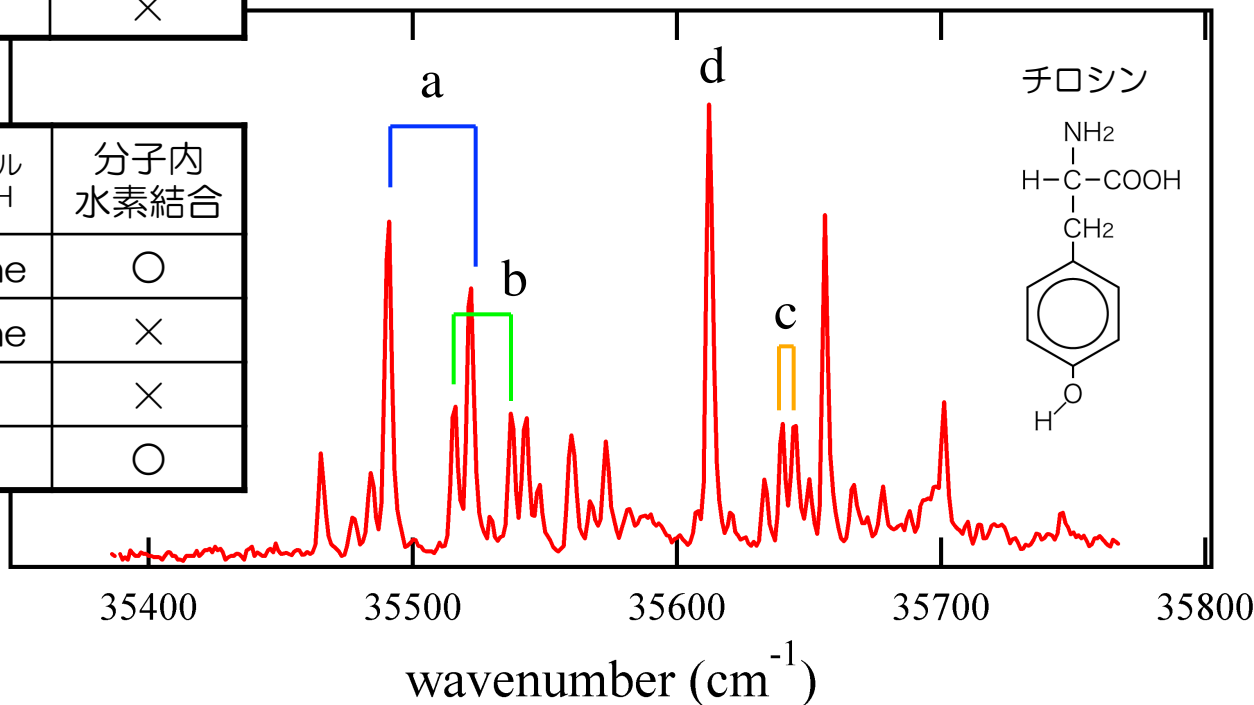
	ベンゼン- COOH	分子内 水素結合
A	gauche	×
B	anti	○
C	gauche	×
D(最安定)	gauche	×
X	gauche	○
E	anti	×



分裂幅の大きい  
Gauche-typeはより大き  
くレッドシフトする

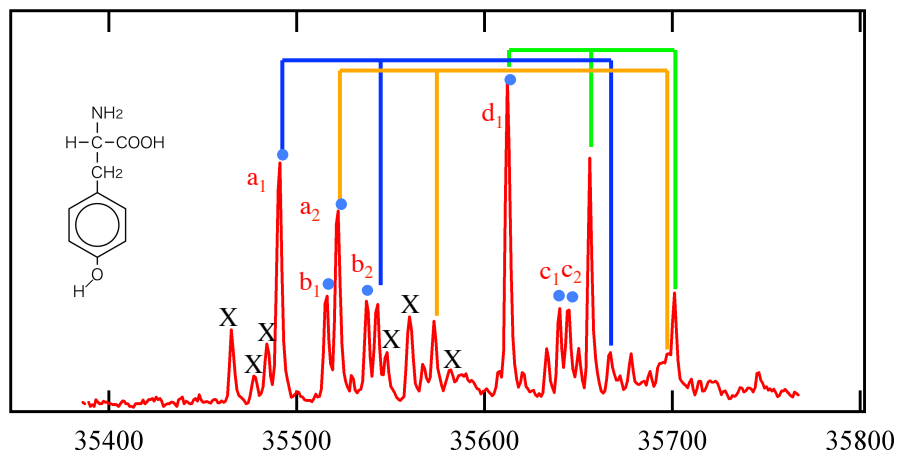
アラニン部位と発色  
団との相互作用はチ  
ロシンの方が大きい

	フェノール -COOH	分子内 水素結合
a	gauche	○
b	gauche	×
c	anti	×
d	anti	○



# まとめ

- LIFスペクトル上で7種類の異性体を確認。



	フェノール- COOH	COOH...NH <sub>2</sub> 水素結合
$a_1, a_2$	gauche	○
$b_1, b_2$	gauche	×
$c_1, c_2$	anti	×
d	anti	○

## ■今後の目標

- コンフォーマーの同定（フェニルアラニンとの比較、分子軌道計算）
- アミノ酸-水クラスター  
→ 双性イオンの生成
- 金属イオン-アミノ酸クラスター  
→ 金属の電子状態とアミノ酸分解反応の関係