

1A1a 超音速ジェットレーザー分光を用いた 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】我々はこれまでタンパク質を構成しているアミノ酸自身のコンフォメーション及び水和構造に注目し研究を行ってきた。芳香族アミノ酸の一種である L-フェニルアラニン(L-Phe)については超音速ジェットレーザー分光により、孤立気相状態において6種類の安定コンフォマー(A,B,C,D,E,X)が存在することを確認した^[1]。さらに、主鎖のCOOH基とNH₂基の間で分子内水素結合しているクローズコンフォマー(図1,a)には水和しにくく、分子内水素結合していないオープンコンフォマー(図1,b)が選択的に水和することを見出した^[2]。そこで、本研究では L-チロシン(L-Tyr)について同様の研究を行った。L-Tyr で注意すべき点は L-Phe のベンゼン部位がフェノールになっているため、主鎖の構造が同じでもフェノール部位のOH基の配向が違う回転異性体の存在も考慮する必要があり、また、L-Tyr が水和する際には、L-Phe には無いフェノール部位のOH基への水和についても考慮する必要があるという点である。(図2)。

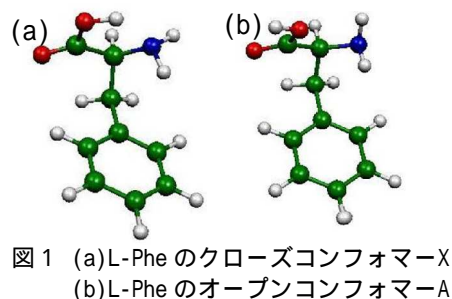


図1 (a)L-Phe のクローズコンフォマー-X
(b)L-Phe のオープンコンフォマー-A

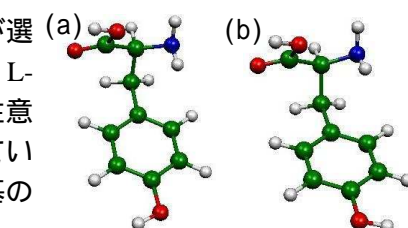


図2 (a)L-Tyr オープンコンフォマー-A-1
(b)L-Tyr オープンコンフォマー-A-2

【実験】ジェット冷却した L-Tyr に UV レーザーを照射し、蛍光をモニターしながら UV 波長を掃引することにより S₁-S₀ 遷移のレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを得た。その後、分子種の選別を UV-UV ホールバーニング(HB)法で、各分子種の赤外スペクトルを IR-UV 二重共鳴法で観測した。量子化学計算は既に詳細なコンフォメーションが与えられている L-Phe の6種類のコンフォマー(A,B,C,D,E,X)を基に行った。例えば L-Phe のコンフォマーAのベンゼン部位のパラ位をそれぞれ逆向きOH基に置換したのが L-Tyr のA-1とA-2である。

【結果と考察】図3に測定した LIF スペクトルを示す。線で結ばれたバンドはHB分光の結果、同一分子種であると帰属されたバンドである。この結果から、L-Tyr には孤立気相状態において8種類のコンフォマーの存在が確認できた。また、そのHBスペクトルパターンから、この中には、フェノール部位のOH基の配向に関する回転異性体の組が4組存在することが分かった。それらは図3中に同一アルファベット(例えばK₁とK₂など)で示している。これらのIRスペクトルを観測し、その結果を量子化学計算の結果と比較し帰属を行った^[3]。発表ではこれらに加えて、L-Tyr 水和クラスターの構造についても述べる予定である。

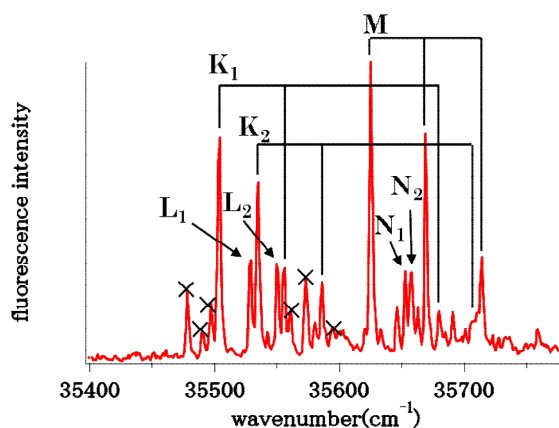


図3 L-Tyr の LIF スペクトル
×は熱分解生成物である。

[1] Hashimoto et al., *Chem. Phys. Lett.* 2006,**421**,227. [2] Ebata et al., *Phys. Chem, Chem, Phys.* 2006, **8**, 4783. [3] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*,2007,**111**,3209.