

ジェット冷却したチラミンの分散蛍光および IR dip スペクトル —コンフォマーの帰属—

(東工大・資源研¹, 東工大・統合院²)○眞柄宏司¹, 三澤健太郎², 宮崎充彦¹, 満田晴彦¹, 石内俊一¹, 藤井正明¹

【序】チラミンはモノアミン神経伝達物質の一種であり, ドーパミンと同様にエチルアミノ基とフェノール部位の OH 基を持つ. このフレキシブルな側鎖によりチラミンには多数のコンフォマーが存在し, 受容体への結合の親和性がコンフォマーごとに異なる可能性がある. 従ってチラミンの分子認識系のメカニズムを明らかにするためにはコンフォマーの構造を精密に理解することが重要であると考えられ, 様々なグループにより実験, 理論両面から研究されてきた. 最近では Yoon らによりチラミンの R2PI スペクトルと UV-UV ホールバーニングスペクトルが測定され, その回転輪郭と量子化学計算により7つのコンフォマーの構造が帰属された[1]. しかし回転輪郭による構造帰属は確定的とは考えられず, 他の方法による帰属の検証が不可欠である. そこで, 我々は赤外分光法および分散蛍光分光法を用いて, 分子振動によるチラミン分子のコンフォマーの帰属を行ったので報告する.

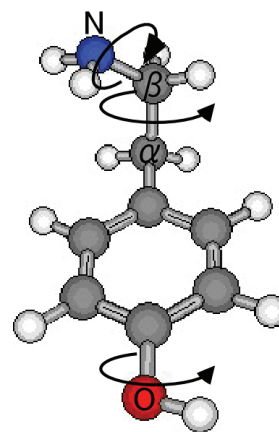


図 1 チラミンの安定なコンフォマーの例

【実験と計算】高温加熱用に改良したパルスバルブを用い, 120°Cに加熱気化したチラミンをヘリウムガスと共に真空チャンバー内に噴出して超音速ジェット冷却した. これに IR-UV 二重共鳴分光法を適用し, コンフォマー毎の IR dip スペクトルを測定した. また, 個々のバンドからの分散蛍光スペクトルを測定した. Gaussian03 を用いた量子化学計算 (B3LYP/ aug-cc-pVDZ)により構造最適化と振動数計算を行い, これに基づいて観測された基底状態の振動を帰属した.

【結果と考察】図 1 に量子化学計算により最適化されたチラミンの 9 つの安定コンフォマーの構造と相対エネルギーを示す. これら 9 つのコンフォマーは側鎖の配向により以下の 3 段階で系統的に分類される.

1. エチルアミノ基の $C_{\beta}-C_{\alpha}$ まわりの回転・・・Gauche 型 (G) および Anti 型 (A)
2. N 原子のローンペアの配向・・・gauche 型 (g), gauche' 型 (g') および anti 型 (a)
3. OH 基の配向・・・cis 型 (c) および trans 型 (t)

これを系統樹として示す

と共に, 各部位の配向により Ggc のようにコンフォマーを表記した. このうち, N 原子のローンペアが π 電子系の方を向いているコンフォマー Gg'c と Gg't が極端に不安定であり, 他はほぼ同程度の安定性であることが分かった.

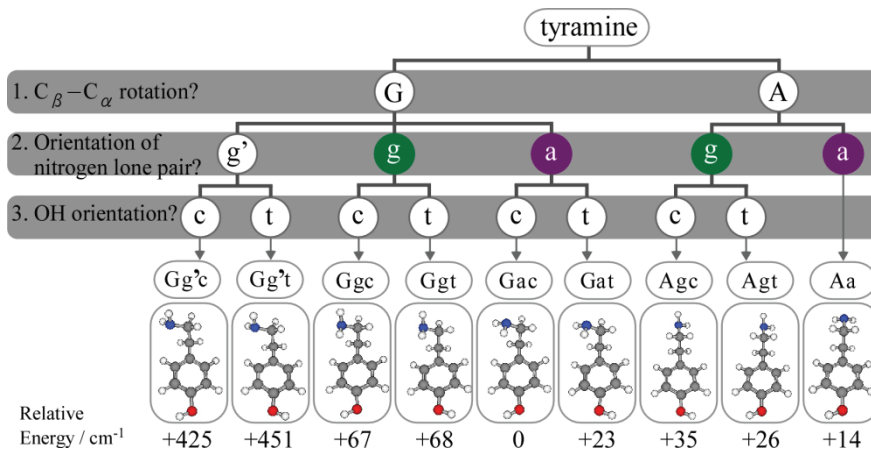


図 2 理論計算 (B3LYP/aug-cc-pVDZ) で得られたチラミンの最適化構造と相対エネルギー

図 2 (a) にジェット冷却したチラミンの $S_1 \leftarrow S_0$ オリジンバンドの領域の LIF スペクトルを示す。LIF スペクトルでは 6 本の強いピークが観測されたが、これらは既に Yoon らによって報告されたホールバーニングスペクトルによって少なくとも 6 つ以上の異なるコンフォーマーの吸収であると帰属されている[1]。なお、ブロードなバンド F&G は 2 つのコンフォーマーが重なっていると考えられており、合計 7 つのコンフォーマーがジェット中で観測されたと考えられる。

図 2 (b) に LIF スペクトルにおける A~G のバンドをプローブして得られた IR dip スペクトルを示す。3656 cm^{-1} のバンドを OH 伸縮振動、3342 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} 付近の弱いバンドを NH 伸縮振動、3000 ~ 3100 cm^{-1} 付近のバンド群を芳香環の CH 伸縮振動、2800 ~ 3000 cm^{-1} 付近のバンド群をメチレン鎖の CH 伸縮振動と帰属した。次に、IR dip スペクトルをメチレン鎖の CH 伸縮振動の領域の類似性により Group a (A, B, C) と Group g (D, E, F&G) に分類した。なお、コンフォーマー F&G のスペクトルは D, E よりもバンドの数が多いが、これは D と E のスペクトルの重なりとして説明できる。図 3 にそれぞれのグループを代表して A と D の IR dip スペクトルを示し、量子化学計算により得られた理論スペクトルと比較する。実測では 7 つのコンフォーマーが見いだされたのに対し計算からは 9 つ予測されるが、ここではエネルギーが高いコンフォーマー Gg'c と Gg't の理論スペクトルは除いた。IR dip スペクトルは理論スペクトルとよく一致し、メチレン鎖の CH 伸縮振動から Group a (A, B, C) は N 原子のローンペアの配向について anti 型 (Gac, Gat, Aa) に、Group g (D, E, F&G) は gauche 型 (Ggc, Ggt, Agc, Agt) に帰属した。これより IR dip スペクトルは N-C $_{\beta}$ まわりの回転によるコンフォメーションの違いを反映することが分かった。分散蛍光スペクトルに対しても同様な解析を行い、コンフォメーションの違いを表す特徴的な振動により分類した。講演では先に述べた IR dip スペクトルの結果と併せて分子振動による最終的なコンフォーマーの帰属について議論する。

[1] I. Yoon, K. Seo, S. Lee, Y. Lee, and B. Kim, J. Phys. Chem. A 111 (10), 1800 (2007).

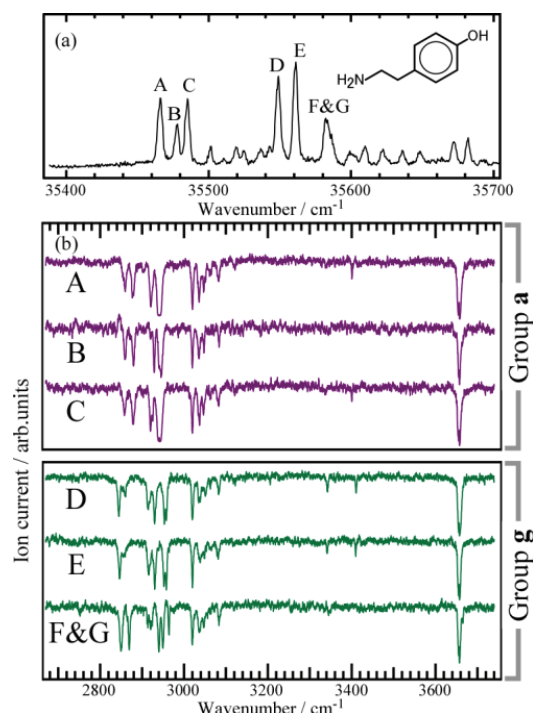


図 3 チラミンの (a)LIF スペクトル
(b)IR dip スペクトル

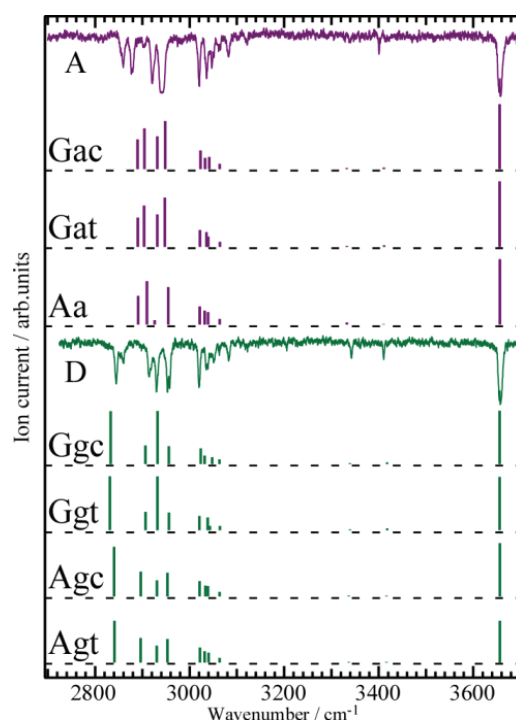


図 4 チラミンの IR dip スペクトル及び理論スペクトル