

1B11

ジェット冷却された L-dopa 分子の電子スペクトル — 安定なコンフォマーはいくつ存在するか? —

(東工大・資源研¹, 北里大・理²)

○満田晴彦¹, 浅川稔朗², 宮崎充彦¹, 石内俊一¹, 岩橋槇夫², 藤井正明¹

【序】 L-dopa は、カテコールを発色団として持つアミノ酸であり、生体内におけるカテコールアミン神経伝達物の合成過程 (Fig. 1) においては、L-tyrosine の酸化により生成し、dopamine, adrenaline, noradrenalin の前駆体となる分子である。神経伝達の過程では、神経伝達物質のコンフォメーションの違いが受容体との親和性に大きく影響を与える可能性がある。従って、多くの神経伝達物質の前駆体である L-dopa のコンフォメーションを詳細に研究することは、神経伝達における分子認識機構を分子論的に理解するという観点から重要である。

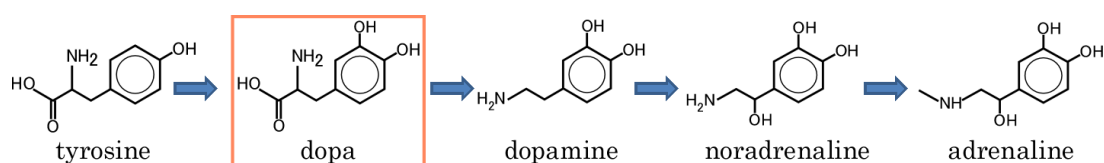


Fig. 1. カテコールアミン神経伝達物質の合成経路

adrenalin, noradrenalin は、超音速ジェット中において、単一、もしくは少数の安定なコンフォメーションをとることが報告されている[1],[2]。両者は共に β 炭素の OH-基が窒素原子に水素結合を形成するコンフォマーが安定に存在すると報告されており、この分子内水素結合によりコンフォメーションが制限されていると考えられている。一方、L-tyrosine や tyramine は、側鎖のフレキシブルな回転により、超音速ジェット中でも多数のコンフォマーが共存することが報告されている[3],[4]。双方の類似体である L-dopa は、カテコールアミン類のように単一の (少数の) コンフォメーションをとるのか、L-tyrosine, tyramine のように多数の安定なコンフォマーを持つのかは大変興味深い。そこで L-dopa に対して種々のレーザー分光法を適用し、電子スペクトルと赤外スペクトルによりコンフォマーとその構造を探索した。

【実験】 L-dopa は、熱分解性、不揮発性のため、単純に加熱するだけでは安定に気化させることができなかった。そこで本研究ではレーザー蒸発法を用いた (Fig. 2)。マトリックスとしてグラファイトを混ぜた試料に、YAG レーザーの基本波 (1064nm) を集光し気化させた後、超音速ジェット法を用いて分子の冷却を行った。

ジェット冷却された L-dopa 分子に対し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法および UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法を用いて電子スペクトルの測定と異性体の識別を行った。また、IR dip 分光法により特定のコンフォマーの赤外スペクトルを測定し、量子化学計算と比較することでその構造を決定した。

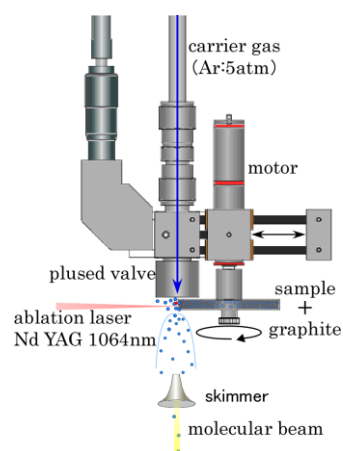


Fig. 2. レーザー蒸発装置

【結果と考察】

Fig. 3 (a) にジェット冷却した L-dopa の S_1 - S_0 REMPI スペクトルを示す. $35000\sim 35400\text{ cm}^{-1}$ の領域に複雑な構造を持つ電子遷移が観測された. 複数のコンフォーマーが共存するか否か検証するために HB 分光法を適用した. プロブレーザーを 35100 cm^{-1} に観測されたバンドに固定して測定したところ, Fig. 3 (b) に示すように, REMPI スペクトルで観測された全てのバンドが HB スペクトルでも観測された. これにより電子スペクトルを単一の分子種に由来する帰属した. ここを起点として高波数側の主要なピークを三つの振動モード ($\nu_1:33\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2:39\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3:73\text{ cm}^{-1}$) のプログレーションおよびそれらのコンビネーションバンドとして帰属することができ, 単一の分子種であることと整合する結果を得た. $\nu_1\sim\nu_3$ の具体的な振動モード解析は現在進行中である.

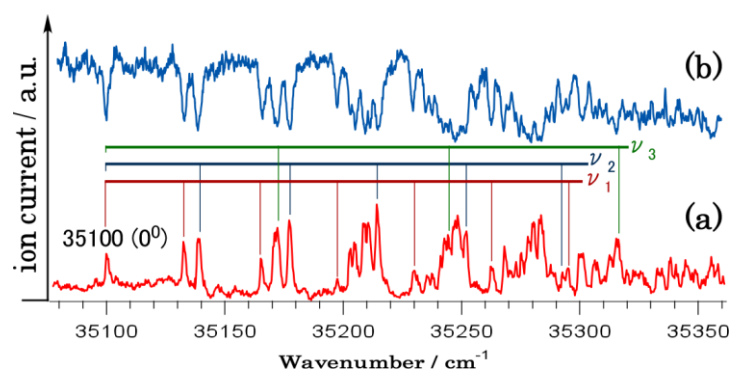


Fig. 3. L-dopa の REMPI スペクトル(a), HB スペクトル(b)

Table 1 に示したように, L-tyrosine と L-dopa は側鎖の構造 ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$) が同一であるにもかかわらず, 側鎖との相互作用がほとんどない芳香環の置換基の違いのみで, 安定にとりうるコンフォーマーの数が劇的に変化した. L-dopa と同じカテコールアミンである, adrenalin, noradrenalin も L-dopa と同様にコンフォメーションの数が制限されるが, これらの分子では β 炭素の OH-基による分子内水素結合形成が原因であると解釈されている[1],[2]. しかし, 今回の結果は, β 炭素に OH-基を持たない L-dopa においても, コンフォーマーの数が制限されることを示しており, カテコール骨格がコンフォメーションの制限に大きく寄与していることが示唆された.

講演では赤外分光及び量子化学計算の結果を示し, 安定に存在するコンフォーマーの分子構造に関して議論する.

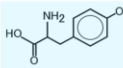
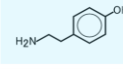
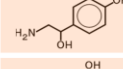
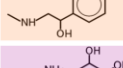
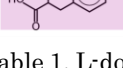
		Number of conformer
	tyrosine [3]	<u>8</u>
	tyramine [4]	<u>7</u>
	noradrenaline [2]	<u>1</u>
	adrenaline [1]	<u>2</u>
	dopa	<u>1</u>

Table 1. L-dopa 類似体のコンフォーマーの数

[1] P. Çarçabal, L. C. Snoek and T. Van Mourik. *Mol. Phys.* **103**, 1633 (2005).

[2] L. C. Snoek, T. Van Mourik, P. Çarçabal and J. P. Simons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4519 (2003).

[3] Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **111**, 3209 (2007).

[4] K. Makara, K. Misawa, M. Miyazaki, H. Mitsuda, S. Ishiuch and M. Fujii. *Submitted*.