

レーザー脱離・ジェット冷却法を用いた フェニレフリン及びカテコールアミン類の気相分光

(東工大・資源研) ○浅川稔朗, 石川純, 宮崎充彦, 石内俊一, 藤井正明

【序】 神経伝達物質とはシナプスでシグナル伝達に介在する物質で、神経伝達過程において受容体にその構造を認識される。この分子認識機構の解明において、そのコンフォメーションに関する情報は非常に重要である。図1に代表的な神経伝達物質であるカテコールアミンの生合成経路を示す。下段の4つの物質は芳香環に2個の隣接するOH基を有するカテコール骨格をもち、カテコールアミンと呼ばれる。我々は、ドーパの超音速ジェット中での安定コンフォメーションについて調査し、1つのコンフォメーションしか観測されないことを明らかにした[1]。またノルアドレナリンについては1つ、アドレナリンについては2つと、いずれも少数のコンフォメーションをとることが報告されている[2]。一方チロシンやチラミンは、側鎖のフレキシブルな回転により、超音速ジェット中で多数のコンフォマー(チロシンは8、チラミンは7)が共存することが報告されている[3]。我々はカテコール骨格がコンフォメーションの制限に寄与しているのではないかという仮説をたて、アドレナリンより芳香環OH基が1つ少ないシネフリンに着目し、昨年本討論会でシネフリンが6つの安定コンフォメーションをとることを報告した。この結果は我々の仮説の正当性を支持するものである。

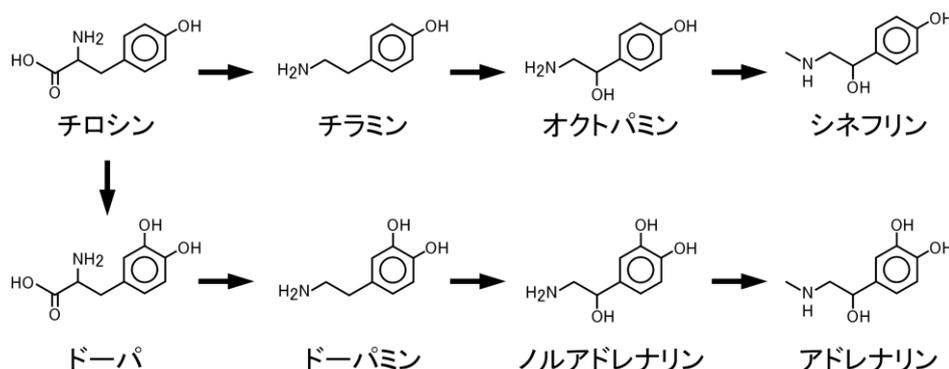


図1 カテコールアミン神経伝達物質の生合成経路

カテコール環が特定のコンフォメーションを特異的に安定化させる原因の1つとして、チロシンやシネフリンには存在しない *m*-位のOH基と側鎖間の相互作用による安定化が考えられる。そこで、その相互作用の有無を検討するために、我々はドーパと同じ側鎖をもち芳香環 *m*-位にのみOH基を有する(チロシンの異性体である) *m*-チロシンのコンフォマー数を調査した。その結果14個以上のコンフォマーが存在することを確認し、コンフォメーションの制限は *m*-位のOH基のみでは起こらず、2つのOH基が揃って始めて現れる現象であり、さらに *m*-位のOH基の存在は逆にコンフォメーションの制限を緩和する効果があることを明らかにした。本研究ではシネフリンの異性体であるフェニレフリン(チロシンに対する *m*-チロシンと同様の関係)においても同様の現象が見出されるかを確かめることを目的とした。フェニレフリンに対して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)分光法を適用して、コンフォマーの数を調査した。さらにIR dipスペクトルと量子化学計算の結果と比較することにより、各コンフォマーの構造について検討した。

【実験】 フェニレフリンの気化にはレーザー脱離法を用いた(図2)。マトリックスとしてグラファイト粉末を混合し、ディスクの側面に塗布した。そこへYAGレーザーの基本波

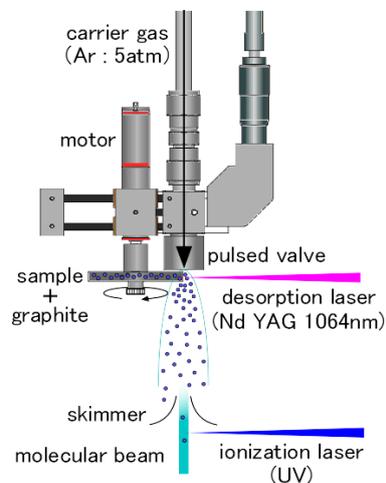


図2 レーザー脱離装置概略図

(1064nm)を集光し脱離させた。気化した試料にパルスバルブから噴射した Ar ガスを衝突させ、ジェット冷却した。ジェット冷却したフェニレフリン分子に対し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法及び UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法を適用して、コンフォーマーごとの電子スペクトルを測定した。図 3(a)に HB 分光法の原理を示す。あるコンフォーマーの S_1 - S_0 遷移エネルギーに波長を固定した第 1 の紫外レーザー (ν_1) を照射し、イオン量をモニターする。このイオン量は ν_1 で選択した特定のコンフォーマーの基底状態の分子数に比例する。 ν_1 よりも前に第 2 の紫外レーザー (ν_2) を照射し、波長を掃引する。 ν_2 は全てのコンフォーマーを電子励起するが、 ν_1 によって選択したコンフォーマーを電子励起したときのみ、モニターしているイオン量が減少する。つまり ν_1 によって生じるイオン量を ν_2 の波数に対してプロットすることにより、 ν_1 で選択した特定のコンフォーマーの電子スペクトルをイオン量の減少として測定することができる。

【結果と考察】図 3(b)にジェット冷却したフェニレフリンの S_1 - S_0 オリジン領域の REMPI スペクトル、図 3(c)に HB スペクトルを示す。REMPI スペクトル中の点線で示したそれぞれのバンドに ν_1 の波長を固定し、 ν_2 の波長を掃引することで (c) に示した HB スペクトルが得られた。これらのスペクトルには REMPI スペクトルに観測された全てのバンドが観測されていないことから、さらに多くのコンフォーマーが存在することが示唆される。これまでのところジェット中に少なくとも 7 つ以上のコンフォーマーが共存することが判明し、『芳香環 *m*-位の OH 基だけではコンフォーマーの制限は起こらず、寧ろコンフォーマーの制限を緩和する』という性質は *m*-チロシンと共通であることが明らかとなった。講演では残りのコンフォーマーの HB スペクトル、各コンフォーマーの赤外スペクトル、量子化学計算の結果をもとに、コンフォーマー制限のメカニズムに関して議論する予定である。

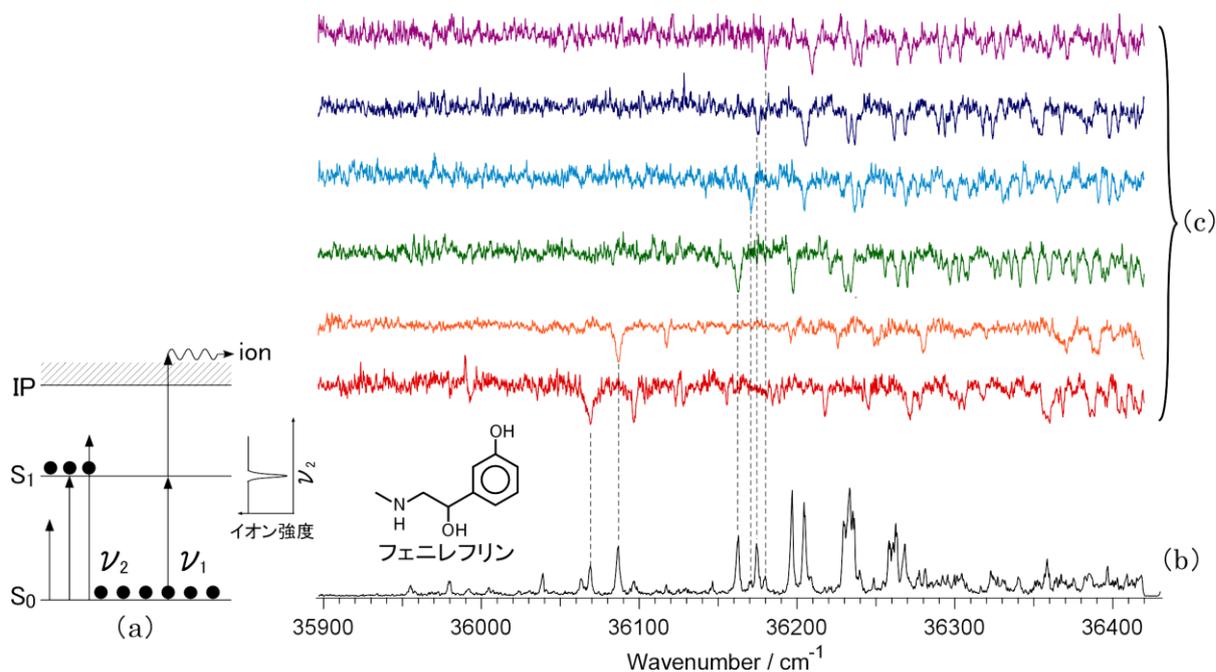


図 3 (a)HB 分光法の原理 (b)フェニレフリンの REMPI スペクトル (c)HB スペクトル

- [1] H. Mitsuda, M. Miyazaki, I. B. Nielsen, P. Carcabal, C. Dedonder, C. Jouvét, S. Ishiuchi, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1130 (2010)
- [2] L. C. Snoek, T. V. Mourik, and J. P. Simons, *Mol. Phys.* **101**, 101 (2003); P. Carcabal, L. C. Snoek, and T. V. Mourik, *Mol. Phys.* **103**, 1633 (2005)
- [3] Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito, and T. Ebata, *J. Phys. Chem. A* **111**, 3209 (2007); K. Makara, K. Misawa, M. Miyazaki, H. Mitsuda, S. I. Ishiuchi, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **112**, 13463 (2008)