

## 2A12

### レーザー脱離・超音速ジェット法によるノルアドレナリンの電子・赤外スペクトル—コンフォマーの再帰属

(東工大 資源研) ○曾根 浩計、石川 純、増富 千種、山田 浩平、Shamik Chakraborty、石内 俊一、藤井 正明

<背景>ノルアドレナリンは代表的なカテコールアミン神経伝達物質である(図1)。生体内で神経伝達物質は受容体タンパクと選択的に結合することから、この分子認識過程は鍵と鍵穴の関係に例えられる。このような分子認識機構を解明するためには、分子の幾何構造に対する理解が重要となる。幾何構造を詳細に調べるためには、気相分子分光が有力な方法である。ノルアドレナ

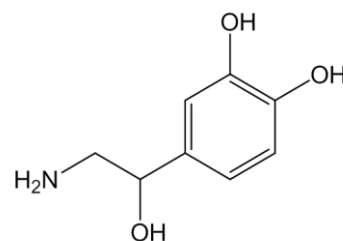


図1 ノルアドレナリン

リンの気相中における安定コンフォマーの数およびその構造は既に Snoek らによって研究されており、フレキシブルな分子であるにも関わらず、単一のコンフォマーしか観測されないことが報告されている[1]。しかし、報告されているスペクトルの S/N は低く、また、共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルに水和クラスターの解離に由来するバンドが含まれているなど、この結果の信憑性には疑問が残る。そこで、独自に改良したレーザー脱離超音速ジェット分光法をノルアドレナリンに適用し、電子スペクトル及び赤外スペクトルを再測定することで、安定コンフォマーの数と構造について再検討した。

<実験>グラファイトディスクの側面にノルアドレナリンとカーボンブラックの混合物を塗布し、1064 nmのレーザーを照射することで気化させた。グラファイトディスクを回転させることにより常に新鮮なサンプルを供給できる様にした。気化した試料を、よどみ圧40 barでジェット噴射したArと衝突させることで、ジェット冷却させた。ジェット冷却されたノルアドレナリンに対してREMPI法により電子スペクトルを測定した。この電子スペクトルをコンフォマーごと区

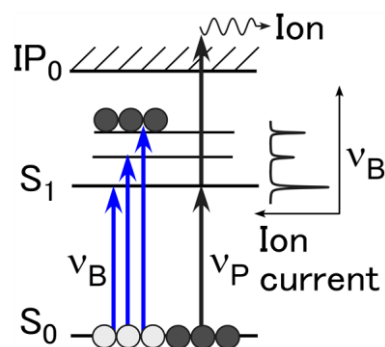


図2 HB分光法の原理

別するためにUV-UVホールバーニング (HB) 法を用いた(図2)。あるコンフォマーの励起波長に第1の紫外レーザー ( $\nu_P$ ) を固定して単一コンフォマーのイオン量をモニターする。 $\nu_P$ よりも前に第2の紫外レーザー ( $\nu_B$ ) を照射する。 $\nu_B$ が $\nu_P$ でモニターしているコンフォマーの電子遷移に一致したときのみ電子励起によりその基底状態の分子数が減少し、モニターしているイオン量も減少する。従って、 $\nu_P$ で生成するイオン量をモニターしながら $\nu_B$ を波長掃引することで、特定のコンフォ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。赤外スペクトルはIR dip法により測定した。IR dip法の基本原理はHB法と同様であるが、 $\nu_B$ を波長可変赤外レーザーに置き換えることにより、特定のコンフォマーの赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる。測定した赤外スペクトルを量子化学計算による構造最適化および振動計算と比較することで各コンフォマーの構造を決定した。

<結果・考察>図3に本研究で得られたノルアドレナリンのREMPI, HBスペクトルを示す。

REMPIスペクトル中のバンドA~Cに $v_P$ を固定し、HBスペクトルを測定したところ、異なる3本のHBスペクトルが得られた。REMPIスペクトルに観測された全てのバンドは3本のHBスペクトル中に全て観測されることから、REMPIスペクトル中には3種の化学種の電子遷移が観測されていると結論できる。バンドCに付随する電子遷移は既にSnoekらによって報告されているが[1]、バンドBに付随する電子遷移の観測はこれが初めてである。バンドAはノルアドレナリン・水(1:1)クラスターの振電遷移と帰属されている[1]。

次に、バンドA~Cをモニターして $3400\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ の領域でIR dipスペクトルを測定した(図4)。各スペクトルとも3つのバンドが観測された。バンドAがノルアドレナリン・水(1:1)クラスターに由来するならば、IR dipスペクトルAには $3700\text{ cm}^{-1}$ より高波数側に水分子のfree OH伸縮振動が観測されるはずであるが[2]、そのようなバンドは観測されなかった。従って、バンドA

はノルアドレナリンのコンフォーマーであると結論した。 $3670\text{ cm}^{-1}$ 付近及び $3610\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドはそれぞれカテコールのfree OH伸縮振動とH-bonding OH伸縮振動とよく一致するため[3]、カテコールOH伸縮振動と帰属した。また、最も低波数側に観測されたバンドについては、カテコールOH基をもたない2-amino-1-phenylethanolのN原子と分子内水素結合したOH伸縮振動によく一致する[4]。したがって、このバンドはアミン側鎖のOH基がN原子と水素結合したOH→N伸縮振動であると帰属した。以上から、ジェット中のノルアドレナリンはアミン側鎖にOH→N水素結合を有する3種のコンフォーマーをもつことが判明した。過去の報告よりコンフォーマーの数は増えたものの、構造から予想されるコンフォーマー数よりは十分に少ない。講演では、この原因について各コンフォーマーの構造に基づいて議論する予定である。

図4 ノルアドレナリンのIR dip スペクトル

<参考文献> [1] L. C. Snoek et al., *Mol. Phys.*, **101**, 1239 (2003)., [2] L. C. Snoek et al., *P. C. C. P.*, **5**, 4519 (2003)., [3] M. Gerhards et al., *P. C. C. P.*, **2**, 5528 (2000)., [4] R. J. Graham et al., *J. P. C. A*, **103**, 9706, (1999).

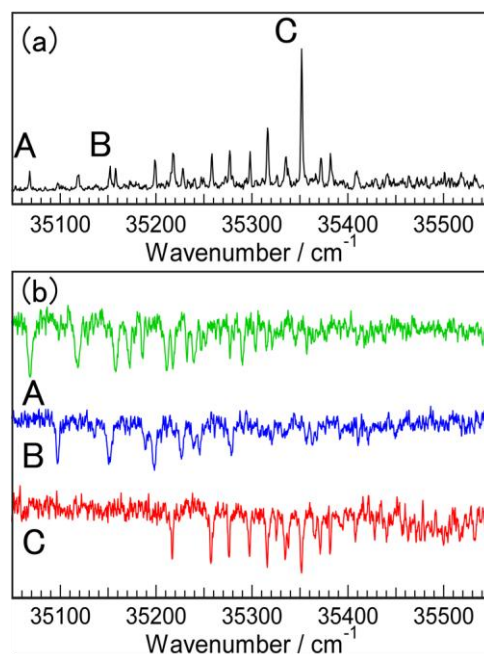


図3 ノルアドレナリンの(a)REMPI,(b) HBスペクトル;バンドA, CはSnoekらの $W_{ii}$ ,  $a_{vi}$ に対応する[1]

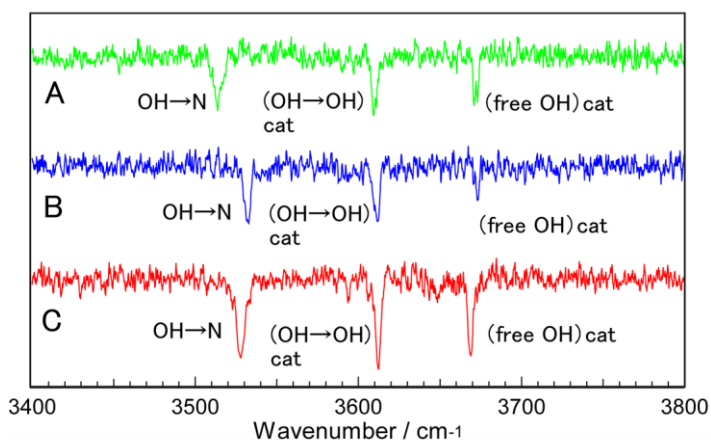


図4 ノルアドレナリンのIR dip スペクトル