

3P009

レーザー脱離・超音速ジェット法による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) ○増富 千種、浅川 稔朗、曾根 浩計、山田 浩平、Chakraborty Shamik、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選択的に特定のレセプターに結合するため、それらは鍵と鍵穴の関係に例えられる。しかし、神経伝達物質はフレキシブルな構造を有する分子がほとんどであり、高度な分子認識がなぜ柔らかな構造の分子で実現できるのか、きわめて興味深い。従って神経伝達物質の安定コンフォメーションを調べる事は分子認識機構を理解する重要な第一歩と考えられる。図1に代表的なカテコールアミン神経伝達物質であるアドレナリンと、アミン側鎖は同じでフェノール OH 基の数や置換位置の異なる類似体のコンフォメーションの発展を示す。我々はシネフリンとフェニレフリン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ており、シネフリンで6個[1]、フェニレフリンで12個の安定コンフォマーを観測した。また MAPE (2-methylamino-1-phenylethanol) とアドレナリンにおいては、MAPE が3個アドレナリンは2個と報告されている[2, 3]。MAPE はフェノール OH 基をもたないため、アミン側鎖のコンフォメーションが3種類(図1、I, II, III)存在することになる。また、MAPE からシネフリン、さらにシネフリンからフェニレフリンへとコンフォマー数が倍増していることが分かる。前者に関しては、MAPE の *p*-位が OH 基に置換されることで *cis-trans* 回転異性体 (図1、c, t) が発生するためである。さらにシネフリンの *p*-位の OH 基を隣の *m*-位に移動する場合、左か右 (図1、L, R) の選択肢があるので、後者についても自然に説明できる。同様に考えると、*p*-位と *m*-位に OH 基を持つアドレナリンでは、隣接する OH 基の分子内水素結合による安定化を考慮しても12個のコンフォマーの存在が予想されるが、過去の文献では図1中の赤い四角で囲んだ構造(II-cR, III-cR)のみが存在すると報告されている。cRは4つのカテコール OH 基の配向の中で最も安定であることが量子化学計算から予想されるが、

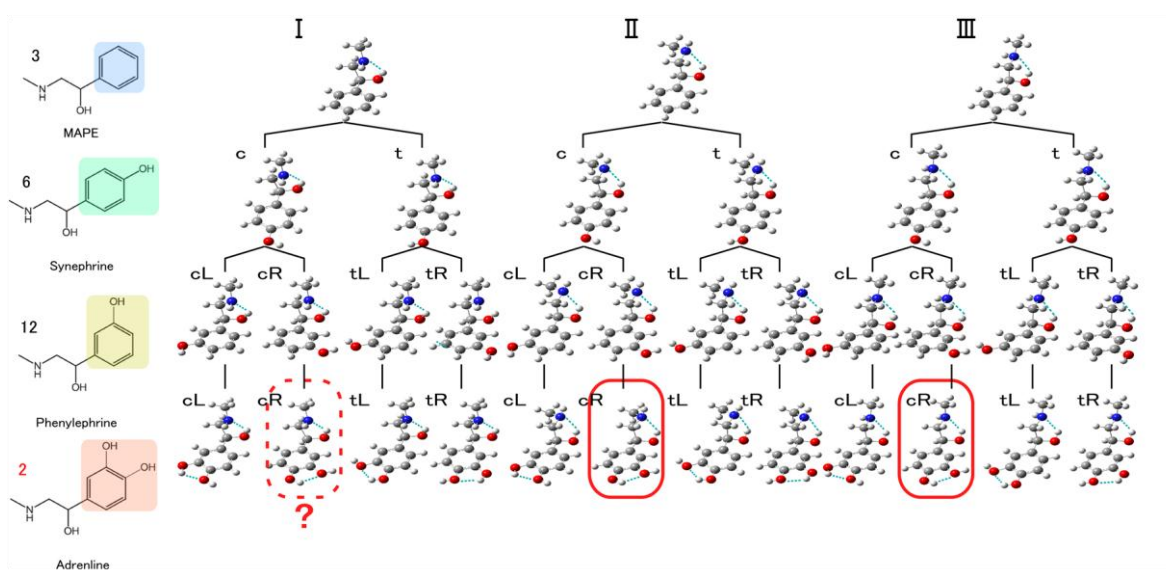


図1 MAPE からアドレナリンに至るコンフォメーションの発展
構造式左上の数字は報告されている極低温気相孤立状態におけるコンフォマーの数を示す。

これは **cR** 配向ではアミン側鎖とカテコール OH 基の部分双極子モーメントがほぼ反平行になり、双極子 - 双極子相互作用による安定化が最も大きいことで説明できる。ここで、**MAPE** では **I** が最も安定なコンフォーマーであるにも関わらず、なぜ **I-cR** (図 1、点線四角) が観測されないかということが疑問となる。そこで過去の文献の実験結果を再検討すると、スペクトルの **S/N** が低いことを考慮すると更なるコンフォーマーの存在の可能性が否定できないことが分かった。そこで本研究では、アドレナリンの共鳴多光子イオン化スペクトル、ホールバーニングスペクトル、及び赤外スペクトルを測定し安定コンフォーマーの数とその構造について再検討した。

【実験】アドレナリンの気化にはレーザー脱離法を用いた (2A12 参照)。極低温孤立気相状態にあるアドレナリン分子に対し、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、コンフォーマー毎の電子スペクトルを測定した。図 2a 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_P) を照射し、イオン量をモニターする。このイオン量は ν_P 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_P よりも前に第 2 の紫外レーザー (ν_B) を照射し、波長を掃引する。 ν_B は全てのコンフォーマーを電子励起するが、 ν_P 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_P によって生じるイオン量を ν_B の波数に対してプロットすることにより、 ν_P 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・考察】図 2b にジェット冷却したアドレナリンの **REMPI** 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_P の波長を固定し、 ν_B の波長を掃引することで **HB** スペクトル (図 2c) が得られた。これらの **HB** 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ることから、超音速ジェット中には少なくとも 4 つの安定コンフォーマーが存在することが明らかとなった。このことから、恐らく **I-cR** も存在しており、さらに他のカテコール OH 基の配向も共存することが示唆された。講演では、各コンフォーマーの赤外スペクトルと量子化学計算の結果をもとに、各コンフォーマーの構造とカテコール骨格が構造に与える影響について議論する予定である。

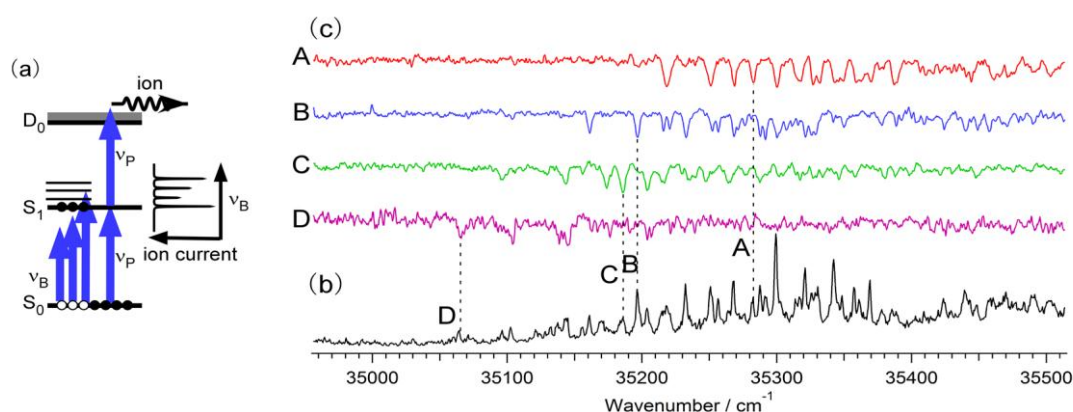


図 2 **HB** 分光法の原理(a)とアドレナリンの **REMPI** スペクトル(b)及び **HB** スペクトル(c)

参考文献 [1]H. Mitsuda et al., *J. Phys. Chem. L*, **1**, 1130(2010)., [2] P. Butz et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1050 (2001)., [3] P.Carcabal et al *Mol. Phys.*, **103** 1633 (2005) .