

3P-004

気相赤外分光によるトリプタミン及びセロトニン水和クラスターの
水素結合組み換えと水和構造ゆらぎに関する研究

(九大院理) 河野 友輝, 迫田 憲治, 関谷 博

Rearrangement and fluctuation of hydrogen bond in hydrated tryptamine and serotonin clusters revealed by infrared spectroscopy

(Kyushu univ.) Yuuki Kouno, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

【序論】生体内において、水素結合はタンパク質の構造決定や機能発現を司る重要な分子間相互作用の一つである。当研究室では、分子内にアミド基を持つホルムアニリド及びアセトアニリドの水和クラスターについて、光イオン化に伴う水素結合の再配向に関する研究を行ってきた。

本研究で扱うトリプタミン (TRA) は、アミノ酸の一つであるトリプトファンの側鎖のカルボキシル基が水素に置換された化合物である。

TRA の側鎖のアミノ基と、インドール環の NH 基は共にプロトン供与体として働き、またアミノ基の N 原子はプロトン受容体としても働く。中性及びカチオン状態では、この二つの官能基の相対的な水素結合能力が異なることが予想され、光イオン化により水素結合の組み換えが生じることが期待される。また、セロトニン (SERO) は、生体内における神経伝達物質の一つであり、TRA のインドール環の 5 位にヒドロキシル基が結合している。SERO についても、中性およびカチオン状態で、NH₂ 基、NH 基および OH 基の水素結合能力が異なることが予想される。そこで本研究では、TRA-(H₂O)₁ 及び SERO(H₂O)₁ クラスターに注目し、

気相中における電子・振動分光、及び量子化学計算を行うことで、水和 TRA クラスター及び水和 SERO クラスターの水素結合組み換えを調査した。

【実験及び計算】超音速ジェット冷却された TRA-(H₂O)₁ 及び SERO-(H₂O)₁ の共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルおよび赤外ディップ(IR-dip)スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (m062x/6-31++G**, M06-2X/aug-cc-pVTZ)を用いて安定構造、振動スペクトル、及び IRC(Intrinsic reaction coordinate)を計算した。

【結果及び考察】TRA-(H₂O)₁ の REMPI スペクトルにおいて、34958 cm⁻¹ に S₁-S₀ 0-0 バンドが観測された。TRA-(H₂O)₁ は、S₀ 状態において水分子がアミノ基に対してプロトンドナーとして水素結合していることが報告されている[1]。

図 3(a)は、S₁-S₀ 0-0 バンドを経由して生成した D₀ 状態における [TRA-(H₂O)₁]⁺ の IR-dip スペクトルである。

また、図 3(b),(c)は、図中に示されたクラスターカチオンの安定構造から予測される理論 IR

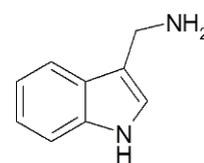


図1: Tryptamine

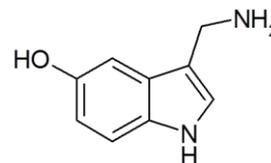


図2: Serotonin

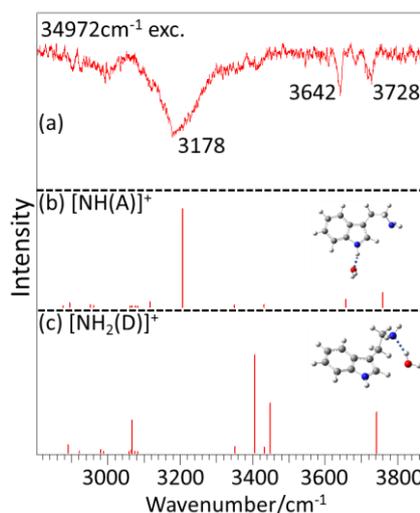


図3: カチオン状態でのIR-dipスペクトル及び各構造の理論スペクトル

スペクトルである。図 3(a)では、 3178cm^{-1} 付近にブロードで吸収強度の大きな振動バンドが観測されている。また、 3642 、 3728cm^{-1} にシャープな振動バンドが観測されている。この振動構造を最もよく再現するのは、図 3(b)の理論スペクトルである。このクラスターカチオンはインドール環の NH 基と水分子が、 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合を形成しており、水分子はプロトンアクセプターとして働いている。また、図 3(c)の構造異性体は、今回実験で得られたスペクトルを再現するような理論スペクトルを示しておらず、カチオン状態においては、図 3(c)に対応するクラスターはほとんど存在していないと結論できる。

以上の結果から、 S_0 状態において、側鎖のアミノ基と水分子から形成されていた $\text{N}\cdots\text{HO}$ 水素結合が光イオン化に伴って解離し、新たにインドール環の NH 基と水分子の間に $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合が生成した、即ち、水素結合の組み換えが生じたことが明らかとなった。この結果は、TRA の 2 つの官能基の水素結合形成能力は、電子状態によって大きく変化することを示しており、カチオン状態においては、NH 基が最も有利な水素結合サイトであると言える。

さらに、量子化学計算を用いて

TRA-(H_2O)₁ の光イオン化に伴う水素結合組み換えの経路に関して調査したところ、図 4 に示す経路が得られた。図 4 では、カチオン状態で観測された $[\text{NH}(\text{A})]^+$ 構造のほかに、 $[\text{NH}_2(\text{D})]^+$ 構造および中間体も安定構造として得られている。しかし、実測のスペクトルにこの 2 つの構造は観測されていない。そこで、各安定構造の振動状態密度を計算してみると、観測された $[\text{NH}(\text{A})]^+$ 構造が他の構造と比べ、3 桁程度大きな値をもつことが分かった。よって、 $[\text{NH}(\text{A})]^+$ 構造は、エネルギーに加え、エントロピー的にも有利であることが分かった。また、図 4 を見ると、水素結合の組み替えと共に TRA⁺の側鎖の立体配座が大きく変化していることが分かる。TRA⁺単量体も同様に側鎖の立体配座が大きく変化するが、単量体の場合は、立体配座の変化に対してポテンシャル障壁が存在しない。一方、 $[\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ では、立体配座の変化に対して、2 つのポテンシャル障壁が存在する。このことは、TRA⁺に水 1 分子が水素結合することで、側鎖の再配向が妨げられる、即ち、水 1 分子が側鎖の再配向に対して摩擦源となっていることを示している。

さらに SERO-(H_2O)₁ クラスターについても REMPI スペクトル、及び S_0 状態と D_0 状態の IR-dip スペクトルを測定し、光イオン化に伴う構造変化を調査した。また、 D_0 状態における SERO-(H_2O)₁ の水和構造揺らぎと比較するため、 S_0 及び D_0 状態における 5-methoxy-tryptamine(MTRA)-(H_2O)₁ クラスターの IR-dip スペクトルを測定した。MTRA は SERO のヒドロキシル基がメトキシ基に置換されており、その部位に水素結合能力はない。SERO-(H_2O)₁ 及び MTRA-(H_2O)₁ のデータを比較することで、水和構造ゆらぎに関する詳細な知見が得られた。当日はこちらの実験結果も紹介する。

[1] T. S. Twier, J. Phys. Chem. A **105**, 8827 (2001)

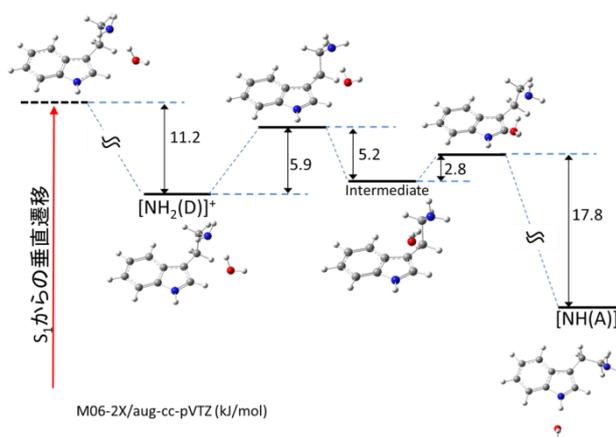


図4: 量子化学計算によって得られたカチオン状態におけるTRA-(H_2O)₁の水素結合組み換えの経路