

2P008

in-situ熱分解法による*m*-チラミンの超音速ジェット分光

ーカテコールアミン神経伝達物質類似体のコンフォメーション規則性

(東工大資源研*, 北里大・理**) ○石内 俊一*, 藁科 太一**, 石川 春樹**, 藤井 正明*

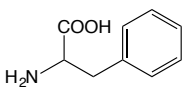
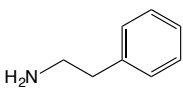
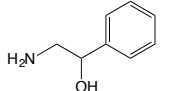
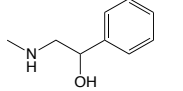
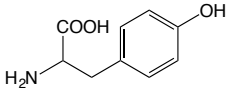
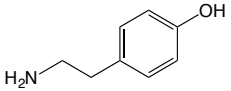
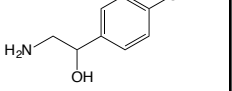
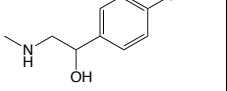
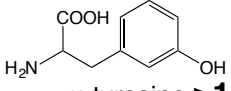
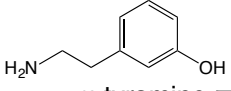
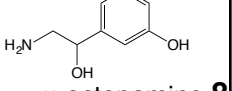
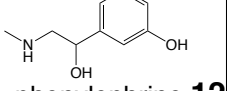
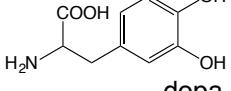
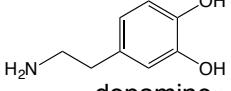
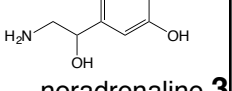
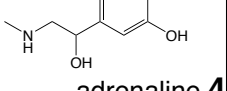
Supersonic jet spectroscopy of *m*-tyramine synthesized by in-situ thermal decomposition method - propensity rule for conformations of catecholamine neurotransmitter analogs

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.*, School of Science, Kitasato Univ.**)

○Shun-ichi Ishiuchi*, Taichi Warashina**, Haruki Ishikawa**, Masaaki Fujii*

【序】カテコールアミン神経伝達物質はカテコール骨格にアミン側鎖を有する分子で、ドーパ、ドーパミン、ノルアドレナリン及びアドレナリンを含むモノアミン神経伝達物質の一群である。これらは特定のレセプタータンパク質に結合し、神経シグナルを伝達する。この過程はしばしば「鍵と鍵穴」に例えられる様に高度な分子認識が行われており、それを分子論的に明らかにしたいという興味から、カテコールアミン神経伝達物質及びその類似分子に対して気相分光を用いたコンフォメーションの研究が多数報告されている。我々はこれまで、独自に開発したレーザー脱離・超音速ジェット法を用いて、未報及び既報のこれらの分子の気相中でのコンフォメーション数(表1)及びそれぞれの構造を研究してきた[1-6]。その結果、それぞれのカテコールアミン類似体においてベンゼン→*p*-置換フェノール→*m*-置換フェノールの順にコンフォマー数が2倍に増加していくという規則が見出された。これはフェノールOH基の配向によって容易に説明できる。同様に考えると、カテコール置換体では分子内水素結合を形成するため*m*-フェノール置換体と同数のコンフォマーが観測されるはずであるが、実際に観測されるコンフォマー数は予想より遥かに少ない。これらの規則の一般性を確認するためには未測定である*m*-チラミン及びドーパミンについても検討する必要がある。

表1 カテコールアミン及び関連分子の気相中でのコンフォマー数

	アミノ酸	エチルアミン	エタノールアミン	エタノールメチルアミン
ベンゼン	 phenylalanine 6	 phenylethylamine 4	 APE 2	 MAPE 3
<i>p</i> -置換フェノール	 tyrosine 12	 tyramine 7	 octopamine 4	 synephrine 6
<i>m</i> -置換フェノール	 <i>m</i> -tyrosine >14	 <i>m</i> -tyramine —	 <i>m</i> -octopamine 8	 phenylephrine 12
カテコール	 dopa 1	 dopamine —	 noradrenaline 3	 adrenaline 4

しかし、これらは化学的に不安定（容易に空気酸化される）なため入手が困難である。

我々は、現在ではレーザー脱離法を用いているが、それ以前には高温加熱可能なパルスバルブによる通常の超音速ジェット法を検討していた。ところが、チロシンを200°C程度に加熱すると容易に脱炭酸を起こし、熱分解生成物であるチラミンのみが観測された。その経験を基に、逆にこれを*m*-チラミンのレーザー分光に利用することを着想した（図1）。幸い*m*-チロシンは容易に入手可能で、これに通常に加熱オープンを用いた超音速ジェット法を適用すれば、オープン内で*m*-チロシンの熱分解によって*m*-チラミンが生成し、この超音速ジェットが容易に得られるはずである。そこで、本研究では*m*-チロシンの熱分解で生成した*m*-チラミンに対して超音速ジェット・レーザー分光法を適用し、気相中でのコンフォーマー数及びその構造を明らかにすることを目的とした。

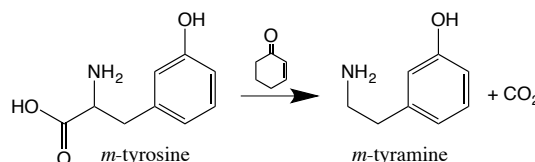


図1 2-シクロヘキセン-1-オン触媒を用いた*m*-チロシンの熱分解

脱炭酸により*m*-チラミンが生成する。

【実験】*m*-チロシンをそのまま加熱しても*m*-チラミンは得られるが、脱炭酸を促進させるために2-シクロヘキセン-1-オンを触媒として用いた（図1）。試料ホルダーに*m*-チロシンを少量取り、これに2-シクロヘキセン-1-オンを数滴滴下した。試料ホルダーをパルスバルブに取り付け、2気圧のArガスでパージし数時間掛けて200°Cまで昇温すると、熱分解で生成した*m*-チラミン蒸気が得られた。これをそのままArガスとともにパルス噴射することで、*m*-チラミンの超音速ジェットを得た。これをスキマーで分子線に切り出し、ここにイオン化レーザーを照射して生成した*m*-チラミンカチオンを飛行時間型質量分析器で質量選別した後、ダイノード・コンバーターで検出した。

【結果と考察】図3に*m*-チラミン（b）と、同様の方法（チロシンの熱分解）で測定したチラミン（a）の共鳴多光子イオン化（REMPI）スペクトルを示す。チラミンでは7個のコンフォーマー（A~G）が観測される[1]。一方、*m*-チラミンのREMPIスペクトルはチラミンのそれに比べて明らかに複雑であり、より多くのコンフォーマーの共存が示唆される。講演ではUV-UVホールバーニングスペクトルの結果を基に正確なコンフォーマー数を報告し、カテコールアミン及び類似分子のコンフォーメーションの規則性とそれらの柔軟性について議論する。

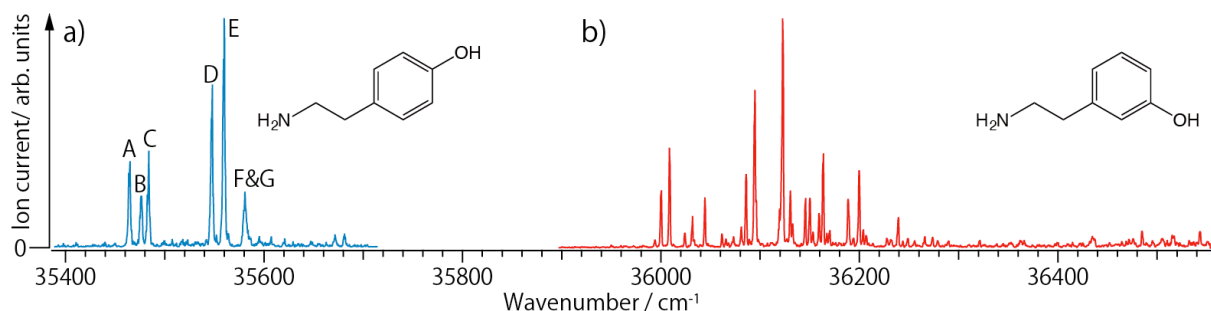


図2 a) チラミン及びb) *m*-チラミンのREMPIスペクトル

[1] J. Phys. Chem. A **112**, 13463 (2008). [2] J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1130 (2010). [3] Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 7812 (2011). [4] J. Phys. Chem. A **115**, 10363 (2011). [5] Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5163 (2013). [6] Chem. Lett. (2013) in press.