

2A13

新規レーザー脱離超音速ジェット法によるドーパミンの気相分光 —コンフォーマー数の特異的減少—

(東工大資源研) ○藁科太一, 孫雲龍, 石内俊一, 藤井正明

Gas phase spectroscopy of dopamine by new laser desorption technique

—Specific reduction of observed conformers—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.) ○Taichi Warashina, WoonYong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

【序】カテコールアミンは神経伝達物質の一種であり、カテコール骨格にアミン側鎖を有する分子である。これらが神経細胞の先端から放出されて特定の受容体と結合することで神経伝達が行われる。これはしばしば「鍵と鍵穴」に例えられる分子認識過程であるが、鍵の役割を果たす神経伝達物質は複数の単結合をもつ。このため多くのコンフォメーションをとり得るが、「鍵」が様々な形をとり得てかつ十分な分子選択性をたもっている事は理解し難い。従ってこの機構を理解するためには、カテコールアミンおよび関連分子のコンフォメーションを知る必要がある。しかし、常温溶液中では様々なコンフォメーションの間を揺らいでおり精密な構造解析は困難である。一方、超音速ジェット法を用いるとコンフォメーションの揺らぎを凍結することができ、各コンフォーマーを異性体として分離観測することができる。我々はカテコールアミンおよびその関連分子に超音速ジェット法を適用し、それらのコンフォメーションを研究してきた[1-4]。ところがカテコールアミンの1つであるドーパミンは唯一レーザー分光測定がなされていない。これはドーパミンが空気酸化され易く、取り扱いが難しいためである。カテコールアミン類似体であるオクトパミンも同様の性質があるが、塩酸塩だと空気酸化されにくくなるため塩酸塩で市販されている。我々は塩酸オクトパミンにレーザー脱離法を適用すると脱離と共に脱塩酸が起こることを見出し、オクトパミンの超音速ジェット分光に成功した[4]。そこで同様の方法がドーパミンにも使えるのではないかと考え、塩酸ドーパミンにレーザー脱離・超音速ジェット法を適用し、ドーパミンのコンフォメーションを明らかにすることを試みた。

【実験】気化したドーパミンを高圧 Ar ガス(40bar)でジェット冷却し、共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法を用いて REMPI スペクトルを測定した。REMPI スペクトルでは共存するコンフォーマーを見分けることが出来ないため、波長可変紫外レーザーをもう一本導入し、UV-UV ホールバーニング分光法を用いた。この方法ではまず1本のレーザー ν_P を REMPI スペクトル中の1つのバンドに固定し、そのイオン量をモニターしておく。そこにもう1本のレーザー ν_B を照射し、その波長を掃引するとモニターしているコンフォーマーの電子遷移がイオン量の減少として観測され、コンフォーマーを見分けることができる。また、UV-UV ホールバーニングと同じバンドをモニターしながら ν_B を赤外レーザーに換えて掃引し、特定のコンフォーマーを選択した赤外スペクトルを測定した。

【結果・考察】図2に測定した REMPI スペクトルを示す。REMPI スペクトルには多数のシャープなバンドが観測されており、複数のコンフォーマーが

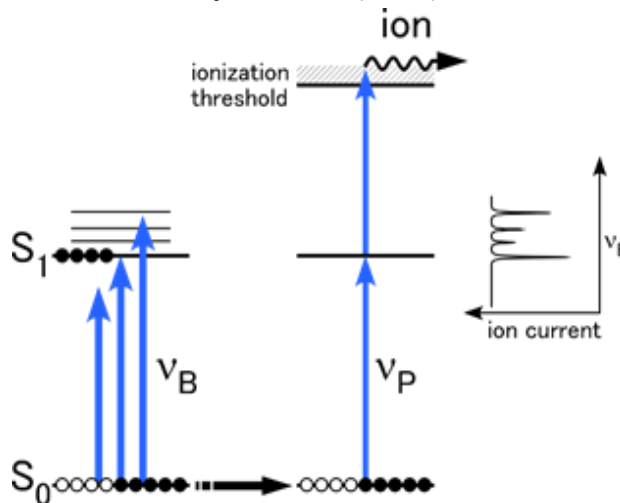


図1 REMPI およびホールバーニング分光法の原理

共存していると考えられる。そこで図2の破線のバンドA~Dをそれぞれモニターしながら UV-UV ホールバーニングスペクトルを測定すると、A~Dの4本の異なるスペクトルが観測された。この結果より4個のコンフォマーが共存していることが明らかになった。

これらの構造を明らかにするために、REMPI スペクトルの破線のバンドをモニターして測定した赤外スペクトルを図3に示す。2800~3000 cm^{-1} のバンドをアミン側鎖の CH 伸縮、3000~3200 cm^{-1} のバンドをベンゼン環の CH 伸縮、3550~3750 cm^{-1} のバンドを OH 伸縮振動と帰属した。4本のスペクトルは一見、非常に類似しているがアミン側鎖の CH 伸縮振動に差が見られる。バンドパターンを見ると、AとB~Dの2パターンに分けることができる。Aは2880 cm^{-1} 付近に2本、2940 cm^{-1} 付近に2本のバンドが観測されているのに対して、B~Dは2850 cm^{-1} 付近に1本の強いバンドが観測され、そこから100 cm^{-1} 程高波数の位置に3本のバンドが観測されている。したがってドーパミンでは2種のアミン側鎖のコンフォメーションが存在していると考えられる。過去にドーパミンと同じアミン側鎖を持ち、フェノール OH を持たない分子であるフェニルエチルアミンが4種類のコンフォメーションを持つことが報告されている[5]。つまり、アミン側鎖には4種類のコンフォメーションが存在する。したがって、ドーパミンで2種のアミン側鎖コンフォメーションが観測されたということは、カテコール OH 基の存在によってアミン側鎖のコンフォメーションが制限されていることを意味する。講演では量子化学計算の結果と併せた詳細な構造と他のカテコールアミンのコンフォマー数の減少についても議論する。

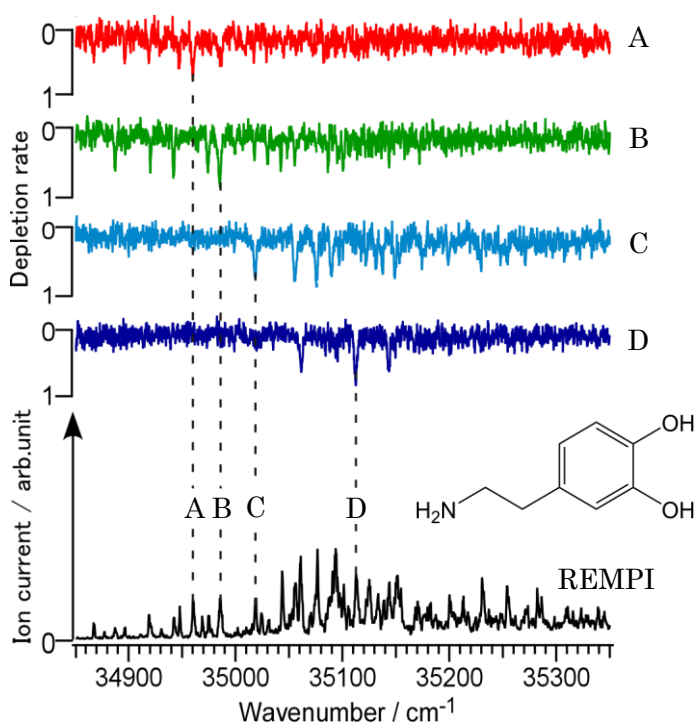


図2 ドーパミンの REMPI および UV-UV ホールバーニングスペクトル (A~D)

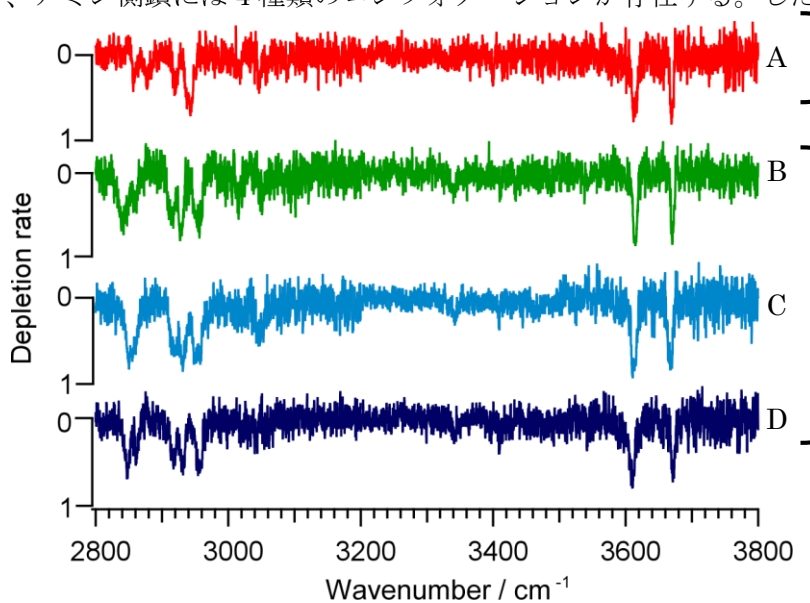


図3 ドーパミンの赤外スペクトル

- [1] *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1130(2010) [2] *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13463(2008) [3] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 5163(2013) [4] *Chem. Lett.* **42**(10), 1166 (2013) [5] *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2622 (1998)