

4P014

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法によるプロトン付加ドーパ 及びドーパミンの紫外光解離スペクトル

(東工大資源研¹, マルセイユ大², 東理大理³) 石内 俊一¹, 大場 妃香里¹, 孫 雲龍¹,
Géraldine Féraud², 青木 拓馬¹, ○加藤 大智¹, 輪胡 宏学³, Claude Dedonder²,
Christophe Juvet², 築山 光一³, 藤井 正明¹

UV photodissociation spectra of protonated dopa and dopamine
by ESI cold ion trap method

(Tokyo Institute of Technology¹, Aix-Marseille Université², Tokyo University of Science³)
Shun-ichi Ishiuchi¹, Hikari Oba¹, Woon Yong Sohn¹, Géraldine Féraud², Takuma Aoki¹,
○Daichi Kato¹, Hiromichi Wako³, Claude Dedonder², Christophe Juvet², Koichi Tsukiyama³,
and Masaaki Fujii¹

【序】ドーパ及びドーパミンはカテコールアミン神経伝達物質の1つであり、2個のフェノールOH基とアミノ酸鎖、エチルアミン鎖を1,2,4-位にもつベンゼン置換体である。我々はこれらの中性状態に関してはレーザー脱離・超音速ジェット法によりコンフォマーの個数やそれぞれの構造について既に研究しており、観測されるコンフォマーが特異的に少ない事を見出している[1]。アミンは生体内ではほとんどプロトン化していると考えられているため、これらのプロトン付加体の研究は不可欠である。プロトン付加ドーパミンの気相中での赤外多光子解離 (IRMPD) スペクトルは既にDopferらによって報告されているが[2]、室温での測定でありコンフォマーを選別していないので、構造の帰属にはかなりの任意性がある。これらの構造を正確に帰属するためには、冷却イオントラップを用いたIR-UV 2重共鳴分光が不可欠である。本研究ではまずその第一歩として、紫外光解離分光法により冷却イオントラップ中のプロトン化ドーパ及びドーパミンの電子スペクトルを測定する事を目的とした。

プロトン付加体でもう一つ興味深いのはその励起状態ダイナミクスである。トリプトファンではプロトン化により励起状態ダイナミクスが大きく変化する事が知られている[3]。本研究で取り上げるドーパ及びドーパミンはカテコールが発色団であるが、カテコール自体のS₁状態の寿命は7 psと短かく（電子遷移はシャープであるが）、速い無輻射緩和過程の存在が示唆されている。また、これはカテコールOH基の面外変角と強く相関しており、O-H結合の反結合性軌道が関与する $\pi \sigma^*$ 状態への内部転換が速い無輻射緩和の原因であると考えられている[4]。カテコールアミンの場合、プロトン化はアミノ基で起こると考えられるが、電荷の存在がカテコールOH基の配向に影響を及ぼしたり、あるいはプロトン化アミノ基が直接ベンゼン環に相互作用するなどして、励起状態ダイナミクスが中性状態とは大きく異なる可能性があり、その点を明らかにすることも本研究の目的である。

【実験】実験はマルセイユ大学のESI・冷却イオントラップ装置を用いて行った。図1にその装置図を示す。水・メタノール1:1混合溶媒に試料を溶かし酢酸を1滴加えた溶液をシリジポンプで高電圧を印加したキャピラリーに送液し、エレクトロスプレーを得た。これを加熱キャピラリーに通すことで脱溶媒させ、オクタポールイオンガイドを用いて高真空中に導入した。イオンはパルス電圧を印加したイオンレンズによりバンチングされ、マスゲートにより特定の飛行時間、すなわち質量のイオンのみを選択して、クライオスタットで数Kに冷却した四重極イオントラップに導入した。ここにはイオン導入の前にあらかじめパルスバ

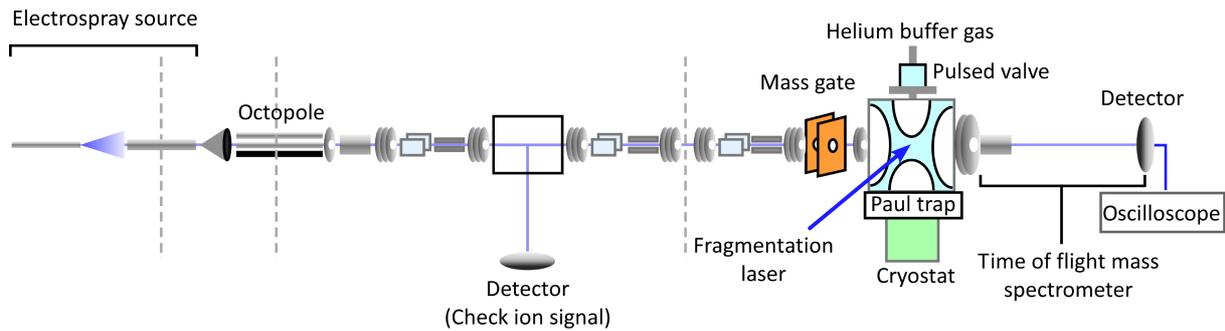


図1 ESI・冷却イオントラップ装置

ルプを通じてHeガスを導入し、冷えたHeガスで満たしておく。イオンは冷えたHeガスと衝突することで冷却される。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、波長掃引する。紫外レーザーが電子遷移に共鳴しイオンが電子励起されると、前期解離によりフラグメントが生成する。これを後段の飛行時間型質量分析器で検出することにより、電子遷移をフラグメント量の増加として測定することができる。

【結果と考察】図2にプロトン付加ドーパ及びドーパミンの紫外光解離スペクトルを示す。比較のためにプロトン付加チロシンの紫外光解離スペクトルも併せて示す。ドーパ及びチロシンはCOOH+H lossチャンネルを、ドーパミンはNH₃ lossチャンネルをモニターした。チロシンでは過去に報告されている様にシャープな構造が観測されたのに対して[5]、ドーパ、ドーパミンではブロードなスペクトルが観測された。冒頭で述べた様に、トリプトファンはプロトン付加によりS₁状態の寿命が劇的に短くなり、380 fsと報告されている[6]。このとき、紫外光解離スペクトルにはプロトン付加ドーパやドーパミンで観測される様なブロードな構造は見られず、非常にブロードなものとなる[3]。一方、シャープな構造が観測されるプロトン付加チロシンの寿命は22.3 psと報告されている[6]。従って、プロトン付加ドーパ及びドーパミンのS₁状態の寿命はサブピコ秒～ピコ秒一桁台であると予想される。講演では他の解離チャンネルをモニターした紫外光解離スペクトルや理論計算による緩和メカニズムについて議論する。

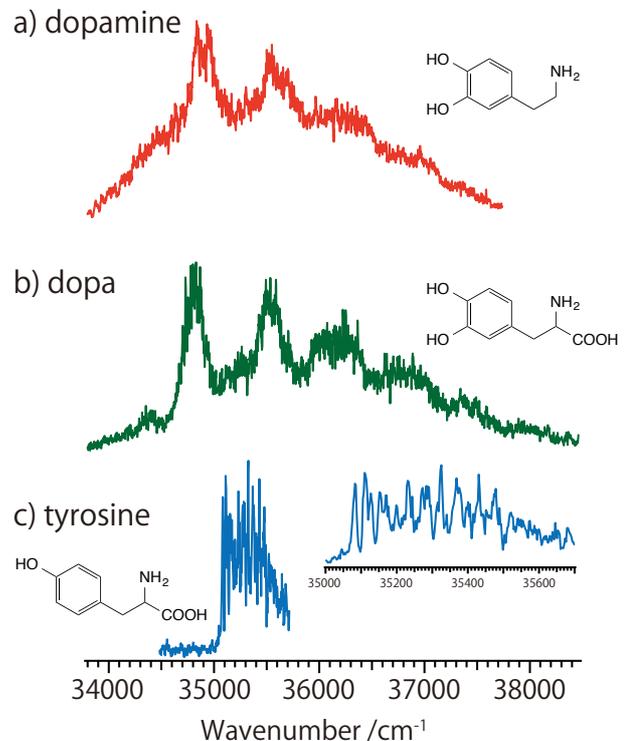


図2 プロトン付加ドーパミン(a)、ドーパ(b)及びチロシン(c)の紫外光解離スペクトル
c)のインセットはチロシンのスペクトルの横軸を拡大したもの。

参考文献 [1] JPCL, **1**, 1130., PCCP, **13**, 7812. [2] PCCP, **13**, 2815. [3] JACS, **128**, 16938. [4] JPCL, **4**, 3819. [5] JACS, **129**, 11814. [6] PCCP, **7**, 394.