

3P001

レーザー脱離超音速ジェット分光および非調和振動解析による ドーパミンの構造帰属

(東工大資源研¹、理研・杉田理論分子科学²) ○藁科 太一¹、大滝 大樹²、八木 清²、石内 俊一¹、杉田 有治²、藤井 正明¹

Structural assignments of dopamine conformers by laser desorption supersonic jet spectroscopy and anharmonic vibrational

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.¹, RIKEN²) ○Warashina Taichi¹,
Otaki Hiroki², Yagi Kiyoshi², Ishiuchi Shun-ichi¹, Sugita Yuji², Fujii Masaaki¹

【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シグナルが伝達される。この分子認識過程はしばしば鍵と鍵穴に例えられる。鍵の役割を果たす神経伝達物質は複数の単結合をもち、多数のコンフォメーションをとり得る柔らかい分子であるが、なぜその様な分子が精密な鍵として機能するのか興味深い。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]。

昨年、我々は本討論会でカテコールアミンの1つであるドーパミンの分光測定結果を報告した[1]。ドーパミンは空気中で容易に酸化されるため分光研究が困難であった。その問題を解決するため、空気中でも安定な塩酸ドーパミンを用いた新規気化方法を開発し、ドーパミンの分光測定に成功した。共鳴多光子イオン化分光法および UV-UV ホールバーニング分光法を用いて、コンフォマーを区別した電子スペクトルを測定し、5 個のコンフォマーが共存していることを明らかにした。また、それらの構造を調べるためにコンフォマーごとの赤外スペクトルを測定した(図 1 中段)。その結果、OH 伸縮振動および NH 伸縮振動の領域ではほとんど差が見られなかった。一方、2800 cm⁻¹ から 3000 cm⁻¹ のアミン鎖の CH 伸縮領域では明瞭な差が観測された。この結果と量子化学計算で求めた理論スペクトルを比較すれば構造決定が可能ではあるが、一般に CH 伸縮振動領域はモード間の非調和性が強いために、従来の調和振動解析では実験結果と比較し得る精度で理論スペクトルを得る事は困難である。そこで、ドーパミンの類似分子であり既に構造が決定されているフェニルエチルアミン(PEA)の赤外スペクトル(図 1 上段、図 2)と比較した。まずドーパミンの赤外スペクトルはバンドパターンから 2 つのグループに分けられる。ドーパミン A,B は 2880cm⁻¹ 付近に 2 本、2940cm⁻¹ 付近に 2 本のバンドが観測されている。一方ドーパミン C,D,E は 2850cm⁻¹ 付近に 1 本の強いバンド観測され、2950cm⁻¹ 付近に 3 本のバンドが観測されている。次に PEA の赤外スペクトルを見ると、PEA1 および PEA3 ではドーパミン A,B と同じパターンが観測されている。さらに振動数を比較することで、ドーパミン A,B は PEA1 と同じアミン鎖の構造を持ちカテコール OH 基の配向のみが異なると帰属した(図 3a)。PEA2 ではドーパミン C,D,E と同じパターンが観測されている。したがってドーパミン C,D,E は PEA2 と同じアミン鎖構造でカテコール OH 基の配向が異なると帰属した(図 3b)。これらの暫定的な帰属を確かめるために非調和振動解析を行い、CH 伸縮振動領域の非調和カップリングを考慮した赤外スペクトルを計算した。

【方法】 PEA1~4 と同じアミン鎖の構造を持つドーパミンのコンフォマー a~d に非調和振動解析を適用した。カテコール OH の配向は複数考えられるが、その配向は CH 伸縮領域のバンドパ

ターンには殆ど影響しないためそれぞれ 1 種類のみを計算した。非調和振動解析には八木らが開発した SINDO を用いた[2]。まず、量子化学計算により基準座標を計算し、基準振動座標に基づいて 4 次のテイラー展開ポテンシャル(QFF: Quartic Force Field)を生成した[3]。生成したポテンシャルに対して振動擬縮退摂動法(VQDPT:Vibrational quasi-degenerate perturbation theory)を適用し、振動状態を計算した[4]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は cam-B3LYP/cc-pVTZ で行った。

【結果】 図 1 下段に非調和振動解析の結果を示した。まず非調和計算 a および c のバンドパターンは、ドーパミン A,B のパターンと良く類似しているが、振動数を比較すると非調和計算 a がドーパミン A,B の実測スペクトルをよく再現している。従って、ドーパミン A,B はコンフォマー a のアミン鎖を持ち、カテコール OH の配向が異なる構造であると帰属した。次に非調和計算 b はドーパミン C,D,E のバンドパターンを良く再現している。従って、ドーパミン C,D,E はコンフォマー b のアミン鎖を持ち、カテコール OH の配向が異なる構造であると帰属した。非調和振動解析の結果より、PEA からの暫定的な帰属が正しいことが確かめられた。発表では CH 伸縮振動領域のバンド帰属や非調和カップリングについても議論する予定である。

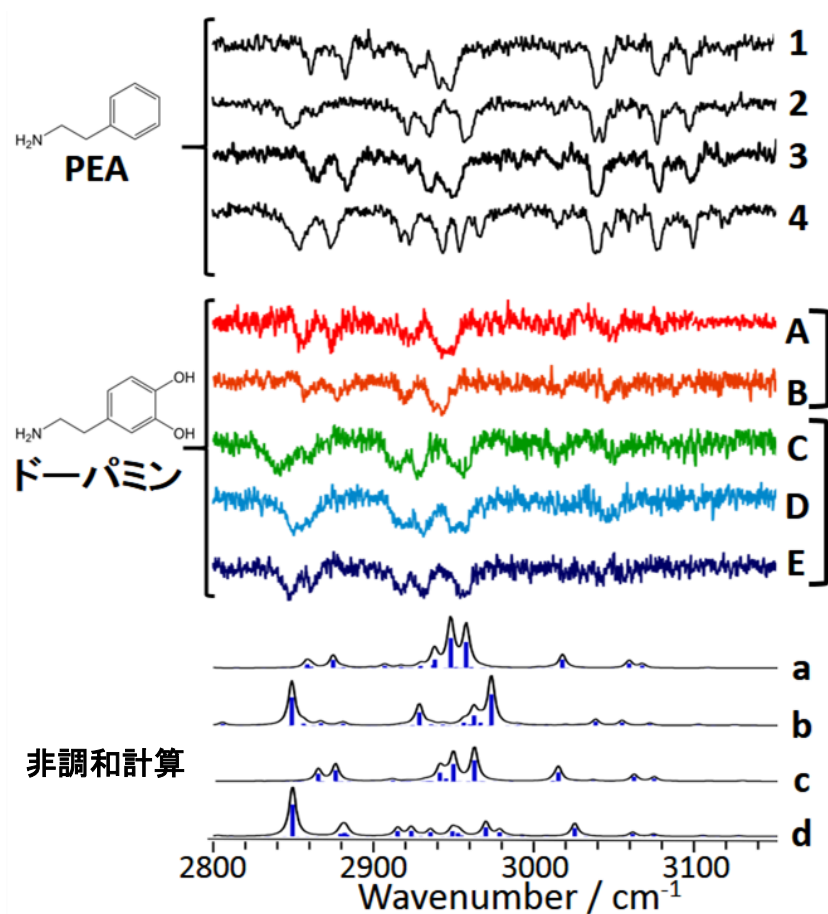


図 1. PEA の赤外スペクトル (上段) とドーパミンの赤外スペクトル (中段) および非調和計算の比較 (下段)

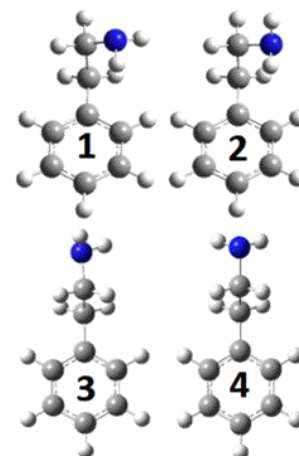


図 2. 報告されている PEA のコンフォマー

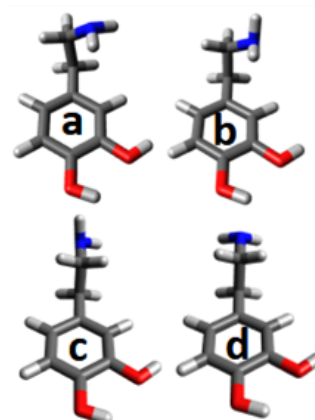


図 3. PEA との比較から帰属されたドーパミンのコンフォマー

【参考文献】 [1]第8回分子科学討論会2014, 2A13 [2] K. Yagi, SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo). [3] J. Chem. Phys., 121, 3, (2004) [4] Phys. Chem. Chem. Phys., 10,1781 (2008)