

2P002

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による アルカリ金属セロトニン錯体の気相分光

(東工大化生研¹、Pacific Northwest National Laboratory²)

○佐々木裕太¹、関口翼¹、石内俊一¹、S. Xantheas²、藤井正明¹

Gas phase spectroscopy on alkali metal - serotonin complex
by electrospray ionization / cold ion trap technique

(Tokyo Institute of Technology¹, Pacific Northwest National Laboratory²)

○Yuta Sasaki¹, Tsubasa sekiguchi¹, Shun-Ichi Ishiuchi¹, Sotiris Xantheas², Masaaki Fujii¹

【序】セロトニン (sero) は神経伝達物質の一種であり、精神安定に寄与している。古来より炭酸リチウムは精神安定剤として知られており、Li⁺の存在でセロトニンの遊離量が増すことが知られている[1]。しかし、その作用機序は諸説紛々として未だ明らかでない。1つの仮説としてLi⁺とセロトニンが錯形成することで、セロトニンの再吸収が阻害される可能性がある。生体内にはNa⁺やK⁺も存在するためLi⁺錯体のみが特異的な構造を取る可能性があり、その構造に興味を持たれる。

Dopfer のグループは室温のプロトン付加セロトニン (sero-H⁺)の赤外多光子解離スペクトル及び量子化学計算から、セロトニン側鎖のアミノ基に付加したプロトンが芳香環と強い π -H 水素結合を形成することを報告した[2]。最安定な構造は主にベンゼン環と π -H 水素結合を形成する g-1 で、次に安定な構造は主にピロール環と π -H 水素結合を形成した g+1 である (図 1)。OH 基の回転異性体の g-2 と g+2 も考えられるが、g-1 より約 7~9 kJ/mol 不安定である。赤外多光子解離分光はコンフォメーションを区別した分光測定ではないため、彼らの報告では、g-1 が主に存在するコンフォマーであると結論されているが、他のコンフォマーの寄与については明言されていない。一方、セロトニンのアルカリ金属イオン錯体 (sero-M⁺) についてはこれまで報告されていない。そこで、本研究では、エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法及び IR-UV 二重共鳴分光法を用いて、セロトニンのプロトン付加体及びアルカリ金属イオン (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) 錯体の構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】装置の概略図を図 2 に示す。エレクトロスプレーを用いて sero-H⁺及び sero-M⁺を気相中に取り出し、質量選別した後、冷却イオントラップ内に保持した。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、波長掃引した。紫外レーザー照射により生成したフラグメントイオンを検出

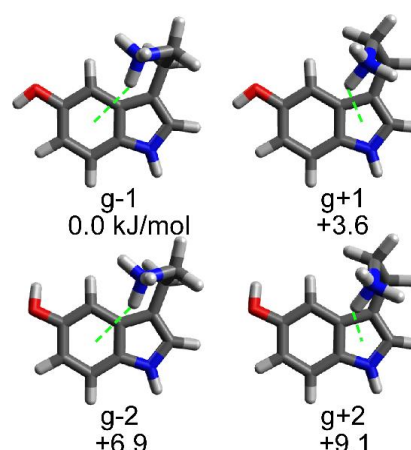


図 1. sero-H⁺の安定コンフォマーと相対安定化エネルギー (MP2/aug-cc-pVDZ)

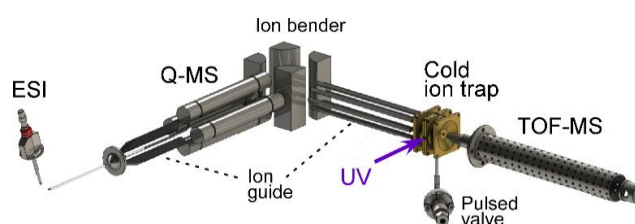


図 2. 実験装置の概略図

することで紫外光解離 (UVPD) スペクトルを測定した。複数のコンフォマーの電子遷移が UVPD スペクトル上に観測されるので、それらを区別するために UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法あるいは、IR-UV HB 分光法を用いた。UVPD スペクトルに観測された特定の異性体のバンドに紫外レーザーの波長を固定し、赤外レーザーを波長掃引することでコンフォマー選別した赤外スペクトルを測定した。

【結果・考察】 sero-H⁺と sero-Li⁺の UVPD スペクトルの測定結果を図 3 に示す。UVPD 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、複数のコンフォマーが存在していると考えられる。それぞれの異性体を区別するために HB 分光を行うと、sero-H⁺と sero-Li⁺ともに 2 つ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図 3 の矢印で示したバンドをモニターして測定した赤外スペクトル及び sero-H⁺の g-1 及び

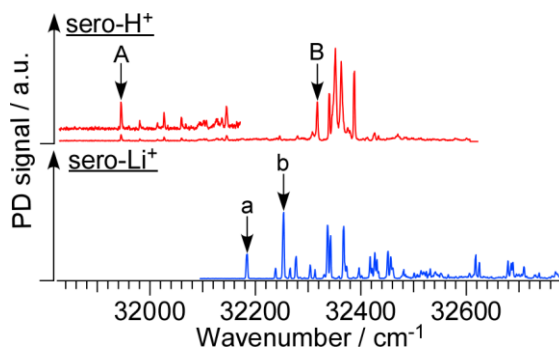


図 3. seroH⁺及び seroLi⁺の UVPD スペクトル (矢印は各コンフォマーの 0-0 バンド)

g+1 の理論赤外スペクトルを図 4 に示す。A, B に共通して観測される 3653 cm⁻¹ 及び 3507 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ OH 伸縮及びインドール環の NH 伸縮振動と帰属できる。また、3350 cm⁻¹ 付近及び 3300 cm⁻¹ 付近のバンドはそれぞれ NH₂ 逆対称及び対称伸縮振動と帰属できる。3070 cm⁻¹ 付近のバンドはそのレッドシフトから芳香環と強いπ型水素結合を形成した NH⁺伸縮振動と帰属した。これにより Dopfer らが示唆していた強い NH⁺-π型の水素結合の存在を実証できた。また sero-H⁺の量子化学計算より g-1, g+1 の理論赤外スペクトルは実測をよく再現しており、他のコンフォマーはこれらよりエネルギーが 8 kJ/mol 以上高いため、今回観測されたコンフォマーは g-1, g+1 であると考えられる。

一方、sero-Li⁺の赤外スペクトル a, b は NH⁺伸縮振動が観測されないこと以外は sero-H⁺とほぼ同じであった。この結果より、強い水素結合を形成していた H⁺が Li⁺に置換されたと考えられる。しかし観測された赤外スペクトルからだけでは、それぞれのコンフォマーが g-1 構造か、g+1 構造かを結論づけることは困難であり、構造帰属のためには電子スペクトルの帰属も不可欠である。発表では、その結果と他のアルカリ金属イオン錯体の実験及び解析結果についても報告する予定である。

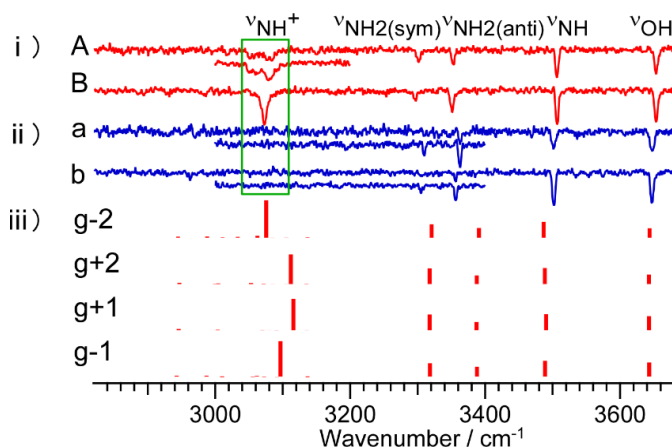


図 4. i) sero-H⁺, ii) sero-Li⁺の実測の赤外スペクトル及び iii) sero-H⁺の理論赤外スペクトル (MP2/aug-cc-pVDZ scaling factor: 0.965) A, a, b の下のスペクトルは高強度の赤外レーザーを用いて測定したもの

【参考文献】 [1] Schou M., *J. Affect. Disord.* **67** (2001) 21–32. [2] Lagutschekov A., et al., *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 13268-13276.