

## 超音速ジェット中でのレーザー分光を用いた estrogen の構造に関する研究

(広島大院・理) ○森島史弥, 井口佳哉, 江幡孝之

【序】女性ホルモンである estrogen には、主に estrone, estradiol, estriol の三種類が存在する。その中でも estradiol (E<sub>2</sub>)は二次性徴等において最も強い生理活性を示すと言われている。estrogen の活性はレセプターや生体膜との水素結合によるものであり、その水素結合ネットワーク構造についてこれまでに様々な研究が行われている。特に生体膜との相互作用には steroid 骨格内の A-ring と D-ring(Fig.1)の親水性が関連していると考えられており、今回、我々は estradiol 分子単体構造とその水和クラスタの構造を研究するために超音速ジェット中でのレーザー分光実験を行ったので、その結果を報告する。

【実験】ポリイミド製のパルスノズルに入った試料を 130°Cに加熱し気化させ、オリフィス(φ=1mm)から約 2.5 atm のヘリウムガスと共に 10Hz のパルスとして真空チャンバー中に噴出させ超音速ジェットとした。ジェットに直交する方向から Nd:YAG レーザー励起色素レーザーの 2 倍波を照射し、レーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルを測定した。さらに、2 台のレーザーを用いた UV-UV Hole Burning 法、IR-UV 二重共鳴法により電子および振動スペクトルを得た。水和クラスタは、水蒸気を混ぜたキャリアガスを用いて生成した。また、実験結果との比較のために gaussian09 パッケージを用いて密度汎関数計算を行い、構造とスペクトルの予測を行った。計算レベルは M05-2X /6-31+G\*\*であった。

【結果と考察】Fig.1 にバンド原点付近の LIF スペクトルを示す。35050 と 35150 cm<sup>-1</sup>付近に 4 つのバンド a, b, c, d を見出した。UV-UV Hole Burning スペクトルによりこれらが 4 つの異なるコンフォーマーのオリジンバンドであると帰属した。Fig.4 に LIF 上のバンド a, b, c, d をモニターして測定した IR スペクトルを示す。これらを見ると OH 領域内に 2 本のバンドを示すもの (a, c) と 1 本のバンドを示すもの (b, d) が観測された。これは E<sub>2</sub> 分子内に存在する二つの OH 基が、その配向により振動数を変化させているためと考えられる。この IR スペクトルと振動数計算との比較、さらに DFT 計算によりこれら 4 つの構造異性体は E<sub>2</sub> 内の 2 つの OH 基の回転によるものであることが明らかになった。(Fig.2)

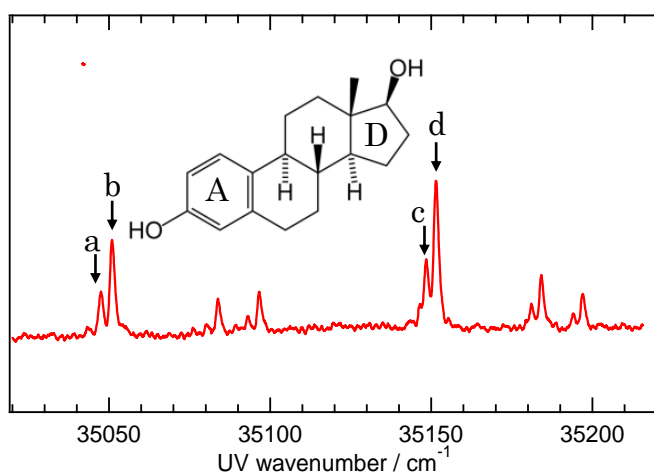


Fig.1 E2 単体のバンド原点領域付近の LIF スペクトル

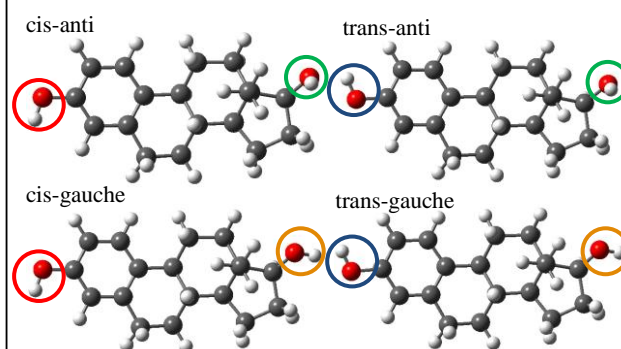


Fig.2 ○内の OH 基の回転により生じる 4 つの構造異性体。

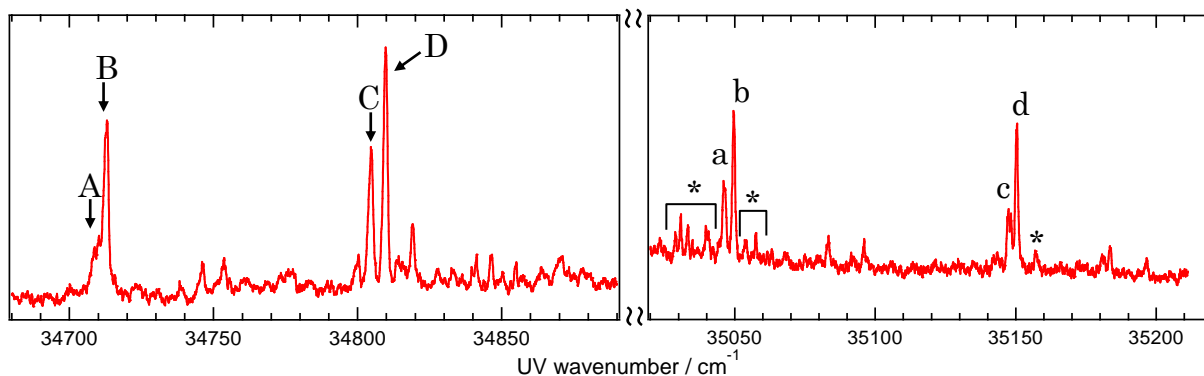


Fig.3 E2-(H<sub>2</sub>O)クラスターのLIF スペクトル

水和クラスターのLIFスペクトルはFig.3に示した。サンプルガスに水蒸気を加えることで、オリジンバンド(a, b)および(c, d)からそれぞれ340 cm<sup>-1</sup> Red-shiftした位置(Fig.3 左 A, B, C, D)と、オリジンバンド周辺(Fig.3 右\*印)に新たなバンドを見出した。またバンドA, B, C, DをモニターしたIRスペクトルでは、単体のOH伸縮振動から約128 cm<sup>-1</sup> Red-shiftした点に新たなバンドを見出した。フェノールの1:1水和クラスター形成におけるオリジンバンドとOH伸縮振動のRed-shift値が355 cm<sup>-1</sup>と133 cm<sup>-1</sup>であるので、LIF上のバンドA, B, C, DはE<sub>2</sub>内のフェノールOHが水とクラスターを形成したものによると考えられる。次に、Fig.3右に示したオリジンバンド周辺の\*印が付いたバンドはオリジンバンドからのshift値が小さいため、発色団であるフェノール基から離れているD-ring側のOH基と水分子との水和クラスターによるものと帰属した。LIFスペクトルでは、オリジンバンドからRed側とBlue側の両方にshiftした点に新たなバンドが現れているのが分かる。これはE<sub>2</sub>の構造異性体においてD-ringのOHがgauche型であるものはプロトンアクセプターとして水分子と水素結合するが、anti型のものはその立体障害の高さからプロトンドナーとして水分子と水素結合を形成するからだと考えられる。また、より酸性度が高く立体障害の少ないフェノール側のOHの方がジェット中においてより水分子と水素結合を形成しやすく水和クラスターの異性体におけるLIF強度の違いは、このことに起因していると考えた。

現在はその他のestrogenの単体と水和クラスターについての実験を試みている。

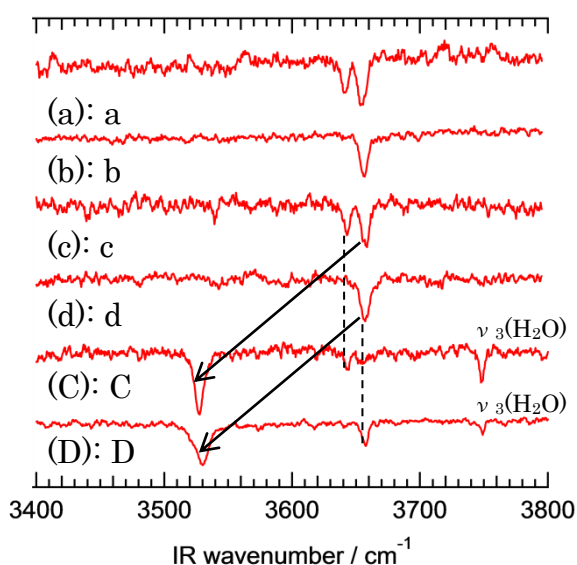


Fig.4 IR スペクトル。上から単体のバンド(a, b, c, d)と水和クラスターのバンド(C, D)に対して測定したもの。矢印は水素結合によるRed-shift.

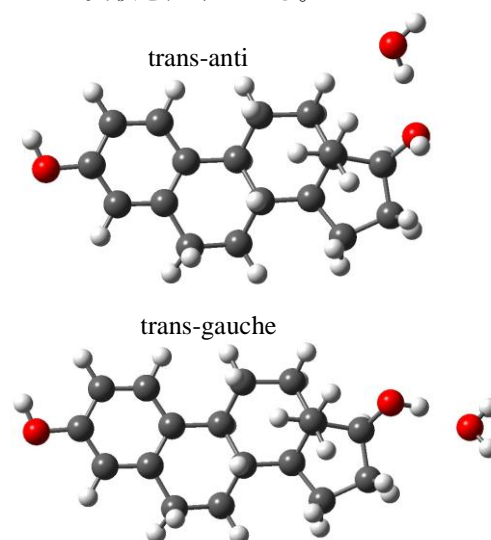


Fig.5 DFT 計算により求めた、D-ring の OH 基と水分子が水素結合を形成した estradiol-(H<sub>2</sub>O)クラスター。上(trans-anti)がプロトンアクセプター、下(trans-gauche)がドナーになっている。