

超音速ジェット中でのレーザー分光を用いた β -estradiol とその水和クラスタの構造決定

(広島大院理) ○森島 史弥・井口 佳哉・江幡 孝之

Laser spectroscopic study of β -estradiol and its hydrated clusters in a supersonic jet.

(Hiroshima Univ.) Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

The structure of β -estradiol(E2) and its hydrated cluster have been studied in supersonic jet. The electronic spectrum of E2 shows four origin bands in the region of 35000-35200 cm^{-1} . By observing UV-UV hole-burning(UV-UVHB) and IR-UV spectra, it is concluded they are due to four different conformers originating from difference of orientation of two OH groups. We also observed electronic and IR spectra of E2-H₂O cluster. The conformation and hydrated structures are obtained by the comparison of the observed spectra with those of optimized structures obtained by DFT calculation.

【序】 β -estradiol(E2)は女性ホルモンである estrogen の一種で、その生理活性は estrogen の中で最も高いと言われている。estrogen の活性は生体内で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様々な研究がおこなわれている。今回、我々は β -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($\phi=1\text{mm}$)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、複数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 および 30150 cm^{-1} 付近に 4 つのバンド a,b,c,d を見出した。UV-UV HB スペクトルの観測からこれらは 4 つの異なったコンフォーマーのオリジンバンドと帰属した。この結果は β -estradiol には分子内の 2 つの OH 基の回転により生じる

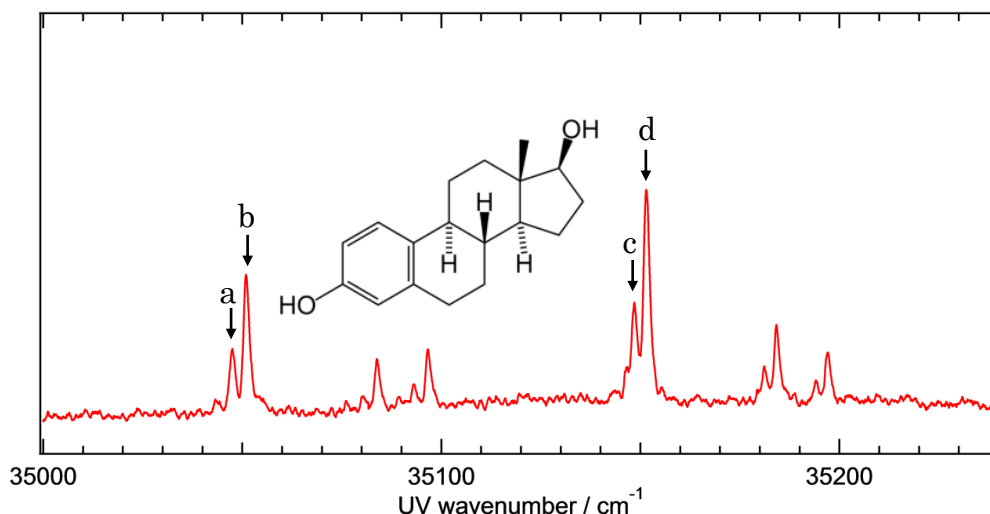


Fig.1 E2 単体の LIF スペクトル

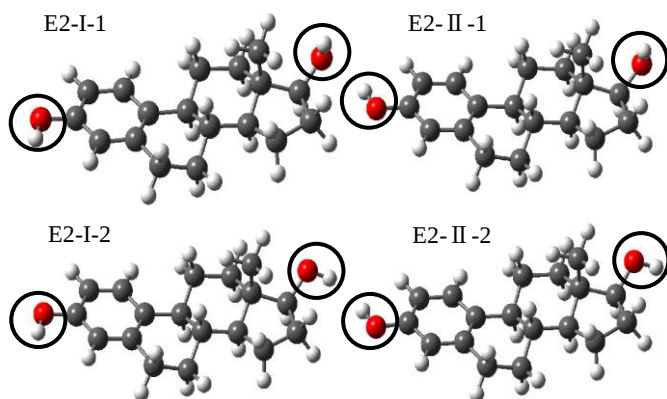


Fig.2 ○内の OH 基の回転により生じる 4 つの構造異性体.

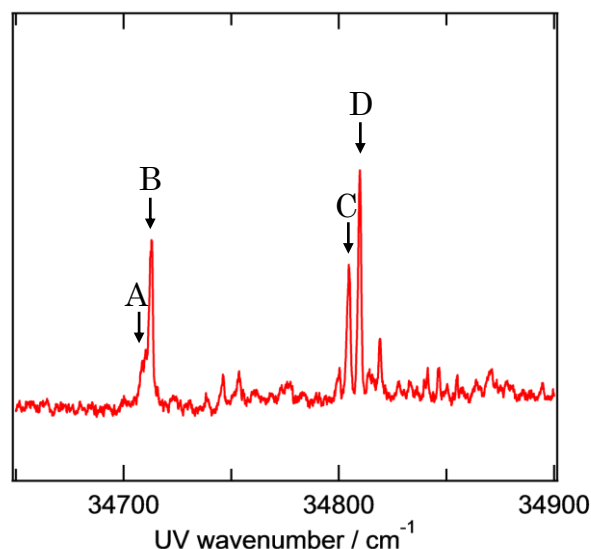


Fig.3 E2-H₂O クラスターの LIF スペクトル

安定な構造異性体があることと対応している。Fig.4 a,b,c,d に各バンドをモニターした IR スペクトルを示す。スペクトルを見ると OH の振動領域である 3657 cm^{-1} 付近に 1 本のバンドを示すもの(a,c)と $3656, 3640\text{ cm}^{-1}$ 付近に 2 本のバンドを示すもの(b,d)が観測された。E2 は 2 つの OH 基をもつため、この IR スペクトルに現れる OH バンドの本数の違いは、フェノール部位と五員環の OH の振動数が配向により異なるためと考えられる。実際 DFT(M05-2X/6-31+G*)計算からも Fig.2 に示す 4 つの構造が得られ、振動数計算の結果はこの実験結果を良く再現するものであった。水和クラスターの LIF スペクトルは、モノマーのバンド原点 (a,b) および(c,d)の位置からそれぞれ約 340 cm^{-1} 赤方遷移した点に新たなバンドを見出した(Fig.3)。フェノール-H₂O の 1:1 クラスター形成によるバンドオリジンの遷移値が 355 cm^{-1} であるので、これらの LIF スペクトルのバンドは E2 分子内のフェノール側の OH と H₂O との水素結合による 1:1 クラスターによるものと考えられる。Fig.4 に示すバンド C,D をモニターした IR スペクトルには、単体の OH バンドから約 128 cm^{-1} 赤方遷移(Fig.4 矢印)した位置に新たなバンドが見出された。フェノールの同様なクラスターでの OH 伸縮振動の赤方遷移値は 133 cm^{-1} であるので、これも E2 分子が上記のような形で水素結合を形成していることを示唆するものであった。現在はさらに大きな水和クラスターの観測を試みている。

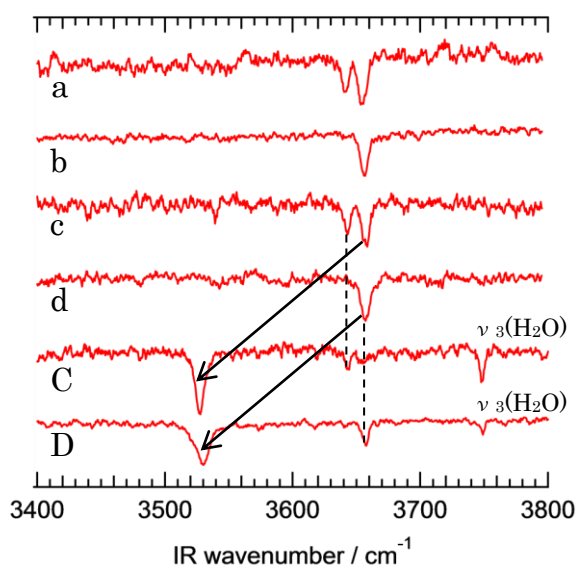


Fig.4 IR スペクトル。上からバンド a,b,c,d(単体)と、バンド C,D(水和クラスター)に対して測定した OH 振動領域の IR スペクトル。矢印は水素結合による赤方遷移。

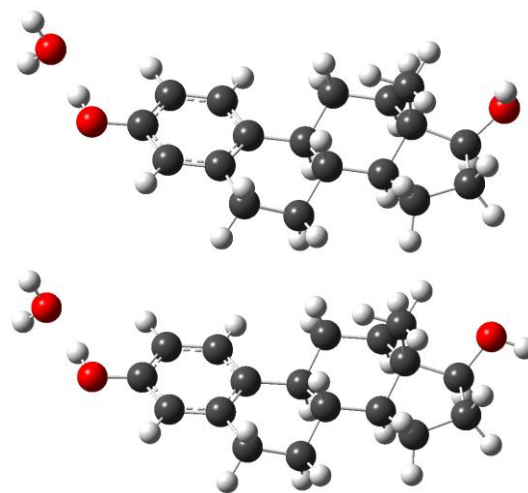


Fig.5 DFT 計算による E2-II-1, E2-II-2 の 1:1 水和クラスターの最安定構造.