

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19056004

研究課題名（和文） 気相溶媒和金属イオンの温度可変分光解析装置の開発と生体分子への応用

研究課題名（英文） Development of Temperature-variable Photodissociation Spectrometer and its Application to Biological Molecules

研究代表者

富宅 喜代一 (FUKE KIYKAZU)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：00111766

研究代表者の専門分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター 温度可変分光 溶媒和

1. 研究計画の概要

本研究では、レーザー分光法を用いたクラスターの構造と反応性の検討を進めている。また、バルク溶液で重要な揺らぎの分子レベルでの理解を深めるため、クラスターイオンの温度可変分光を行う。この目的で、クラスターの温度制御技術の開発を行い、金属イオンや生体分子イオンの溶媒和構造と反応性の温度依存性の研究を計画している。

2. 研究の進捗状況

(1) クラスターイオンの温度可変分光を行うため、22極子型のイオントラップを組み込んだ光解離分光装置を開発し、到達温度を21 Kまで改善した。この装置を用いて、ペプチドの構造形成とプロトン電荷の関係を明らかにする目的で、Ala-Trp H⁺とTrp-Gly H⁺およびCH₃OHクラスターの紫外光解離スペクトルを測定した。また幾何構造を検討するため、メタノールが付加したTrp H⁺(CH₃OH)とジペプチドAla-Trp H⁺(CH₃OH)の赤外光解離分光を行った。この結果、温度変化と溶媒数変化により異性化が誘起されることを明らかにした。

(2) 水和金属イオンの微視的溶媒和、特に構造揺らぎの分子論的理解を目指し、温度可変イオントラップ装置を用いた水和金属イオンの分光測定を行った。分光的情報が豊富である1価水和Mgイオンを対象として、電子遷移の測定から、温度と水和構造の検討を試みた。また、エレクトロスプレーイオン化による2価水和Mgイオンの生成方法の確立と

生成した水和Mgイオンの赤外分光を行い水和構造を検討した。

(3) 生体分子の化学反応の中間体として重要な超原子価ラジカル(NH₄⁺)の生成過程と安定性を調べるため、(NH₃)_n(CH₃OH)_m中のラジカルの生成機構をフェムト秒ポンププローブ実験と速度論解析により調べた。実在系ポリアミドイオンの電子再結合過程と関連してアルキルアミン(NH₂(CH₃)_{4-n})に注目し、イオン化エネルギーの測定と生成ダイナミックスの実時間観測を行い、アンモニアクラスター形成によるラジカルの電子構造への影響と溶媒和構造を検討した。

(4) 7-アザインドル互変異性体の基底状態二重プロトン移動反応を赤外分光法を用いて検討した。その結果、プロトン移動反応の反応障壁付近のポテンシャルの非調和性に由来する非常に高い振動準位密度を反映したブロードなNH伸縮帯を見出した。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進んでいる。

22極子型のイオントラップを組み込んだ光解離分光装置を開発でき、今まで不可能とされてきた気相クラスターの温度可変分光が20 K-300 Kの温度範囲で可能となった。また電気スプレーイオン化をイオン源とした分光が可能になり、生体分子の温度可変分光が実現でき、温度と溶媒数の変化に伴う構造の異性化が見出された。この結果、当初計画の溶液の揺らぎの問題を気相からアプローチする足掛かりが構築された。

4. 今後の研究の推進方策

(1) He 冷凍機を現在の到達温度 10K のものから到達温度 4K のものに変更し, 温度可変範囲を 10 K 以下まで拡張する。この装置を用いて水和構造や生体関連分子の構造の基準となる極低温のデータを得られるようにする。

(2) $Mg^+(H_2O)_n$ クラスターの水和構造に及ぼす温度効果を紫外及び赤外レーザー分光

(1000-3700 cm^{-1}) によって調べる。さらに, 赤外レーザーによって水和クラスターにエネルギーを与えた後の緩和過程を調べることで, 構造揺らぎを議論するための基礎となるデータを収集する。

(3) 生体関連分子イオン及びその水和クラスターの構造に与える温度効果の研究で, より長鎖のペプチドへの展開し, 温度と生体関連分子の構造の関係を議論する。さらに, 金属イオンを含む生体関連分子について研究の拡張を図る。

(4) アンモニウムラジカルはペプチドの解離過程においても重要な反応中間体となるため, 疎水性環境での安定性の情報も重要となる。本研究では, トリメチルアミンクラスター中でのラジカルの特性を明らかにしていく。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 7 件)

(1) H. Ishikawa, H. Yabuguchi, Y. Yamada, A. Fujihara and K. Fuke, “Infrared Spectroscopy of Jet-Cooled Tautomeric Dimer of 7-Azaindole: A Model System for the Ground-State Double Proton Transfer Reaction”, J. Phys. Chem. (査読有) 114, 3199-3206 (2010).

(2) Y. Yamada, A. Fujihara, Y. Nishino, H. Ishikawa, and K. Fuke, “Real-time Observation of Formation and Relaxation Dynamics of NH_4 in $(CH_3OH)_m(NH_3)_n$ Clusters”, J. Phys. Chem. A, (査読有) 113, 2734-2744 (2009).

(3) A. Fujihara, N. Noguchi, Y. Yamada, H. Ishikawa, and K. Fuke, “Microsolvation and Protonation Effects on Geometric and Electronic Structures of Tryptophan and Dipeptides”, J. Phys. Chem. A (査読有) 113, 8169-8175 (2009).

(4) Y. Yamada, Y. Nishino, A. Fujihara, H. Ishikawa, and K. Fuke, “Solvation

Structure and Stability of Hypervalent $NH_4(CH_3OH)_m(NH_3)_n$ Clusters”, Chem. Phys. Lett. (査読有) 59, 65-69 (2008).

(5) A. Fujihara, H. Matsumoto, Y. Shibata, H. Ishikawa, and K. Fuke, “Photodissociation and Spectroscopic Study of Cold Protonated Dipeptides”, J. Phys. Chem. A, (査読有) 112, pp 1457-1463 (2008).

[学会発表] (計 28 件)

(1) 富宅 喜代一, クラスターの構造と反応ダイナミクス, 分子科学討論会, 2009 年 9 月 22 日, 名古屋大学(愛知県)。

(2) 藤原 亮正, 石川春樹, 富宅喜代一, Microscopic solvation and protonation effects on tryptophan and dipeptides, 第 25 回化学反応討論会, 2009 年 6 月 2 日, 大宮 (埼玉県)。

(3) 江口 徹, 石川春樹, 富宅喜代一, 温度可変イオントラップに捕捉したマグネシウム水和イオンのレーザー分光, 分子科学討論会, 2009 年 9 月 24 日, 名古屋大学(愛知県)。

(4) 富宅 喜代一, 藤原 亮正, 石川春樹, Photodissociation Spectroscopy of Cold Protonated Dipeptides and its Solvated Clusters”, Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters, 2008 年 9 月 7 日, Aussois, France。

(5) 富宅喜代一, 藤原 亮正, 石川春樹, Spectroscopy of cooled molecular ions in gas-phase, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, 2007 年 9 月 25 日, 神戸。

[図書] (計 1 件)

富宅喜代一, 講談社サイエンティフィク, 可視・紫外分光法, (2009) pp 91-121.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/sci-cr/d/fuke/index.html>