

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 2 日現在

機関番号：14501

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 Kiyokazu)

神戸大学・理学研究科 名誉教授

研究者番号：00111766

研究成果の概要（和文）：

溶媒和クラスターは溶液化学の重要課題である揺らぎの現象を気相からアプローチする上で、格好の対象である。本研究ではこの観点から、従来、困難視されてきたクラスターイオンの温度制御技術を新たに開発し、金属イオンや生体分子イオンの溶媒和構造とその温度依存性の研究を進めた。またこの課題の検討をさらに深めるため、次世代的な新しい分光計測法として気相核磁気共鳴法の開発を進めた。

研究成果の概要（英文）：

Solvated clusters are considered to be interesting targets for modeling the structure and chemical reactions in solution. From this point of view, we are developing new spectroscopic methods to investigate the structure and reaction of the gas-phase clusters. We developed a temperature-variable spectroscopy for solvated metal ions and biological molecular ions to gain insight into a microscopic aspect of fluctuation issues in solution. We are also developing a gas-phase NMR detection technique based on a new principle to open a new NMR spectroscopy for chemical analysis of mass selected molecular ions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,500,000	0	14,500,000
2008年度	12,700,000	0	12,700,000
2009年度	4,200,000	0	4,200,000
2010年度	4,200,000	0	4,200,000
2011年度	4,200,000	0	4,200,000
総計	39,800,000	0	39,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：気相溶媒和クラスター、生体分子、構造揺らぎ、極低温イオン、温度可変分光、気相核磁気共鳴装置

1. 研究開始当初の背景

溶液反応では反応分子を取り巻く溶媒分

子の動的変化や揺らぎが反応の選択性と指向性を決定することが予測されているが、この溶媒効果の分子レベルでの機構は未開拓の領域として残されていた。溶液の一部を切り出した集合体に相当する気相溶媒和クラスターはこの溶液化学で重要な溶媒和構造や揺らぎを分子レベルでアプローチする上で、格好の対象である。揺らぎの問題の糸口を微視的に得るためには、温度制御した気相クラスターの分光が要となるが、当初は極低温に至る温度制御技術が国内外で確立していなかった。また本特定領域の目指す複雑系の分子論的なアプローチに必要な手法、特に分子イオンの一般的な構造解析法が欠落していた。

## 2. 研究の目的

本研究では、本特定領域の目指す複雑系の分子論的なアプローチを可能にする最先端の計測装置の開発を目的としている。また溶液化学で重要な溶媒分子の構造と動的効果を分子レベルで解明するために、この装置とレーザー分光法を組み合わせ、気相溶媒和クラスターの構造と反応性の検討を進める。この研究と並行して、分子科学の次世代的研究に不可欠な気相イオンの一般的な構造解析法として、気相核磁気共鳴装置の開発を進めることを目的としている。

## 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、今まで実験的に困難とされてきたクラスターイオンの温度制御が可能なイオントラップを開発し、光解離を基盤とした温度可変分光装置を構築する。この装置を温度効果の重要な水和金属イオンに適用し、レーザー分光法を用いて水和構造と反応性の検討を進める。また、温度効果、溶媒効果の重要な生体分子の基礎的検討を進めるために、ペプチドイオンの温度可変分光を行う。他方、溶媒和の動的機構を

調べるため、フェムト秒分光法を用いた、反応ダイナミクスの検討を行う。さらに生体分子イオンの一般的な構造解析法の新規導入を目指して、質量分析濃度のイオンに適用可能な気相核磁気共鳴装置の開発を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 温度可変イオントラップ分光装置の開発

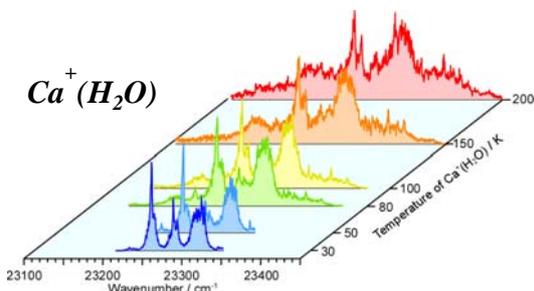
極低温から室温に至るクラスターイオンの温度可変分光を行うため、22極子型のイオントラップを組み込んだ光解離分光装置の開発を進めた。イオントラップの冷却能と温度可変機能を向上させるため、He冷凍機とトラップの熱接触の改良および温度制御のためのヒーターを導入した。この結果、到達温度は21 Kまでに至り、この温度から室温までの分子イオンやクラスターイオンの温度可変に初めて成功した。またイオン源としてエレクトロスプレーイオン化法に加え、レーザー蒸発によるイオン生成法を開発した。この装置の基本性能を検証するため、2価水和Mgイオンの生成方法の確立と生成した水和Mgイオンの赤外分光を行い、水和構造を検討した。

### (2) 温度可変分光装置の水和金属イオンの光解離分光への応用

温度可変イオントラップ分光装置を用いて、 $Mg^{2+}-H_2O$ 及び $Ca^{2+}-H_2O$ の光解離スペクトルの測定を行った。イオンの生成条件の検討や信号取得方法の改良を行った結果、SN比の良いスペクトルの測定に成功した。 $Ca^{2+}-H_2O$ の光解離スペクトル中のバンドの回転構造のシミュレーションを行い、イオンが十分に冷却されていることを確認した。

また金属イオンの微視的水和過程の温度効果についての理解を深めることを目的として、温度制御した水和カルシウムイオンの光解離分光を行った。ここでは、上記の温度

可変 22 極イオントラップ分光装置を用い 30 K から室温にわたる広い温度領域で温度制御した  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  の可視光解離スペクトルの測定に成功した (図 1)。



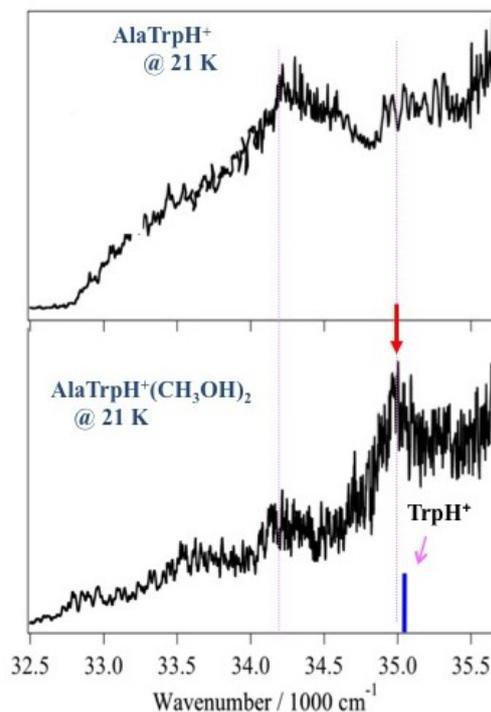
(図 1)  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  の 30 -200K でのスペクトル

回転スペクトルのシミュレーションからイオンの温度が制御されていることが検証でき、我々の手法が温度効果の研究に対して非常に有効であることを示した。現在  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の測定を行っており、さらに水分子の個数を増やした系へ発展させていく予定である。

### (3) 温度可変分光装置の生体関連分子への応用

1) ペプチドの構造形成とプロトン電荷の関係を調べるために、電気スプレーイオン化法で生成した  $\text{Ala-Trp H}^+$ 、 $\text{Trp-Gly H}^+$ 、 $(\text{Val-Trp}) \cdot \text{H}^+$  と  $(\text{Gly-Trp}) \cdot \text{H}^+$  の紫外光解離スペクトルを検討した。この結果、 $\text{Trp}$  の N 末端が置換された  $\text{Ala-Trp H}^+$ 、 $(\text{Val-Trp}) \cdot \text{H}^+$  と  $(\text{Gly-Trp}) \cdot \text{H}^+$  では、プロトン化に伴うスペクトルの大きな変化が初めて見いだされ、インドール環とアンモニウム基の大きな相互作用に起因することを明らかにした。また 温度依存性を調べることにより、低温において構造異性化を発見した。さらに 幾何構造を実験的に検討するため、メタノールが溶媒和したプロトン化トリプトファン  $\text{Trp H}^+(\text{CH}_3\text{OH})$  とジペプチド  $\text{Ala-Trp H}^+(\text{CH}_3\text{OH})$  の赤外光解離分光を行った。

2) ペプチドの構造形成に及ぼすプロトン化の影響とペプチドの構造の溶媒効果を明らかにするため、 $\text{TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$  とジペプチド  $\text{AlaTrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$  と  $\text{GlyTrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$  の紫外光解離分光を種々の温度で行った。この結果、溶媒和による励起状態の緩和過程の変化を明らかにするとともに、溶媒和で誘起された構造異性化を発見した (図 2)。



図(2)  $\text{AlaTrpH}^+$  の溶媒和による構造異性化

### (4) モデル塩基対の基底状態プロトン移動反応

電子基底状態におけるプロトン移動反応は溶液や生体系など非常に多くの系で起こっており非常に重要な素反応であるが、これまでほとんど研究が進んでいなかった。核酸塩基対のモデル化合物として知られている 7-アザインドール二量体の互変異性体からのプロトン移動反応は、活性化エネルギーも低く赤外励起による反応誘起も期待され、基底状態におけるプロトン移動反応研究のモ

デルとみなすことができる。本研究では赤外分光法を用いて 7-アザインドール互変異性体の基底状態二重プロトン移動反応を検討した。その結果、NH 伸縮バンドが非常にブロードであることを発見し、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ものと結論した。重水素置換効果も検討し、NH 伸縮振動からのエネルギーの流れを明らかにした。この研究で、互変異性型二量体の NH 基の H を D に変えると、NH-ND 体の NH 伸縮バンドが NH-NH 体に比べて大きく変化することを見出したが、重水素置換の効果により詳細に検討するために、重水素置換体の ND 伸縮バンドの測定を行った。その結果、ND-ND 体の ND 伸縮バンドは NH-ND 体のバンドに比べて広くなることが明らかとなった。これらの結果より、基底状態二重プロトン移動反応の動力学的機構の理解が格段に深化した。

(5) 超原子価ラジカルのクラスター内での溶媒和構造と安定性

アンモニウムラジカル ( $\text{NH}_4$ ) は、水素原子移動反応やポリアミドイオンの電子再結合過程の重要な反応中間体である。生体分子の化学反応の中間体としても重要な  $\text{NH}_4$  の生成過程と安定性および類似のオキシニウムラジカル ( $\text{ROH}_2$ ) の安定性を調べるため、 $(\text{NH}_3)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m$  の光解離で生成するラジカルのフェムト秒ポンププローブ実験と、イオン化エネルギー測定による電子構造の検討を行った。また理論計算との比較により、 $\text{ROH}_2$  は不安定である事実やクラスター内での H 原子の移動過程について明らかにした。また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 ( $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ) 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。イオン化エネルギーの実測と計算、ポテンシャル曲面の計算を行い、クラスター形成によるラジカルの電子構造への影響や溶媒和構造と水素原子移動を明らかにした。

アンモニウムラジカル ( $\text{NH}_4$ ) のアルキル基効果をさらに詳しく解明するために、アルキルアミン ( $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ ) の水素原子移動のポテンシャル曲面を理論的に検討し、以前に行ったフェムト秒分光実験との比較を行った。この結果、メチル基置換により N-H 結合が大きく不安定化し、ラジカルの寿命が短くなることを見出した。またアンモニアクラスター内では  $\text{NH}_4$  と同様に長寿命化するが、その安定化機構は  $\text{NH}_4$  で見られる溶媒和によるエネルギー的な安定化でなく、一種のカゴ効果による解離抑制に由来することを見出した。

(6) 質量分析機能を備えた気体核磁気共鳴装置の開発

分子・クラスターイオンの化学分析は近年、多分野で飛躍的に重要性を増し、質量分析法による研究が活発化しているが、この方法では構造情報の取得が困難なため、新しい先端計測法の開発が希求されている。この難題を克服するため我々は科学史上初めて、磁気共鳴加速原理 (米国特許取得) に基づく気相イオンの NMR 検出法を開発を進めている。ここでは並進速度分布の非常に狭いイオン束の発生と非常に高効率のイオン捕捉法を考案し、原理検証に向けた研究開発を進めた。この原理に基づく NMR 測定の要となる NMR セルの改良とイオンの極低温冷却法を開発を行い、30 mK (中心エネルギー < 10 meV) 以下のイオン発生に成功した。また超高真空下での NMR プローブの開発を行うとともに、RF 磁場の動作性能を改良し気相イオンの NMR スペクトルの測定の検討を進めた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

① 山田勇次、石川春樹、富宅喜代一、  
“Solvation Structure and Stability of  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-H Hypervalent Clusters:  
Ionization Potentials and Switching of  
Hydrogen-Atom Localized Site”, J. Phys.  
Chem. **A115**, 8380-8391 (2011).

② 石川春樹、中野拓海、江口徹、洪皮卓也、  
富宅喜代一、”Photodissociation  
spectroscopy of the temperature  
controlled hydrated calcium ion”  
Chem. Phys. Lett. **514**, 234-238 (2011).

③ 石川春樹、藪口宏基、山田勇治、藤原亮正、  
富宅喜代一

“Infrared Spectroscopy of Jet-Cooled  
Tautomeric Dimer of 7-Azaindole: A Model  
System for the Ground-State Double Proton  
Transfer Reaction”

J. Phys. Chem. **A114**, 3199-3206 (2010).

④ 藤原亮正、野口直樹、山田勇治、石川春樹、  
富宅喜代一、

“Microsolvation and Protonation Effects  
on Geometric and Electronic Structures of  
Tryptophan and Tryptophan-Containing  
Dipeptides”

J. Phys. Chem. **A113**, 8169-8175 (2009).

⑤ 山田勇治、藤原亮正、西野曜子、石川春樹、  
富宅喜代一、”Real-time observation  
of formation and relaxation dynamics of NH<sub>4</sub>  
in (CH<sub>3</sub>OH)<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> clusters”, J. Phys. Chem.  
A, **113**, 2734 - 2744 (2009).

⑥ 山田勇治、西野曜子、藤原亮正、石川春樹、  
富宅喜代一、”Solvation structure and  
stability of hypervalent NH<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>  
clusters”,  
Chem. Phys. Lett. **459**, 65 - 69 (2008).

⑦ 杉山益之、石川春樹、瀬高渉、吉良満夫、  
三上直彦、”Solvent reorientation  
process in the “Twisted” intramolecular  
charge-transfer process of  
cyanophenydisilane-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> cluster  
investigated by transient infrared  
Spectroscopy”, J. Phys. Chem. A **112**,  
1168-1171 (2008).

⑧ 藤原亮正、松本浩之、柴田良平、石川春樹、  
富宅喜代一、”Photodissociation and  
Spectroscopic Study of Cold Protonated  
Dipeptides”, J. Phys. Chem. A **112**, pp  
1457 - 1463 (2008).

⑨ 藤原亮正、石川春樹、富宅喜代一、  
“Construction of a Temperature-Variable  
Photodissociation Spectrometer for  
Gas-Phase Cluster Ions and Its Application  
to Peptides”, The Bulletin of the Nano  
Science and Technology, **6**, 29-34 (2007).

⑩ 藤原亮正、宮田千代子、前川亜弥子、富宅喜代一、  
“Hydration Process of Na<sub>2</sub> in  
Small Water Clusters: Photoelectron  
Spectroscopy and Theoretical Study of  
Na<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>”, J. Phys. Chem. A **111**, 7364 -  
7373 (2007).

[学会発表] (計 10 件) (総計 65 件)

① 石川春樹、中野拓海、江口徹、洪皮卓也、  
富宅喜代一、”Photodissociation  
spectroscopy of hydrated metal ions in the  
temperature-variable trap”, 31st  
International Symposium on Free Radicals  
(2011年7月24-29日, Port Douglas,  
Australia)

② 山田勇治、藤原亮正、石川春樹、富宅喜代一、  
”Ionization potential and hydrogen atom  
localized site of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-H

hypervalent radical clusters”、第27回化学反応討論会(2011年6月8-10日、東京工業大学)

③ 石川春樹、藪口宏基、中野拓海、山田勇治、藤原亮正、富宅喜代一、”Spectroscopic investigation on the ground-state double proton-transfer reaction of the 7-azaindole tautomeric dimer”、Pacifichem 2010 (12月15-20日、Honolulu, Hawaii, USA)

④ 富宅喜代一、戸名正秀、藤原亮正、石川春樹、櫻井誠、広瀬量一、太田仁、籾秀樹、”Development of Gas-phase NMR Spectroscopy for Mass Selected Ions” (Hot topics), (Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters (2010年9月5-10日、新潟)

⑤ 富宅喜代一、”Spectroscopic Approach of Chemical Reaction Dynamics in Clusters” (招待講演)、第26回化学反応討論会(2010年6月2-4日、広島大学)

⑥ 藪口宏基、石川春樹、山田勇治、藤原亮正、富宅喜代一、”Infrared spectroscopy of jet-cooled tautomeric dimer of 7-azaindole: a model system for the ground-state double proton-transfer reaction”、Second Asian Spectroscopy Conference (2010年11月30日-12月2日、Seoul, Korea)

⑦ 富宅喜代一、”クラスターの構造と反応ダイナミクス”(招待講演)第3回分子科学討論会(2009年9月21-24日、名古屋)

⑧ 富宅喜代一、”気相イオンのNMR分光法の開発”(招待講演)原子衝突研究協会第34回年会(2009年8月28-30日、東京)

⑨ 藤原亮正、野口直樹、山田勇治、石川春樹、富宅喜代一、”Photodissociation Spectroscopy of Cold Protonated Dipeptides and its Solvated Clusters”、

Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters (2008年9月7-12日、Aussois, France)

⑩ 富宅喜代一、”Spectroscopy of cooled molecular ions in gas-phase”、Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy”(招待講演)、(2007年9月25日、神戸)

[図書] (計 1 件)

① 富宅喜代一 (共著) 「可視紫外分光法(分光測定入門シリーズ5)」講談社サイエンスフィック p91-121 (2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 気体核磁気共鳴装置

発明者: 富宅喜代一、戸名正秀

権利者: 神戸大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-27800

出願年月日: 2011年12月13日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

富宅 喜代一 (Fuke Kiyokazu)

神戸大学・理学研究科・名誉教授

研究者番号: 00111766

### (2) 研究分担者

石川春樹 (Ishikawa Haruki)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 80261551