

研究種目：基盤研究(A)
研究期間：2006～2009
課題番号：18205003
研究課題名(和文) アミノ酸の光化学初期過程におけるコンフォーマー特異性の発見と解明
研究課題名(英文) Study of conformer dependence in photochemistry and hydration for amino acids
研究代表者
江幡孝之(EBATA TAKAYUKI)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70142924

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：アミノ酸，コンフォーマー，超音速分子線，二重共鳴レーザー分光，赤外スペクトル，水和，量子化学計算

1. 研究計画の概要

本研究は、アミノ酸に代用される生体関連分子や機能性分子の光化学や他の分子との相互作用におけるコンフォメーション特異性や分子認識機構を分子レベルで解明する。また、生体関連分子をはじめとした不揮発性分子の新規質量分析装置の開発を行う。具体的な研究テーマとして以下の3つを挙げる。

- (1)アミノ酸のコンフォメーションの決定やコンフォーマー特異的な光化学や水和過程の解明。
- (2)機能性分子の分子包接における分子認識機構の解明。
- (3)不揮発性分子の新規質量分析装置の開発。

2. 研究の進捗状況

研究概要の具体的なテーマ(1)については、*L*-フェニルアラニン(*L*-Phe)、*L*-チロシン(*L*-Tyr)について、超音速分子線と種々のレーザー分光と量子化学計算を行い、コンフォメーションの決定に成功した。また、この研究を進める上で重要な高温パルスノズルの開発も行った。その結果、*L*-Pheにおいて分子内水素結合をもつコンフォーマーが他のものとは著しく S_1 電子励起状態の寿命が短いことが明らかになった。一方 *L*-Tyr ではそのような違いが見られず、この違いは S_1 励起状態のエネルギーと隣接する $n\pi^*$ 状態のエネルギーの上下関係が異なるためであると結論した。水和過程の研究では、分子内水素結合しないオープンコンフォーマーが選択的に水和されることを見いだした。

テーマ(2)では、機能性分子の1つであるク

ラウンエーテルやカリックスアレン包接化合物の超音速ジェットレーザー分光実験に着手した。クラウンエーテルでは、コンフォメーションの決定を行うとともに、クラウンエーテル水分子をゲスト分子して取り込む様子を分子レベルで明らかにした。カリックスアレンでは、希ガスクラスターを分子内 cavity に取り込む過程やその機構について明らかにしつつある状況である。

テーマ(3)については、生体分子をはじめとする不揮発性分子の質量分析装置として、レーザー蒸発と真空紫外光イオン化法を組み合わせ、新規質量分析装置「レーザー蒸発真空紫外光イオン化質量分析装置(Laser Desorption-Vacuum UV Photoionization-Mass Spectrometry)」を立ち上げた。この分析装置により、これまでできなかった中性の生体関連分子の質量分析が可能となる。現在、比較的小さなアミノ酸のレーザー蒸発と真空紫外光イオン化法の組み合わせに成功しており、今後さらに大きな分子へ展開する予定である。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)当初挙げていた研究テーマをすべて順調に進めることができている。また、それぞれのテーマが、将来大きく発展することが期待できる。

4. 今後の研究の推進方策

アミノ酸については水和過程、特に双性イオンの生成メカニズムの解明について研究

を行う。また、研究全体を通して、分子量の大きな機能性分子や生体関連分子の超音速分子線実験には、試料を分解させずに気化させることが重要な鍵となるため、現在の高温パルスノズルに加え、レーザー蒸発パルスノズルの開発を進める。また研究テーマ(3)は、「不揮発性分子の新規質量分析装置の開発」は今後重要な研究テーマとなることが予想され、レーザー蒸発パルスノズルの開発と並行して、集中的に進める。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件) (すべて査読有り)

1. "Relaxation dynamics of NH stretching vibrations of 2-aminopyridine and its dimer in a supersonic beam", Y. Yamada, N. Mikami, and T. Ebata, Proc. Nat. Acad. Sci., 105, 12690-12695 (2008)
2. "Conformation of L-tyrosine studied by fluorescence-detected UV-UV and IR-UV double-resonance spectroscopy", Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito and T. Ebata, J. Phys. Chem. A 111, 3209-3215 (2007)
3. "Picosecond IR-UV pump-probe spectroscopic study on the vibrational energy flow in isolated molecules and clusters", Y. Yamada, Y. Katsumoto, and T. Ebata, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 1170 - 1185 (2007)
4. "Hydration Profiles of Aromatic Amino Acids: Conformations and Vibrations of L-Phenylalanine-(H₂O)_n Clusters.", T. Ebata, T. Hashimoto, T. Ito, Y. Inokuchi, F. Altunsoy, B. Brutschy, and P. Tarakeshwar, Phys. Chem. Chem. Phys. 8(41), 4783 - 4791 (2006)
5. "Anomalous conformer dependent S₁ lifetime of L-Phenylalanine.", T. Hashimoto, Y. Takasu, Y. Yamada, and T. Ebata, Chem. Phys. Lett. 421, 227-231 (2006)

[学会発表] (計 16 件)

1. 江幡孝之、「包接化合物の超音速分子線レーザー分光」、平成 20 年度日本分光学会年次講演会特別シンポジウム、平成 20 年 1 月 19 日、仙台
2. 井口佳哉、「赤外光解離分光法による CO₂ および CS₂ クラスタライオンの構造の解明」、第 2 回分子科学討論会、平成 20 年 9 月 26 日、福岡
3. 江幡孝之、「レーザー二重共鳴振動分光による機能性分子や分子クラスターの構造の解明」、第 88 日本化学会春季年会、平成 20 年 3 月 28 日、東京
4. 江幡孝之、「機能性分子の超音速ジェット分光-新たな機能の発見を目指して-」、第 1 回分子科学討論会、平成 19 年 9 月 1

8 日、仙台

5. 江幡孝之、「Conformation and photo-dynamics of amino acids and their hydrated clusters studied by time and frequency domain spectroscopy」、International Conference on Laser Applications in Life Sciences、平成 19 年 6 月 12 日、モスクワ

[その他]

(受賞) 江幡孝之、日本化学会学術賞受賞、平成 20 年 3 月 27 日