

平成 22 年 3 月 31 日現在

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) Laser spectroscopic study on conformer selective photo-chemistry and complexation of amino acids and related molecules

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

研究成果の概要(和文)：超音速分子線レーザー分光と量子化学計算をもちいて、芳香族アミノ酸のコンフォメーションの決定を行うとともにコンフォーマー特異的な光化学反応や水和過程を見いだした。クラウンエーテルやカリックスアレンのレーザー分光実験を行い、主に水分子をゲストとした包接化合物を形成し、その構造や包接機構を明らかにした。不揮発性分子の「レーザー蒸発真空紫外光イオン化質量分析装置」を新規開発し、比較的小さなアミノ酸から分子量 1000Da を持つ包接化合物のイオン化質量分析に成功した。

研究成果の概要(英文)：Conformational stability and conformation specific photochemistry and complexation has been studied for aromatic amino-acids in the gas phase by laser spectroscopy and quantum chemical calculation. The study has been extended to reveal the mechanism of the encapsulation of guest molecules by functional molecules, such as calixarene and crown-ether. Finally, a new mass-spectrometry combined with laser desorption has been developed to study the structures of nonvolatile molecules, such as bio-related molecules and functional molecules having large molecular weight.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	21,100,000	6,330,000	27,430,000
2007年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
総計	38,500,000	11,550,000	5,0050,000

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：アミノ酸, コンフォーマー, 機能性分子, 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. 研究開始当初の背景

アミノ酸を含む生体関連分子や機能性分子は、主に非共有結合性の相互作用を通してコンフォメーションや複合体を形成し、新規な機能を発現する。ここで鍵となるのが、親

水性、疎水性相互作用であり、それらを支配するのが水素結合、分散力、配位結合や静電力である。これらの相互作用エネルギーは室温のエネルギーとほぼ同等であるため、通常バルク条件での研究では、エネルギー的に存

在可能な複数の分子種の平均的な振る舞いを観測することになり、特定の分子種に着目した研究は困難である。我々は、芳香族アミノ酸の *L*-Phenylalanine を超音速ジェットを利用して気相かつ極低温下で生成し、コンフォメーションを選別して電子励起状態寿命を観測したところ、特定のコンフォマーが他のコンフォマーと比べ 1/3 の短い寿命であることを見いだした。我々は、この違いが生体分子のコンフォメーション特異性にも繋がる重要な現象であると判断した。この発見は超音速ジェット・レーザー分光を用いることで可能となった成果であり、この技術を利用してさらにアミノ酸をはじめとする生体分子や、機能性分子のコンフォマー特異性や分子認識のメカニズムを解明する目的で研究を行った。

2. 研究の目的

本研究は、超音速分子線レーザー分光を用い、「アミノ酸を含む生体関連分子のコンフォメーションの決定やコンフォマー特異的な光化学や複合体形成」や、「機能性分子の分子包接における分子認識機構」を解明すること、さらに「不揮発性分子の新規質量分析およびレーザー分光装置の開発」を目的とした。

3. 研究の方法

実験は、独自に開発した高温パルスノズルを用いた超音速分子線発生装置で不揮発性の生体関連分子や機能性分子を気相極低温条件下で生成し、これら分子に波長可変紫外、赤外レーザー光を照射し、レーザー誘起蛍光分光、質量選別共鳴イオン化分光、UV-UV ホールバーニング分光等の電子状態分光や、赤外-紫外二重共鳴分光で赤外スペクトルを観測した。得られた電子スペクトルや赤外スペクトルを、量子化学計算から予測される構造や電子遷移エネルギーと比較することで、最も確かな構造を決定した。計算レベルとしては水素結合が主体となるものについては密度汎関数計算を用い、分散力や双極子-双極子相互作用が重要なものについては MP2, CCSD 等の高いレベルで行った。また、分子軌道を検証することで、構造を決定する要因や励起状態の特徴を調べた。

4. 研究成果

次の3つのテーマについて成果を上げた。
(1)アミノ酸を含む生体関連分子のコンフォメーションの決定やコンフォマー特異的な光化学や複合体形成：*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マーが他のものと比べ著しく 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。また *L*-Phe について水和過程を調べたところ、分子内水素結合しないオープンコンフォマーが選択的に水和されることを見いだした。この論文は *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, (2006) の表紙を飾った。

(2)機能性分子の分子包接における分子認識

機構：代表的機能性分子の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を行った。クラウンエーテルでは、ベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (B18C6)、およびジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (DB18C6) についてコンフォメーションの決定を行うとともに、水分子をゲスト分子として cavity 内に取り込む過程を分子レベルで研究した。カリックスアレンでは、カリックス[4]アレン (C4A) を対象として、希ガスや水分子とのコンプレックスを形成させ、コンプレックスの構造決定や、ゲスト分子を cavity に取り込む機構について研究した。その結果、C4A はゲスト分子が疎水的、親水的を問わず cavity に取り込むことができ、疎水的なゲスト分子については分散力が中心、親水的なゲスト分子は双極子-双極子相互作用が主な作用となっていることが明らかになった。この研究成果は、包接化合物を含む機能性分子の高次構造形成を目的とした分子設計のための重要な基礎的データとなることが期待され、今後さらに研究を進める必要性がある。

(3)不揮発性分子の新規質量分析およびレーザー

分光装置の開発：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。対象として、比較的小さなアミノ酸から始まり分子量 1000Da を持つ包接化合物のレーザー蒸発/真空紫外光イオン化質量分析に成功した。この分析装置により、発色団の有無を問わず大きな分子量をもつ中性の生体関連分子や機能性分子の質量分析が可能となった。

5. 主な発表論文等

(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 20 件)

① S. Kokubu, R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino

- and T. Ebata, "Laser spectroscopic study on (dibenzo-24-crown-8-ether)-water and -methanol complexes in supersonic jets", Phys. Chem. Chem. Phys. in press., 2010, DOI: 10.1039/b924822f (査読あり)
- ② M. Esboui, C. Jouvét, C. Dedonder and T. Ebata, "Excited-State Dynamics of the 2-Hydroxypyridine-Ammonia Complex", J. Phys. Chem. A, 114(9), 3060–3066 (2010) (査読あり)
- ③ N. Hontama, Y. Inokuchi, T. Ebata, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, and S. S. Xantheas "The structure of the Calix[4]arene- (H₂O) cluster, *world's smallest cup of water*", J. Phys. Chem. A. 114(9), 2967–2972(2010) (査読あり)
- ④ R. Kusaka, Y. Inokuchi and T. Ebata, "Water-mediated conformer optimization in benzo-18-crown-6-ether/water system", Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 9132–9140. (2009) (査読あり)
- ⑤ T. Ebata, "Study on the structure and vibrational dynamics of functional molecules and molecular clusters by double resonance vibrational spectroscopy", Bull. Chem. Soc. Jpn., 82, 127-151 (2009) (総説) (査読あり)
- ⑥ Y. Yamada, N. Mikami, and T. Ebata, "Relaxation dynamics of NH stretching vibrations of 2-aminopyridine and its dimer in a supersonic beam", Proc. Nat. Acad. Sci., 105, 12690-12695 (2008) (査読あり)
- ⑦ R. Kusaka, Y. Inokuchi and T. Ebata, "Laser spectroscopic study on the conformations and hydrated structures of benzo-18-crown-6-ether and dibenzo-18-crown-6-ether in supersonic jets", Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 4452 - 4459(2007) (査読あり)
- ⑧ Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito and T. Ebata, "Conformation of L-tyrosine studied by fluorescence-detected UV-UV and IR-UV double-resonance spectroscopy", J. Phys. Chem. A 111, 3209-3215 (2007) (査読あり)
- ⑨ Y. Yamada, Y. Katsumoto, and T. Ebata, "Picosecond IR-UV pump-probe spectroscopic study on the vibrational energy flow in isolated molecules and clusters", Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 1170 - 1185 (2007) (査読あり)
- ⑩ T. Ebata, T. Hashimoto, T. Ito, Y. Inokuchi, F. Altunsoy, B. Brutschy, and P. Tarakeshwar "Hydration Profiles of Aromatic Amino Acids: Conformations and Vibrations of L-Phenylalanine-(H₂O)_n Clusters." Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 4783 - 4791 (2006) (査読あり)

[学会発表] (計 49 件)
国際学会

- ① 発表者：江幡孝之，学会名：239th ACS National meeting and Exposition, 発表題目：Laser spectroscopic study on encapsulation structure of functional molecules in supersonic jets, 平成 22 年 3 月 21-25 日, サンフランシスコ (米国) (招待講演)
- ② 発表者：江幡孝之，学会名：69th Okazaki Conference on New Frontier in Quantum Chemical Dynamics : 発表題目：Laser spectroscopic study on encapsulation structure of functional molecules in supersonic jets, 平成 22 年 2 月 21-23 日, 岡崎 (招待講演)
- ③ 発表者：江幡孝之，学会名：4th Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magneto-science," 発表題目：“Elucidation of host-guest interaction of calixarene in supersonic jets”, 平成 21 年 9 月 16-19 日, オレンブルグ国立大学 (ロシア) (招待講演)
- ④ 発表者：江幡孝之，学会名：2009 Gordon research conference on electronic spectroscopy and dynamics , 発表題目：Laser spectroscopic studies on functional molecules, 平成 21 年 7 月 19-24 日, コルビーカレッジ (米国) (招待講演)
- ⑤ 発表者：江幡孝之，学会名：Third symposium "Molecular Science for Supra Functional Systems", 発表題目：Third symposium "Molecular Science for Supra Functional Systems", 平成 21 年 6 月 3-5 日, 東京
- ⑥ 発表者：江幡孝之，学会名：3rd Japanese-Russian Seminar "Molecular and Magneto-science", 発表題目：Laser Spectroscopic Study on the encapsulation structure of calixarene in supersonic beams, 平成 20 年 12 月 13-14 日, 広島
- ⑦ 発表者：江幡孝之，学会名：Gordon research conference on molecular and ionic clusters, 発表題目：Study on encapsulation structure of functional molecules in supersonic jets, 平成 20 年 9 月 7-12 日, オーソア (フランス)
- ⑧ 発表者：江幡孝之，学会名：OSU international symposium on molecular spectroscopy 発表題目：Electronic spectra of calix[4]arene and its van der Waals clusters in supersonic jets, 平成 20 年 6 月 16-20 日, オハイオ州立大学 (米国)
- ⑨ 発表者：江幡孝之，学会名：2nd Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience" 発表題目：Laser Spectroscopic Study on the conformation and

the encapsulation of functional molecules in supersonic jets, 平成19年9月11-14日, オレブンブルグ国立大学(ロシア)(招待講演)

- ⑩ 発表者: 江幡孝之, 学会名: International Conference on Laser Applications in Life Sciences, 発表題目: Conformation and photo-dynamics of amino acids and their hydrated clusters studied by time and frequency domain spectroscopy. 平成19年6月11-14日, モスクワ大学(ロシア)(招待講演)

国内学会

- ① 発表者: 本玉直哉他, 学会名: 第3回分子科学討論会, 発表題目: カリックス[4]アレン-Ar クラスターの包接構造, 平成21年9月21-24日, 名古屋
- ② 発表者: 吉川竜一他, 学会名: 第3回分子科学討論会, 発表題目: レーザー蒸発/真空紫外イオン化を用いた不揮発性分子の質量分析法の開発, 平成21年9月21-24日, 名古屋
- ③ 発表者: 江幡孝之, 学会名: 平成20年度日本分光学会年次講演会 特別シンポジウム「分子の分光・反応・理論の先端境界領域における新展開」, 発表題目: 包接化合物の超音速分子線レーザー分光, 平成20年11月19日, 仙台(招待講演)
- ④ 発表者: 日下良二他, 学会名: 第2回分子科学討論会, 発表題目: 超音速ジェットレーザー分光を用いたクラウンエーテルの溶媒和分子包接構造の解明, 平成20年9月24-27日, 福岡(優秀講演賞受賞)
- ⑤ 発表者: 井口佳哉, 学会名: 第2回分子科学討論会, 発表題目: 赤外光解離分光法によるCO₂, およびCS₂クラスターイオンの構造の解明, 平成20年9月24-27日, 福岡
- ⑥ 発表者: 江幡孝之, 学会名: 第88日本化学会春季年会, 発表題目: 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, 平成20年3月26日, 東京(招待講演)
- ⑦ 発表者: 小林悠亮他, 学会名: 第4回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム, 発表題目: 超音速ジェットレーザー分光によるL-チロシンおよびその水和クラスターの安定コンフォマーの研究, 平成19年12月1-2日, 広島大学(優秀講演賞受賞)
- ⑧ 発表者: 井口佳哉, 学会名: 日本化学会西日本大会, 発表題目: 分子クラスターイオンの赤外光解離分光, 平成19年11月10日, 岡山
- ⑨ 発表者: 江幡孝之, 学会名: 第1回分子科学討論会, 発表題目: 機能性分子の超音速ジェット分光 -新たな機能の発見を

指して-, 平成19年9月17-20日, 仙台(招待講演)

- ⑩ 発表者: 江幡孝之, 学会名: 分子研研究会「ホモキラリティーの起源に関する星間化学・分子科学」, 発表題目: アミノ酸のコンフォマー安定性と水和構造, 平成18年11月7-8日, 岡崎(招待講演)
- ⑪ 発表者: 井口佳哉, 学会名: 2006分子構造討論会, 発表題目: 超音速ジェットレーザー分光によるL-チロシンのコンフォマー安定性の研究, 平成18年9月20-23日, 静岡
- ⑫ 発表者: 江幡孝之, 学会名: 2006分子構造討論会, 発表題目: カリックスアレンの超音速ジェットレーザー分光, 平成18年9月20-23日, 静岡

[図書] (計1件)

- ① 江幡孝之, "Dynamics of Vibrationally Excited Molecules and Clusters by IR-UV and UV-IR Spectroscopy", ADVANCES IN MULTI-PHOTON PROCESSES AND SPECTROSCOPY, ed. by S. H. Lin, A. A. Villaeys, Y. Fujimura, World Scientific, Vol. 19, 2010 (2010夏発刊予定)
ISBN: 978-981-4293-58-7

[その他]

(受賞)

- ① 江幡孝之, 平成19年度日本化学会学術賞, 平成20年3月27日
- ② 江幡孝之, 広島大学学長賞, 平成19年12月

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

井口 佳哉 (INOKUCHI YOSHIYA)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30311187

(3) 連携研究者

岩田 末広 (IWATA SUEHIRO)
(財) 豊田理化学研究所・フェロー
研究者番号: 20087505