

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750021

研究課題名(和文) 温度とサイズを規定した帯電液滴中での生体関連分子の構造と反応性の研究

研究課題名(英文) Structure and reactivity of temperature-controlled hydrogen-bonded cluster ions containing biological molecules

研究代表者

藤原 亮正 (FUJIHARA, Akimasa)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10580334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：揺らぎの化学反応に果たす役割を理解することを目的として、温度と水素結合構造、反応性の関係を分子レベルで解析する実験装置を開発した。溶液から直接気相に取り出した生体関連分子を含む水素結合クラスターを生成し、サイズと温度を制御した光化学反応の研究を行った。地球上生物は一部の例外を除きL-アミノ酸から蛋白質が構成されるがその起源は明らかにされていない。本計測法による実験結果から、キラルな反応場でのアミノ酸の光分解反応が、宇宙空間における光学異性体比の偏りの一つの可能性であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate structure and reactivity of temperature-controlled hydrogen-bonded cluster ions, a photodissociation spectrometer containing a spray ionization source, a temperature-variable 22-pole ion trap (8-400 K), and a reflectron time-of-flight mass spectrometer was developed. Enantiomer-selective ultraviolet photolysis of temperature-controlled protonated tryptophan on a chiral crown ether was examined as they relate to the origin of homochirality in biological molecules. The results show that enantiomer-selective photolysis on chiral substances might play important roles in inducing an excess of L-amino acids in interstellar molecular clouds.

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：光解離 アミノ酸 光学異性体 キラル認識 ホモキラリティー 水素結合クラスター

1. 研究開始当初の背景

自動車用燃料噴射バルブによるパルス超音速ジェットが開発(1979年)されて以来、レーザーと分光法の発展に伴って、サイズを変数とした気相クラスターの研究が広範に展開されている。気相クラスター研究が始まってから30年以上経つが、温度に関する情報は実験的な困難さからほとんど得られていない。現在でも不特定な温度による異性体分布の違いが議論に大きな混乱を招いており、気相クラスターの温度は制御出来ないという認識さえ生じている。相転移や構造・反応ゆらぎを分子レベルで理解するためには、温度を変数とした気相クラスターの実験的研究が必須である。

2. 研究の目的

揺らぎの化学反応に果たす役割を理解することを目的として、温度と水素結合構造、反応性の関係を分子レベルで解析する実験方法を開発する。溶液から直接気相に取り出した生体関連分子を含む液滴を生成し、サイズと温度を制御して分光学的研究を行う。

3. 研究の方法

気相イオンの濃度は極めて希薄($\sim 10^8$ 個/cm³)で直接吸収法は適応できないため、フラグメントイオンをカウンティングしながら、レーザー光を波長掃引してスペクトルを測定する光解離分光装置を開発した。

4. 研究成果

(1) 温度とサイズを規定した微小液滴の光解離分光装置の開発

気相イオンの温度制御は図1に示す温度可変イオントラップ(8-400 K)中でのHe気体との多重衝突(熱平衡)により行った。トラップセルは無酸素銅ブロックをマシニングセンタで削り出して製作し、22極型RFロッドはワイヤー放電3rdカットでステンレス材料のひずみを抑えながら加工した後、化学研磨により鏡面仕上げとした。継ぎ目が少ない一体型構造として冷却・温度制御能力と組み上げ精度、耐振動性、RFポテンシャル精度を向上させ、残留ガスを減少させた。温度制御はイオントラップをGM冷凍機(CH-204B/Sumitomo)のコールドヘッドに直結し、ヒーターと併用して行った。



図1. 気相イオン温度制御装置 (全長 56 cm)

温度可変イオントラップを導入した光解離分光装置を図2に示す。本装置では、スプレーイオン化法により液滴を気相に取り出して質量フィルターで質量選択する。温度可変イオントラップで温度制御した後、励起光を照射し、飛行時間型質量分析計で

フラグメントイオンを検出する。また、生成物の光解離分光や、ポンプ-プローブ分光法、二重共鳴分光法を適応できる装置構成とした。

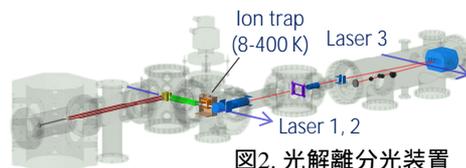


図2. 光解離分光装置

図3にスプレーイオン化法で溶液から直接気相に取り出し、9 Kの温度可変イオントラップで10 ms以上トラップして冷却した水素結合クラスターイオンの質量スペクトルを示す。 $H^+(H_2O)_{21}$ と $H^+(H_2O)_{20}(CH_3OH)$ で魔法数が観測され、超音速ジェット中での凝集により生成した場合と同様の結果が得られた。

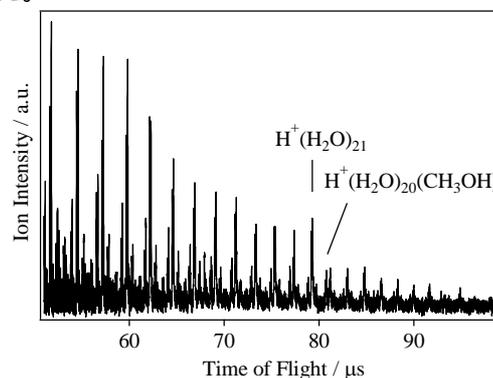


図3. 9 Kに温度制御した水素結合クラスターイオンの質量スペクトル

(2) キラルな反応場におけるアミノ酸光学異性体の光化学反応

地球上生物は一部の例外を除きL-アミノ酸から蛋白質が構成される。宇宙空間で観測されている分子(H₂O, CH₃OH, NH₃, HCN)の低温マトリックスに紫外光を照射するとアミノ酸前駆体が観測され、宇宙環境下でのアミノ酸生成の可能性が示唆された。しかし生成物はラセミ体であり光学異性体比の偏りは検出されていない。近年、隕石からL体過剰のアミノ酸が検出されたことから、光学異性体比の偏りの起源が地球外である仮説が示された。その要因には円偏光説等様々な可能性が考えられているが、どの説も十分に検証されていない。

本課題ではキラルな反応場における光分解反応に注目し、アミノ酸光学異性体分離用カラムとして使用される(+)-(18-クラウン-6-エーテル)-2,3,11,12-テトラカルボン酸(18C6TA)をキラルな反応場のモデルとして、温度制御したプロトン化トリプトファン(TrpH⁺)光学異性体の紫外光解離反応を検討した。

図4に温度制御(9-300 K)したD-TrpH⁺-(+)-18C6TAとL-TrpH⁺-(+)-18C6TAのフラグメントイオン質量スペクトルを示す。キラルクラウンエーテル上での解離生成物としてCO₂脱離がL体とD体に共通して

観測された。極低温領域の D-TrpH⁺(+)-18C6TA では C_α-C_β 結合開裂による NH₂CH₂COOH 脱離が観測された。DFT 計算(図5)から D 体の錯体では C_α-H...O 水素結合が形成されることが明らかになった。光学異性体間の反応性の違いにキラル相互作用が関係していると考えられる。

温度の上昇に伴って D 体の NH₂CH₂COOH 脱離が抑制され、室温付近では L 体と類似した紫外光解離反応となった。この温度依存性は、D-TrpH⁺(+)-18C6TA の DFT 計算から予測される L 体の錯体に類似した安定構造への異性化を示していると考えられる。以上の結果から、キラルな反応場でのアミノ酸の光分解反応が、宇宙空間における光学異性体比の偏りの一つの可能性であることが実験的に示された。

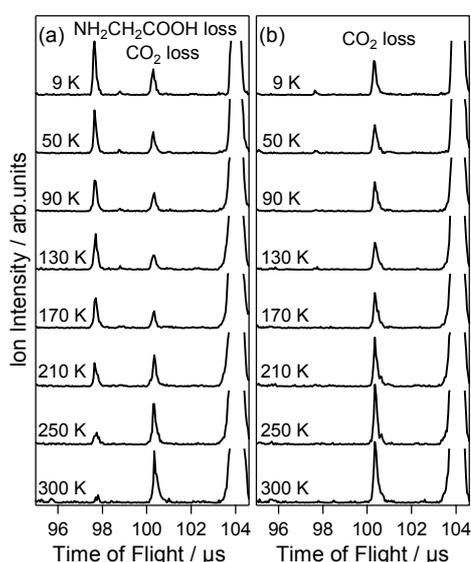


図 4. (a) D-TrpH⁺(+)-18C6TA (b) L-TrpH⁺(+)-18C6TA at 9–300 K の光解離質量スペクトル (266 nm)

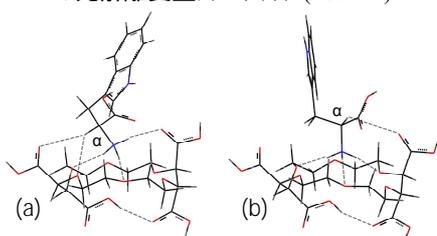


図 5. (+)-18C6TA 上での (a) D-TrpH⁺ (b) L-TrpH⁺ の最適化構造

(3) 金属イオン-トリプトファン錯体の構造と解離過程

本課題では、生体内イオンチャンネル機構に関わる金属イオンとトリプトファン(Trp)の相互作用と反応性の関係を調べるため、カルシウム 2 価イオン-トリプトファン錯体の衝突活性化脱離(CAD)と電子移動脱離(ETD)を行い、構造と解離反応を検討した。

Ca²⁺Trp₂ の ETD スペクトル

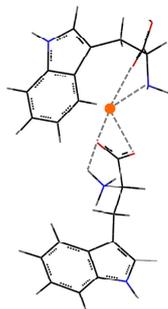


図6. Ca²⁺Trp₂ の最安定構造

ルでは、H 原子脱離(N-H 解離)と NH₃ 脱離生成物(N-C 解離)が観測された。DFT 計算(図6)との比較から、Ca²⁺の付加により片方の Trp が双性イオン型構造をとることが明らかになった。Ca²⁺Trp₂ 錯体の NH₃⁺基への電子移動により超原子価ラジカルが反応中間体として生成し、H 原子脱離と NH₃ 脱離反応が開始されることが明らかになった。

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4件)

富宅喜代一、戸名正英、藤原亮正、櫻井誠、石川春樹、Design and development of a novel nuclear magnetic resonance detection for the gas phase ions by magnetic resonance acceleration technique、Review of Scientific Instruments 83 (2012) 085106(1-8)、査読有 DOI: 10.1063/1.4742768

早川滋雄、辻中大雅、藤原亮正、Dissociation mechanisms of excited CH₃X (X = Cl, Br, and I) formed via high-energy electron transfer using alkali metal targets、Journal of Chemical Physics 137 (2012) 184308(1-8)、査読有 DOI: 10.1063/1.4765103

藤原亮正、佐藤敬、早川滋雄、Enantiomer-selective ultraviolet photolysis of temperature-controlled protonated tryptophan on a chiral crown ether in the gas phase、submitted for publication.

藤原亮正、謝有貴、松尾壮、豊田岐聡、早川滋雄、High-energy collision-activated and electron-transfer dissociation of gas-phase complexes of tryptophan with Na⁺, K⁺, and Ca²⁺、submitted for publication.

[学会発表](計12件)

佐藤敬、藤原亮正、早川滋雄、極低温冷却したプロトン化トリプトファン光学異性体のキラルクラウンエーテル上での紫外光解離、日本化学会第 94 春季年会、2014/3/28、名古屋

佐藤敬、藤原亮正、早川滋雄、温度とサイズを規定した微小液滴生成源を備えた光解離分光装置の製作、原子衝突学会第 38 回年会、2013/11/17、和光

「優秀ポスター賞」及び、英国物理学会より

「Journal of Physics B Best Poster Award」受賞 松尾壮、謝有貴、藤原亮正、田尻道子、和田芳直、豊田岐聡、早川滋雄、ナトリウムイオン-トリプトファン錯体の構造と衝突活性化脱離、原子衝突学会第 38 回年会、2013/11/16、和光

謝有貴、松尾壮、藤原亮正、田尻道子、和田芳直、豊田岐聡、早川滋雄、カルシウム 2 価イオン-トリプトファン錯体の構造と電

子移動解離、原子衝突学会第 38 回年会、
2013/11/16、和光

佐藤敬、藤原亮正、早川滋雄、温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの光解離分光装置の製作、第 7 回分子科学討論会、2013/9/27、京都

謝有貴、松尾壮、藤原亮正、豊田岐聡、早川滋雄、衝突解離法を用いた金属-アミノ酸錯体の構造と解離過程、第 7 回分子科学討論会、2013/9/26、京都

佐藤敬、藤原亮正、早川滋雄、温度制御した単一サイズ微小液滴を反応場とする気相イオン分光装置の開発、第 61 回質量分析総合討論会、2013/9/10、つくば

佐藤敬、藤原亮正、早川滋雄、温度を規定した単一サイズ微小液滴生成源の開発、第 2 回イオン移動度研究会、2013/5/18、大阪

富宅喜代一、戸名正英、藤原亮正、石川春樹、Design and development of a novel nuclear magnetic resonance detection for the gas phase ions by magnetic resonance acceleration technique、19th International Mass Spectrometry Conference、2012/9/17、Kyoto

戸名正英、石川春樹、藤原亮正、櫻井誠、富宅喜代一、質量分析機能を備えた気相イオン NMR 分光装置、第 5 回分子科学討論会、2011/9/22、札幌

富宅喜代一、戸名正英、藤原亮正、石川春樹、櫻井誠、質量分析機能を備えた気相核磁気共鳴分光装置の開発、第 59 回質量分析討論会、2011/9/13、札幌

石川春樹、江口徹、中野拓海、藤原亮正、富宅喜代一、Photodissociation spectroscopy of $\text{Ca}^+\text{H}_2\text{O}$ in the temperature-variable ion trap、2011/6/20、Columbus, Ohio, USA

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤原 亮正 (FUJIHARA Akimasa)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：10580334