

トピックス

極低温冷却した気相イオンの紫外～赤外分光

広島大学大学院理学研究科 井口佳哉

この10年ほどの間の、真空中で極低温まで冷却したイオンの分光法の急速な発展により、これまで気相において分光学的にほとんど研究が進んでいなかった、生体関連分子など比較的大きな分子イオンの電子状態、振動状態、コンフォメーションなどが次第に明らかになりつつある。筆者は2010年から2014年にかけて、この研究のさきがけを開いたスイス・ローザンヌ連邦工科大学の Rizzo 教授の研究グループにて客員研究員として研究に従事する機会を得た。本トピックスでは、この研究グループでの研究動向を中心として、極低温冷却イオンの分光学の最近の発展について概観してみたい。

イオンは生体内から宇宙にいたる様々な環境下で重要な役割を果たしている。このイオン特有の構造、反応性、機能などの起源を明らかにするために、気相イオンの分光学的研究が古くから行われてきた。さらに、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法の開発により溶液中に存在するイオンを真空中に導入することができるようになると、タンパク質などの巨大分子の質量分析が飛躍的に発展した。この様な状況の中、Rizzo 教授と Boyarkin 博士の研究グループでは2006年に、ESI 法で生成したプロトン付加アミノ酸を真空中で極低温冷却してその紫外スペクトルを観測することに初めて成功した¹⁾。Fig. 1 に最初に開発された装置の概略図を示す。この装置は基本的には従来からある四重極-四重極のタンデム型質量分析計であるが、彼らはこの二つの四重極質量分析計の間に、ヘリウム冷凍機によって極低温冷却した22極子イオントラップを設置し、イオンを冷却した。さらに紫外レーザをこのイオントラップ中に導入してイオンに照射し、解離生成する娘イオンを検出しながら波長掃引することにより、冷却したイオンの紫外スペクトルを得ている。Fig. 2 にプロトン付加チロシンの室温と極低温での紫外光解離スペクトルを示す。極低温冷却によりイオンはそのほとんどが振動基底状態に分布するため、その紫外スペクトルは室温状態に比べ著しくシャープとなる。2006年の時点でイオンの光解離分光も極低温イオントラップも決して新しい技術ではなかったが、この二つを組み合わせ、生体関連分子へと適用し、非常に美しい紫外スペクトルを測定してみせたことにより、世界の多くの研究者がその有用性に注目するようになった。その後 Rizzo 研では研究対象をポリペプチドへと広げ、シャープな振電バンドを利用して、赤外-紫外二重共鳴分光によりコンフォメーション分離した赤外スペクトルの観測に成功している²⁾。また最近では、イオンファネル (イオン漏斗)

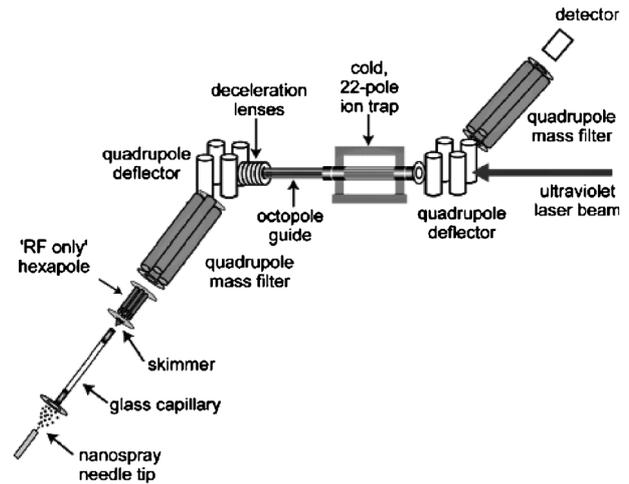


Fig. 1 極低温冷却22極子イオントラップを用いた、極低温イオン分光のためのタンデム型質量分析装置。Reprinted (adapted) with permission from Ref. 1. Copyright (2006) American Chemical Society.

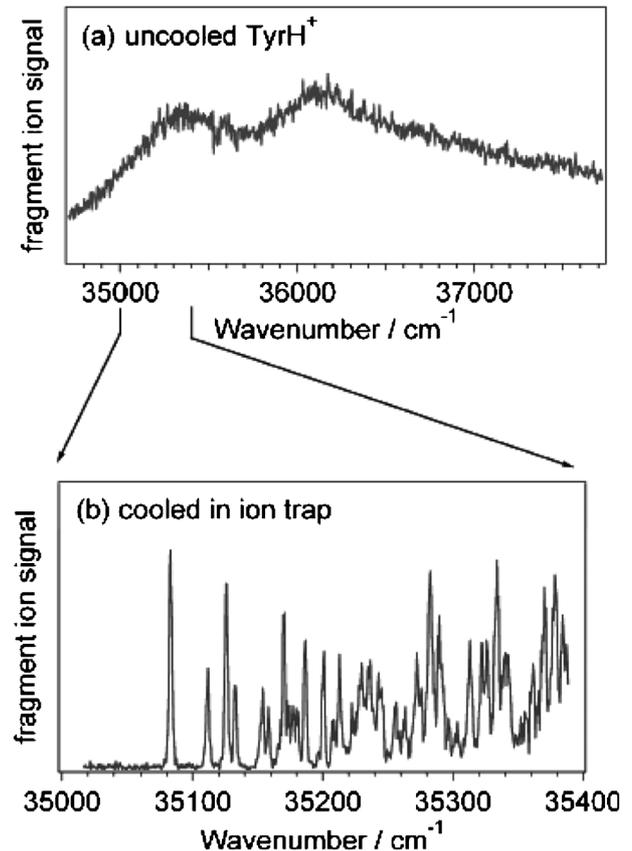


Fig. 2 室温および極低温冷却したプロトン付加チロシン (TyrH⁺) の紫外光解離スペクトル。Reprinted (adapted) with permission from Ref. 1. Copyright (2006) American Chemical Society.

によりイオン強度を著しく向上させた2号機の開発や³⁾、FAIMS (High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry) を用いてコンフォメーション分離したプロトン付加ブラジキニンの分光も行っている⁴⁾。さらにごく

最近では、プロトン付加グラミシジンSの水和クラスターの紫外、赤外スペクトルの観測に成功し、水和がペプチドのコンフォメーションに与える影響を明らかにしている⁵⁾。

Rizzo 研での成功後、多くの研究者がイオントラップとクライオスタットを利用した分光に取り組んでいる。ESI法が生体関連分子で多くの業績を挙げている関係から生体関連分子への適用例が多いが、同時に溶液中に安定に存在する重要なイオン、例えばイオン包接超分子錯体などへの研究も徐々に進んでいる⁶⁻¹⁰⁾。

本トピックスでは、2000年代中頃から急速に開発が進んだ、極低温イオン分光についてごく簡単に紹介した。この方法は、様々なイオンを生成可能であるというESI法の汎用性により、溶液中や生体内でイオンが発揮する様々な機能、反応性の分子論的解明に大きく寄与していくと考えられる。また、極低温や単分子での測定にとどまらず、温度変化、溶媒効果を系統的に調べていくことによって、イオンの機能に対するエントロピー、ゆらぎなどの影響を明らかにできると期待される¹¹⁾。

参考文献

- 1) O. V. Boyarkin, S. R. Mercier, A. Kamariotis, and T. R. Rizzo: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2816 (2006).
- 2) J. A. Stearns, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13820 (2007).
- 3) A. Svendsen, U. J. Lorenz, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo: *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 073107 (2010).
- 4) G. Papadopoulos, A. Svendsen, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **23**, 1173 (2012).
- 5) N. S. Nagornova, T. R. Rizzo, and O. V. Boyarkin: *Science* **336**, 320 (2012).
- 6) M. Z. Kamrath, E. Garand, P. A. Jordan, C. M. Leavitt, A. B. Wolk, M. J. Van Stipdonk, S. J. Miller, and M. A. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6440 (2011).
- 7) I. Alata, J. Bert, M. Broquier, C. Dedonder, G. Feraud, G. Gregoire, S. Soorkia, E. Marceca, and C. Jouvét: *J. Phys. Chem. A* **117**, 4420 (2013).
- 8) C. M. Choi, D. H. Choi, J. Heo, N. J. Kim, and S. K. Kim: *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7297 (2012).
- 9) A. Fujihara, H. Matsumoto, Y. Shibata, H. Ishikawa, and K. Fuke: *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- 10) Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, and T. R. Rizzo: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12256 (2011).
- 11) H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke: *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).