

## 溶液対応真空紫外円二色性システムの開発と単糖類水溶液の測定

(<sup>1</sup> 産総研・計測フロンティア、<sup>2</sup> 神戸大院・自然科学、<sup>3</sup> 神戸大院・人間発達環境)

○ 田中真人<sup>1</sup>、渡辺一寿<sup>1</sup>、金子房恵<sup>2</sup>、中川和道<sup>3</sup>

### はじめに

円二色性 (CD) はキラル物質の構造予測、例えばタンパク質の二次構造予測などに広く用いられている分光手法である。しかしながら真空紫外 (VUV) 領域での CD 研究は、透過型偏光素子の利用の困難さからあまり進んでいない。この領域における CD 測定技術の進歩により、電子系物質にまでその構造予測の範囲を拡張させることができる。例えば電子しか持たない糖類試料などの電子遷移は VUV 領域からしか起きないため、一般の CD 計では測定が困難であった。

我々のグループでは VUV 領域での CD (VUV-CD) 測定とそれによる構造予測を目的として、産総研の電子蓄積リング TERAS に偏光変調アンジュレータを光源とした VUV-CD 測定ビームライン BL5 の整備を進めており [1-3]、現在固体試料において波長 120nm までの CD および直線二色性 (LD) 測定 [1, 2, 4] に成功している。本講演ではそのビームラインの現状、温度制御 VUV 対応溶液セルの開発とそれによるアラビノースなどのペントース類水溶液の CD 測定結果を中心に発表を行う。また分子軌道計算法によるスペクトルの解釈・ピーク帰属等についても報告する。

### VUV 対応溶液セルの開発

Figure 1-(a) に開発した VUV 対応セルの、(b) にその温度調節機構の概観図を示す。本システムでは現在、温度制御範囲 5~80、セル長 1~500 $\mu\text{m}$ 、光学窓として CaF<sub>2</sub> もしくは SiO<sub>2</sub> が利用でき、最短波長 170nm 程度までの水溶液試料の CD 測定を達成している。Figure 1-(a) に示すように、このセルは二枚の CaF<sub>2</sub> 窓とテフロン製スペーサー間に溶液試料を入れ、O-リングを介してシールするという非常にシンプルな構造をしている。このセルをビームライン末端部に接続し真空排気を行う。最終到達真空度は 10<sup>-6</sup>Pa 程度である。セル径は 34mm と非常に小型であり、か

つ既存の真空フランジ (ICF34) と容易に接続が可能である。窓ならびに溶液試料を透過した真空紫外光は二枚目の窓の外側に噴霧されたシンチレータ (サリチル酸ナトリウム) で可視光に変換されたのち、光ファイバーを通して光電子増倍管で検出される。セル長はテフロンスペーサーの厚みにより調整ができ、現在 1~500 $\mu\text{m}$  の間で利用可能である。正確なセル長は VUV 吸収測定とあらかじめ決定された吸収係数より算出している。セル温度はペルチェ素子ならびに Pt 測温抵抗体を用いて PID 制御されており、現在 5~80 の温度範囲で  $\pm 0.1$  の安定性が得られている。Figure 1-(b) に示すように真空断熱材製の恒温槽内にセル全体を入れ、温度制御した空気の送風により槽内温度を一定に保っている。本溶液セルを用いて、*d*-, *l*-10-カンファスルホン酸アンモニウム水溶液の VUV-CD 測定を行ったところ、波長 185nm 程度までの領域で市販の CD 計の結果とよい一致が得られており、本測定系が正確に動作していることが確認された。このとき LD を同時測定することで、セル窓の歪み等による直線異方性の影響が無いことを確認している。またベースラインを除去するため、各エナンチオマーの CD スペクトルの差分を取っている。VUV-CD 測定の詳細は文献 [1, 3] を参照にされたい。

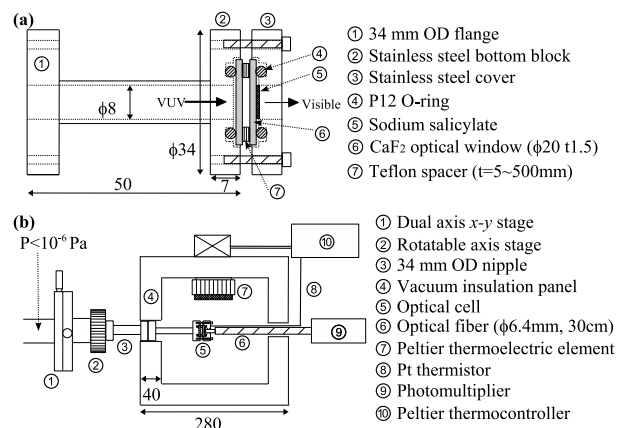


FIG. 1: (a) 溶液セル概観図 (b) 温度調節機構概観図

## ペントース類水溶液 CD 測定とその結果

上述の溶液セル等を用いて、実際に単糖類の一種であるペントース類の水溶液の CD 測定を行った。VUV-CD は開発した温度制御溶液セルを用いて TERAS-5B にて測定した。実験は溶液濃度：1M、セル長：約  $10\mu\text{m}$ 、温度：31℃、セル窓材： $\text{CaF}_2$  という条件で行った。CD スペクトルのセル角度依存性や LD スペクトルの測定から、セルの異方性などによるスペクトルの歪みがないことを確認した。本測定系では試料の吸収に起因するバックグラウンドが存在する。それを除去するため、同実験条件の L 体水溶液の CD も測定し、それらの差分を取ることで正確な CD スペクトルを得た。また紫外領域は市販の CD 計 (JASCO J-720W) を用いて測定した。VUV 吸収スペクトルは数種類の濃度・セル長を変えた測定を  $\text{D}_2$  ランプを光源した VUV 分光器にて行い、それらの結果をまとめて一つのものにした。

Figure 2 に D-アラビノース水溶液の光吸収、CD ならびに異方性因子  $g(=\text{CD}/\text{光吸収})$  スペクトルを示す。光吸収は波長 190nm 付近から立ち上がりその後一様増加する。これに対して、CD は 185nm に正のピークを示し、その後より大きな負の信号を示す。異方性因子  $g$  は CD よりも長波長である 190nm 付近にピークを持つことがわかった。

既に同じペントース類のキシロース、リキソース水溶液の CD が Matsuo らによって報告されている [5]。これらの CD はアラビノースと異なり正のピークをしか持たない。また強度・波長にも違いが見られており、リキソースの CD ピークは約 172nm、キシロースは約 167nm とアラビノースよりも短波長に存在している。またリボースの各種スペクトルを測定したところ、D-リボースの CD はアラビノースと対称なスペクトルであることがわかった。これらペントース間の構造の差異は主に -OH 基と -H 基の位置だけであることから、CD はこれらの基の位置の変化に敏感であるといえる。単糖類などで異方性因子の測定例は少なく、

この結果は今後の円偏光照射などによる糖の不斉光反応等に基礎的知見を与える。講演では分子構造計算結果を元にしたピーク帰属や解釈等に関して詳細な議論を行う。

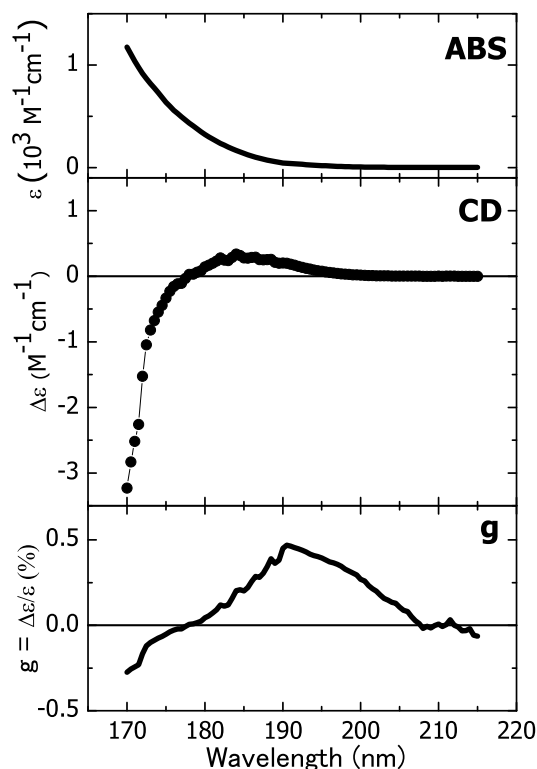


FIG. 2: D-アラビノース水溶液の (a)VUV 吸収、(b)CD、(c) 異方性因子  $g$  値 (CD/ABS) スペクトル

## acknowledgments

加速器および TERAS の運転等に関しまして、豊川弘之博士 (産総研)、海堀岳史氏 (甲南大) および産総研 Linac グループの皆様のご協力に深謝いたします。本研究は文部科学省原子力試験研究費、同省科学研究費補助金、住友財団基礎科学助成からの支援を受けて行われました。

- [1] T. Yamada, et al., Rev. Sci. Instrum. **76**, 093103 (2005).
- [2] K. Yagi-Watanabe, et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 1015 (2005).
- [3] M. Tanaka, et al., Chirality **18**, 196 (2006).
- [4] K. Nakagawa, et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 271 (2005).
- [5] K. Matsuo, et al., Carbohydr. Res. **339**, 591 (2004).