

1P031

トリメチルアミン-*N*-オキシド溶液の  
N 1s 軟 X 線発光スペクトルの溶媒依存性

(広島大院・理<sup>1</sup>, 理研・放射光センター<sup>2</sup>, 山口大院・創成科学<sup>3</sup>, 広島大・QuLiS<sup>4</sup>)

○佐々木 優<sup>1, 2</sup>, 堀川 裕加<sup>3, 2</sup>, 徳島 高<sup>2</sup>, 岡田 和正<sup>1, 2</sup>,  
大浦 正樹<sup>2</sup>, 相田 美砂子<sup>1, 4</sup>

Solvent dependent N 1s soft X-ray emission spectra  
of trimethylamine-*N*-oxide solution

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ. <sup>1</sup>, RIKEN SPring-8 Center<sup>2</sup>,  
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ. <sup>3</sup>,  
QuLiS, Hiroshima Univ. <sup>4</sup>)

○Yuu Sasaki<sup>1, 2</sup>, Yuka Horokawa<sup>3, 2</sup>, Takashi Tokushima<sup>2</sup>, Kazumasa Okada<sup>1, 2</sup>,  
Masaki Oura<sup>2</sup>, Misako Aida<sup>1, 4</sup>

【序論】 トリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) はサメなどの海洋生物内の浸透圧調節物質であることが知られていて、尿素や圧力に対してタンパク質の安定化作用があることが分かっている[1]。しかし、TMAO 分子の性質とこれらの機能の関係は明らかにはなっていない。しかし、TMAO は水と強く相互作用するため水和構造が TMAO の機能には関係していると推測できる。そこで、我々は分子の内殻励起と脱励起から特定の原子周辺の電子構造の情報が得られる軟 X 線分光を用いて、水溶液中の TMAO について電子構造を調べる実験を行ってきた[2]。本研究では、溶媒による TMAO との相互作用の違いに関する知見を得るため、窒素を含まない溶媒を選択し、N 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行うことで、TMAO の電子状態を選択的に観測した。

【実験】 本実験は SPring-8 BL17SU で行った。150nm 厚の薄膜を大気圧と真空を隔てる窓材として用いる実験装置[3]を使用し、大気圧下の溶液サンプルの測定を行った。この装置は、真空側から励起光を薄膜窓材を透過させて大気圧側の液体試料に入射し、試料からの発光を真空側に配置された分光器で分光し検出する構造になっている。N 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行うため、窓材には窒素原子を含まない SiC の薄膜を使用した。また、試料の溶媒には、窒素を含まない水、メタノール、ジクロロメタンを選択し、試料濃度はモル濃度 1 M に揃えた TMAO 溶液を調製した。

【結果・考察】 Fig.1a に示したのは励起エネルギーを 407.2 eV にした場合の N 1s 軟 X 線発光スペクトルである。スペクトルは同一の入射光条件、測定時間で測定を行っている。発光スペクトルには、各溶媒で共通に、398.5, 394.7, 391.8, 385.1, 382.1 eV のピーク構造が観測された。また、もっとも強度が強い水溶液のスペクトルに対するピークフィッティング解析からスペクトルは 7 本のピークから成っていることが分かった。N 1s 領域全体での発光強度は、水>メタノール>ジクロロメタンの順番で強くなっている。エネルギー範囲 378~401 eV の全発光強度比は水を 100 とすると、ジクロロメタン=28, メタノール=47 となっている。

この発光強度比の顕著な違いとして、まず窒素端よりも低エネルギーの領域に存在する炭素端の吸収の影響が考えられる。今回の測定の場合、炭素原子を含まない水を溶媒とした場合に発光強度がもっとも強くなることが予想され、実測結果も水溶液がもっとも強度が高い。さらに、炭素原子を含むメタノールとジクロロメタンについて溶媒の密度から溶媒の炭素数を比較すると、メタノールの方が溶媒中の炭素密度が高い。そのため、発光強度がジクロロメタン溶液系よりも弱くなると考えられるが、実測結果は逆にジクロロメタン溶液の強度の方が高い。したがって、炭素端の吸収の影響だけでは実験結果を説明できないことが分かる。

発光スペクトルの構造の違いをみるため、378~401 eV の範囲で面積規格化した結果が Fig.1b である。面積規格化後のスペクトルを見ると、変化が異なる様子がわかる。たとえば、398.5、391.8 eV のピーク強度は、水>メタノール>ジクロロメタンという強度の順番になっている。これは、各溶媒と TMAO との相互作用によって、TMAO の電子構造が変化していることを示唆している。つまり、溶媒との相互作用により電子構造が変化することで TMAO の軟 X 線発光の過程における遷移確率が変化し、スペクトル全体の発光強度に差が表れたと解釈している。

討論会では、溶液中の TMAO の N 1s 軟 X 線発光スペクトルの測定結果および以前に得られた O 1s 軟 X 線発光スペクトルの結果との関係について議論する。

#### 【参考文献】

- [1] Paul H. Yancey, *Journal of Experimental Biology* **208**, 2819-2830 (2005).
- [2] 佐々木優, 堀川 裕加, 徳島 高, 岡田 和正, 大浦 正樹, 相田 美砂子, 分子科学討論会, 東京(2015)
- [3] T. Tokushima, et al., *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 192-205 (2010).

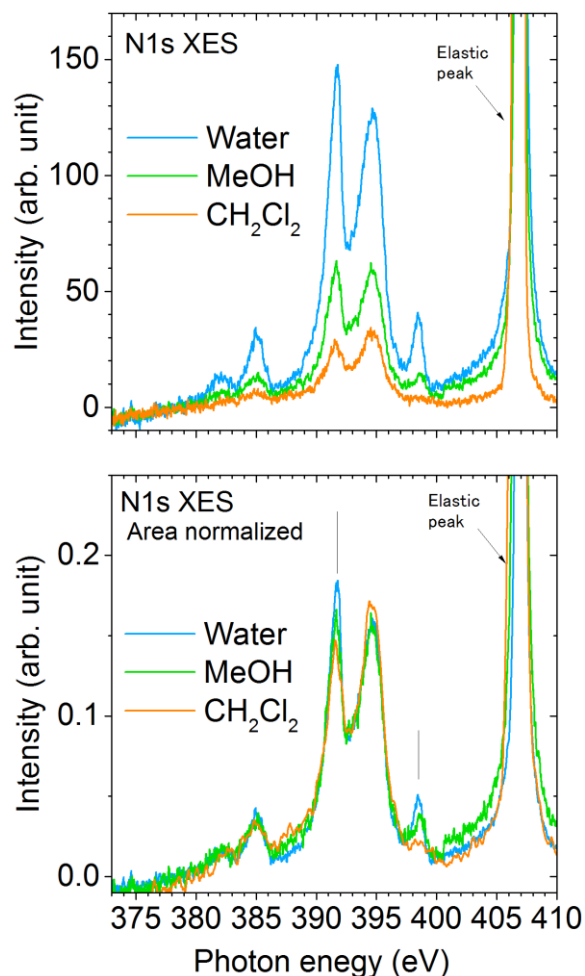


Fig. 1 TMAO 水溶液の N 1s 軟 X 線発光スペクトルの溶媒依存性 (a)測定時間による規格化 (b) 378~401 eV の範囲で面積規格化したスペクトル