

## 脂肪族アミノ酸の真空紫外光による光イオン化

(産総研・計測フロンティア) 中永泰介、永井秀和、鈴木淳、野中秀彦

【序】アミノ酸は分子内にアミノ基とカルボキシル基を持つ分子であり、分子内やクラスター内での水素結合の様子やプロトン移動に興味もたれている。この目的で広く使われているのが赤外・紫外 2 重共鳴分光であるが、アミノ酸を効率よく気化するのが困難なこと、また、芳香環を持つ一部のアミノ酸を除いて共鳴イオン化が適用できないことからその研究は進んでいない。ここでは、脂肪族アミノ酸を昇華法で気化させジェットとし、真空紫外レーザー光を用いた 1 光子イオン化や紫外レーザーによる非共鳴 2 光子イオン化を行った場合どうなるかを調べたので報告する。

【実験】気相のアミノ酸は純銅製の容器内で加熱 (140 ~ 190 ) し、昇華させることにより生成した。これを 1mm のチャンネルを通して He で真空中に押し出すことによりジェットとした。

紫外レーザーにはスペクトラフィジックス社の MOPO-HF を用いた。真空紫外光は非線形媒質として Xe を用いて紫外レーザー光 (355nm、387nm) の 3 倍波を発生させるか、または 250nm の紫外レーザーと Nd:YAG レーザーの基本波を用い Xe の 6p 準位を経由する共鳴 4 波混合法により発生した。3 倍波の場合は 2 つの光を分離せず照射したが、集光していないので多光子過程の効果は小さいと思われる。また、共鳴 4 波混合で発生した 141nm の真空紫外光は CaF<sub>2</sub> プリズムを 4 個用いた波長分離器を用いることにより紫外光を取り除いて照射した。光イオン化で生成したイオンは飛行時間型質量分析計を用いて検出した。

【結果】図 1 に 270nm の紫外レーザーを用い非共鳴 2 光子イオン化で測定したグリシンおよびアラニンの質量スペクトルを示す。多光子解離を避けるため平行光を用い、パワーも落として測定した。いずれの場合も

$RCH(NH_2)COOH \rightarrow RCH(NH_2)^+ + COOH$   
で生成したイオンが主であるが、グリシン (R=H) の場合は、弱いながら、親イオン、および、HOCO<sup>+</sup> のシグナルが観測された。これらの結果は、高エネルギーの紫外光を用いたイオン化の結果と一致する<sup>1)</sup>。なおアラニン (R=CH<sub>3</sub>) では親イオンを観測することはできなかった。さらに R を伸ばしたアミノ酸についても測定を行ったが、基本的には COOH を放出するフラグメント化が起こり、親イオンは観測できなかった。

図 2 に真空紫外光 (118nm、141nm) を用いて種々の脂肪族アミノ酸 (R=H ~ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) をイオン化したときに得られる質量スペクトルを示す。図 2 a) に 118nm でイオン化した場合の結果を示す。355nm の紫外光は取り除いていないが、集光していないので多光子解離の効果は小さいと考えられる。2 光子イオン化の場合と同様、グリシンを除いて親イオンは現れないか非常に弱く、観測されるのは COOH を放出したフラグメントイオン RCHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>であった。

図 2 b) に 141nm の光でイオン化したときの質量スペクトルを示す。m=90 に現

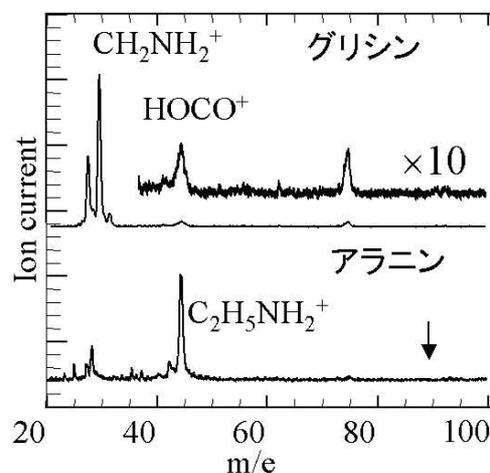


図1 グリシン、アラニンの2光子イオン化

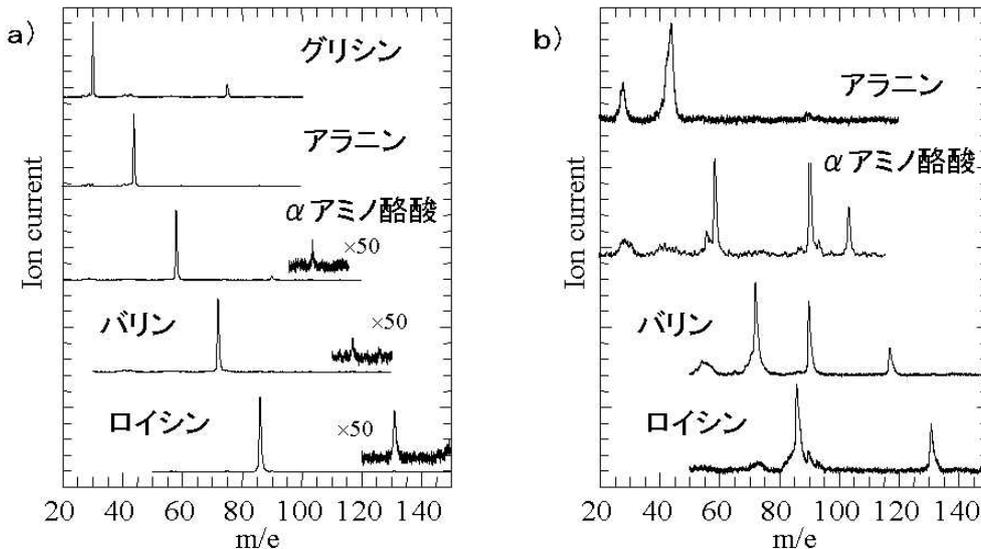


図2 真空紫外光を用いてイオン化したアミノ酸の質量スペクトル。a) 118nmでイオン化 b) 141nmでイオン化。m=90は真空紫外確認用のジエチルスルフィド。

れるピークは真空紫外光発生の確認と質量校正に用いたジエチルスルフィドによる信号である。141nmを用いた場合、シグナルは弱く、昇華温度も118nmと比較してより高温を用いる必要があった。またグリシンに関してはシグナルを得ることはできなかった。これは紫外光のエネルギーが8.8eVであり垂直イオン化エネルギーに達していないためと考えられる。イオン化の際の余剰エネルギーは少ないはずであるがいずれの場合もフラグメントイオンの方が親イオンよりも強い。

以上の結果を考察するため、DFT法を用いてアミノ酸のイオン化エネルギーなどを計算した。図3にその結果を示す。示したエネルギーは各フラグメントの基底状態のエネルギーを足し合わせたものとの差で断熱イオン化エネルギーに相当する。アミノ酸には種々のコンフォーマーが存在するが、最安定と思われるものを採用した。今回の場合分子内水素結合はそれほど強くはなく結果に大きな影響を与えない。

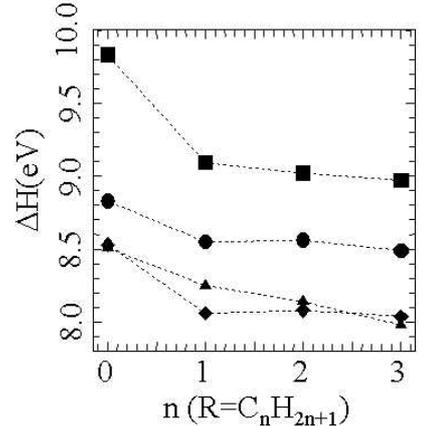


図3 DFT法による種々の反応のエネルギー差

- 1) ■  $RCHNH_2COOH \rightarrow RCHNH_2^+ + COOH$
- 2) ●  $RCHNH_2COOH \rightarrow RCHNH_2COOH^+$
- 3) ▲  $RCHNH_2COOH \rightarrow RCH_2NH_2^+ + CO_2$
- 4) ◆  $RCHNH_2COOH \rightarrow RCHNH_3^+ + CO_2$

$R=C_nH_{2n+1}$   
 (0:グリシン 1:アラニン 2:αアミノ酪酸 3:バリン)  
 $RCHNH_2COOH \rightarrow RCHNH_2 + COOH^+$ の反応は  
 $n=0-3$ で大差なくほぼ $\Delta H=12eV$ となる。

図から分子イオン化( )とフラグメントを生ずる場合( )で0.5eV程度の差しかないことがわかる。アミノ酸は垂直イオン化エネルギーと断熱イオン化エネルギーの差が大きいのでぎりぎりのエネルギーでもフラグメント化して不思議ではないことがわかる。なお3) 4)はプロトン移動を伴う反応で単純な光イオン化と比べると起こりにくいと考えられるがエネルギー的に有利である。垂直イオン化エネルギー以下の励起でも観測できる可能性があるが、シグナルが弱いこと、熱分解の影響も考慮しないとはいけなことからこの反応が起こっているかどうかは確認できなかった。

1) H-W.Jochims et al., Chem. Phys., 298(2004)279