

1P016

レーザー脱離・ジェット冷却法を用いたオーキシシン関連物質の気相分光

(東工大 資源研) ○石川 純, 浅川 稔朗, 宮崎 充彦, 石内 俊一, 藤井 正明

【背景】植物ホルモンの一種であるオーキシシンは、インドール環とカルボキシ基をもつ分子の総称であり、天然に存在するオーキシシンは、インドール-3-酢酸 (IAA), インドール-3-酪酸 (IBA), 4-クロロインドール-3-酢酸 (4-Cl-IAA) の三種類が知られている。オーキシシンは植物の発芽, 生長, 開花, 光及び重力屈性などを制御する因子として重要な役割を果たしており, これらの過程は, オーキシシンがそのレセプターに結合することで制御される。近年, オーキシシン受容体の同定に伴って, それらの分子認識機構が明らかになりつつあり[1], 植物ホルモンの分子認識機構を解明する上でオーキシシン関連物質のコンフォマーに関する知見は基礎情報として重要である。そこで本研究ではオーキシシン関連物質に対し, 超音速ジェット・レーザー分光法を適用し, そのコンフォメーションを調査した。

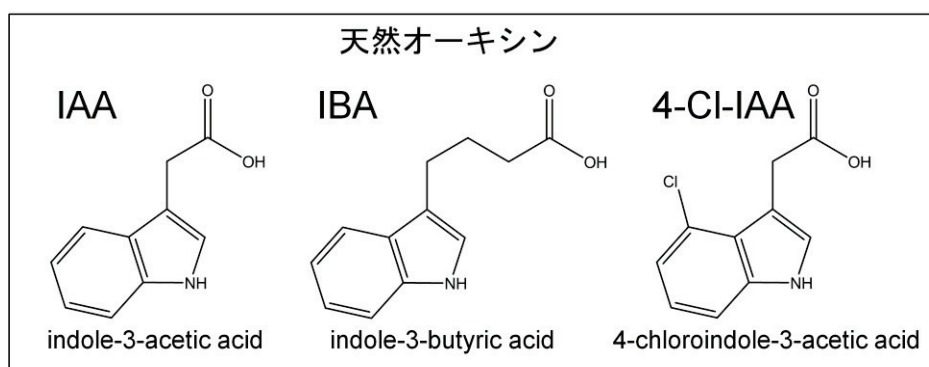


図 1. 天然に存在するオーキシシン

【実験】生体関連分子は一般に熱分解性・不揮発性のため, 単純に加熱するだけでは安定に気化させることが困難である。そこで本研究では試料の気化にレーザー蒸発法を用いた。グラファイトディスクの側面に試料とグラファイト粉末との混合物を塗布し, グラファイトディスクを低速で回転させながら, YAGレーザーの基本波 (1064 nm) を集光し脱離・気化させた。その後, 気化させた試料をパルスバルブよりジェット噴射したアルゴンガス (5 bar) で押し流し, ジェット冷却した。これをスキマーによって分子線に切り出し, イオン化室に導入した。ここで, 分子線に対して波長可変紫外レーザーを照射し, 生成したイオンを飛行時間型質量分析器で質量選別した後にダイノードコンバーター検出器で検出した。紫外レーザーの波長を変化させ, 共鳴多光子イオン化 (REMPI) 及び種々のレーザー分光法を用いて安定コンフォマーの数やそれぞれの構造を検討した。

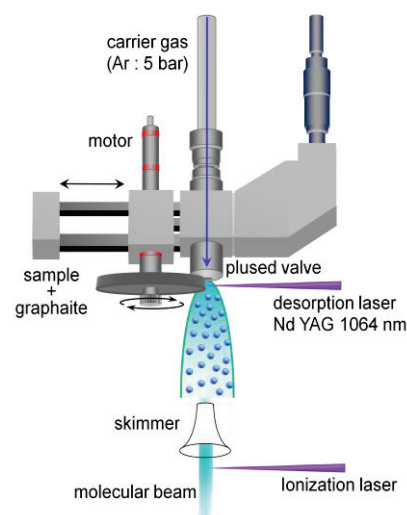


図 2. レーザー蒸発装置の模式図

【結果・考察】図3 (b), (c) にジェット冷却した IAA と IBA の REMPI スペクトルを示す。それぞれのイオン量をモニターしながら紫外レーザーを波長掃引すると (図3 (a)), 34800~36000 cm^{-1} の領域に複雑な構造を持つ電子遷移が観測された。

IAA に関しては既にヒーター加熱による超音速ジェット分光の結果が報告されており[2-4], 複数の安定コンフォーマーが存在すると考えられている。Park らの報告では 35018, 35039 cm^{-1} に2本のバンドが観測されており、それぞれ別のコンフォーマーの 0-0 バンドと帰属されている。しかし、本研究では 35039 cm^{-1} のバンドのみが観測され、35018 cm^{-1} 付近には明瞭なバンドは観測されず、ブロードなバックグラウンドが観測された。これは気化法の違いによるものか、あるいは過去に報告されている 35018 cm^{-1} のバンドがホットバンドである可能性がある。

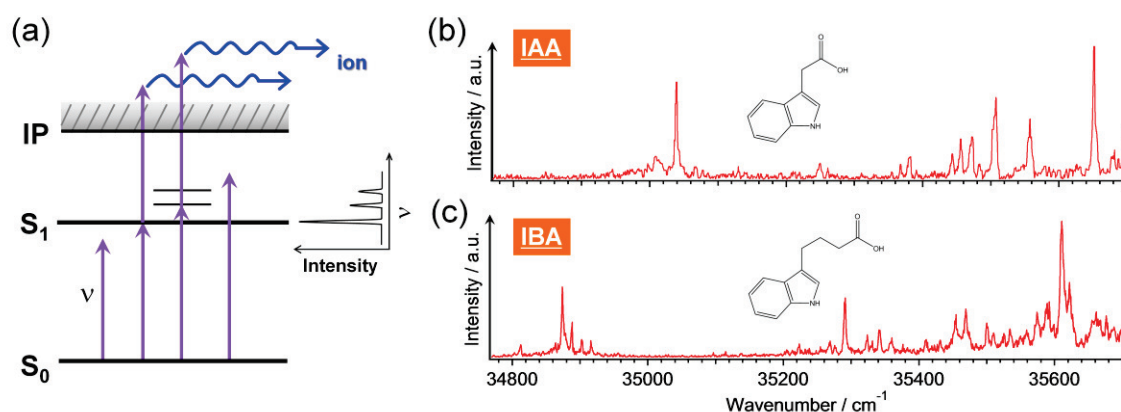


図3. (a) REMPI 法の原理図, (b) IAA の REMPI スペクトル, (c) IBA の REMPI スペクトル。

一方 IBA に関しては報告例がなく、近年 IBA に特異的なシグナル伝達経路が発見されたこと[5]からも、そのコンフォメーションは興味深い。34800~35000 cm^{-1} 付近に多数のバンドが観測され、これらは複数のコンフォーマーの 0-0 バンドであると考えられる。図4にこの領域を拡大したものを示す。34874 cm^{-1} に強いバンドが観測され、これより 61 cm^{-1} 低波数側に弱い1本のバンドと、高波数側に3本のバンドが観測された。34874 cm^{-1} のバンドとそれより高波数側のバンドのエネルギー間隔はほぼ等しく(14 cm^{-1})、これらのバンドが共通のコンフォーマーのプログレッションである可能性がある。これらが共通のコンフォーマーに属するバンドか否かは UV-UV ホールバーニング分光法を用いて現在検討中である。

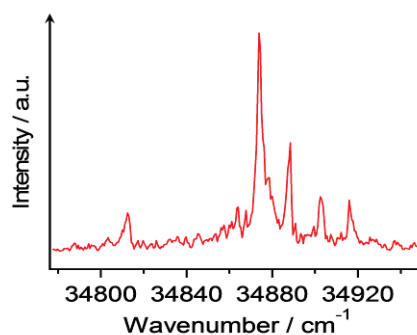


図4. IBA の 0-0 バンド付近の拡大図

講演ではこれらの分子のコンフォーマーの数や構造について議論する予定である。

- [1] X. Tan, L. I. A. Calderon-Villalobos, M. Sharon, C. Zheng, C. V. Robinson, M. Estelle, N. Zheng, *nature* **446**, 640 (2007).
- [2] Y. D. Park, T. R. Rizzo, L. A. Peteanu, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **84**, 6539 (1986).
- [3] P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96**, 1844 (1992).
- [4] T. V. Nguyen, J. T. Yi, D. W. Pratt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1049 (2006).
- [5] T. Chhun, S. Taketa, S. Tsurumi, M. Ichii, *Plant Growth Regul.* **43**, 135 (2004).