

## IR-MALDI におけるマトリックス分子の赤外光吸収強度の理論的研究

(横市大理<sup>1</sup>・東工大院生命理工<sup>2</sup>) ○増子貴子<sup>1</sup>、畠山允<sup>2</sup>、立川仁典<sup>1</sup>

## 【序】

質量分析法の一種である MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) 法は、試料分子を破壊させずにイオン化できる特徴から、既に生体分子の同定・解析等に広く利用されている。特にイオン化レーザーに赤外光を用いた IR-MALDI 法は、レーザー吸収源であるマトリックスに多様な分子が適用可能であるため、より広範な利用や手法の発展が試みられている。

従来 IR-MALDI 法では、マトリックス分子が赤外光レーザーを吸収することから、試料分子のイオン化率はマトリックス分子の赤外光吸収強度に依存すると考えられてきた。実際、栗津ら [1] が尿素・コハク酸・ゲンチジン酸・シナピン酸をマトリックス分子として用いて、マトリックス分子の赤外光吸収スペクトルと試料分子のイオン化率を比較したところ、両者に定性的な一致を見出した。尿素を用いた場合の結果を図 1 に示す。そこでは、 $6.1\mu\text{m}$  の C=O 伸縮のピークと  $5.9\mu\text{m}$  のイオン化率が若干のシフトをしているが、対応を示すのではないかと議論されている。一方で、例えば、 $5.8\mu\text{m}$  と  $6.9\mu\text{m}$  の赤外光吸収ピークに対応するピークがイオン化率では見られていないなど、十分な一致は見られていない。

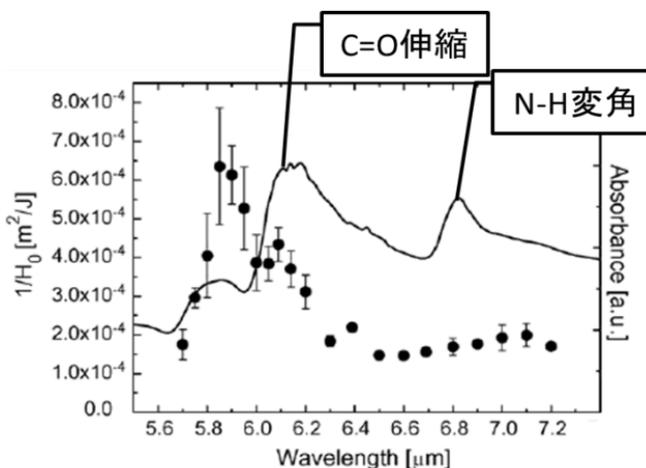


図 1 尿素をマトリックス分子としたときの IR-MALDI 法によるイオン化率(黒丸)と尿素的赤外光吸収スペクトル(実線) [1]

本研究では、IR-MALDI 法におけるイオン化率とマトリックス分子の赤外光吸収効率の相関を明らかにするために、MALDI 用マトリックス分子(尿素、コハク酸、ゲンチジン酸、シナピン酸)の赤外光吸収スペクトルについて理論的解析を行った。一般に、赤外光吸収ピークの強度は周囲環境に大きく影響を受けることが示唆されているため、本研究では結晶系と孤立系の計算を行った。具体的には、まず尿素的孤立系・結晶系の赤外光吸収スペクトルを計算し、試料分子のイオン化率と比較した。次にコハク酸、ゲンチジン酸、シナピン酸の孤立系の赤外光吸収スペクトルを計算し、試料分子のイオン化率と比較した。

## 【計算方法】

孤立系の赤外光吸収スペクトルは、B3LYP/6-31G(d)によって構造最適化した後、調和近似による基準振動解析から求めた。結晶系の計算には、B3LYP/6-31G(d)を用いた周期境界計算、および ONIOM 法をそれぞれ適用した。ONIOM 計算には尿素 473 分子からなるクラスターを用い、中心 11 分子は B3LYP/6-31G(d)、周辺部分は AMBER 力場を用いた。

## 【結果と考察】

尿素分子における、周期境界条件下での結晶系、分子クラスター、孤立系で計算した赤外光吸収スペクトルを、試料分子のイオン化率[1]と共に、それぞれ図 2, 3, 4 に示す。

図 2, 3, 4 を見ると、N-H 変角および C=O 伸縮のピークが、周期境界条件の結晶計算では 6.2 $\mu\text{m}$  付近および 6.4 $\mu\text{m}$  に、ONIOM 法では 5.8 $\mu\text{m}$  付近および 6.1 $\mu\text{m}$  に、孤立系では 6.3 $\mu\text{m}$  付近および 5.7 $\mu\text{m}$  にそれぞれ現れた。図 2, 3 に示す 2 つの結晶の計算では、C=O 伸縮の吸収ピークよりも N-H 変角の吸収ピークの強度が大きくなった。図 4 に示す孤立系では、そのピーク位置が逆転し低波長側に C=O 伸縮のピークが現れた。また、N-H 変角と C=O 伸縮の赤外光吸収強度比に着目すると、周期境界条件の結晶計算では約 0.67 倍、ONIOM 法では約 0.28 倍、孤立系では約 1.97 倍となり、強度比に関しても結晶系と孤立系で大きく異なることがわかった。

周期境界条件での計算は、6.0 $\mu\text{m}$  付近のピークよりも 6.2 $\mu\text{m}$  のピークが高く、また、6.4 $\mu\text{m}$  と 6.8 $\mu\text{m}$  のピークが同程度になるなど、その概形は実験のイオン化率とは合わず、むしろ孤立系の計算結果のほうがイオン化率を定性的に再現することを見出した。

以上のように、尿素では試料分子のイオン化率と『孤立系』の赤外光吸収スペクトルで良い一致が見られた。当日は、他のマトリックス分子の結果についても報告する。

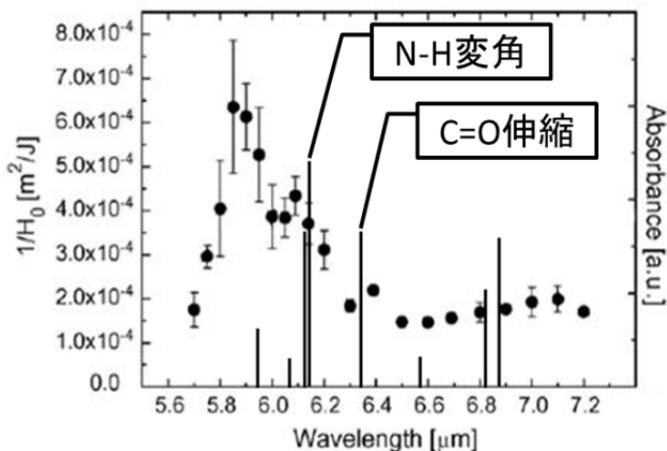


図 2 周期境界条件下での尿素の振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。

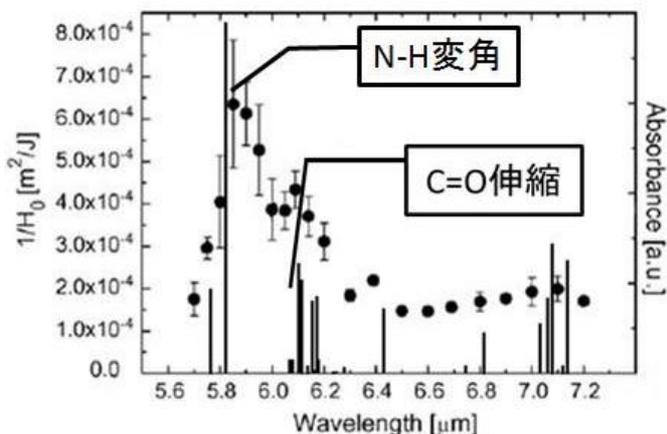


図 3 ONIOM 法による尿素クラスターの振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。

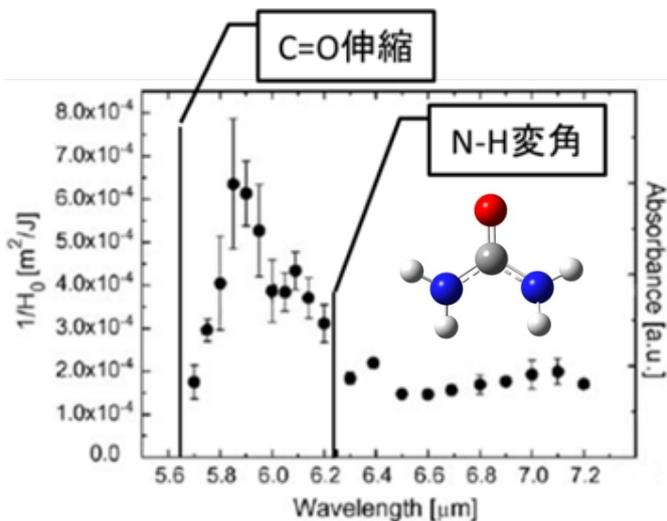


図 4 孤立系尿素分子の振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。