

## 2P039

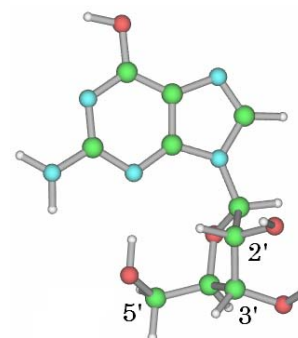
### レーザー脱離法を用いたグアニンヌクレオシドとその水和物の気相孤立化

(横浜市国際総合科学)

水野信輝、○浅見祐也、三枝洋之

#### 【序】

我々は、DNA の塩基対とその水和構造を分子レベルで明らかにすることを目的として、これら塩基分子やその水和クラスターを気相生成させるレーザー脱離-超音速分子線法の開発を行っている。レーザー脱離法は、不揮発性分子にレーザー光を照射し気化する方法で、通常の熱気化に代わる非破壊的気化法として注目されている。例えば、プリン塩基の一つである Guanine やそのヌクレオシドである Guanosine は、300°C 以上加熱すると分解するが、レーザー脱離法を用いると容易に気化することができる。我々はこれまでに graphite をマトリクスとして、レーザー脱離法により Guanosine 類の水和物を生成し、その電子スペクトルを観測した[1]。その過程で、graphite の配合割合とサンプル粒子の均一性が信号の安定性に非常に大きな影響を与えることを見出した。本研究では、サンプル粒子の均一性、サンプルの回転速度、脱離レーザーのパワーという3つの条件を考慮し、信号の安定性と脱離効率の向上を目指した。



Guanosine

#### 【実験】

固体試料を graphite (5~20%) と混合し加圧(1 ton)することでペレット( $\phi=5\text{mm}$ )を作成した。図1に示すようなチャンネル型レーザー脱離装置を市販ノズル (General Valve 9) の先端部に装着した。また作成したペレットはシンクロナスモーター(1~5rpm)で回転させた。この装置の特徴は、脱離した試料気体を狭いチャンネルを通過させることでクラスターや水和物の生成効率を増大できる点である。YAG レーザーの倍波 (532nm) を脱離レーザー光として用いた。5気圧のアルゴンをノズルから噴射し脱離により生成した試料気体と混合することで冷却した。生成したクラスターを、スキマーを通してイオン化チャンバーに導入し、2光子共鳴イオン化 (R2PI) した後飛行時間型質量分析計で分析した。水和クラスターを生成する場合は、アルゴンガスに少量の水を混合させた。

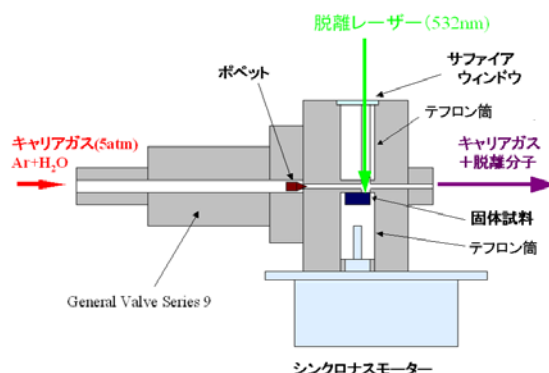


図1. チャンネル型レーザー脱離装置

#### 【結果と考察】

##### 1. サンプルの均一性と回転速度による影響

graphite(5%)と Guanosine (Gs) の混合物を30分磨り潰したものと、4時間磨り潰したサンプルの R2PI スペクトルを図2に比較した。混ぜる時間を長くすることによって SN 比が約 10

倍程度向上したことが分かる。またサンプルの回転速度を 1rpm から 5rpm へと速くすることで安定な信号を得ることができた。さらに脱離レーザーのパワーが約 5mJ(2mm スポット)程度に達するとイオン信号の強度が安定になり、様々な振動構造を示すスペクトルが観測できた。同様な条件で観測した 9-methylguanine のスペクトルとの比較から、(a)のスペクトルは糖鎖ではなく塩基に水がついた異性体によるものと考えられる。図3に Guanosine 水和物の R2PI-TOF 質量スペクトル(励起波長：285nm)を示す。質量 151 のピークは脱離の際に Guanosine の壊れることで生成した guanine(G)である。以前に比べて guanine の生成が少なくなったことから、サンプルの均一性と回転によって非破壊的な脱離が起こると分かる。

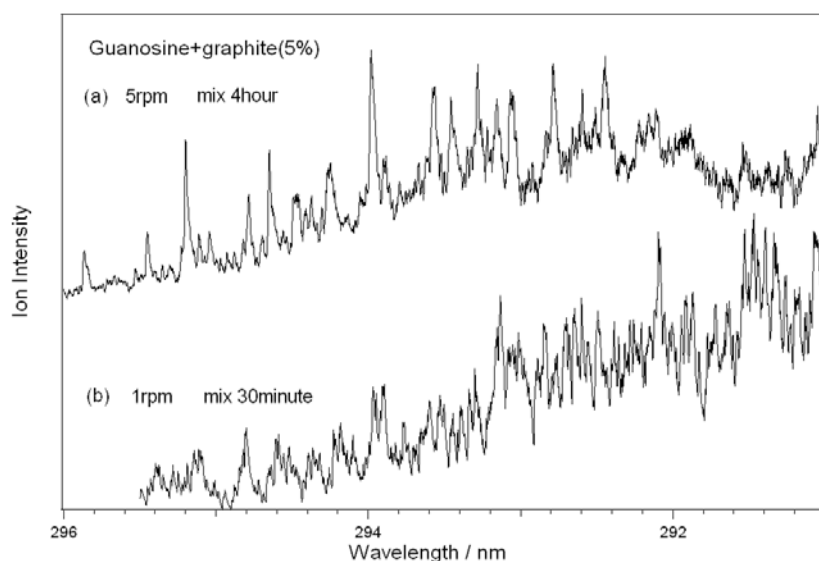


図2. Guanosine 1 水和物の R2PI スペクトル  
 (a) モーター回転速度 5 rpm, サンプル混合時間 4 時間  
 (b) モーター回転速度 1 rpm, サンプル混合時間 30 分

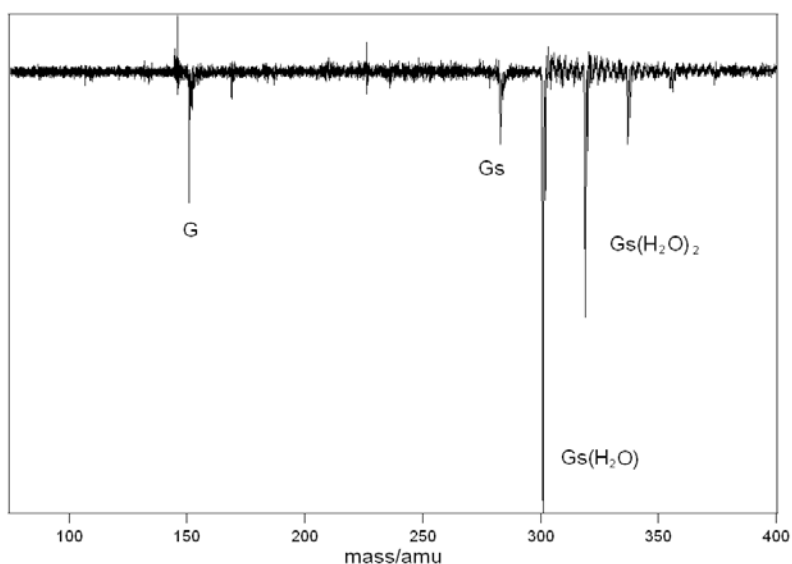


図3. Guanosine水和物Gs(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>のR2PI-TOF質量スペクトル(励起波長：285nm)

## 2. 展望

今回 graphite マトリクスとサンプルの混合時間、サンプルの回転速度、脱離レーザーのパワーを最適化することで非常に安定なスペクトルがとれるようになった。そこで今後は hole-burning と赤外振動スペクトルを測定し、水和クラスターの微細構造決定していく予定である。

### [文献]

[1] 三枝、水野、宮崎 分子構造総合討論会 2006, 2P037.