

2A06

レーザー脱離法により気相孤立化したアデニン類の2光子共鳴イオン化検出： アデノシンの単量体はなぜ観測されないか？

(横浜市立大学¹, 横浜薬科大学²) 浦島周平¹, 大場正志², 三枝洋之¹

Resonant two-photon ionization of laser-desorbed adenine compounds: Why adenosine monomers are not observed?

(Yokohama City University¹, Yokohama College of Pharmacy²)

Shu-hei Urashima¹, Masashi Ohba², Hiroyuki Saigusa¹

【序】我々はこれまで分子内または分子間に働く局所的な相互作用を評価する手法として、気相振動分光に着目し、特に生体分子を孤立気相系で構造解析する手法を開発してきた。まずレーザー脱離-超音速分子線装置を用いて生体分子を非破壊的に気化し、生成した孤立分子やクラスターをナノ秒2光子共鳴イオン化 (nsR2PI) 法により質量選別する。この手法をアデニン類に適用したところ、Adenine(Ade)では単量体とそのクラスターが観測されたのに対し、アデニンに糖が結合した Adenosine[Ado, 図 1(a)]では単量体が観測されず、二量体以上のクラスターのみが強く観測された。

[1] その理由として、①糖を介した高次クラスターが非常に安定で単量体の分布が少ない、②Ado 単量体の励起寿命が短いため nsR2PI で観測できない、という可能性が考えられるため、図 1 に示した化合物を用いて検討した。これまで、レーザー脱離-R2PI による Ado 類の観測は Lubman ら[2]や de Vries ら[3]らにより報告されているが、我々を含めた3グループで全く異なる結果となっている。

【手法】YAG レーザー(532nm)を用いたレーザー脱離-超音速分子線法により気相孤立化し、nsR2PI-飛行時間型質量分析を行なった。R2PI 法により電子スペクトル、赤外-紫外二重共鳴分光法により赤外振動スペクトルを測定した。

【結果と考察】

① 糖を介した高次クラスターの安定化

糖のない Ade の単量体は同じ手法で観測されるため、糖による水素結合を介して Ado 高次クラスターが効率よく生成することが考えられる。実際、N⁶,N⁶-Dimethyladenosine [diMeAdo, 図 1(b)]では糖によるスタッキング構造を有する二量体が特異的に安定である。[1] そこで糖間の水素結合を抑制するために 2',3'-O-Isopropylideneadenosine [iPrAdo, 図 1(c)]を用いたが、図 2(c)に示した質量スペクトルには単量体は観測されなかった。従って Ado 単量体が観測されない理由として、糖間水素結合による高次スタッキング構造の安定化だけでは説明することができない。

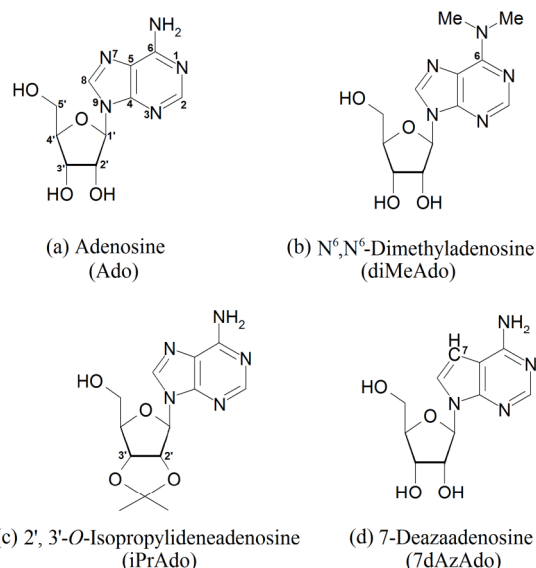


図 1. 本研究で用いた Ado 類。

一方 Lubman ら[2]は、CO₂ レーザー脱離により Ado 単量体を観測している。しかし、これは脱離レーザーの違いではなく、光イオン化に用いた紫外レーザー(266nm)のパワーが強いため、生成した Ado 高次クラスターのフラグメントとして単量体が観測されたものと解釈できる。また de Vries ら[3]は、7-Deazaadenosine [7dAzAdo, 図 1(d)] 以外はすべてレーザー脱離(1.06μ)で分解してしまうことを報告している。

② 超高速励起状態緩和

Ade の励起寿命が短いことはよく知られており、この原因として $n\pi^*$ 状態が関与した超高速緩和過程が提唱されている。従って N7 位を CH に置換すると(7dAzAdo)、Ado と異なる電子励起ダイナミクスが期待される。実際、図 2(d)に示した 7dAzAdo の質量スペクトルには、de Vries ら[3]と同様に単量体のピークが観測されている。ところが、このイオン信号をモニターして紫外、赤外スペクトルを測定した結果、この信号は 7dAzAdo の一水和物に由来することが明らかとなった。しかし、7dAzAdo の一水和物が観測されたことは、他のアデノシン誘導体と励起状態ダイナミクスが異なっていることを示唆している。

③ 二量体の励起状態ダイナミクス

以上の結果から、Ado 単体イオンが nsR2PI 法で観測されない主因は、励起状態寿命が Ade よりも短いことであると結論した。このことは二量体以上のクラスターの励起寿命が長いことを意味する。そこで糖間の水素結合が形成できないと推測される iPrAdo の二量体について、赤外スペクトルによる構造決定を試みた。図 3 に示した赤外スペクトルは、アデニン塩基同士が平面的に水素結合した構造で説明できず、図中に示したようなスタッキング構造であると帰属した。このことから、二量体形成による励起状態の長寿命化は、塩基のスタッキング構造による電子励起状態の安定化(エキシマー生成)が関与していると考えられる。

【文献】

- [1] 浅見、八木、大場、三枝、本討論会 2011、2A20。
 [2] L. Li, D. M. Lubman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1989**, 88,197。
 [3] E. Nir, M. S. de Vries, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 219, 133。

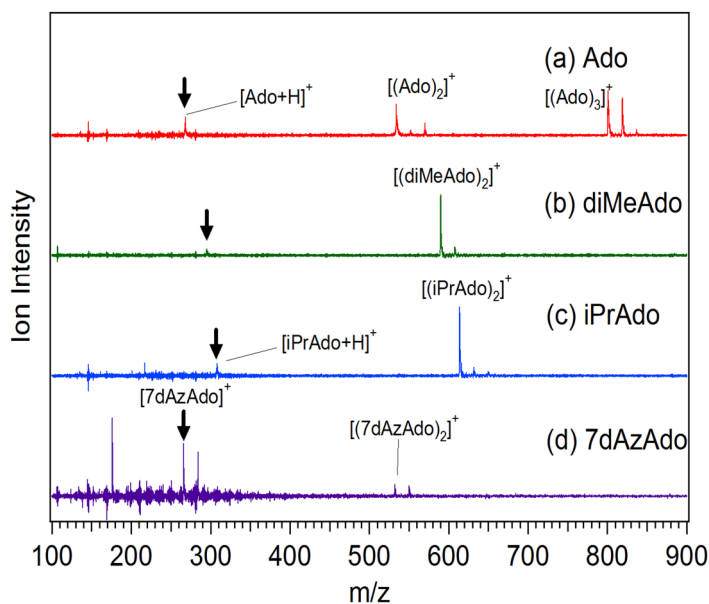


図 2. Ado 及びその誘導体の質量スペクトル。単量体イオンの質量を矢印で示す。

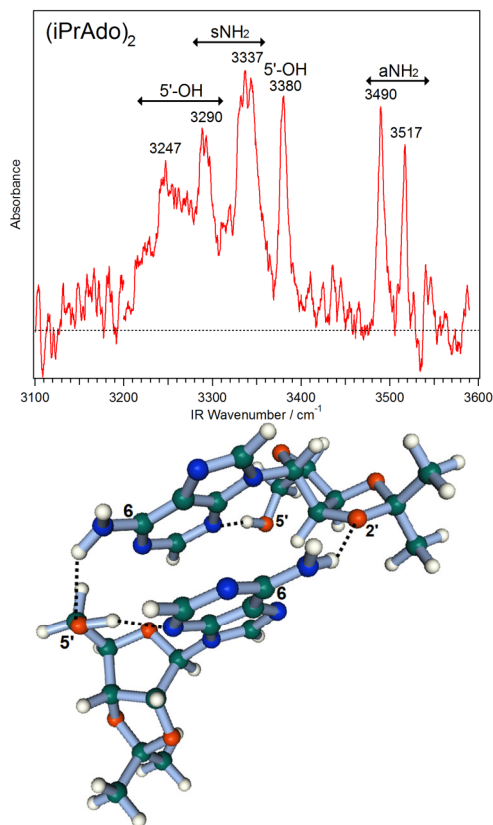


図 3. iPrAdo 二量体の赤外振動スペクトルと帰属されたスタッキング構造。