

3P005

液滴分子線赤外レーザー蒸発法によるグアニンヌクレオチドの気相分光:
親イオンの長時間トラップと紫外光解離
(学習院大・理) ○浅見祐也, 河野淳也

Gas phase spectroscopy of guanine nucleotide by IR-laser ablation of droplet beam: UV photodissociation combined with electrostatic trap of the parent ion for long-time storage
(Gakushuin Univ. Faculty of Science) ○Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] 近年、生体分子が持つ多様な構造と物性を解明するため、孤立気相状態での精密な構造決定が盛んに行われている。特にレーザー脱離法[1]やESI法[2,3]を利用した極低温の気相分光が注目を集めており、基礎的な生体分子の構造や物性に関して理解が進んでいる。しかしながら、これらの手法は分子の冷却効率が高い一方で、溶液中の構造とは異なる気相分子としての構造が観測されるため、溶液中の構造情報を保存した分子計測は困難である。本研究ではこれを可能にする液滴分子線赤外レーザー蒸発法を利用して、

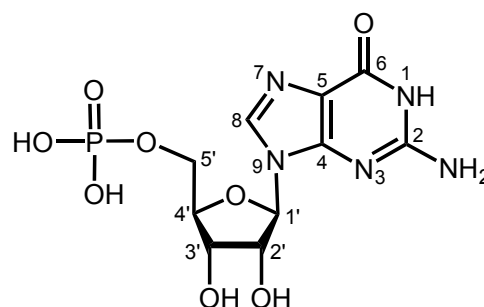


図 1. GMP の構造図。

核酸塩基ヌクレオチドの一つであるグアノシン 5'-リン酸(GMP)の親イオンの長時間トラップと紫外光解離を利用した紫外吸収スペクトルの測定を試みた。

[手法] 1.5 M の GMP 水溶液を市販の液滴ノズルから 10 Hz でパルス射出し、直径 70 μ m の液滴を生成した。この液滴をメカニカルブースターポンプ及びターボ分子ポンプで 2.0×10^{-7} Torr 程度に差動排気された真空槽へ導入した。この真空槽にはエンドキャップ及びリング電極から成る静電トラップを設置した。2 つのスキマーを介しこの電極部へ誘導された液滴に、水分子の吸収帯である 3586cm^{-1} に波数を合わせた赤外レーザー光を照射した。この時液滴に溶解した GMP は、レーザー蒸発の際にプロトン付加体イオン(GMPH)⁺を生じて真空中で気相単離される。生成した様々なイオン分子は、リング電極部に印加された高周波電圧によって長時間トラップされ、リフレクトロン型の TOF 質量分析計により観測される。[4] また、このトラップによって冷却されたイオン分子に紫外レーザー光を照射し、効率的な光解離信号の観測を行った。

[結果] 親イオンの観測と静電トラップによる冷却: 図 2 に GMP の質量スペクトルを示した。スペクトル a に示すように、液滴を利用した赤外レーザー蒸発法では初めて(GMPH)⁺の信号を観測した。またこのフラグメントとして塩基部のみの分子 (GH)⁺や塩基と糖部のみの分子(GsH)⁺が観測された。この時、リング電極に高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)を印加すると、スペクトル b に示すように親イオンである(GMPH)⁺が選択的にトラップされ、GMP の Na 付加体(GMPNa)⁺以外の余分なイオン信号が消失することが分かる。またこれらのスペクトル a,b の比較により、トラップされた(GMPH)⁺イオンではピークの半値幅が約 1/12 になることが明らかになった。このことは、トラップ中にイオン分子の並進運動が効率的に冷却されていることを示唆している。

解離信号の観測: 70 ms トラップした(GMPH)⁺イオンに紫外レーザー光(34772cm^{-1})を照射した結果を図 2c に示した。主な解離信号は(GH)⁺であることが分かるが、これに加え弱いながらもリン

酸基部が解離した $(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ も観測された。また紫外光照射による信号の減衰を観測すると、 $(\text{GMPNa})^+$ よりも $(\text{GMPH})^+$ のイオン量の減衰量が顕著に大きいことが分かった。一般的にプリン塩基を持つヌクレオチドでは、塩基部 N7 位にプロトンが付加することによって容易に脱プリン化反応が進行すると知られている。このことから $(\text{GH})^+$ イオンは主に $(\text{GMPH})^+$ イオンの脱プリン化によって生じていると考えられる。 **$(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトル:**

70 ms トラップされた $(\text{GMPH})^+$ イオンが紫外光を吸収し、 $(\text{GH})^+$ へと光解離する過程を利用し、 $(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトルを測定した。その結果、図 3 に示すように 34600 cm^{-1} 付近で著しい信号強度の減衰が観測されたため、このスペクトルにはブロードな二つのピークが存在することが明らかになった。これまでに ESI 法を用いた GMP アニオンの紫外吸収スペクトルが報告されているが、[3] この波数領域では高波数側に向かうに連れて信号強度は単調に増加する。従って本実験の結果は、 $(\text{GMPH})^+$ イオンでは GMP アニオンとは異なる構造を生じている、もしくはトラップ時間の違いによって冷却効率が異なりホットバンドが増減することによって由来すると考えられる。そこで、図 3 中の矢印で示した点に紫外レーザーの波数を固定し、これら 3 点におけるトラップ時間と信号強度の相関を調べた。その結果、図 4 に示すようにトラップ時間が 60 ms と 70 ms の間で初めて 34600 cm^{-1} 付近の信号強度の減衰が観測され、スペクトルが二つに分離することが明らかになった。このことは、 $(\text{GMPH})^+$ イオンの構造を分離するためには、少なくとも 70 ms 以上のトラップが必要であることを意味している。本発表では、より長波長側のスペクトル及び、

解離信号の種類とその波長依存性についても議論する予定である。

[文献][1] H. Asami, M. Tsukamoto, Y. Hayakawa, H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 13918-13921. [2] J. C. Marcum, A. Halevi, J. M. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1740-1751. [3] J. C. Marcum, S. H. Kaufman, J. M. Weber, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, **303**, 129-136. [4] J. Kohno, T. Kondow, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 1220-1221.

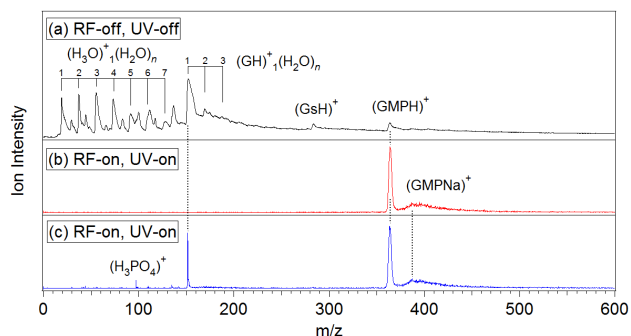


図 2. GMP の質量スペクトル(a) 高周波電圧なし、UV 光照射なし、(b) 高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)あり、UV 光照射なし、(c) 高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)あり、UV 光照射あり。

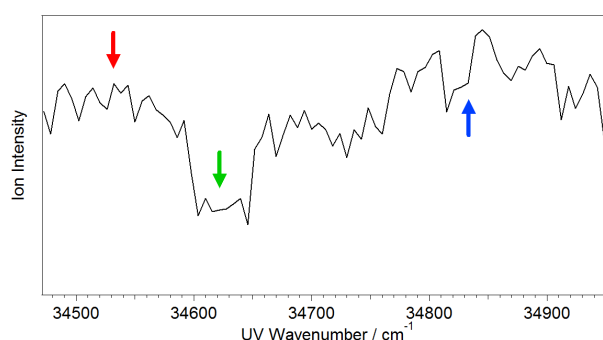


図 3. $(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトル. 図中の矢印でマークした波数でトラップ時間依存性を調べ、その結果を図 4 に示した。

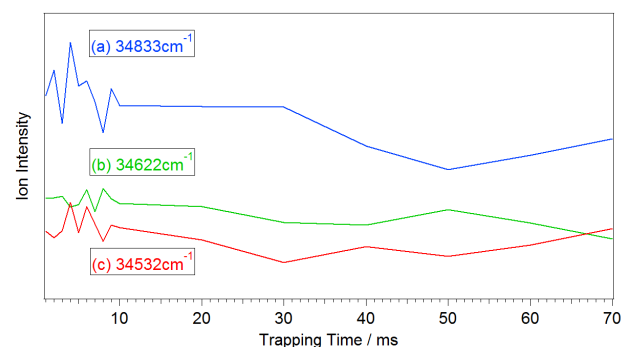


図 4. $(\text{GMPH})^+$ イオン強度のトラップ時間依存性. 紫外レーザーの波数を(a) 34833 cm^{-1} , (b) 34622 cm^{-1} , (c) 34532 cm^{-1} に固定した. 1~10 ms の間は 1 ms 毎にプロットし、10~70 ms の間は 10 ms 毎にプロットした。