

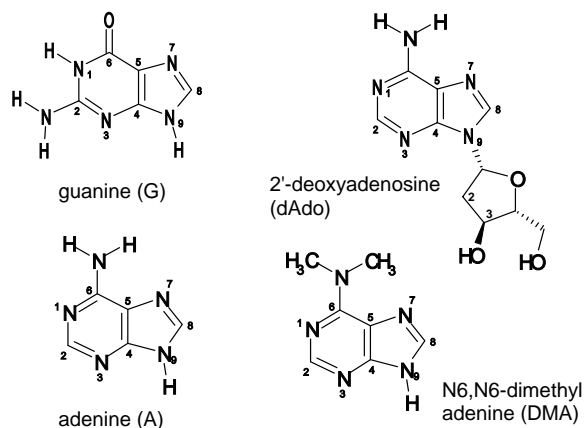
2P037

グラファイトマトリクスを用いたアデニン類のレーザー脱離

(横浜市大国際総合科学)

三枝洋之、水野信輝、宮崎謙二

【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、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グアニンやそのヌクレオシドであるグアノシンは、



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

図1 . DNA 塩基類の構造 (G,A, DMA については N9H 異性体のみを示してある)

できる。我々はこれまで脱離支援物質 (マトリックス) を用いないレーザー脱離法により、種々のグアニン置換体とその水和物を生成し、その電子スペクトルを観測した[1,2]。しかしもう一つのプリン体であるアデニンやアデノシンについては、レーザー脱離法は殆ど用いられていない。その理由として、脱離レーザーの波長(532nm)が最適でない可能性の他に、レーザー照射することにより分解する点あげられる。本研究では、レーザー光照射による化学反応を克服するために、通常の脱離法で多く用いられているグラファイトをマトリックスとして脱離することを試みた。

【実験】固体試料をグラファイト (~20%) と混合し加圧 (2500kg/cm²) することでペレットを作成した。自作の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。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[2]。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。

【結果と考察】

1 . グラファイトマトリックスの影響 : 図 2 に、グラファイトを用いない場合と用いた場合のジメチルアデニン (DMA、図 1 参照) の R2PI 質量スペクトル(励起波長 285nm)を比較して示す。グラファイトがない場合[図 2(a)]では、脱離光のレーザーのパルスエネルギーを上げると(40mJ/pulse)、単量体の(DMA)₁がわずかに観測されるのに対し、グラファイトを混入すると

エネルギーが低くても (25mJ/pulse)、2量体(DMA)₂ が強く観測された[図 2(b)]。このことは、アデニン類はグアニン類と異なりマトリックスを用いることで脱離効率が大きく向上することを示している。またクラスターイオン以外にも、m/e=213 や 245 のイオンも見られるが、これは炭素あるいはDMAの分解生成物含むクラスターと考えられる。

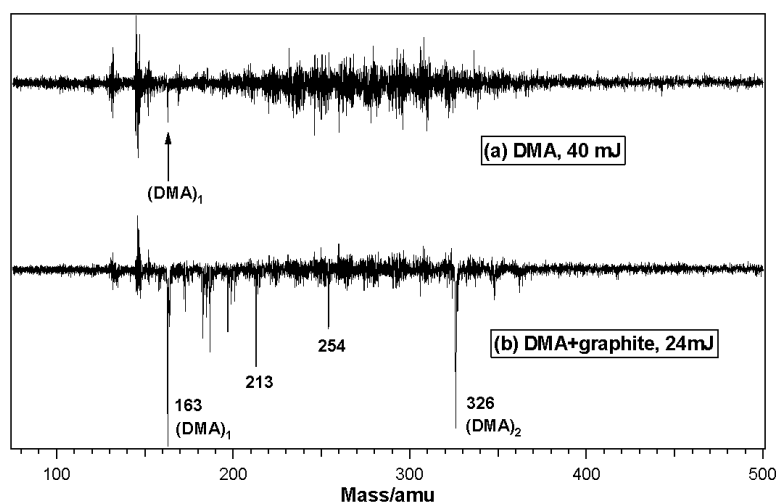


図2. DMA クラスターのR2PI-TOF質量スペクトル(励起波長: 285 nm)、(a)グラファイトなし、(b)グラファイト20%を含む。

無置換アデニンの場合には、これまでのところ単量体 A₁ は観測されたが2量体 A₂ は観測されていない。一方、Kleinermanns らは[3]、通常の熱気化法を用いてアデニン2量体 A₂ の電子スペクトルを観測しているが、これ以外に A_nH⁺などのプロトン移動が関与したと思われるクラスターイオンも観測されている。

このようにグラファイトを用いると非破壊的脱離効率が向上することは、N9位に糖鎖の付いたグアノシン類でも報告されているが[4]、アデノシン類(図1)では親イオンは全く観測されていない[5]。

2. 問題点: グラファイトを用いる利点は、脱離に必要なレーザーパワーを低くできることであるが、問題点として脱離効率の経時変化がある。例えば、図2(b)の(DMA)₁の信号強度は時間とともに減少し、約10分程度で半分に減少した。これはサンプルの同じ位置にレーザー光を照射し続けると、表面状態が時間とともに変化するためであると考えられる。そこで、サンプルペレットをシンクロナスモーターで回転(1rpm)させ、レーザー照射位置を移動させる手法を開発した。既にこの方法を用いて、グアニン シトシン塩基対の信号が30分程度では殆ど変化せず、またショットごとのふらつきも改善されることを確かめた。現在この手法を用いて、多くのアデニン類のクラスターやその水和物のR2PIスペクトルの測定を行っている。

[文献]

- [1] 宮崎、片山、三枝、本討論会 2B11
- [2] Saigusa, H.; Tomioka, A.; Katayama, T.; Iwase, E., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *148*, 119.
- [3] Plützer, Chr., Hünig, I.; Kleinermanns, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 1158.
- [4] Nir, E.; Imhof, P.; Kleinermanns, K.; de Vries, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8091.
- [5] Nir, E.; de Vries, M. S., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, *219*, 133.