

## 1B17

### DNA 塩基グアニン類の互変異性化と電子励起ダイナミクス

(横浜市大国際総合科学) 宮崎謙二、水野信輝、片山 匠、高橋 研志、立川 仁典、  
○三枝洋之、

【序】核酸塩基は 260nm 付近の紫外線を強く吸収するが、チミンダイマーの生成などを除くと光化学的損傷を受けにくい。これは電子励起状態の緩和過程が非常に速い（フェムト秒）ためと考えられている。本研究では、このような塩基特有の電子励起ダイナミクスが何に由来するのかを、プリン塩基の一つであるグアニン(Gua)を用いて検討した。Gua には、keto-enol、9H-7H-3H 互変異性化の他、imino 体や enol 体 OH 基の配向など多くの互変異性体が可能なため、それぞれの互変異性体の電子励起ダイナミクスを明らかにする必要がある。そこで

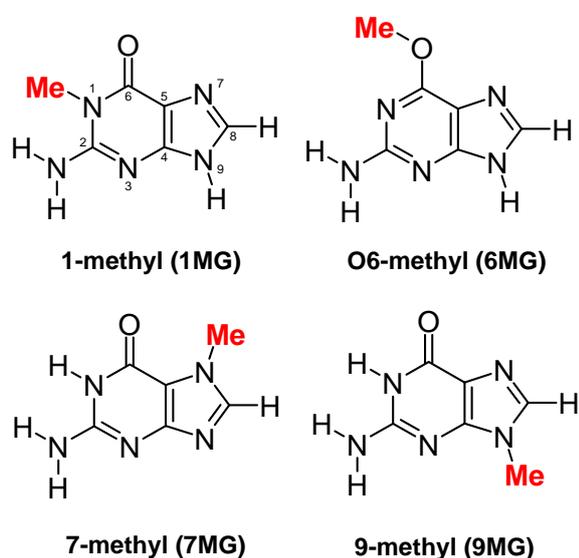


図 1. 本研究で用いたグアニンメチル置換体

これらの互変異性化の一部を阻害するため、図 1 に示すようなメチル置換体を用いた。それぞれのメチル置換体の電子スペクトルを 2 光子共鳴イオン化(R2PI)法を用いて観測し、これを量子化学計算により得られた安定性と比較することで互変異性体を同定した。

【実験】Gua とそのメチル置換体は、既報<sup>[1]</sup>のレーザー脱離超音速分子線装置を用いて気化冷却した。極低温分子は、スキマーを通してイオン化チャンバーに導入され、ナノ秒レーザーにより R2PI した後飛行時間型質量分析計で分析した。イオン化レーザーを波長掃引し、質量選別電子スペクトルを測定した。互変異性体の最安定構造とエネルギーは MP2/6-31++G(d,p) レベルで計算した。

#### 【結果と考察】

図 2 に、Gua とメチル置換体の電子スペクトルを示す。6MG 以外のスペクトルは既に deVries ら<sup>[2]</sup>や Mons ら<sup>[3]</sup>により報告されているが、以下の点で異なる。(1) Gua のスペクトルの殆どは、enol 体(7H, 9H)によるもので、keto 体のピークは非常に弱い。(2) 7MG のスペクトルには、Mons らにより観測された keto 体 (302.5nm 付近<sup>[3]</sup>)が観測されない。このことは、用いたレーザー脱離装置の違いによると考えられる。我々の用いた脱離装置は分子冷却効率が良いため、より安定な互変異性体が生成すると期待される。従って上記の結果は、enol 体の方が keto 体より安定であることを示唆している。また、9MG では enol 体のみが観測されている<sup>[3]</sup>。図 3 にメチル置換体の互変異性体の安定性を比較した。6MG を除くいずれのメチル置換体でも、keto 体が最も安定であり、電子スペクトル中に現れる互変異性体は、より不安定なものであることがわかる。このことは、エネルギー的に最も安定な keto 体は観測されないか、またはスペクトル中にピークとして同定されていないことを意味する。Mons ら<sup>[4]</sup>はこ

の矛盾を説明するために、Gua の keto 体の帰属を覆し、これらが amino 体(1,2)ではなく imino 体(7,8)であると結論した。

そこで本研究では keto 体のみが可能な 1MG について、報告された赤外振動スペクトル<sup>[2]</sup>を再検討した結果、図2に現れる2つの異性体も、imino 体(7,8)であると結論した。以上のことから、DNA 中でみら

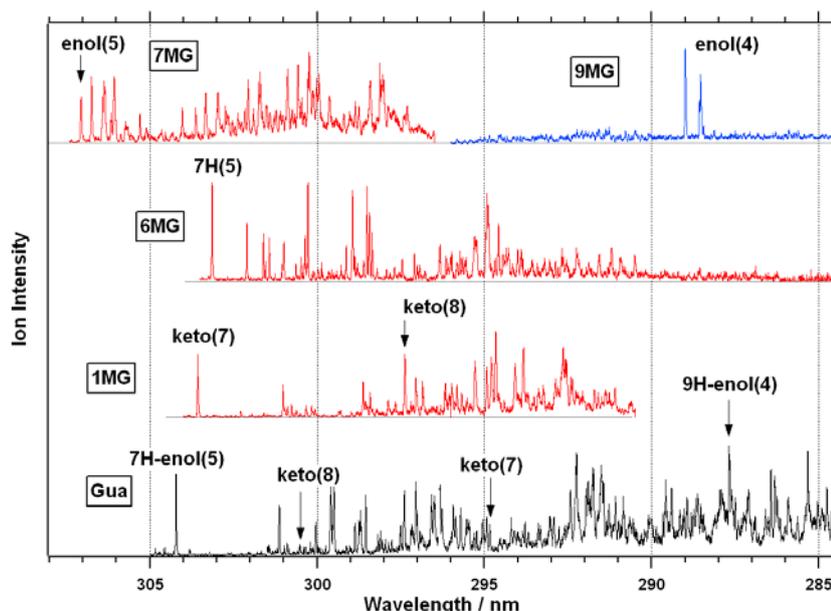


図2. Gua とメチル置換体の電子スペクトル。カッコ内の数字は、図3に示した異性体に相当する。

れるようなエネルギー的に安定な keto 体 (biologically relevant tautomers) は、電子励起状態の寿命が短いため、ナノ秒レーザーによる共鳴イオン化法では観測しにくいこ

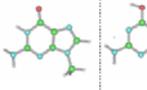
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9MG		 0	 0.6	 3.4					
7MG	 0				 16.3	 25.2	 31.2	 31.8	 51.9
6MG			 0	 10.3	 12.1				 47.9
1MG	 0	 1.6					 33.3	 34.0	
Gua	 0	 0.7	 1.5	 4.4	 14.7	 26.2	 33.0	 33.3	 49.3

図3. Gua とメチル置換体の互変異性体の安定構造とエネルギー(kJ/mol). 数字は、最も安定な互変異性体とのエネルギー差を示す。

とが示唆される。実際、Gua の電子励起状態の緩和はサブピコ秒で起こるとされているが<sup>[5]</sup>、いずれの異性体が超高速電子緩和過程を示すのかは明確でない。このような超高速緩和過程の理論的研究はいくつか報告されているが<sup>[6,7]</sup>、現在のところ決定的な結論は得られていない。  
[文献]

- [1] H. Saigusa, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 7 (2006) 197.
- [2] E. Nir, C. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns, M. S. de Vries, J. Chem. Phys. 115 (2001) 4604.
- [3] M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, B. Tardivel, M. Elhanine, J. Phys. Chem. 106 (2002) 5088.
- [4] M. Mons, F. Piuze, I. Dimicoli, L. Gorb, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 10921.
- [5] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli and M. Elhanine, J. Chem. Phys., 122, (2005) 074316.
- [6] H. Chen and S. Li, J. Phys. Chem. A, 110, (2006) 12360.
- [7] C. M. Marian, J. Phys. Chem. A, 111 (2007) 1545.