

3B02

グアニンヌクレオシド水和クラスターの電子スペクトルにみられる異性体構造

(横浜市国際総合科学研究科) ○浅見祐也、浦島周平、三枝洋之

【序】

我々は DNA 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きた。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。またその過程で、**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[1,2]。我々はこの手法を用いて **guanosine(Gs)**、**2'-deoxyguanosine(2'dGs)**、**9-methylguanine(9MG)**[図 1]の水和物を効率よく生成し、その電子スペクトルを得ることに成功した。さらにそのスペクトルにみられる異性体の水和構造を *ab initio* MO 法を用いて解明することを試みた。従来は核酸塩基単体の水和物について計算されていたが、本研究により糖が関与した特異的な水和構造の存在が明らかとなった。

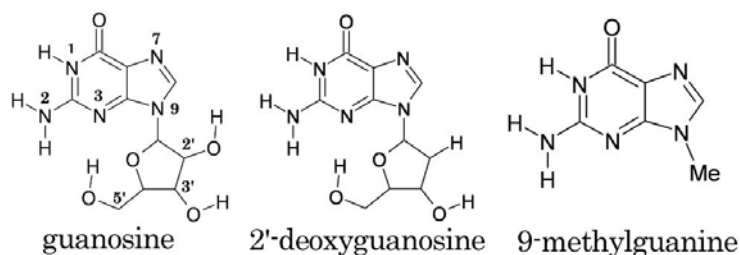


図 1. Gs、2'dGs、9MG の構造 (ケト体のみを示す。)

【実験】

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。また作成した試料ペレットは、シンクロナスマーターを用いて脱離装置内で回転させた。YAG レーザーの倍波(532nm)を脱離レーザー光として用い、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へ導入し、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[2]。また理論計算はすべて Gaussian03 プログラムを用いて行い、B3LYP/6-31++G**で構造最適化した後、MP2/6-31++G**で一点計算を行った。

【結果と考察】

図 2 に R2PI により得られた Gs 単量体、一水和物、二水和物のスペクトルを示す。(a)に示した単量体のスペクトルでは 34500cm^{-1} 付近にシャープなバンド構造がみられる。グアニン類にはケト・エノール互変異性体が存在するが、観測された Gs 単量体のスペクトルはエノール体(anti)のもと帰属されており、ケト体は観測されていないことが知られている[4]。

理論計算によると、一水和物の異性体構造は図 3 に示したように、糖へ水和した構造(a)、ケト体の塩基へ水和した構造(b)、エノール体(anti)の塩基へ水和した構造(c)の 3 種が安定である。このうち糖へ水和した構造については図 3(a)に示した以外にもいくつか安定なものが存在する。図 2(b)に示した一水和物のスペクトルは、3つの異なる領域 A、B、C に分類される。領域 C のシャープなスペクトルは、9MG で観測されているもの[3]とよく対応していることから、図 3(c)に示すエノール体(anti)へ水和した構造と帰属できる。領域 A のシャープなスペクトルは 9MG 一水和物にはみられないことから、図 3(a)に示したよう

な糖部への水和構造が考えられる。領域 B に観測されたスペクトルは、ケト体の水和物(b)の可能性と、二水和物[図 4(b)]のフラグメントの可能性が考えられる。しかし、キャリアガス中の水の濃度を減らしてもスペクトルが変化しなかったことと、9MG でも領域 B に同様なスペクトルが観測されたことから、図 3 に示すケト体の水和構造 (b)と考えられる。このことは、従来ケト体は励起状態の寿命が短いナノ秒レーザーによる R2PI では観測されないとされてきたが、水和により励起ダイナミクスが変化することを意味している。

図 2 (c)に示した Gs 二水和物のスペクトルは、2'dGs と 9MG のスペクトルに比べて、約 400cm^{-1} ブルーシフトしている。計算によると、9MG、2'dGs はケト体の O6 と N1H への水二量体の架橋構造[図 4(a)]が安定であるが、Gs では糖を含む水和構造[図 4(b)]の方が安定であることが明らかとなった。このことから Gs 二水和物のスペクトルは構造(b)によると推定した。2'dGs においても同様の構造がとれるが、糖 2'-OH と 3'-OH 間の分子内水素結合が欠如しているため不安定になったと考えられる。

現在、IR-UV hole-burning により異性体の帰属を試みており、その結果は当日報告する予定である。

【文献】

- [1] 三枝、水野、宮崎 分子構造総合討論会 2006, 2P037.
- [2] 水野、浅見、三枝 分子科学討論会 2007, 2P039.
- [3] Chin, W.; Mons, M.; Piuze, F.; Tardivel, B.; Dimicoli, I.; Gorb, L.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 8237
- [4] Abo-Riziq, A.; Crews, B.; Compagnon, I.; Oomens, J.; Meijer, G.; von Helden, G.; Kabelac, M.; Hobza, P.; de Vries, M.S. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 7529.

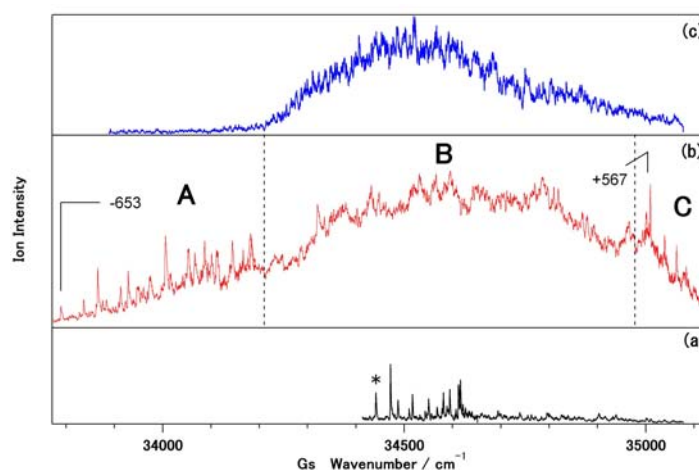


図 2. Gs 水和物の R2PI スペクトル (a)単量体 (b)一水和物 (c)二水和物. 一水和物に観測された三つの領域を低波数側から A、B、C とし破線で区切った。領域 A、領域 C には*で示した単量体の(0,0)バンドからのシフト(cm^{-1})を示した。

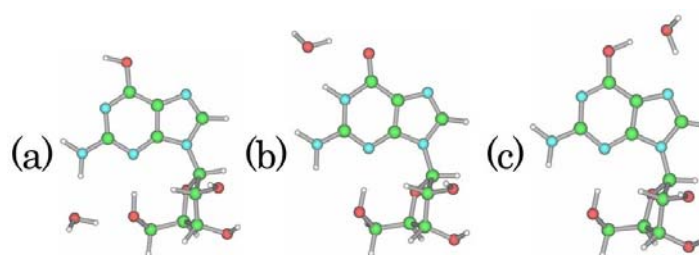


図 3. Gs 一水和物の安定構造 (a)エノール(syn)体の N2H-糖 5'O に水和した構造 (b)ケト体の N1H-O6 に水和した構造 (c)エノール(anti)体の O6H-N7 に水和した構造

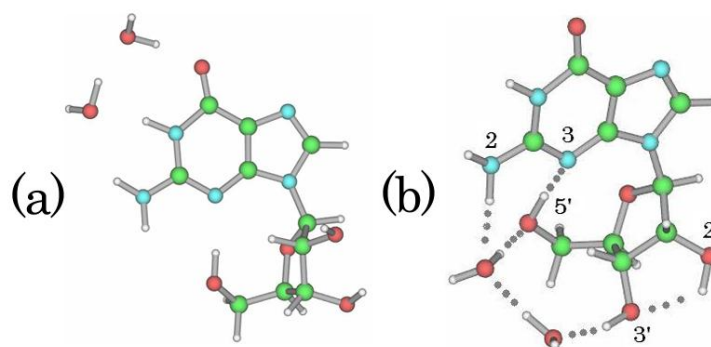


図 4. Gs 二水和物の安定構造 (a)ケト体の塩基 N1H-O6 に水和した構造 (b)ケト体の N2H-糖 3'O-糖 5'O に水和した構造