

1A18

赤外振動スペクトルと *ab initio* 非調和振動計算によるグアニンヌクレオシドの構造解析
(横浜市大院・生命ナノ¹, 山梨大・燃研²) ○浅見祐也¹ 三枝洋之¹ 八木清²

【序】 DNA、RNA にみられる構造として有名なグアニンヌクレオシドには、図 1 に示す Guanosine(Gs)と糖 2'位に OH 基のない 2'-deoxyguanosine(2'-dGs)の 2 種が存在する。Gs、2'-dGs とともにグアニン塩基部分の keto-enol 互変異性により、3 つの異性体が存在すると知られている。近年、Nir らは UV-UV hole burning 法により、Gs、2'-dGs で観測される異性体は、2 種の

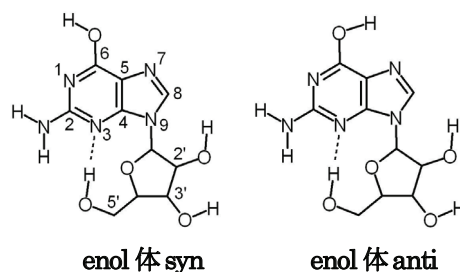


図 1. Gs enol 体の構造.

enol 体 syn、anti(図 1)のいずれかであると報告した [1]。さらに、5'OH 基と N3 との内部水素結合の存在を示唆したが、糖リボースの構造については議論されていなかった。

本研究で、我々は Gs、2'-dGs の赤外振動スペクトルを測定し、さらに理論計算によって糖の構造の違いを検討した[2]。また Natural Bond Orbital(NBO)解析により Gs と 2'-dGs の水素結合強度を調べ、さらに調和、および非調和振動計算と赤外振動スペクトルとの比較から詳細な構造解析を行った。

【手法】 レーザー脱離により生成した試料気体を超音速ジェットにより冷却した。Gs および 2'-dGs の電子スペクトルを二光子共鳴イオン化(R2PI)により観測し、IR-UV hole burning 法を用いて赤外振動スペクトルの測定を行った[3]。

また理論計算により、様々な異性体の安定構造と振動数を求めた。プログラムには Gaussian03、非調和計算には Yagi らの開発した SINDO を用いた。構造最適化には B3LYP/6-31++G**を用い、相対エネルギーは MP2/6-31++G**レベルのエネルギー一点計算により評価した。また合わせて NBO 解析を行った。エネルギー的に安定な異性体に対し、B3LYP/6-311++G**レベルで調和および非調和振動解析を行った。非調和振動計算には、2 次の振動擬縮退摂動論(VQDPT2)を用いた。

【結果】 赤外振動スペクトルと調和振動計算： 図 2(a)に示すように、3300 cm^{-1} 付近には 5'OH の振動バンドが初めて観測された。

また Gs と 2'-dGs 間で 5'OH の振動数に約 20 cm^{-1} のシフトがみられ、5'OH が形成する内部水素結合が両者で異なることが示唆される。一方、理論計算から 2'-dGs は 3'OH の内部回転により安定なコンフォーマー 2 種類(3'+、3'a)の存在が初めて明らかとなった(図 3)。このコンフォーマー間のエネルギー障壁は約 1 kcal/mol であり、従って絶対零度付近まで冷

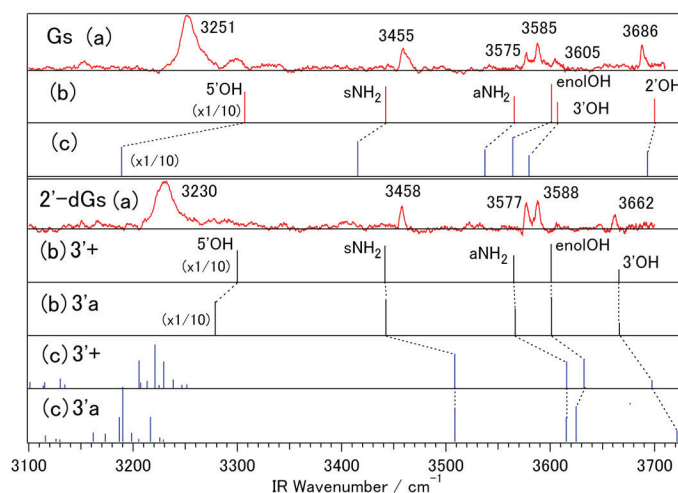


図 2. Gs、2'-dGs の赤外振動スペクトル. (a)実験値 (b)調和振動計算 scaling factor 0.957 (c)非調和振動計算(VQDPT2)

えた分子線中ではそれぞれ安定に存在すると考えられる。図 2(b)に調和振動解析の結果を示す。2'-dGs の 5'OH の振動数はどちらのコンフォマーも実験値と異なるため、帰属は困難である。2 つのコンフォマー間でみられる 5'OH の振動数の違いは、3'OH の内部回転が塩基 N3 と 5'OH 間で形成している内部水素結合の強さに影響を与えていることを示唆している。

NBO 解析: 3'OH と 5'OH の相互作用を調べるため、NBO 解析を行った。表 1、表 2 に示すように、2'-dGs の N3 の孤立電子対と 5'OH の空軌道は Gs (syn) よりも強く相互作用しており、そのため水素結合が強まっていると考えられる。これは実験値にみられる約 20 cm^{-1} のシフトを説明する。また、O3'の孤立電子対との相互作用による安定化は 3'+では、C2'C3'間の反結合性軌道が、3'a では C3'C4'間の反結合性軌道が寄与する。すなわち、両者では環状糖内の炭素間 σ 結合長が異なっており、これが糖全体の構造に影響を与えている。この糖の構造変化が、塩基 N3 と 5'OH 間で形成している内部水素結合の強さに影響を与えていると考えられる。

非調和振動計算: 図 2(c)に非調和振動解析の結果を示す。Gs では 5'OH の基音に共鳴する振動状態はほとんどみられないが、2'-dGs ではいずれのコンフォマーでも強い共鳴とブロードニングが起こる。このことは Gs と 2'-dGs との間で糖の硬さが異なっていることを示している。一方で、2'-dGs の 3'+と 3'a のコンフォマーの帰属は、非調和計算でも調和計算と同様に実験値の説明が困難である。そのため、実験では片方のコンフォマーが測定されていると考えられる。しかし、非調和計算では 3'OH に関連した低振動数モードの寄与を考慮していないため、それを含めることで理論スペクトルは大きく可能性がある。従って、2'-dGs のスペクトルでは 2 つのコンフォマーが同時に観測されていることを現状では否定できない。

以上より、2'-dGs の糖の構造は 2 種のコンフォマーが安定に存在するために、Gs に比べて柔軟になると考えられる。そのため、2'-dGs のように糖の構造変化が非常に低いエネルギー障壁で起こる系では、3'OH と 5'OH 間にみられた遠距離の相互作用が生じやすくなると考えられる。糖の構造変化が起点となり、糖-塩基間の内部水素結合に変化が生じる現象は大変興味深い。

しかし、非調和計算には依然として課題が残っている。現在、低振動数モードからの寄与を考慮した計算を進めている。また非調和ポテンシャルの精度についても検討中である。当日は高次の非調和項を取り込んだグリッドポテンシャルで高精度振動計算を行った結果を発表する予定である。

[文献]

- [1] E. Nir, I. Hünig, K. Kleinermanns, and M. S. de Vries, *ChemPhysChem*, 2004, 5, 131.
 [2] H. Saigusa, S. Urashima, H. Asami, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 3455.
 [3] 浅見, 浦島, 三枝, 分子科学討論会, 2008, 3B02

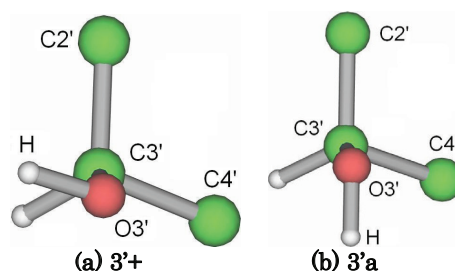


図 3. 2'-dGs の安定なコンフォマー. (a) C2'C3'bond に対して 3'OH がゴーシユ+ (b) C2'C3'bond に対して 3'OH が反平行

表 1. 2'-dGs enol 体 syn の内部水素結合による非局在化エネルギー(kcal/mol)と 3'OH が与える糖への影響.

	N3 - 5'OH $E^{(2)}_{ij}$	3'O - C2'C3' $E^{(2)}_{ij}$	3'O - C3'C4' $E^{(2)}_{ij}$
3'+	19.27	8.08	1.39
3'a	21.83	1.28	7.70

表 2. Gs enol 体の内部水素結合による非局在化エネルギー(kcal/mol)と 2'OH が与える糖への影響.

	N3 - 5'OH $E^{(2)}_{ij}$	2'O - 3'OH $E^{(2)}_{ij}$	2'O - C2'C3' $E^{(2)}_{ij}$
syn	19.05	0.99	8.79
anti	21.59	1.52	12.07