

1A19

紫外-赤外二重共鳴法による 2'-デオキシグアノシンの微細水和構造の決定： グアノシンとの比較

(横浜市大院・生命ナノ) ○浦島周平, 浅見祐也, 三枝洋之

【序】

DNA や RNA の水和について分子論的な理解を深めるため、我々はこれまでに核酸塩基ヌクレオシドの水和構造の決定を試みてきた。従来グアノシン(Gs)は塩基に水和した構造が安定であると考えられていたが、我々は糖への特異的な安定水和構造を見出した[1,2]。

本研究では新たに 2'-デオキシグアノシン(2'-dGs)の一水和物(2'-dGsW₁)と二水和物(2'-dGsW₂)の水和構造を決定し、Gs との比較を行った。その結果、2'-OH 基の有無による水和構造の違いを定量的に説明することができた。

【手法】

2'-dGs 水和クラスターの生成には、レーザー脱離-超音速分子線法を用いた。レーザー脱離-超音速分子線法の詳細はすでに報告を行っている[1]。生成したクラスターに対し、二光子共鳴イオン化(R2PI)分光法による電子スペクトルの測定、および紫外-赤外二重共鳴法による振動スペクトルの測定を行った。また、*ab initio* MO 計算によって各異性体の安定性を見積もった。

【結果と考察】

R2PI スペクトル

図 2 に 2'-dGs および 2'-dGsW_n (n=1,2)それぞれのイオンをモニターして得られた R2PI スペクトルを示す。以下、図に示したようにそれぞれのスペクトルを領域 A-C に分類する。図 2(a)の領域 B に現れているピークはモノマーに由来するピークである。しかし領域 A および C に現れているピークは、キャリアガス

に水蒸気が含まれない場合には観測されない。このことは、水和物がイオン化によって解離してこれらのピークが生じたことを示している。そのため、図 2(b)に示した 2'-dGsW₁⁺のスペクトルの領域 A には図 2(a)と同じピークが現れている。一方領域 C には図 2(a)に観測されたピークが現れていないが、これらのピークは振動スペクトルの測定により一水和物由来であることが明らかとなった。

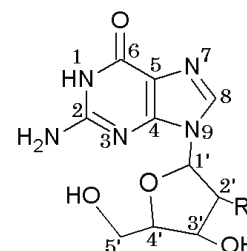


図 1. グアニンヌクレオシド.
(Gs: R= OH, 2'-dGs: R= H)

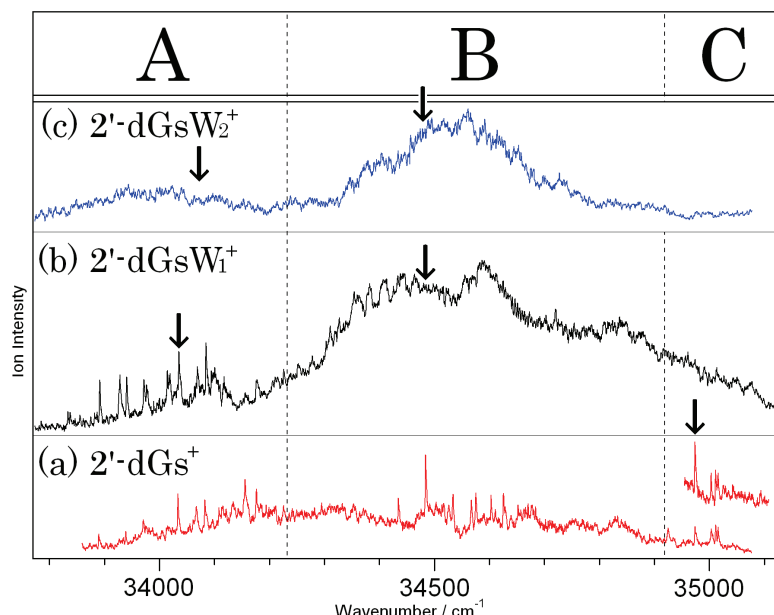


図 2. (a)2'-dGs⁺, (b)2'-dGsW₁⁺, (c)2'-dGsW₂⁺の R2PI スペクトル.
図中の矢印(↓)は振動スペクトルの測定に用いたプローブ光の波長を示す

には観測されない。このことは、水和物がイオン化によって解離してこれらのピークが生じたことを示している。そのため、図 2(b)に示した 2'-dGsW₁⁺のスペクトルの領域 A には図 2(a)と同じピークが現れている。一方領域 C には図 2(a)に観測されたピークが現れていないが、これらのピークは振動スペクトルの測定により一水和物由来であることが明らかとなった。

一水和物

振動スペクトルの測定によって帰属された一水和物の構造を図 3 に示す。領域 A, C に観測される異性体は G_s と同じ水和構造であり、領域 B には図に示した 2 つの構造を含む複数の異性体が観測されていることが明らかとなった。G_s でも領域 B には複数の異性体が観測されており、一水和物に関しては G_s と 2'-dG_s の水和構造に違いがないことが分かる。

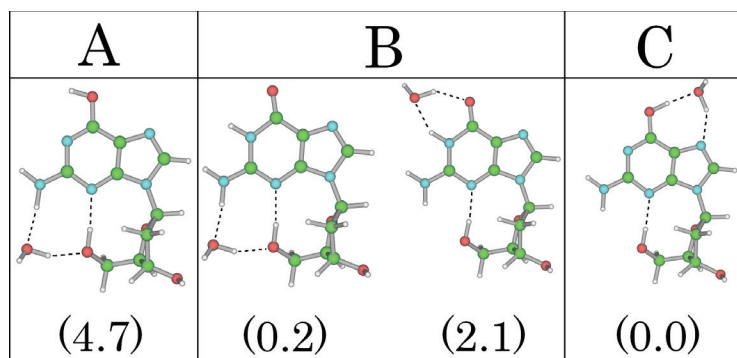


図 3. 各領域に観測されている 2'-dG_sW₁ の構造。
下に付した数値は最安定構造とのエネルギー差[kJ/mol]
(計算レベル: MP2/6-31++G** SP//B3LYP/6-31++G** OPT)

二水和物

G_s 二水和物(G_sW₂)では領域 B に複数の異性体が観測され、領域 A に吸収は見られなかったのに対して、2'-dG_sW₂ ではそれぞれの領域に単独の異性体が観測された。これらは振動スペクトルの測定によって最安定な 2 つに帰属することができた。図 4 に 2'-dG_sW₂ の振動スペクトルと帰属された水和構造を示す。

図 4 に示したように、*ab initio* MO 計算の結果によると 2'-dG_sW₂ では糖に水和した構造 A よりも塩基に水和した構造 B の方が安定となる。それに対して G_sW₂ では 2'-OH と 3'-OH の間に内部水素結合が存在し、水素結合ネットワークが強化されるため、構造 A が最安定となる。これらのことから、2'-OH 基の有無が二水和物の安定性に大きく影響することが明らかとなった。

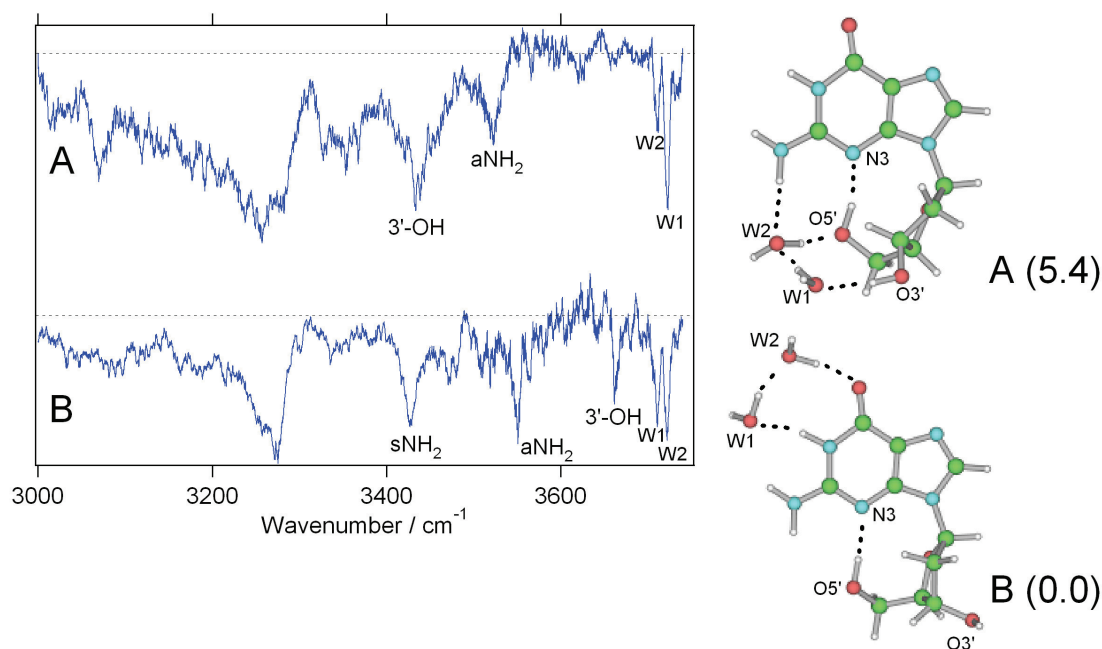


図 4. 領域 A, B(図 2)で測定された 2'-dG_sW₂ の振動スペクトルと帰属された構造。
構造図の横に付した数値は最安定構造とのエネルギー差[kJ/mol]

【引用文献】

- [1] 浅見、浦島、三枝 分子科学討論会 2008, 3B02
- [2] Saigusa, H.; Urashima, S.; Asami, H. *J.Phys.Chem.A* 2009, 113, 3455