

3A02

赤外-紫外二重共鳴分光法によるグアニン-シトシン及びグアニン-グアニン塩基対の 微細水和構造解析

(横浜市大院・生命ナノ¹, 横浜薬科大院・漢²)○浦島周平¹, 浅見祐也¹, 大場正志², 三枝洋之¹

【序】DNA中の核酸塩基は、塩基間の相補的な対合により Watson-Crick 構造(図 1a)と呼ばれる特異的な水素結合を形成している。また一つの鎖上で隣接する核酸塩基間には π 電子による静電相互作用が働き、DNA の二重らせん構造はこれらの相互作用によって安定化している。

このような核酸塩基間に働く相互作用を分子論的に理解するためには、真空中に孤立気相化した核酸塩基対に関する研究が有用であるだろう。このとき生体分子の構造について議論するためにはその周囲に存在する水分子の影響まで考慮する必要があるが、これまでそのような実験は行われてこなかった。

そこで我々は水分子が核酸塩基対の構造に与える影響を解明することを目的として、グアニン-シトシン及びグアニン-グアニン塩基対を対象にその一水和物の微細構造決定を試みた。このとき本研究ではグアニンやシトシンにみられる互変異性を抑制するため、9-メチルグアニン(9MG)及び1-メチルシトシン(1MC)を用いて測定を行った(図 1)。その結果、9MG-1MC は一水和物でも Watson-Crick 構造を維持していることが示唆され、(9MG)₂ も水和の前後で塩基対の構造が変化しないことが明らかとなった。

【手法】レーザー脱離-超音速分子線法によって塩基対及びその一水和クラスターを生成し、二光子共鳴イオン化法により電子スペクトルを、赤外-紫外二重共鳴分光法により振動スペクトルを測定した。また、量子化学計算によって各異性体の結合エネルギーと振動スペクトルを計算した。

【結果と考察】

9MG-1MC

図 2 は 9MG-1MC とその一水和物の振動スペクトルである。9MG-1MC のスペクトルはすでに Abo-Riziq らによって Watson-Crick 構造(図 1a)と帰属されたスペクトルに一致した。[1] 9MG-1MC とその一水和物のスペクトルを比較すると、図中に示したように 9MG, 1MC それぞれの持つアミノ基の反対称伸縮の振動数が水和によって変化していないことがわかる。このことから、9MG-1MC は一水和物においても Watson-Crick 構造を維持していることが示唆される。

得られたスペクトルは単一の異性体によって説明することはできず、さらに紫外吸収がブロードであったため、異性体選択的に振動スペクトルを測定することはできなかつた。しかし得られたスペクトルを計算値と比較することで、図 2 に示した二つの構造を含む複数の異性体が観測さ

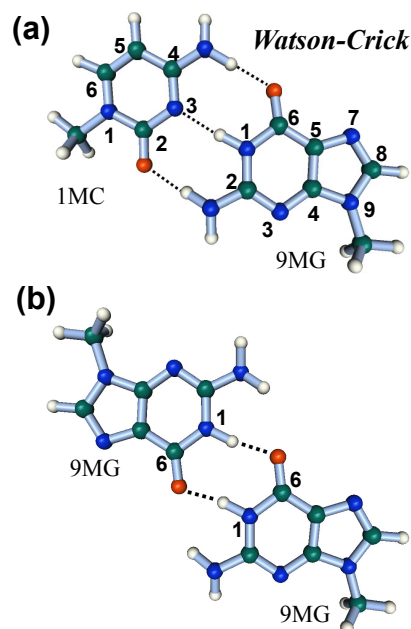


図 1. a. 9MG-1MC, b. (9MG)₂ の最安定構造.

れていることが示唆された。これらの異性体は量子化学計算によって誤差の範囲内で両者とも最安定であるという結果が得られている。

(9MG)₂

図3は(9MG)₂とその一水和物の振動スペクトルである。(9MG)₂のスペクトルは図に示した最安定構造に帰属され、計算された振動スペクトルと極めて良い一致を示した。

この異性体は最安定であるにも関わらずこれまで観測されず、従来この異性体はその高い対称性によって S₁←S₀ 遷移が禁制となるために観測できないと考えられてきた。[2] またこの異性体を構成しているケト体の9MGは励起寿命が短く単量体では観測できないことが知られているが、本研究によって、単量体では観測できない異性体が二量体の形成によって観測されるようになることが明らかとなった。

(9MG)₂とその一水和物のスペクトルを比較すると、(9MG)₂では二つのグアニンが持つアミノ基の伸縮振動が縮退していたのに対し、水和物ではそれぞれ分かれて観測されていることがわかる。これは水和によってクラスターの対称性が失われたことを意味しているが、水和によるアミノ基の振動数の変化が大きいことから、この一水和物は塩基対の構造が水和の前後で変化していないと考えられる。さらに計算によって得られた振動スペクトルとの比較によって、この一水和物は図に示した最安定構造に帰属される。

以上のように、本研究によって9MG-1MC及び(9MG)₂は一水和の前後で塩基対の構造が変化しないことが実験的に示唆された。しかし水和による構造変化まで考慮して量子化学計算を行った結果、塩基対の安定性は計算レベルに強く依存し、二つの塩基がスタッキングした異性体が水和によって安定化することが明らかとなった。計算の詳細はポスター(3P020)で報告する。

【文献】

- [1] A. Abo-Riziq, L. Grace, E. Nir, M. Kabelac, P. Hobza, M. S. de Vries; *Proc. Natl. Acac. Sci.*, 2005, **102**, 20.
- [2] E. Nir, C. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns, M. S. de Vries; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 740
- [3] S. Urashima, H. Asami, M. Ohba, H. Saigusa; *J. Phys. Chem. A*, 2010, DOI: 10.1021/jp102918k

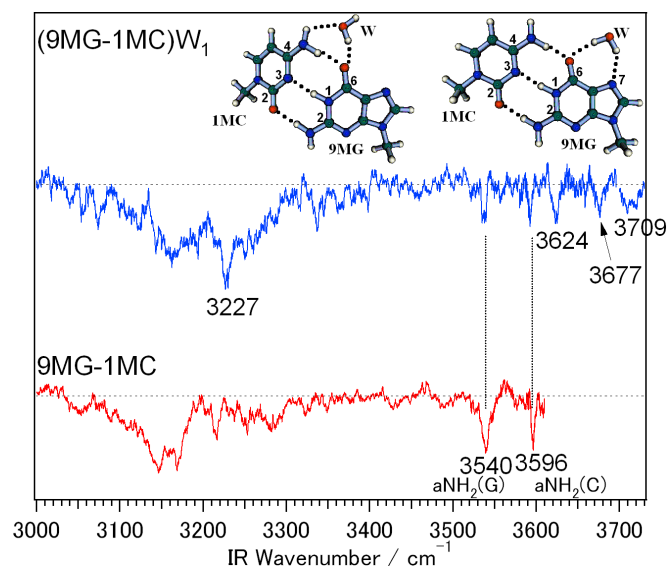


図2. 9MG-1MCとその一水和物の振動スペクトル。aNH₂(C)及びaNH₂(G)はそれぞれ1MC, 9MGの持つアミノ基の反対称伸縮振動を示す。

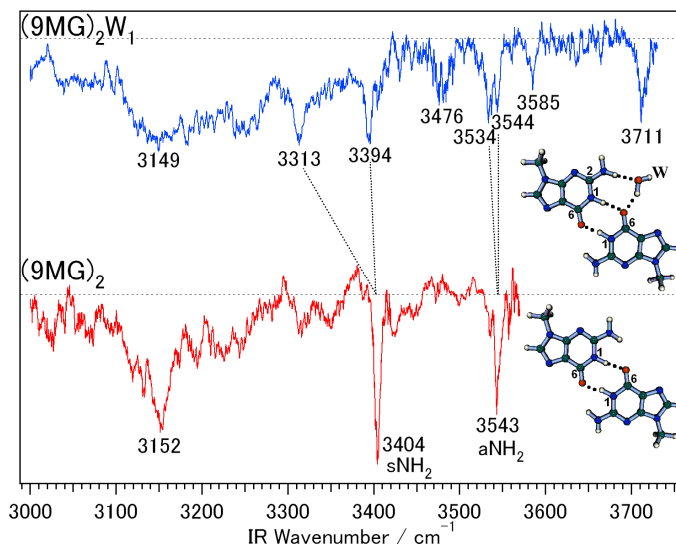


図3. (9MG)₂とその一水和物の振動スペクトル。aNH₂, sNH₂はそれぞれアミノ基の反対称伸縮、対称伸縮振動を示す。