

2P009

ナフチル基の光イオン化を利用した核酸塩基の
レーザー脱離・超音速ジェット分光—keto 体の観測
(東工大・資源研¹, 東工大・生命理工², 横浜市大院・生命ナノ³)
浅見祐也¹, 正木慶昭², 石内俊一¹, 三枝洋之³, 関根光雄², 藤井正明¹

Laser desorption supersonic jet spectroscopy of nucleobase by using photo-ionization of naphthyl group – observation of keto form

(Chemical Resources Lab. Tokyo Tech.¹, Graduate School of Biosci. and Biotech. Tokyo Tech.², Graduate
School of Nanobiosci. Yokohama City Univ.³)

Hiroya Asami¹, Yoshiaki Masaki², Shun-ichi Ishiuchi¹, Hiroyuki Saigusa³, Mitsuo Sekine², Masaaki Fujii¹

[序] DNA の主要な構成要素として知られる核酸塩基は、生体中で遺伝情報の保持、伝達を担う分子として着目され、これまで孤立気相分光を用いた詳細な構造解析が行われてきた。特にグアニン塩基には図1に示すような keto-enol 互変異性体が存在するが、このうち単量体の keto 体は R2PI ス

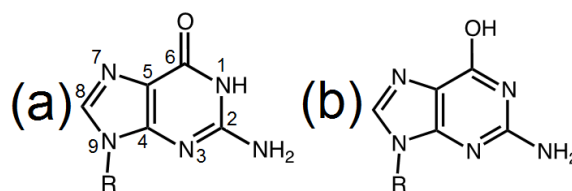


図1. グアニン塩基の keto-enol 互変異性体。
(a)keto 体 (b)enol 体。

ペクトル中には観測されず、enol 体のみが帰属されている。[1] このことは外界からの紫外線による光分解を避けるため、吸収した光エネルギーをサブピコ秒からフェムト秒の時間スケールで超高速失活するためであると理解されている。[2] 従って、ナノ秒レーザーを用いた二光子共鳴イオン化(R2PI)で検出できる核酸塩基の構造は極めて限定的であった。しかし、この結果はグアニン塩基の S1 状態を経由した R2PI によるものであり、これ以外の状態を経由した R2PI では keto 体が観測される可能性も十分考えられる。そこで本研究では、ナフチル基を発色団として用いた核酸塩基誘導体を合成し、その R2PI 及び赤外振動スペクトルの測定を試みた。

[手法] ペプチド核酸(PNA)の合成原料として知られる PNA-G とナフタレン酢酸を Fmoc 法により縮合させ、図2に示すナフチル基を持つグアニン塩基誘導体(PNA-G-Nap)を合成した。また比較のため、PNA-G 同士を縮合させた PNA 二量体(PNA-GG)も同時に合成した。これらの分子をレーザー脱離 - 超音速ジェット冷却法により気相孤立化し、二光子共鳴イオン化(R2PI)した後、TOF 法により質量選別した。さらに、これらの分子の赤外振動スペクトルを赤外 - 紫外二重共鳴分光法により測定した。一

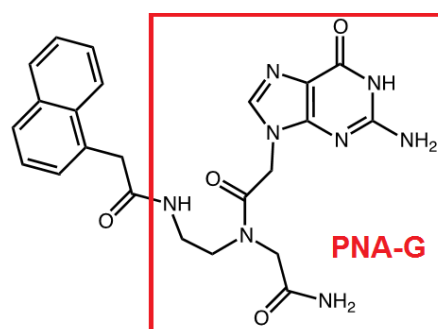


図2. PNA-G-Nap の構造. 赤枠で PNA-G の構造を示した。

方、理論計算により様々な異性体の安定構造を計算した。構造最適化は M06-2X/6-31G(d,p)レベルで行い、相対エネルギー8kJ/mol 以内の安定構造を抽出した。これらの構造について、B3LYP/6-311G(d,p)レベルで調和振動計算を行った。

[結果] ナフチル基の導入による高効率な光イオン化: 図3に示すように、合成したどちらの分子においても親イオンが観測された。しかし、PNA-GG で観測されたスペクトル(図3a)では親イオ

ンの生成が弱く、合成過程の不純物と考えられる 8-Oxoguanine(8-oxoG) や脱離によるフラグメントと考えられる Guanine(G)の生成が顕著であった。このことは、PNA-GG の塩基部の安定構造が enol 体よりも keto 体に偏っているため、R2PI で観測できる構造が極めて少ないことに由来すると考えられる。一方、図 3b に示すナフチル基を導入した分子では親イオンの信号が顕著に観測された。またこのナフチル基の励起状態を経由したイオン化では、観測されるフラグメントの信号が極めて弱い。このことからナフチル基を励起することで、これまで核酸塩基を励起することでは達成できなかった高感度な R2PI が可能になることを初めて明らかにした。

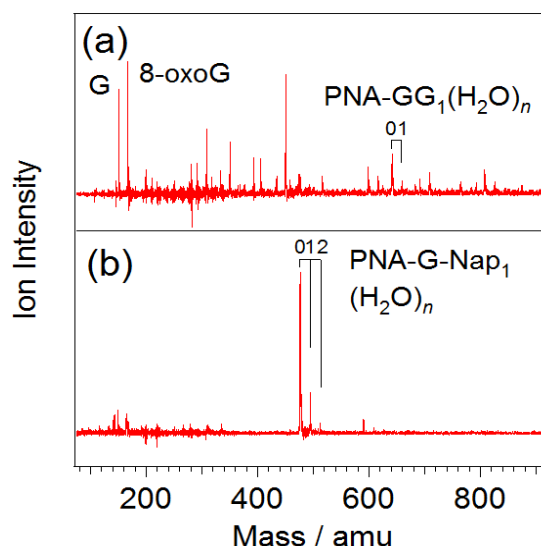


図 3. R2PI による TOF-mass スペクトル。親イオンの水和物も観測されている。

keto 体の観測: 親イオンが顕著に観測された PNA-G-Nap を用いて R2PI スペクトルと赤外振動スペクトルを測定した。その結果、R2PI スペクトルでは 31200cm^{-1} 付近にブロードな吸収がみられた。また赤外振動スペクトルでは図 4 に示すような非常に弱い吸収を示す複雑なスペクトルが観測された。これは複数の異性体が同時にイオン化され観測されていることが主な原因と考えられる。しかしながら、

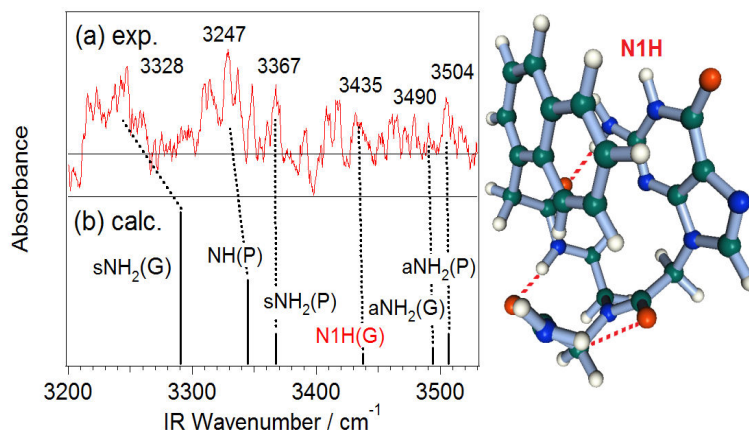


図 4. PNA-G-Nap の赤外振動スペクトル。(a)実験値 (b)調和振動計算。右に調和計算に用いた最安定構造を示した。(G)はグアニン塩基由来の伸縮振動を示し、(P)はペプチド由来の伸縮振動を示している。

理論計算により相対エネルギー 8kJ/mol 以内の安定構造を見積もったところ、1 種の構造のみ安定であることが明らかとなった。そこで、この最安定構造に対して調和振動計算を行い実験値と比較した。その結果、グアニン塩基 keto 体の特徴的な吸収である N1H の伸縮振動を含めていくつかのピークは実験値とよく一致している。またグアニン塩基の N1H の伸縮振動は He nanodroplet 法を用いた測定により既に報告が為されているが、この結果は本研究の実験値と非常によく一致している。[3] このことは観測された異性体の中に、これまで R2PI 法では検出できなかった keto 体が存在する可能性を示唆する。本発表では、より高精度な理論計算を用いて最安定構造以外の異性体が帰属される可能性、及びその他の核酸塩基誘導体で keto 体が観測される可能性についても検討する。

[文献]

- [1] M. Mons, F. Piuze, I. Dimicoli, L. Gorb, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10921.
- [2] S. Yamazaki, W. Domcke, A. L. Sobolewski, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11965.
- [3] M. Y. Choi, R. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7320.