

2P045 アデニン類及びそのクラスターのレーザー脱離超音速分子線分光

(横浜市立大総合理学) 富岡あづさ, 岩瀬英二郎, 片山匠, 三枝洋之

【序論】DNA 塩基の1つである adenine にはいくつかの構造異性体が存在しており、その詳細な電子的性質や反応性は明らかではない。またそのクラスター構造についても数種の存在が示唆されてはいるが、安定性については明確ではない。本研究ではレーザー脱離超音速分子線法を用い、adenine (図1) やそのクラスターの孤立状態での構造や安定性を調べることを目的とした。また種々のメチル基置換体を用いて構造異性体を限定すること(ブロック法)で、クラスター生成における adenine との比較を行った。

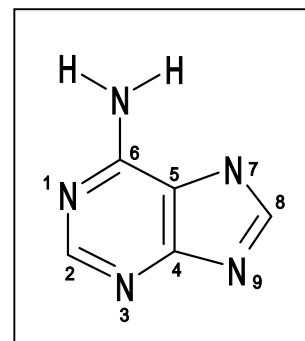


図1 . adenine

【実験】試料として adenine、N6-methyladenine (MADE)、N6,N6-dimethyladenine (DMADE) を用いた。固体試料を加圧して (2500kg/cm^2) ペレット (厚さ約 3mm、直径 5mm) を作成し、サンプルホルダーを用いてパルスノズル先端部に直接装着した。脱離レーザー光として YAG レーザー (532nm) を照射し、気化した試料分子をアルゴンガス (8 気圧) でジェット冷却した。生成した孤立分子やそのクラスターを YAG レーザー励起色素レーザー光 (2 倍波) で多光子共鳴イオン化し、飛行時間型質量分析計で分析した。

【結果・考察】図2に adenine と DMADE の S_1 、 S_0 励起スペクトルを比較した。MADE についてはブロードなスペクトルが adenine と同じ領域に観測された。DMADE のスペクトルには複雑な低振動モードが観測されるが、これは dimethylamino 基の内部回転によるものと帰属した。この低振動モードは p-dimethylaminobenzonitrile のものと類似しており、

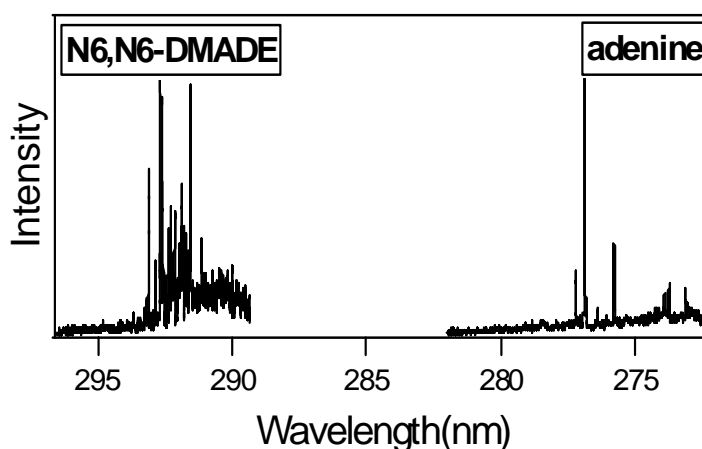


図2 . adenine、DMADE の S_1 、 S_0 励起スペクトル

DMADE の分子内電荷移動状態生成に関与していることを示唆する。図3に adenine、MADE、DMADE の質量スペクトルを示す。adenine、DMADE とともに dimer から水素が2個脱離した dehydrodimer が観測された。adenine dimer は Kleinermanns ら[1]が熱気化させることで生成させているが、レーザー脱離を用いた本研究では観測されなかった。dehydrodimer の構造を検討するため adenine dehydrodimer の S_1 、 S_0 励起スペクトルを測定した (図4)。このスペクトルには2つの adeninyl 基間の torsion によると思われるピーク (*) が観測された。adenine では、DNA 鎖を光照射すると隣接した8位間で化学結合を形成する “photodimer”

が生成することが知られており[2]、本研究で観測した adenine dehydrodimer はこの photodimer の可能性がある。一方、MADE では分子間 dimer が観測され dehydrodimer はほとんど見られなかった。MADE でのみ非破壊的なクラスターが観測されたことから、置換基の位置あるいは結晶構造の違い等の可能性を検討している。そこで現在 9-methyladenine や 6,9-dimethyladenine との比較を行っている。

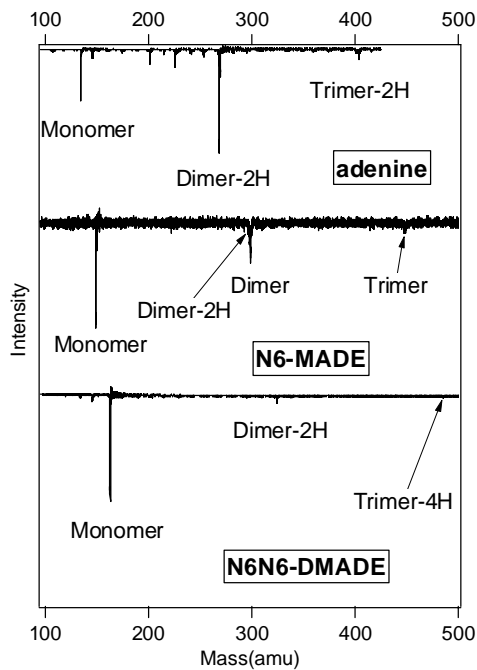


図3．質量スペクトル

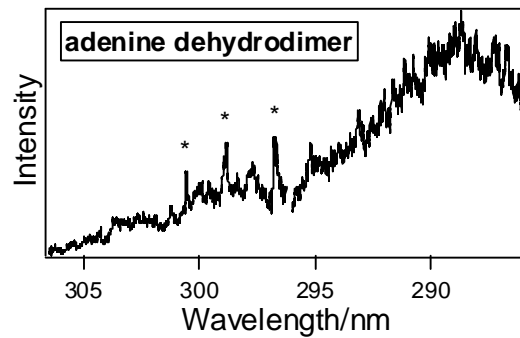


図4．adenine dehydrodimer の S_1 S_0 励起スペクトル

【謝辞】ペレット作成に協力していただいた横浜市立大学総合理学研究科 杉浦央教授に感謝いたします。

【文献】[1]Chr.Plützer,I.Hünig and K.Kleinermanns,Phys.Chem.Chem.Phys.,5,1158(2003)
[2]Kumar et al.,Nucleic Acids Res.,19,2841(1991)