

2P046 金微粒子のレーザーアブレーションによる金 DNA 複合体の形成

((株)コンボン研¹・東大²・豊田工大³) 武田佳宏¹, 真船文隆², 近藤 保³

【序】金の d^8 配位化合物は抗癌剤などの薬剤として興味もたれている。これが抗癌作用を発現する理由は、金の配位化合物が DNA の塩基部分と配位複合体を形成することにより、DNA 依存性酵素の活性を抑制するためである。抗癌作用を有する金の配位化合物として、たとえば $\text{Et}_3\text{PAuBr}_3$ が挙げられる。今回、金微粒子と DNA を混合した溶液中でのレーザーアブレーションにより、直接、金 DNA 配位複合体を形成する新手法を見出したので報告する。

【実験】水で満たした容器の底に金プレートを置き、Nd:YAG レーザーの基本波 1064 nm をレンズで絞り、プレート表面に焦点をあわせてスパッタリングを行うことにより金微粒子を作製した¹⁾。この金微粒子と DNA を混合した溶液に Nd:YAG レーザーの 2 倍波 532 nm を焦点距離 25 cm のレンズで溶液中に絞込み、金微粒子のレーザーアブレーションをおこなった。その後、溶液の可視紫外吸収スペクトルを測定した。

【結果】レーザーアブレーションの前後での溶液の可視紫外吸収スペクトルを比較すると、両者ともに 260 nm 付近と 520 nm 付近にそれぞれ DNA 塩基の吸収と金微粒子の表面プラズモン共鳴に由来する吸収が観察された。さらにレーザーアブレーション後のスペクトルには 360 nm 付近に新たに吸収が観測された (図 1 中の矢印)。また、この 360 nm の吸収強度のレーザーアブレーション強度依存性を図 2 に示す。レーザー強度が 170 mW までは単調に吸収強度は増加するが、それよりレーザー強度が増すと吸収強度は減少することがわかった。また、360 nm の吸収強度はレーザー照射後に時間とともに減衰することがわかった (図 3 参照)。

【考察】この 360 nm の吸収は、金 (III) イオン DNA 塩基配位複合体の塩基窒素原子上の孤立電子が金イオン空 d 軌道へ電荷移動することによる吸収と考えられる。まず、レーザーアブレーションされた金微粒子から金 (I) イオンと金 (III) イオンが放出される。金 (III) イオンの方が金 (I) イオンよりい

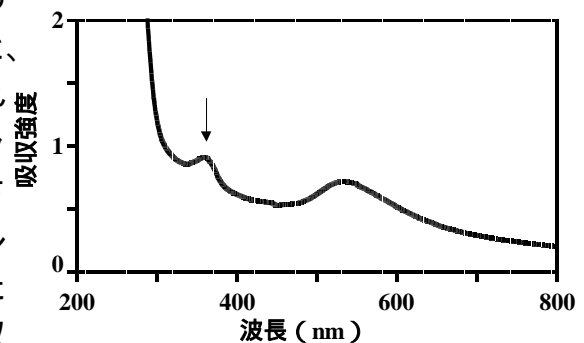


図 1 レーザーアブレーション後の可視紫外吸収スペクトル

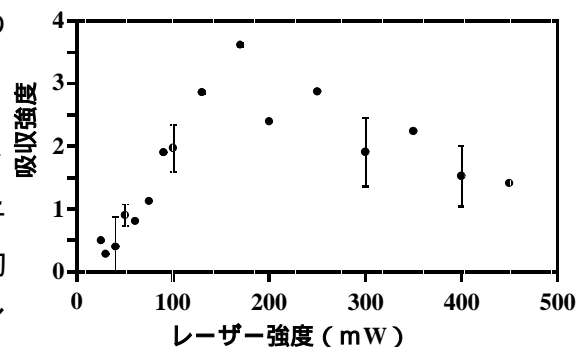


図 2 360nmの吸収とレーザー強度の関係

わゆる硬い酸であるので、金(III)イオンが、同じく硬い塩基である DNA の塩基部分と安定な配位複合体を形成すると考えられる。

配位複合体の形成量はレーザー強度が 170 mW までは単調に増加する。これは金イオンの生成量が増すためと考えられる。またさらにレーザー強度が増すと、配位複合体の形成量は減少する。これは(1)金微粒子周囲の溶媒の温度上昇(2)金イオンと同時に放出された電子による DNA 塩基の酸化(3)DNA の多光子吸収による DNA 塩基の変性により配位複合体の形成が抑制されたためと考えられる。

また、360 nm の吸収強度のレーザー照射後の減衰は、金(III)イオン DNA 塩基配位複合体の分解のためと考えられる。すなわち、金(III)イオンが金イオンと同時に放出された電子により徐々に還元されて金(0)となり、金微粒子に取り込まれていくことによると考えられる。360 nm の吸収強度の半減期は常温で 36 分であった。

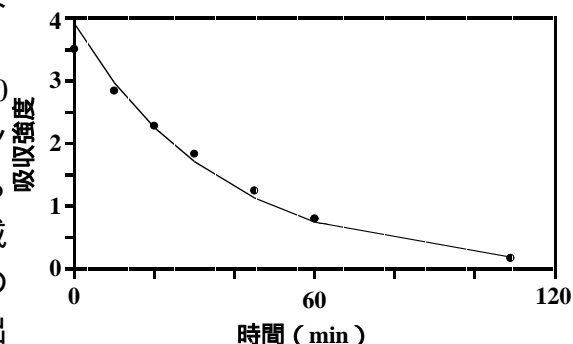


図3 レーザーアブレーション後の 350 nm吸収強度の経時変化

¹⁾ F. Mafuné et al.: *J.Phys.Chem.B*, 105, (2001), 5114-5120