

2B04 DNA 塩基水和クラスターの構造と励起ダイナミクス

(横浜市大国際総合科学、金沢大自然科学*) ○三枝洋之、片山匠、林晃夫*、徳村邦弘*

【序】DNA 二重らせんの周りには多くの水分子が水和しているが、そのうち第一水和殻にある水分子は、バルクの水とは異なる性質を示すことが知られている。これらの水分子のうちリン酸や糖に結合する水分子の性質はよく研究されているが、結合力の弱い塩基に結合したものについてはあまり明らかではない。最近の X 線結晶回折の結果によると、これらの水分子もそれぞれの塩基対の特定サイトに水和していることがわかった。我々は、DNA の塩基対の水和構造を分子レベルで明らかにすることを目的として、これら塩基分子や塩基対の水和クラスターを生成させるレーザー脱離 - 超音速分子線法の開発を行っている。本研究では、図 1 に示した塩基分子の水和ダイナミクスを、質量スペクトルを測定することにより定性的に調べた。更にそれぞれの水和物の 2 光子共鳴イオン化(R2PI)スペクトルを測定することで微細水和構造を検討した。

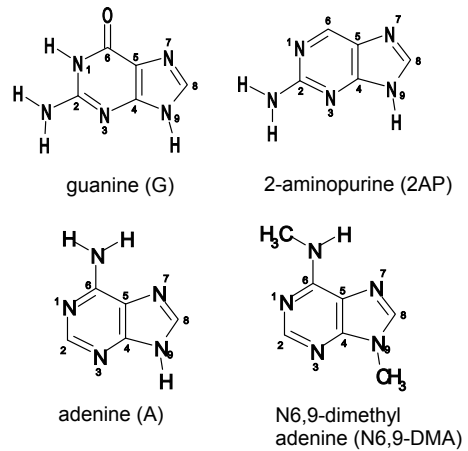


図 1 . 本研究で用いた DNA 塩基類

【実験】塩基分子の固体試料を加圧(2500kg/cm²)しペレットを作成した。自作のレーザー脱離装置を市販ノズル(General Valve 9)の先端部に装着した。この脱離装置の特徴は、生成した試料気体を狭いチャンネルを通過させる(channel type)ことである[1]。YAG レーザーの倍波(532nm)を脱離レーザー光として用いた。数気圧のアルゴンをノズルから噴射し脱離により生成した試料気体と混合することで冷却した。生成したクラスターをスキマーを通してイオン化チャンバーに導入し、2 光子共鳴イオン化した後飛行時間型質量分析計で分析した。水和クラスターはアルゴンガスに少量の水を混合し生成させた。

【結果と考察】

1. Hydrated guanine clusters

図 2 に G 塩基クラスター (G_m)とその水和クラスター (G_mW_n)の R2PI 質量スペクトルを示す。G 塩基クラスターに水和したクラスター G_mW_n ($m \geq 2$)が強く観測され、channel-type の脱離装置を用いると水和物が容易に生成できることがわかる。また G 塩基モノマーの水和物 G_1W_n が殆ど観測されないが、これは

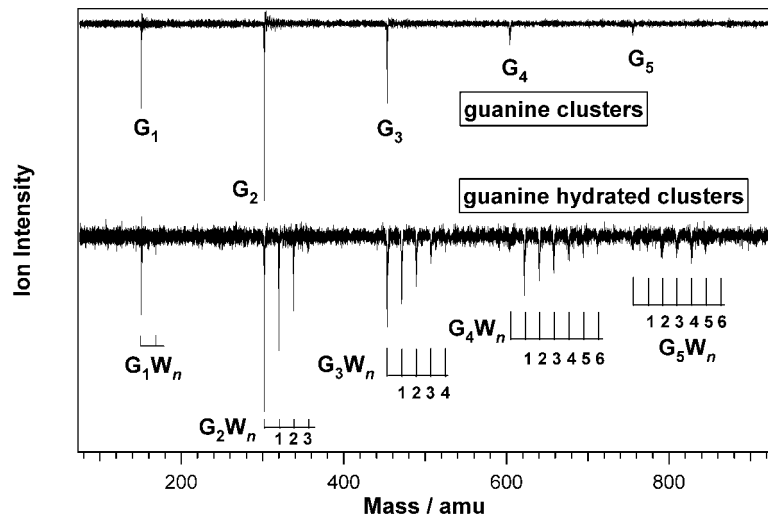


図 2. Guanine とその水和クラスターの質量スペクトル(296.5 nm 励起)

3で述べるアデニンの水和クラスターの場合と類似しており、 G_1W_n の生成効率が小さいか、特異的な励起状態ダイナミクスが存在することを示唆する。

2. $S_1 \leftarrow S_0$ spectra of G_2W_n

本研究の目的の一つは、微細水和構造決定の前提となる分解能の良い電子スペクトルを観測することである。図3にG塩基2量体の一水和物 G_2W_1

と二水和物 G_2W_2 の300nm付近の励起スペクトルを示す。図3(c)に示した無水和物 G_2 の励起スペクトルには2つの構造異性体(G_2 -A, G_2 -B)が観測されるが、これらはいずれもGの9H異性体(図1)と7H異性体間の水素結合型2量体であると帰属されている[2]。現在、一水和物と二水和物がどちらの G_2 異性体に水和したものであるか検討している。

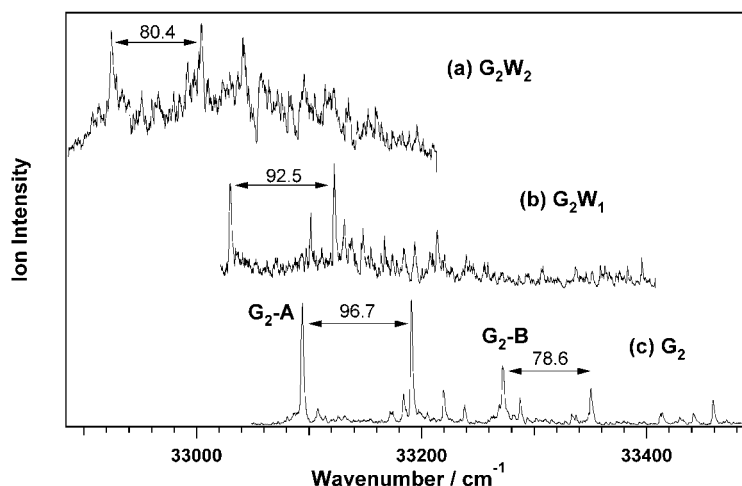


図3. guanine 水和クラスターの $S_1 \leftarrow S_0$ 励起スペクトル

3. Hydrated clusters of N6,9-DMA and 2AP

図4にアデニンのメチル置換体であるN6,9-DMAと、構造異性体である2APの水和クラスターの質量スペクトルを比較した。Kimらは[3]、アデニン水和クラスターのR2PI質量スペクトルには単量体の水和物 A_1W_n が殆ど観測されないことから、 $n\pi^*$ 状態への超高速内部転換と解離が起きていると結論した。図4(a)からわかるように、メチル置換したアデニンN6,9-DMAでも単量体の水和物 $(DMA)_1W_n$ が殆ど観測されない。一方、図4(b)に示した2APの場合は、 $(2AP)_1W_n$ が $n=10$ 程度まで観測される。2APの最低励起一重項状態は $\pi\pi^*$ 状態であり、その寿命(>2ns)はグアニンやアデニンなどのDNA塩基(~1ps)に比べて極端に長い。従って、これがDNA塩基水和物の励起ダイナミクスに関与していることが裏付けられた。またダイマー以上のクラスターの水和物 $(DMA)_mW_n$ ($m \geq 2$)ではこのような励起ダイナミクスが起こらないことは、塩基分子間で安定なエキシマー生成が起こり、 $n\pi^*$ 状態より安定化するためと考えている。また2AP単量体の水和物の励起スペクトルを測定したところ、励起状態プロトン移動を介した異性化反応を示唆するような結果が得られた。

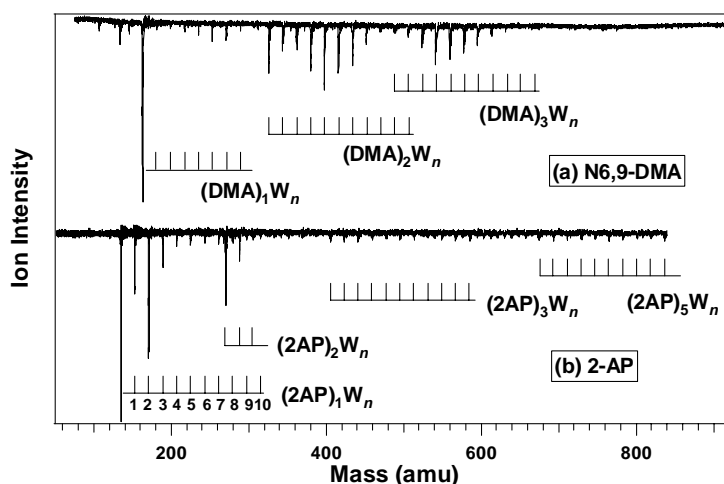


図4. N6,9-DMAと2-APの水和クラスターの質量スペクトル (N6,9-DMAクラスターは熱気化法により生成した)

【文献】 [1] Saigusa, H.; Tomioka, A.; Katayama, T.; Iwase, E. *J. Phys. Chem. A*, submitted.

[2] Nir, E.; Janzen, C.; Imhof, P.; Kleinermanns, K.; de Vries, M. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 740.

[3] Kim, N. J.; Kang, H.; Joeng, G.; Kim, Y. S.; Lee, K. T.; Kim, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6552.