

2P035

レーザー脱離法によるグアニン-シトシン塩基クラスターとその水和物の生成

(横浜市大院国際総合科学)

片山匠, 三枝洋之

【序】DNA 二重らせん構造は、塩基対とその水和構造により大きく支配されている。このような塩基対の構造を決定するためには、レーザー脱離法と超音速噴流法を用いて塩基対を孤立化し分光する方法が有効である。本研究では、Watson-Crick(WC)型DNA 塩基対を形成するグアニン(G)とシトシン(C) (図1) について、レーザー脱離法を用いて G-C 塩基クラスターとその水和クラスターの生成を試みた。

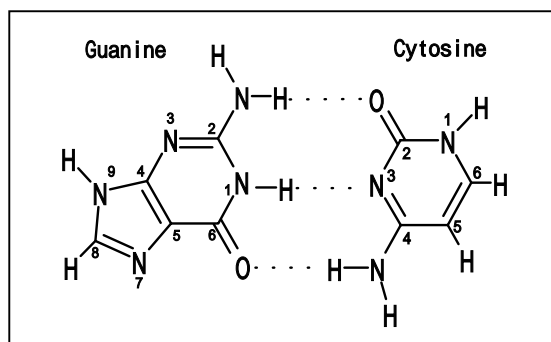


図 1.WC 型 G-C 塩基対

【実験】G と C の粉末試料を 2:1 で混合し、圧力を加えてペレットを作成した。これを市販ノズル(General Valve)の先端部に取り付けたペレットホルダーに装着した。YAG レーザーの倍波(532nm)を用いてレーザー脱離後、キャリアガスとしてアルゴンを用いた超音速噴流法で分子線にした。生成したクラスターを多光子共鳴イオン化(MPI)し、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを測定した。紫外レーザー光を波長掃引して MPI スペクトルを測定した。水和クラスターはキャリアガスに蒸留水を混入して生成した。

【結果と考察】図 2.a に G-C 塩基クラスター $G1C_m$ の質量スペクトル (ex.296.5nm) を示す。G 塩基クラスター $G1$ の他に、 $G1C1$ 、 $G2C1$ 、 $G3C1$ などの G-C 混合クラスターが観測された。この励起波長では $G1C1$ は強く吸収しない。また C_m クラスターがみられないのは、イオン化エネルギーが 2 光子のエネルギーより高いためである。図 3 に $G1C1$ と $G2C1$ の MPI スペクトルを比較する。 $G1C1$ は分子間の水素結合によるシャープな振動構造を示しているが、この塩基対は de Vries ら[1]によ

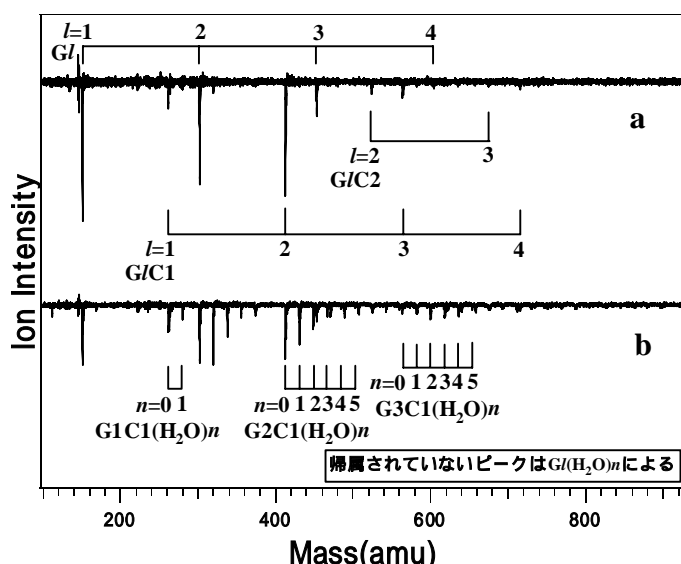


図 2.G-C 塩基クラスターの質量スペクトル

て図1に示した WC 型 G-C 塩基対の C が *enol* 体になった構造であると帰属されている。一方、高次錯体 $G2C1$ はブロードなスペクトルを与えるが、これは塩基分子がスタッキング構造を

とっていることを示唆する。図 2.b に水和クラスター $GIC_m(H_2O)_n$ の質量スペクトルを示す。G1C1 には 1 水和物しか観測されないが、高次の錯体では複数の水和物が観測される。G-C 塩基対 G1C1 の水和物が観測されにくいことから、次の 2 つの可能性が考えられる。

(1)G1C1 と $GIC_m(l=2, m=1)$ のイオン化効率の違い :

DNA 塩基の励起状態の寿命は非常に短い($\approx 1\text{ps}$)が、これは $n\pi^*$ 状態への超高速の緩和が起こっているためと考えられる。Kim ら[2]はアデニンモノマーの水和物が R2PI 質量スペクトルに観測されないことを報告しているが、これを $n\pi^*$ 状態への緩和後、すばやく溶媒蒸発が起こるためイオン化されないと解釈した。G1C1 の水和物に

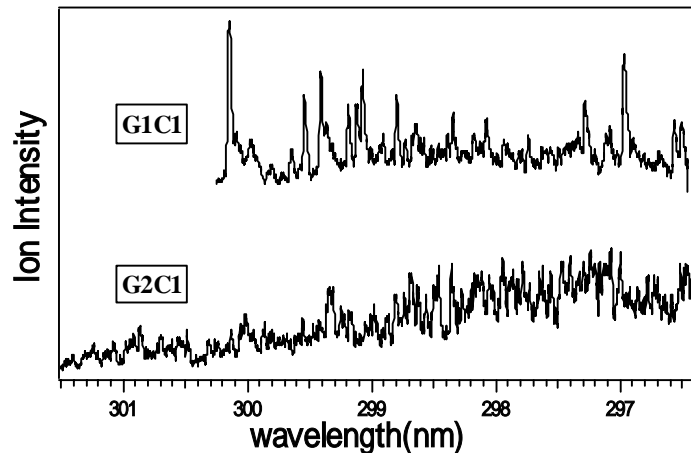


図 3. G-C 塩基クラスターの MPI スペクトル

においても同様に励起状態での解離の可能性が考えられる。一方クラスターの水和物 $GIC_m(H_2O)_n$ では、 G_l や C_m 内部でのエキシマー相互作用により $\pi\pi^*$ 状態が安定化するため、このような緩和過程が存在しないと考えられる。

(2)G1C1 と GIC_m の構造と水和サイト数の違い :

図 3 に示した MPI スペクトルの違いから、G1C1 は水素結合構造であるのに対して、高次の錯体はスタッキング構造をとっていると考えられる。Sivanesan ら[3]は WC 型 G-C 塩基対の水和構造を計算し、スタッキング構造と水素結合構造では、可能な水和数が異なることを示した。この可能性は、特定の水和サイトをメチル基でブロックした塩基を用いて、塩基対構造や水和構造がどのように変化するかを調べることで確認できる。また Kabelac と Hobza ら[4]は、水和数が増加すると G-C 塩基対の構造が水素結合型構造からスタッキング構造へ変化していくことを提案している。これらの結果は、G-C 塩基対の構造と水和ダイナミクスの間に関連があることを示唆しており、今後 DNA 塩基対の微細水和構造の決定を目指して研究を展開する予定である。

【文献】 [1] A. Abo-Riziq, L. Grace, E. Nir, M. Kabelac, P. Hobza, M. S. de Vries, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Jan 4 2005; 102 (1) 20

[2] H. Kang, K. T. Lee, S. K. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 213

[3] D. Sivanesan, I. Sumathi, W. J. Welsh, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 351

[4] M. Kabelac, P. Hobza, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2067