

気相中のグアニン異性体のダイマー形成に関する理論的解析

(横浜市大・院理¹, JST PRESTO²) ○高橋研志¹、三枝洋之¹、立川仁典^{1,2}

[緒言]

アデニン、チミン、シトシン、グアニンはDNA内で塩基対を構成し、遺伝情報を司っている。これらの分子は紫外光を効率よく吸収するが、蛍光の量子収率は極めて悪く、サブピコ秒の無輻射遷移によって、励起状態から基底状態に緩和すると言われている[1]。この無輻射遷移のメカニズムを知る事は、遺伝情報の鍵を握るDNAの光安定性を解明する上で非常に重要である。アデニン、シトシン、ウラシルに関しては、理論的な研究により $S_0 \leftarrow S_1$ のコニカルインターセクションの重要性が報告された[2-4]。

一方、DNA鎖の末端部(テロメア)に含まれているグアニンの塩基対は老化の鍵を握ると言われ、その解析が重要視されている。また、グアニンのモノマーは、4つの互変異異性体7H-keto、9H-keto、9H-enol、7H-enolが存在する。Fig. 1にこれら4つの分子の構造を示す。外部の環境からあまり影響されない気相中でスペクトルを観測したところ、N₁位をメチル基で置換して、7H-keto及び9H-ketoのみに限定するとダイマーは形成されるが、enolのHをメチル置換した場合、ダイマーは全く形成されない事が確認された[5]。

[目的と方法]

我々はグアニンダイマーの形成において、ketoをenolに変えただけで何故、enolを含んだダイマーが観測されないのか、そして、その事とグアニンダイマーの励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲面との間に、どのような相関があるのかを*ab initio* MO法を用いて理論的に解析する。本研究ではGAUSSIAN03プログラムを用い、基底状態に対しては摂動的に電子相関を取り込むMP2/6-31++G(d,p)レベルで評価した。なお、今回は基底状態のモノマー、ダイマーに対するエネルギー、構造、NBO解析、波動関数を中心に発表する。

[結果と考察]

Fig. 2, 3に7H-ketoと9H-keto、7H-enolと9H-ketoのグアニンダイマーの構造を、Fig. 4, 5, 6に7H-keto、9H-keto、7H-enolモノマーの構造とNBO解析の結果を示す。

我々の結果からはFig. 2のダイマーはFig. 3のダイマーより約5kcal/mol安定である事が分かった。一方、Fig. 4, 5, 6から分かる様に、ダイマーを形成する際に大きく関与する部位のNBO解析の結果を比較したところ、7H-ketoでは7H-enolよりもN₂Hの値

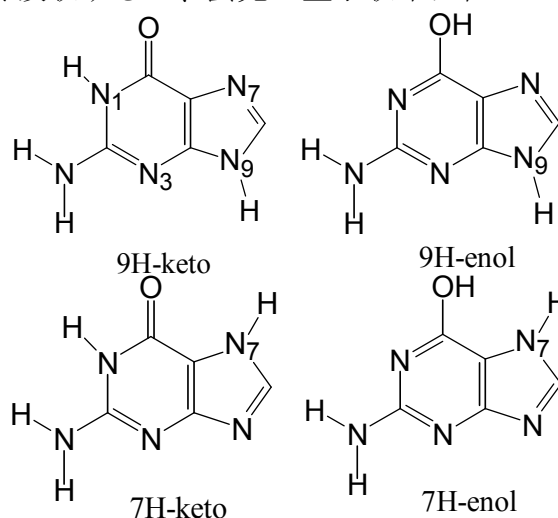


Fig.1 Structures of four guanine tautomers.

が正に大きくなり、また、 N_3 の値は負に大きくなった。この点から9H-ketoに対して、7H-ketoより7H-enolの方が相互作用が弱くなる事が予測でき、7H-enolを含むダイマーが形成されにくくなる一つの要因であると考えている。

ダイマーとモノマーに対する構造、波動関数の解析は当日報告する。

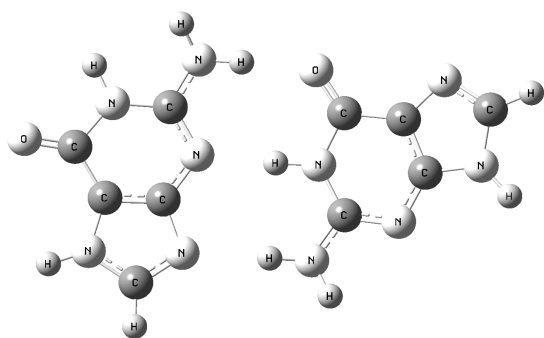


Fig. 2 Structure of 7H-keto_9H-keto dimer

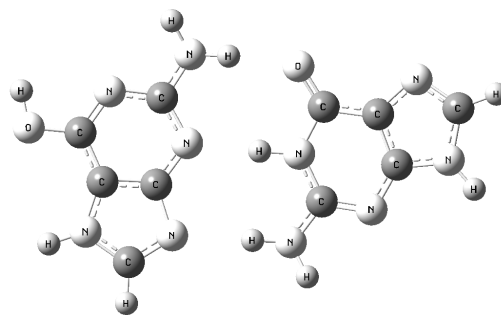


Fig. 3 Structure of 7H-enol_9H-keto dimer

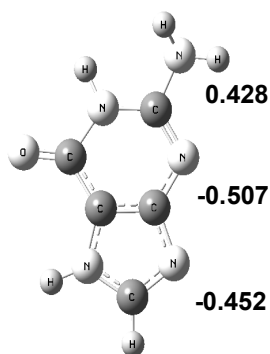


Fig. 4 NBO analysis of 7H-keto monomer

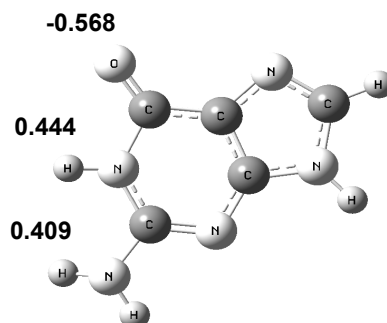


Fig. 5 NBO analysis of 9H-keto monomer

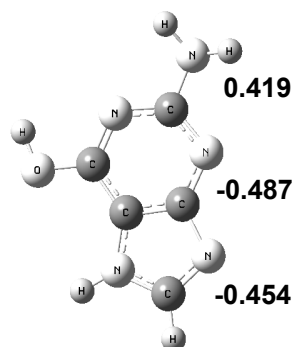


Fig. 6 NBO analysis of 7H-enol monomer

-
- [1] T. Pancur et al, *Chem. Phys.* 313 (2005) 329
 - [2] S. Perun et al, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6257
 - [3] L. Blancafort et al, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10609
 - [4] S. Matsika et al, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 7584
 - [5] 本討論会 口頭発表, 2B11