

ペニングイオン化電子分光を用いた気相状態における DNA 塩基の電子状態

(千葉大工¹・東大院総合²)

○中川亮¹, 解良聡¹, 青木優², 増田茂², 上野信雄¹

【序】DNA塩基は基本的な生体分子であるばかりでなく、最近では電子デバイスの構成要素としても期待されている^[1]。DNAのアルキル化など化学反応の機構解明や機能性薄膜の開発にとって、塩基の価電子状態は極めて重要な役割を果たす。本研究では、DNA塩基および関連分子(アデニン、シトシン、グアニン、チミン、ピリジン、ピリミジン、プリン) (Fig. 1) を取り上げ、それらの価電子状態とりわけ空間電子分布を、紫外光電子分光(UPS)とペニングイオン化電子分光(PIES)によって調べた。ペニングイオン化は、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ による標的分子からの電子引き抜き反応ともみなすことができるため、塩基の親電子反応の反応性に関する知見も得られるものと期待される。

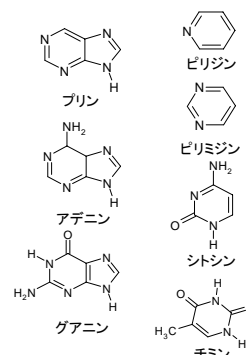


Fig.1 DNA塩基と骨格分子の分子構造

【実験】測定は気体分子用UPS/PIES装置を用いておこなった^[2]。

【結果・考察】Fig. 2 にピリジン、ピリミジン、プリン分子のHe I共鳴線によるUPSと $\text{He}^*(2^3\text{S})$ によるPIESを示す。光電子バンドはOVGF法^[3]とDFT計算(B3LYP 6-311G)を参考にして帰属した。対応するバンドはPIESにも観測されているが、下記の特徴が見出された。

(1) 分子平面内に分布する σ 軌道由来のバンドは弱く、分子平面の垂直方向に広がる π 軌道由来のバンドや窒素の非結合性軌道(n_{N} 軌道)由来のバンドは強く現れる。この結果は、 π 軌道や n_{N} 軌道の空間的広がりが大きく、 He^* と有効に相互作用することを示す。

(2) 光電子バンドと比較すると、ペニングバンドは特有なシフトを示す。すなわち、 n_{N} 軌道由来のバンドは π 軌道由来のバンドよりも大きく低運動エネルギー側(高IP側)シフトする。これはN原子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との引力的相互作用に基づくと解釈される^[4]。このような特徴を利用すると、光電子バンドの帰属を相補的に進めることができる。ピリミジン、プリンの帰属にはいくつかの報告があるが、我々の帰属は光電子の角度分布や波長依存の結果^[5]と一致する。

Fig. 3 にアデニン分子のHe I共鳴線によるUPSと $\text{He}^*(2^3\text{S})$ によるPIESを示す。この分子のPIESにも上記の(1)、(2)の特徴が観測された。また注目されることは、 π 軌道(HOMO)に基づく第1バンドは弱く、 n_{N} 軌道由来の第2バンドは強く観測されていることである。これらの分子軌道波動関数の等高線図をFig. 4に示したが、 n_{N} 軌道はN(1)、N(3)、N(7)原子に偏っていることがわかる。序で述べたように、ペニングイオン化は親電子反応の一種であるため、N(1)、N(3)、N(7)で優先的に電子引き抜き反応が進行することを示す。この結果はアデニンのアルキル化における反応位置とよく対応している^[6]。

チミン、グアニン、シトシンにおいても同様な結果が得られたが、その詳細は討論会で報告する。

【参考文献】

- [1] J.E.Freund, M. Edelwirth, P. Kröbel, and W. M. Heckl, Phys. Rev. B, 55(1997)5394
- [2] Y. Harada, K. Ohno, and H. Mutoh, J. Chem. Phys., 79, 3251 (1983)
- [3] L.S. Cederbaum and W. Domcke, Adv. Chem. Phys. 36 (1977) 205
- [4] Naoki Kishimoto, Masayuki Furuhashi, Koichi Ohno, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 113(2000)35-48
- [5] A. W. Potts, D M P Holland, A B Trofimov, J Schirmer, L Karlsson, and K Siegbahn, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 36(2003)3129
- [6] Shigeyuki Urano, Xu Yang and Pierre R. Lebreton, J. Mol. Struct., 214(1989)315-328

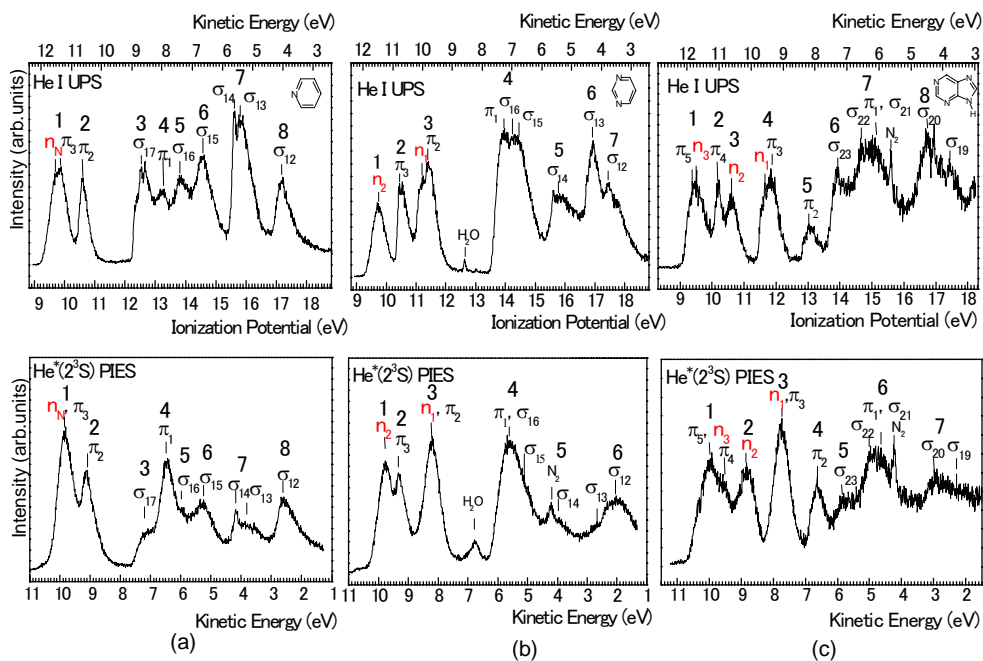


Fig.2 (a)ピリジン(b)ピリミジン(c)プリン He I UPS/He*(2³S) PIES

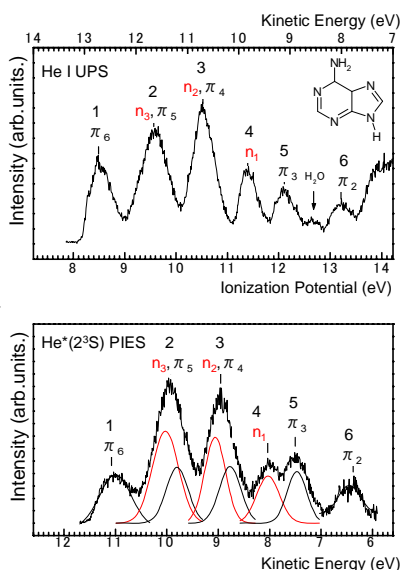


Fig.3 アデニンの He I UPS/He*(2³S) PIES

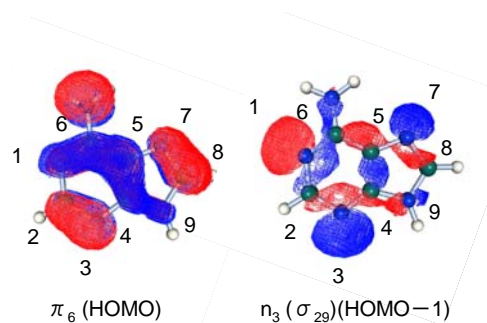


Fig.4 アデニンの分子軌道 (HOMOとHOMO-1)