

## グアニン二量体の励起状態に関する理論的研究

○ 高橋 研志、三枝 洋之、立川 仁典  
横浜市立大学 国際総合科学研究科

### 【緒言】

DNA の末端部(テロメア)にはグアニンを含む塩基対が多く存在し、細胞分裂において重要な役割を果たすと言われている[1]。それら DNA 中の塩基対は紫外線を効率良く吸収するが、蛍光の量子収率は極めて悪い事が報告されている[2]。これは、塩基対が励起状態から基底状態へとサブピコ秒の速い無輻射遷移で緩和する際、コニカルインターセクションが関与している事に原因があり、DNA が紫外線に対して比較的安定である要因の一つとされている[3]。一方、紫外線照射による細胞分裂の促進を示唆する報告もなされており[4]、紫外線と細胞分裂との関係の細部を探る為に、分子単位で観測が可能な気相中において研究が行われてきた[5]。

気相中におけるグアニン単量体に関しては四種類の互変異異性体が観測、帰属された。それら四種類とは、図 1 に示す 7H-オキソアミノ体 (7H-ケト体)、7H-ヒドロキシアミノ体 (7H-エノール体)、9H-オキソアミノ体 (9H-ケト体)、9H-ヒドロキシアミノ体 (9H-エノール体)である。しかし、去年 Mons[6]が、前述の四種類の互変異異性体において、図 2 に示す二種類のケト体の帰属を二種類のオキソイミノ体 (*anti*-,*syn*-イミノ体)の帰属へと修正する報告を発表し、注目を集めている。

一方、気相中におけるグアニン二量体に関しては、二種類の異性体が観測され、Nir[5]が 2002 年に *ab initio* 分子軌道法と UV-IR スペクトルを用いて、① 図 3 に示す最も安定と思われる二量体 (9HK9HK-1)ではなく、図 4 に示すやや不安定な二量体(GG1,GG2)を帰属、そして②観測された二種類の二量体にはエノール体は含まれていない、等を

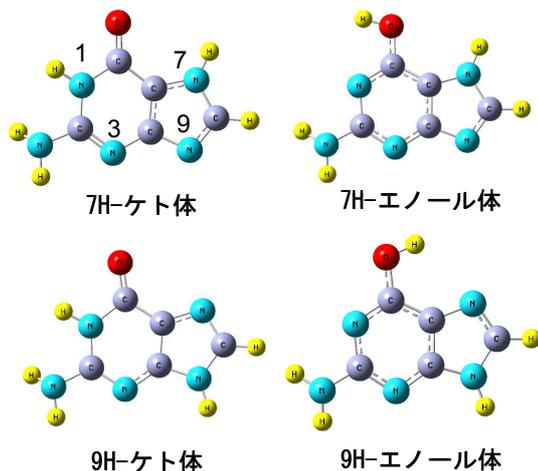


図 1. 暫定的に帰属された四種類のグアニンの互変異異性体

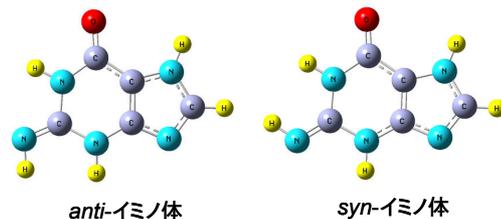


図 2. 新たに帰属された二種類のイミノ体

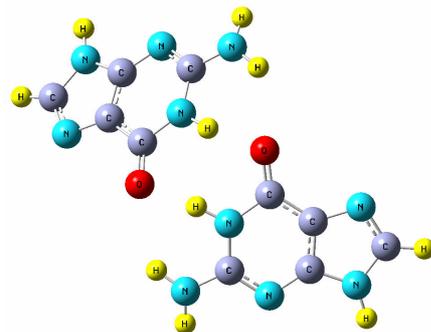


図 3. 最も安定とされているグアニン二量体

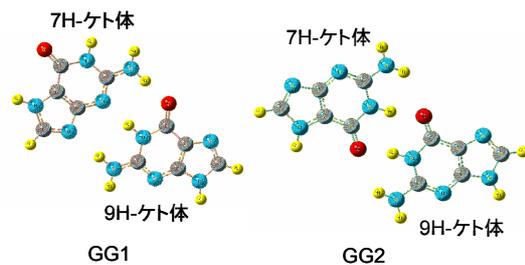


図 4. グアニン二量体の GG1,GG2

発表した。しかし詳細な構造の決定の際に、単量体では存在が示唆されているイミノ体の存在を考慮に入れていなかった。そこで本研究では、*ab initio* 分子軌道法を用い、イミノ体の存在を考慮に入れたグアニン二量体の構造決定を行う。さらに、実験(共鳴多光子イオン化法)の過程に着目する事により、異性体間での二量体励起状態の違いを解析し、なぜ極めて安定である9HK9HK-1が観測されなかったのかを議論したい。

#### 【計算手法】

本研究では GAUSSIAN03 プログラムを用いて、MP2/6-31++G(d,p)レベルでの計算を実行した。二量体の構造決定に関しては、各単量体間の立体構造や電荷を考慮に入れ、7H-ケト体と *anti*-イミノ体、7H-ケト体と *syn*-イミノ体、9H-ケト体と *anti*-イミノ体、9H-ケト体と *syn*-イミノ体、*anti*-イミノ体と *syn*-イミノ体、*anti*-イミノ体と *anti*-イミノ体、そして *syn*-イミノ体と *syn*-イミノ体の組み合わせを考えた。各二量体の構造を最適化し、二量体の解離エネルギーの比較、計算と実験での振動数の比較を行い、実験で観測された二量体にイミノ体が含まれているか、否かを検討した。二量体の励起状態に関して、今回は励起に関与する分子軌道などを中心に考察する。

#### 【結果】

図5に、得られたグアニン二量体の最適化構造(7H-ケト体と *anti*-イミノ体の組み合わせ)の一部を示す。

得られた二量体の中で比較的、解離エネルギーが大きい二量体の振動数と実験での振動数を比較検討したところ、観測されたグアニン二量体にはイミノ体は含まれない事を示唆する結論が得られた。また非常に安定とされるが観測されない二量体と、その種よりはやや不安定であるが観測が示唆された二量体の励起に大きく関与する分子軌道を比較したところ、前者は分子軌道が二量体を構成する単量体間に広がった軌道であるが、後者は各単量体に局在化した軌道である事が分かった。各二量体の解離エネルギー、振動解析、励起に大きく関与する分子軌道に関しては当日、発表する。

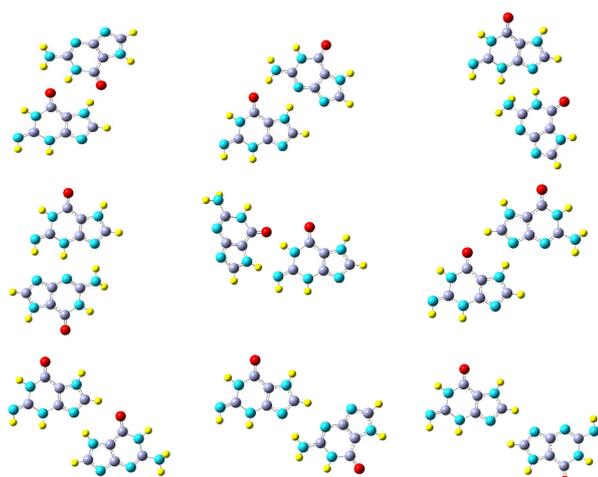


図5. 7H-ケト体と *anti*-イミノ体の組み合わせによる二量体

#### 【参考文献】

- [1] C. B. Harley, A. B. Fitcher and C. W. Greider, *Nature*, 1990, **345**, 458 [2] P. R. Callis, *Ann. Rev. Phys. Chem*, 1983, **34**, 329 [3] H. Chen and S. Li, *Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12360 [4] S. Oikawa, S. Tada-Oikawa and S. Kawanishi, *Biochemistry*, 2001, **40**, 4763 [5] E. Nir, C. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns and M. S. De Vries, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2002, **4**, 740 [6] M. Mons, F. Piuze, I. Dimicoli, L. Gorb and J. Leszczynski, *Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10921