

XPS 法によるフッ化 DNA 関連分子の電子物性研究

Electric properties of fluorinated DNA related molecules revealed by XPS

小沼草太¹, 大原麻希², 横谷明徳^{2,1}

¹茨城大学理工学研究科, 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

²量子科学技術研究開発機構 〒263-8555 千葉県稲毛区穴川 4-9-1

Sota ONUMA¹, Maki OHARA, and Akinari YOKOYA^{2*}

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,
2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

² Institute for Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Sciences and
Technology, Inage-ku, Chiba 263-8555, Japan.

1 はじめに

ハロゲン元素の一つである臭素 (Br) は DNA に取り込まれることで細胞の放射線感受性を高めることが知られている。Br を含んだ DNA 関連分子は Br 周辺の局所でバンドギャップが小さくなり、金属に似た性質を持つことを光電子分光法 (XPS) により我々は明らかにしてきた[1]。おそらく Br 周辺に局在化した“金属様”の性質が、DNA 分子中における電荷移動を促進し DNA 損傷の生成を促進していると推測される。本研究では Br と同族のフッ素 (F) を含んだ DNA 関連分子についての XPS を行うことで、その内殻束縛状態及び価電子状態を調べた。ハロゲンの中でも一番軽い元素である F が、Br と同様に DNA 分子の物性を変えるかどうか非常に興味を持たれる。

2 実験

F を含むウラシル (FU), FU を塩基に持つヌクレオチド (FdUMP), ウラシル (U), ウラシルを塩基に持つヌクレオチド (dU), 及びヌクレオチド (dUMP) の 5 つの試料を測定試料とした。FU, U, dU は水にほとんど溶解しないため粉末を錠剤成型器を用いたペレット試料を作成した。FdUMP 及び dUMP は水溶液を作成後、Al 板に滴下、乾燥させた薄膜試料を作成した。BL-27A の光電子分光ステーションで、2,500eV の X 線を用いた窒素、酸素及び炭素の内殻と、価電子帯の XPS 測定を行った。

3 結果および考察

N 1s 軌道, O 1s 軌道, C 1s 軌道における光電子スペクトルを図 1 に示した。N 1s 軌道において最大で約 0.8eV のピークシフトが見られたことから、F やデオキシリボース、リン酸基の存在は各元素周りの電子状態に僅かな影響を与えることが明らかになった。C 1s 軌道のスペクトルの U と FU で観測された 2 ピークへの分裂は他のハロゲン化した塩基の際にも報告されており、六員環中における炭素が 2 つの異なる電子状態を取り得ることを示しており、デオキシ

リボースやリン酸基がこれらの状態間の差を小さくする方向に働いていると考えられる。

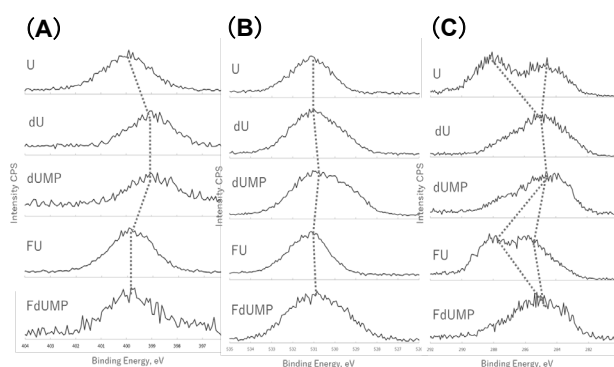


図 1 : N 1s 軌道 (A), O 1s 軌道 (B), C 1s 軌道における光電子スペクトル

価電子帯領域における光電子スペクトルを図 2 に示した。

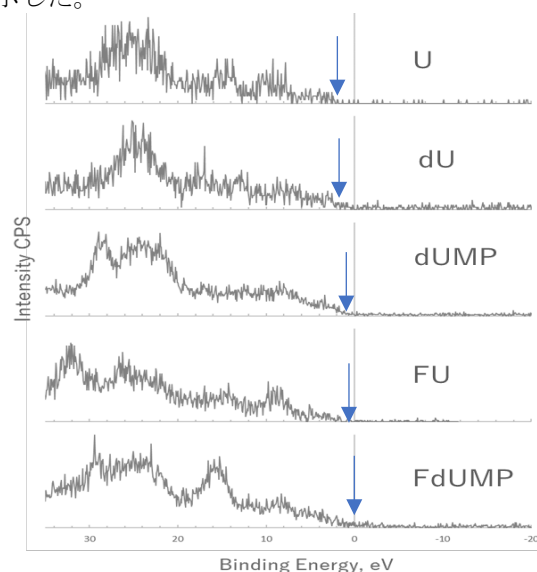


図 2 : 価電子帯領域における光電子スペクトル。矢印は光電子強度がゼロとなるエネルギーを示す。

光電子の収量が0となる結合エネルギーを、表1に示した。Fの存在は、バンドギャップをより小さくすることが明らかになった。またFの有無によらず塩基>ヌクレオシド>ヌクレオチドの順に価電子帯の結合エネルギーが小さくなる傾向が見られた。このことから、DNAの分子骨格を構成する糖（デオキシリボース）及びリン酸基の存在もバンドギャップを小さくする効果があることが分かった。

表1 価電子帯と価電子帯のエネルギーギャップ (eV)

塩基	FU	1.4	U	2.5
ヌクレオシド	—	—	dU	2.0
ヌクレオチド	FdUMP	0.4	dUMP	1.0

我々が過去に報告したように[1], BrUでは価電子帯の結合エネルギーほぼ0 eVである。BrUと異なりFUの価電子帯では1.4 eVという比較的大きな結合エネルギーのため、塩基単体としては絶縁体としての性質が主となると考えられる。しかしFUを含むヌクレオシドでは、これが0.4 eVとなりDNA中でのバンドギャップは小さく金属化した性質を帯びると考えられる。

我々は、Brの場合はDNAの分子骨格上を流れてきた電子あるいは正孔は塩基部位まで非局在化し、結果的に脱Br損傷が生じるモデルを提唱している[1]。しかしFの場合はこのような電荷の非局在化は起こりにくいため、DNA損傷の生成メカニズムがBrとは異なることが予想される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、JAEAの馬場祐治博士、QST所属の泉雄大さんには、光電子分光測定及びそのスペクトル解析に関して大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。また本研究は、科研費(Grant Number JP20H04338)、文科省Q-LEAPフラッグシッププログラム(JPMXS0120330644)、及びQST未来ラボの支援を受けて実施しました。

参考文献

[1] M. Hirato *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 14836-14847 (2023).

* yokoya.akinari@qst.go.jp