

# 糖の低エネルギー電子付着による脱水機構の理論的解明

○藤田知貴 高柳敏幸 (埼玉大学 理学部基礎化学科)

高いエネルギーを持った電子が生体に照射されると、生体内の分子をイオン化させて DNA やタンパク質を損傷させることはよく知られている。これまではイオン化エネルギーより低エネルギーの電子は DNA 損傷に関与しないと考えられていた。しかし、2000年に Boudaïffa らが行った実験により、低エネルギーの電子による DNA 損傷が確認された<sup>[1]</sup>。以降、生体分子への低エネルギー電子衝突実験が行われた。Sulzer らや Illenberger らのグループは、フルクトースやリボースに電子を照射する実験を行い、ほとんどエネルギーを持たない電子が糖を分解することを明らかにした<sup>[2][3]</sup>。

理論研究も行われている。Sommerfeld はフルクトースのアニオンの電子状態を理論計算で求めた。その結果、大きな双極子モーメントを持つ環状フルクトースが電子を捕らえて、その後、環を開くことが糖から水を脱離させる初期段階であると提案している<sup>[4]</sup>。しかし、ほぼゼロに近いエネルギーの電子が、フルクトースやリボースを分解するメカニズムは明らかになっていない。

以上の背景から我々は、理論計算を利用して、フルクトース及びリボースの環開裂と水脱離の反応経路を調べた。下の図は鎖状フルクトースのアニオンが遷移状態を経て水が脱離していくときの構造変化とエネルギー変化を示している。詳細は、当日報告する。

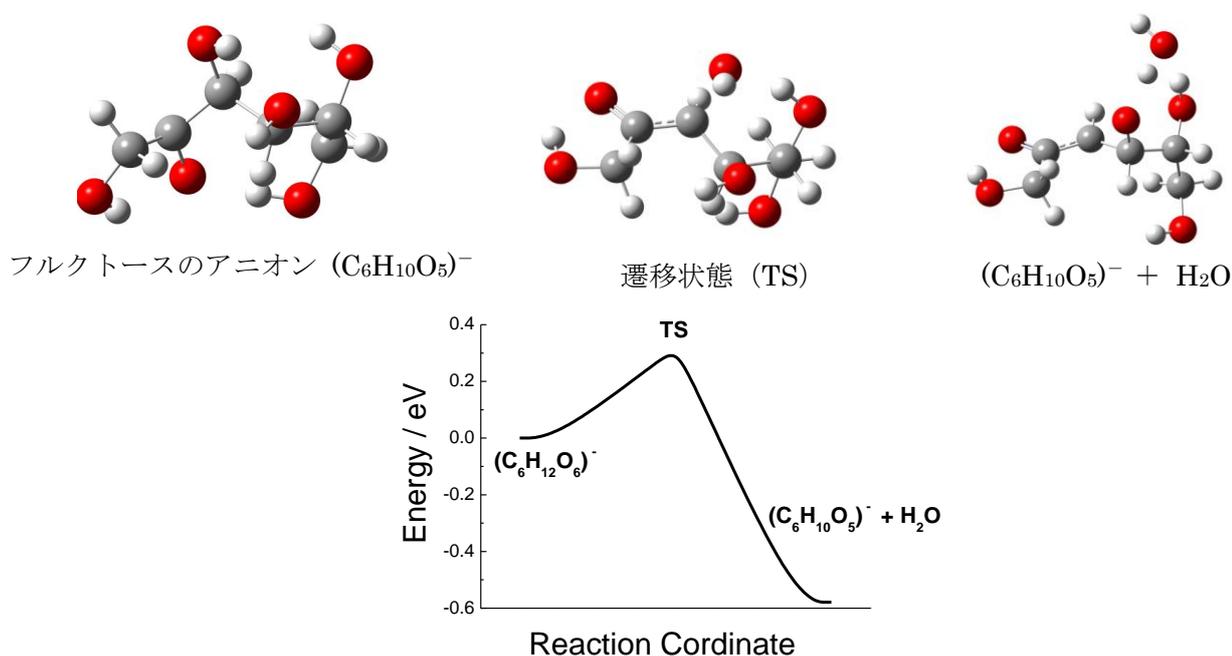


図. フルクトースの脱水機構の構造変化とエネルギー変化

CAM-B3LYP / 6-311++G(d,p)レベルで計算を行った。

[1] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).

[2] P. Sulzer, S. Ptasińska, F. Zappa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 044304 (2006).

[3] I. Bald, J. Kopyra, E. Illenbeger, *Anew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4851 (2006).

[4] T. Sommerfeld, *J. Chem. Phys.* **126**, 124301 (2007).