

1E02

DNA 塩基グアニンの光物理についての理論的研究： なぜケト - アミノ体は多光子共鳴イオン化で観測されないのか

(ミュンヘン工科大) ○山崎祥平、Wolfgang Domcke

DNA 塩基は、紫外光を強く吸収するにもかかわらず、光化学反応による損傷を起こしにくい。即ち、光に対して安定である。これは光励起された塩基が円錐交差 (conical intersection; CI) を通る無輻射過程によってピコ秒またはそれ以下の時間スケールで元の電子基底状態に戻るからであると考えられている。このため、これらの塩基の電子励起状態における振る舞いについて実験・理論両面から興味を持たれている。

DNA 塩基の一つであるグアニンについて、その電子スペクトルが二光子共鳴イオン化 (resonant two-photon ionization; R2PI) によって調べられてきた。グアニンの R2PI スペクトルは複数のバンドを持ち、各々が異なる互変異性体に対応している。ところが最近の実験により、基底状態で最もエネルギーの低い異性体である 9H- 及び 7H-keto-amino 体 (図 1a,b) に対応するバンドが R2PI で観測されていないことが分かった。しかも一方で、7H-enol-amino 体 (図 1c) や 7H-keto-imino 体 (図 1d) といったエネルギーのより高い異性体に対応するバンドが観測されている。この実験結果は、二つの keto-amino 体の励起状態寿命が高速な無輻射過程によって非常に短くなり、そのせいで多光子共鳴イオン化が起こりにくくなっていることを示唆している。特に、9H-keto-amino 体は biologically relevant tautomer つまり DNA 二重らせん中でグアニンが実際に取っている形態であり、その励起状態におけるエネルギープロフィールを知ることは重要である。

我々は、上に挙げたグアニンの 9H-keto-amino 体 [1] 及び 3 つの 7H 異性体 [2] について、光励起されてから CI に至るまでのポテンシャルエネルギー面を *ab initio* 計算によって調べた。DNA 塩基における無輻射過程の経路については、分子変形の仕方では分類すると二通りのメカニズムがこれまでに提案されている。一つは、六員環部分の面外変形によって ${}^1\pi\pi^*$ 状態 (または ${}^1n\pi^*$ 状態) が基底状態との交差に到達するもの、もう一つは、NH 結合の解離によって ${}^1\pi\pi^*$ 状態から ${}^1\pi\sigma^*$ 状態を経由して基底状態に緩和するものである。本研究では、面外変形については二重結合部分のねじれ角を、NH 解離についてはその結合長を反応座標に選び、他の分子自由度に対して励起状態の構造最適化を行うことで、二つの緩和メカニズムのそれぞれについてポテンシャル曲線を計算した。構造最適化は CASSCF/DZP レベルで行い、さらに動的電子相関の効果を取り入れるために、得られた構造において CASPT2/TZP レベルでエネルギーの再計算を行った。

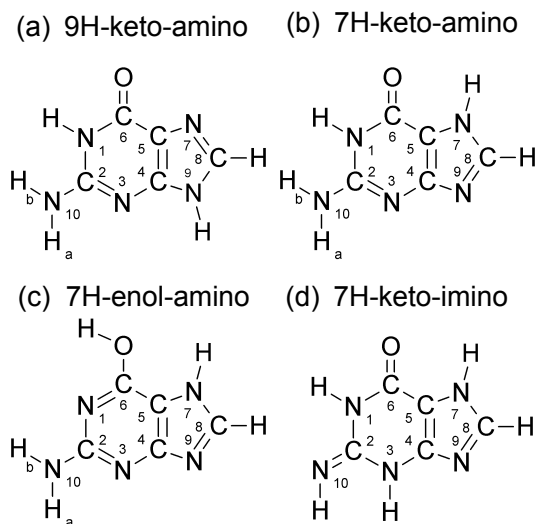


図 1: グアニンの主な互変異性体。

主な結果は以下の通りである。面外変形のメカニズムについては、二つの keto-amino 体においてエネルギー障壁無しで CI に至る経路が得られた。図 2 に 9H-keto-amino 体の CI 構造及びそこに至るまでのポテンシャル曲線を、図 3a に 7H-keto-amino 体の CI の構造を示す。7H-enol-amino 体及び 7H-keto-imino 体については、CI そのものは存在する (図 3b-d) が、そこに至るまでのポテンシャル面が大きなエネルギー障壁を持つ。一方、NH 解離のメカニズムにおいては、 $^1\pi\pi^*$ 状態から $^1\pi\sigma^*$ 状態への遷移について 9H-keto-amino 体が四つの異性体の中で最も小さなエネルギー障壁を持つことが分かった。図 4 に、基底状態の分子構造における σ^* 軌道及び二つの NH 結合に関するポテンシャル曲線を示す。

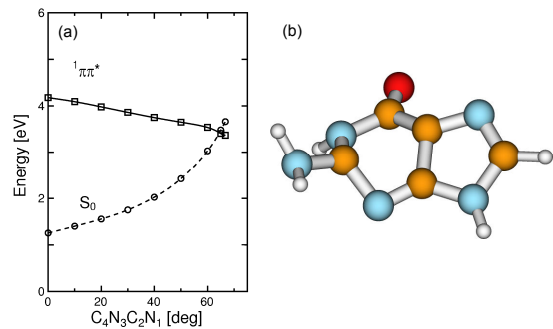


図 2 : (a) 面外変形に対する 9H-keto-amino 体のポテンシャルエネルギー曲線。(b) 9H-keto-amino 体の CI 構造。

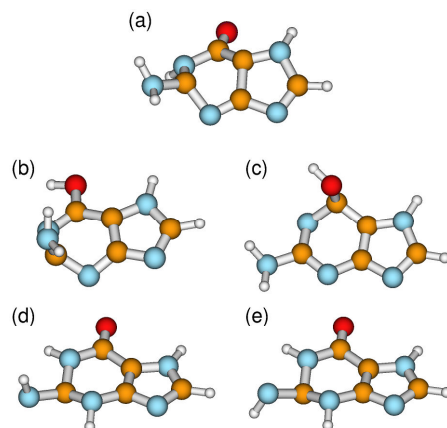


図 3: 7H 異性体の CI 構造。(a) 7H-keto-amino、(b)(c) 7H-enol-amino、(d)(e) 7H-keto-imino。

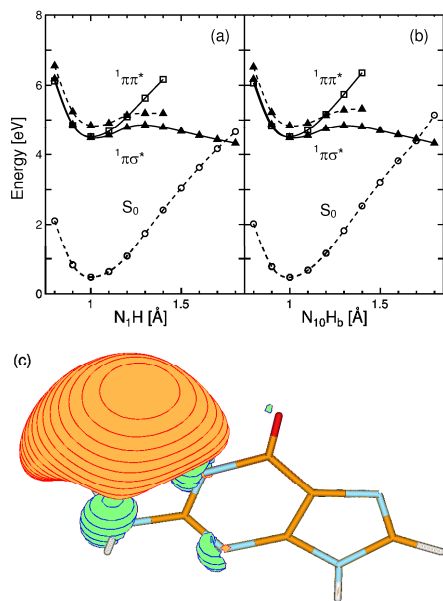


図 4 : (a)(b) NH 解離に対する 9H-keto-amino 体のポテンシャルエネルギー曲線。(c) 9H-keto-amino 体の σ^* 軌道。

以上の結果より、多光子共鳴イオン化において 9H や 7H の keto-amino 体が観測されない原因は、これらの緩和過程の存在にあると考えられる。また、DNA 塩基は進化の過程で光に対して安定になるような構造が選ばれてきたと言われている[3]。この点からも、keto-amino 体のみがこのような光安定性を示すという結果は興味深い。

【参考文献】

- [1] S. Yamazaki, W. Domcke, and A. L. Sobolewski, submitted.
- [2] S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7090 (2008).
- [3] C. Sagan, *J. Theor. Biol.* **39**, 195 (1973); A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Europhys. News* **37**, 20 (2006).