

## モノメチルアデニンの励起状態に関する理論的研究

(お茶大院人間文化創成科学) 栢沼愛, 鷹野景子

【序】DNA 塩基のアデニンは、紫外光の照射により電子励起状態に遷移しても非放射過程により速やかに電子基底状態に戻る。そのため、光化学反応によるダメージを受けにくく、光に対して安定である。同様の性質はアデニンの N9 位に結合した水素原子をメチル基で置換したモノメチルアデニンでもみられる。メチル基の結合位置によりモノメチルアデニンには 4 種の異性体が存在する(図 1)。水溶液中において、電子励起状態に留まる時間が 9MA、3MA、1MA では約 200 fs であるのに対し、7MA のみが長く 4 ps である、という報告がある<sup>1)</sup>。このことから、N7 位の非共有電子対が第一励起状態の寿命に関与することが推測されている。一方、気相中において、7MA と 9MA が励起状態に留まる時間はほぼ等しいという報告がある<sup>2,3)</sup>。本研究では、構造のわずかな違いや溶媒の存在が、電子励起状態から基底状態に戻る反応経路におよぼす影響について、*ab initio* 分子軌道法を用いて考察、議論する。

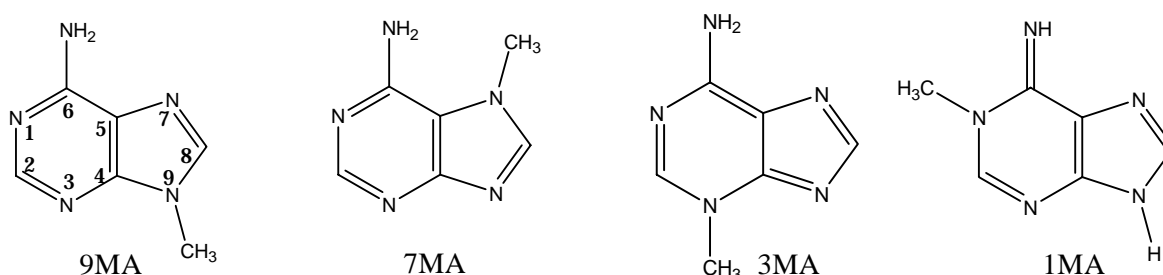


図 1 メチル基の結合位置が異なる 4 種のモノメチルアデニン

【方法】9MA および 7MA を対象とした。まず、孤立分子に対し、5 状態を考慮した状態平均多配置 SCF (SA-CASSCF) 法を用いて、電子基底状態および励起状態の安定構造や 2 つの電子状態が交差する構造 (conical intersection) を探索することにより、分子が電子基底状態から電子励起状態に遷移した後、基底状態に戻るまでの反応経路を調べた。基底関数は 6-31G(d,p) を使い、CASSCF 計算の active space には (HOMO-2) ~ (LUMO+2) の 6 電子 6 軌道 (軌道 5 つ、軌道 1 つ) を採用した。計算プログラムは MOLPRO を用いた。反応経路において重要な構造が、溶媒によりどのような影響を受けるかを調べるため、誘電体モデル (PCM) および周囲に複数の水分子を配置した supermolecule 法を用いて、エネルギー一点計算を行った。supermolecule における水分子の配置は、MD 計算 (MM+力場) により決定し、電子状態計算を行った。これらの計算により、どの分子軌道や電子状態が影響を強く受けるのか、影響の受け方の異性体間での違いについて考察する。

【結果と考察】基底状態で CASSCF 法により最適化した構造における各状態のエネルギーを表 1 に示した。遷移モーメントは 9MA では  $S_4$  が最も大きかった。7MA では  $S_2$  が最も大きく、次いで  $S_4$  が大きかった。このことから、紫外光を照射されると、主にこれらの電子励起状態に遷移が起これと考えられる。基底状態の最適化構造 ( $S_0(\text{min.})$ ) は、9MA、7MA とともに平面で

ある(図2)。第一励起状態の最適化構造( $S_1(\text{min.})$ )は、9MAではC2が環平面から少しずれており、7MAではアミノ基の水素が環に対し垂直方向を向いている(図3)。また、基底状態と第一励起状態の conical intersection (CI01)は、9MAではC2が環平面から大きくずれており、7MAで

表1 CASSCF最適化構造における5つの電子状態の相対的なエネルギー(eV)

	9MA		7MA	
	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2
$S_0$	0	0	0	0
$S_1(n^*)$	6.30	5.83	6.03	5.55
$S_2(n^*)$	6.40	5.53	6.30	5.36
$S_3(n^*)$	6.82	6.44	6.65	6.05
$S_4(n^*)$	7.16	6.08	7.79	6.48

は環が折れ曲がり六員環と五員環が接近している(図4)。CASSCF計算の結果、 $S_1(\text{min.})$ はCI01よりもわずかにエネルギーが低く(9MA:0.4 eV、7MA:0.2 eV)両方とも容易に $S_1(\text{min.})$ からCI01へ至ることができると考えられる。より高い励起状態間の conical intersection(CI12、CI23、CI34)においても、六員環部分に構造の変化がみられる。特に、9MAではC6-N1結合とC2-N3結合が、7MAではC4-C5結合とC2-N3結合が伸びている。これらの結果は、先行する理論的研究による、「アデニン(9H-アデニン)において六員環のゆがみが反応経路に関連している」という考察と一致している<sup>4)</sup>。溶媒を考慮した結果に関しては、当日報告する。

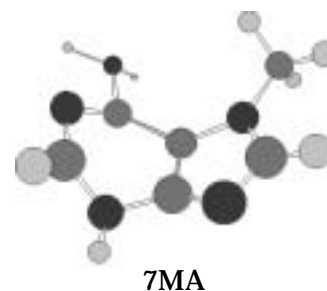
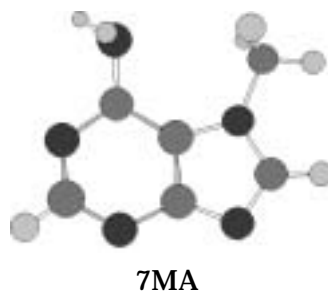
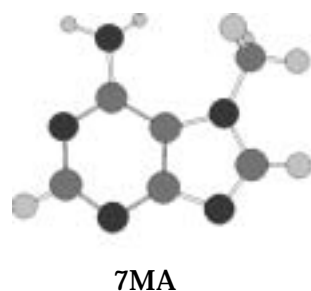
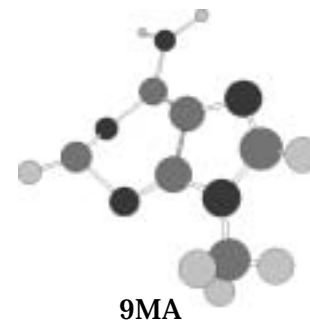
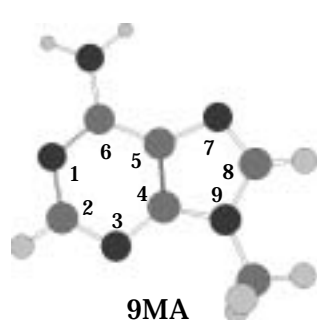


図2  $S_0(\text{min.})$ の構造

図3  $S_1(\text{min.})$ の構造

図4 CI01の構造

- 1) B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13594.
- 2) H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko, S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12958
- 3) H. Kang, B. Jung, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 6717.
- 4) S Perun, A. L. Sobolewski, W. Domcke *Chem. Phys.* **313** (2005) 107