

DNA 塩基グアニンの電子励起ダイナミクスに及ぼす水和の影響

(横浜市大院・生命ナノ) 浅見祐也, 浦島周平, 〇三枝洋之

【序】

近年、DNA 塩基の特異的な電子励起ダイナミクスに興味が高まり、多くの実験的及び理論的研究が報告されている。しかし、このような核酸塩基の周りには多くの水分子が特定の構造を持って水和しているため、紫外線照射による励起ダイナミクスや光化学反応性などを議論するためには、水分子の影響を考慮する必要がある。我々は昨年の本討論会で、電子励起状態の寿命がフェムト秒スケールであると考えられているグアニンの amino-keto 互変異性体 (図 1) が、水和によりナノ秒レーザーによる二光子共鳴イオン化 (R2PI) 法でも観測できることを報告した[1,2]。このことは、励起状態の構造が水和により変化したため寿命がピコ秒あるいはそれ以上に長くなったことを示唆している。そこで本研究では、CASSCF 法を用いて 9-メチルグアニン(9MG)とその一水和物の電子励起状態での構造の違いを理論的に解明することを試みた。9-メチル置換体を用いた理由は、グアニン単体で存在する 7H-9H の互変異性を阻害するためである。

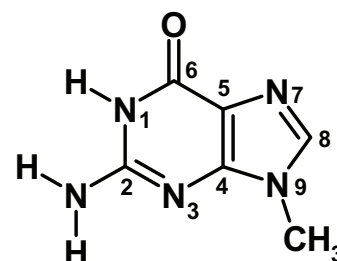


図 1. 9MG の amino-keto 構造

【計算手法】

基底状態の構造最適化はすべて MP2/6-31++G**で行った。9MG 単量体の励起状態計算は CASSCF(18,13)/6-31G**で行い、一水和物は CASSCF(18,14)/6-31G**を用いた。active space は $\pi\pi^*$ 励起状態を計算するために、 π 軌道の他に N3 の lone pair を占有軌道に考慮した。励起状態のエネルギーは $S_0:S_1=1:1$ で状態平均化した energy 一点計算で見積もった。

【結果】

R2PI スペクトル: 図 2 に、ナノ秒レーザー R2PI により観測された 9MG とその一水和物の電子スペクトルを示す。単量体の R2PI スペクトルは enol 体と帰属され、天然の DNA に存在する keto 体はこのスペクトル領域には観測されていない。また、enol 体には、OH 基の方向により syn あるいは anti の 2 つの rotamer が存在するが、このスペクトルは N7 の方向へ向いた enol-anti 体と帰属されている。一方、図 2(b)に示した一水和物のスペクトルには、2 つの異性体が観測される。このうち、モノマーの 0-0 バンドより短波長に観測されるピーク(+440 と +477 cm^{-1})は図に示すように、anti-enol 体の OH 基と N7

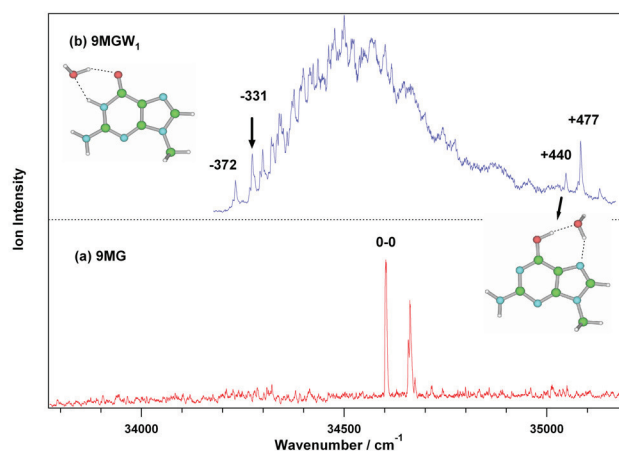


図 2. 9MG とその一水和物の R2PI スペクトル。赤外振動スペクトルから決定された一水和物の構造を示した。

より短波長に観測されるピーク(+440 と +477 cm^{-1})は図に示すように、anti-enol 体の OH 基と N7

に水分子が架橋した構造を持つ異性体である。長波長側には -372 cm^{-1} を起点とした複雑な振動構造を持つスペクトルが観測され、赤外スペクトル測定の結果、この異性体は図中に示したように、keto 体の N1H と O6 に水和したものである結論とした。この複雑な振動構造と異常な強度分布から、この異性体は電子励起状態で大きく構造変化が起こっていることが推測される。

電子励起状態の構造：keto 体については、基底状態の安定構造から C4N3N1C2 の二面角を 10° ずつ動かし、CASSCF 法を用いたエネルギー一点計算を行った。図 3 に示すように、さらに基底状態の構造を 0° とし、プリン塩基面から面外に変角した構造の歪みを評価するために、図 4、図 5 の横軸には $180^\circ - \text{C4N3N1C2}$ の値を採用した。

【単量体】プリン塩基面から約 60° 面外に変角した構造が最安定となった。これは 9H グアニンの $\pi\pi^*$ 励起状態で見られる最安定構造と一致している。このことから、塩基 N9 位にメチル基が置換しても、グアニンと同様に conical intersection(CI)によるフェムト秒スケールの緩和過程が示唆される。したがって、keto 体は R2PI スペクトルに観測されないと考えられる。

またこの計算結果から、energy 一点計算により評価したポテンシャルでも最安定構造が得られることが確かめられた。

【一水和物】単量体と同様の条件で energy 一点計算を行った結果、 10° と 50° に 2 つの安定構造が存在することが明らかとなった。 50° の構造では基底状態と励起状態の energy gap(ΔE)が、単量体の場合の 60° 付近に相当する。このことから、 50° 付近の構造では CI が起きていると示唆される。しかしながら、 10° 面外に変角した構造近傍では、 ΔE が大きく、基底状態に緩和するとは考えにくい。またこの構造は単量体には存在しないため、水和によって新しく生じた安定構造である。したがって、 50° 面外に変角した構造が CI を起こしていたとしても、 10° 面外変角した構造は R2PI スペクトルに観測されると強く示唆される。

このように水和によって電子励起状態の安定構造が変化することは、生体中での核酸塩基の光物理を考える上で大変興味深い。

【文献】

- [1] 浅見、浦島、三枝 第2回分子科学討論会, 3B02.
- [2] H. Saigusa, H. Asami, S. Urashima, J. Phys. Chem. A, 113, 3455 (2009).

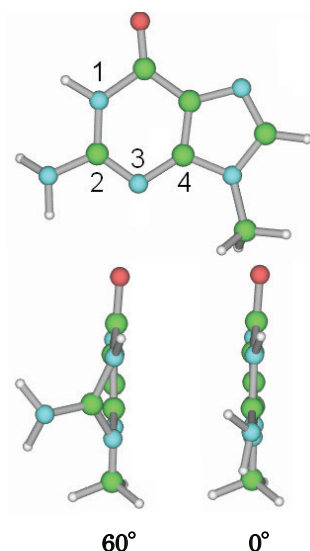


図 3. 9MG-keto 体. $180^\circ - \text{C4N3N1C2}$ の値で基底状態からの構造の歪みを評価した。

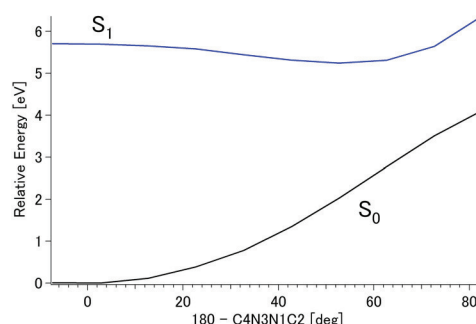


図 4. 9MG-keto 体の $\pi\pi^*$ 励起状態ポテンシャル. CASSCF(18,13)/6-31G** レベルで一点計算. $S_0:S_1=1:1$ で状態平均化した。

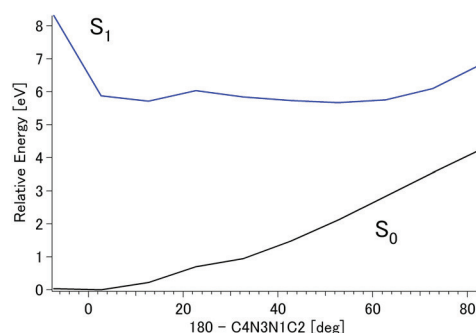


図 5. 9MG-keto 体一水和物の $\pi\pi^*$ 励起状態ポテンシャル. CASSCF(18,14)/6-31G** レベルで一点計算. $S_0:S_1=1:1$ で状態平均化した。