

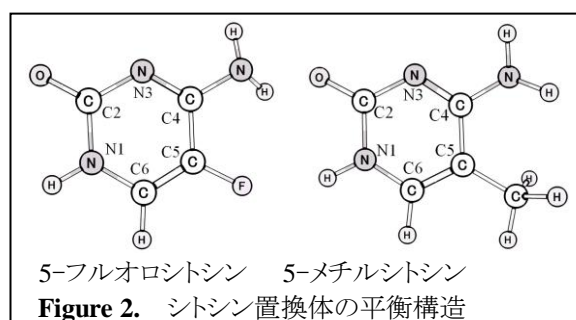
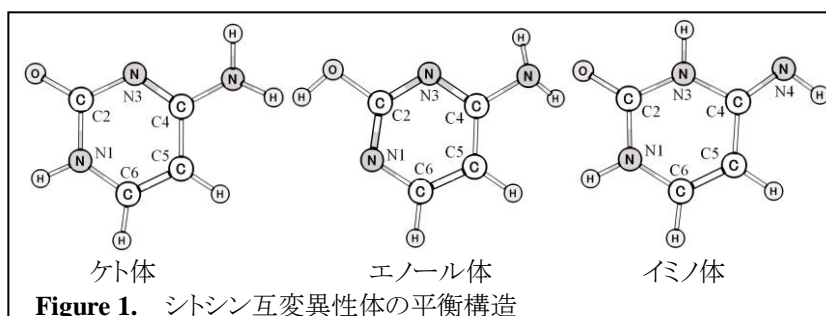
【緒言】 太陽光 UV による DNA/RNA の損傷は、免疫機能の低下や老化、皮膚ガンなど、多くの健康被害の要因となっており、その光損傷機構の解明に向けて、核酸塩基の電子状態や紫外光励起後のダイナミクスに対し、実験・理論を問わず活発な研究が続けられている。近年の実験技術の向上により、単分子 DNA/RNA 塩基が紫外領域に吸収帯を持ち、励起寿命が 1 ps 程度と非常に短いことが明らかになった^[1]。また、DNA/RNA 塩基対間の水素移動反応による無輻射失活過程の存在も示唆されており^[2]、これらの光吸収後の超高速減衰過程が、DNA/RNA の紫外線損傷に対する防御機能に深く関わっていることがわかってきた。

DNA 塩基の一つであるシトシンは、気相中での励起寿命が約 820 fs であることが実験より報告されており^[3]、これまでに励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)に基づく理論的研究が数多く行われてきている。

DNA 塩基には、光化学特性の異なるいくつかの互変異性体が存在し、シトシンの場合には、Fig.1 に示すように一般にシトシンと呼ばれるケト体に加え、エノール体、イミノ体の 3 つの構造が主に存在する^[4]。2009 年に各互変異性体の時間分解スペクトルが得られ、特にケト体からイミノ体、エノール体への光異性化反応が励起寿命に関与することが報告された^[5]。しかし、その機構に関する理論的な研究はまだほとんど行われていない。

また、シトシンの置換体についても時間分解測定が行われており、5-メチルシトシンについては 7.2 ps、5-フルオロシトシンについては 88 ps の励起寿命が測定された^[6]。Fig. 2 に示すように、これらの置換体はシトシンとほとんど同じ分子構造にもかかわらず、励起寿命が大きく異なることから、置換基が励起状態ダイナミクスに及ぼす効果についても興味深い題材となっている。これらの置換体にも互変異性体が存在することが実験から示されているが、その理論的研究はほとんど行われておらず、置換基の効果も含めてその励起状態ダイナミクスの解明が求められている。

本研究では、シトシンのケト体、イミノ体、エノール体に対して、*ab initio* 電子状態計算によりポテンシャル曲面を調べ、さらに *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算を適用し、反応メカニズムと励起寿命を議論する。さらに、5-フルオロシトシン、5-メチルシトシンについてもケト体、イミノ体、エノール体について同様の計算を行い、これらの結果から、シトシン置換体



および互変異性体の光励起ダイナミクスを議論する。

【計算手法】 シトシンおよびシトシン置換体の各互変異性体の電子基底状態と励起状態に対し、CASSCF/DZP の計算レベルで *ab initio* 電子状態計算を行った。CASSCF 法の活性空間は、8つの π 軌道と窒素、酸素の孤立電子対を含む14電子10軌道とし、基底状態(gs)、 $\pi\pi^*$ 、 $n_O\pi^*$ 、 $n_N\pi^*$ の4状態を考慮した状態平均CASSCF法を適用した。主要な点のエネルギーを計算した後、励起状態での全自由度を考慮したAIMD計算を行った。状態間遷移については、Tullyの最少遷移数アルゴリズムを採用した^[7]。

【結果と考察】 *ab initio* 電子状態計算を行いポテンシャル曲面の形状を調べた結果、 $n_O\pi^*$ - $\pi\pi^*$ 状態間と各励起状態($n_O\pi^*$ 、 $n_N\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$)-gs間にそれぞれ円錐交差(CI)が見つかった(Fig.3)。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起された後、CIを通じて基底状態に戻ってくる幾つかの経路が確認された。

さらにAIMD計算から、光励起後のダイナミクスが明らかになった。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起した後、 $n\pi^*$ 状態を

経由し、 S_1 の最安定構造付近に到達する(Fig.3左)。その後、 $n_O\pi^*/gs$ 、 $n_N\pi^*/gs$ のCIを通じて基底状態に遷移する様子が確認された(Fig.3右)。

同様の計算をシトシン互変異性体に対してもを行い、その結果を比較した。ポテンシャル曲面の形状は互変異性体ごとに大きく異なっており、AIMD計算から得られる減衰時間もそれぞれの互変異性体で異なることが明らかとなった。

また、シトシン置換体に対しても同様に互変異性体の計算を行った。それぞれの分子において、互変異性体同士の励起状態は非常によく似ており、トラジェクトリーの統計平均から得られた励起寿命にも相関が見られた。

本研究では、シトシンおよびシトシン置換体の互変異性体である10種類の分子に対し、ポテンシャル曲面の形状とAIMD計算に基づき光励起ダイナミクスと置換基の効果を議論した。計算データの詳細と置換基の効果に対する考察については当日報告する。

参考文献：

- [1] *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004). [2] *Science* **306**, 1765 (2004). [3] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2796 (2004). [4] *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2308 (1989). [5] *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16939 (2009). [6] *J. Phys. Chem. A* **109**, 4431 (2005). [7] *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).

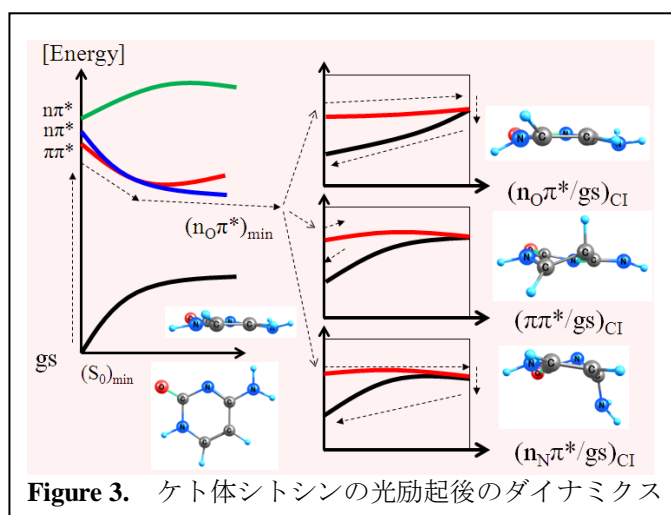


Figure 3. ケト体シトシンの光励起後のダイナミクス