

3P097

9-メチルグアニン-水和物の電子状態とその性質

(¹新潟大院・自然, ²新潟大・理, ³横市大院・生命ナノ, ⁴大阪府大院・理, ⁵東北大院・理)

○ 伊藤悠太¹, 浅見祐也³, 三枝洋之³, 小関史朗⁴, 河野裕彦⁵, 島倉紀之²

【序論】

DNA や RNA を構成する核酸塩基は、200–300nm の光を吸収し易く、潜在的に紫外光に冒され易い。しかし、それらが日光にさらされても、突然変異やガンを誘発する光化学反応は起こりにくい。近年、実験技術の向上により、DNA を構成する核酸塩基の単量体や水和物の挙動や寿命が明らかになってきている。これらの実験事実と理論研究から、円錐交差を経由した無放射失活経路によって効率的に光化学反応が抑制されていることが分かっている。昨年の本討論会で、我々はアデニン、チミン、ウラシル単量体の無放射緩和過程について報告した。¹

核酸塩基は生体内で周囲の水分子と水和しており、水和した核酸塩基の光励起に対する挙動は、生体内での核酸塩基の励起ダイナミクスなどを考える上で非常に重要である。浅見らは、グアニンの keto 体における N1H および C6O に水和した keto-9-メチルグアニン-水和物の R2PI スペクトルが複雑な振動構造を持つことから、電子励起状態が大きく構造変化していると推測した。² 今回、我々は keto-9-メチルグアニン-水和物 (図 1) に着目し、その電子励起状態の挙動について報告する。

【計算方法】

基底状態の平衡構造の決定は、MP2/6-311G(d,p)レベルで行った。励起状態 $S_1(^1\pi\pi^*)$ の平衡構造の決定は状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで行った。活性空間は 10 電子 9 軌道 (4 つの π 軌道, 1 つの n 軌道, 4 つの π^* 軌道), 状態数は基底状態, $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の 2 状態を考慮した。また、円錐交差点の決定は、3 状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで行った。今回考慮した n 軌道は、N3 の lone pair による軌道である。これら全ての計算に Molpro パッケージを用いた。

【結果と考察】

図 1 に、MP2/6-311G(d,p)レベルで構造最適化した keto-9-メチルグアニン-水和物の基底状態の平衡構造を示す。環構造をなす原子は全て同一平面上にあった。水分子と N1H, C6O との水素結合距離は約 1.9 Å である。この構造を初期構造として、2 状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルでも基底状態の構造最適化を行った。この場合、水素結合は約 2 Å となり、MP2 法による計算結果よりも長くなったが、

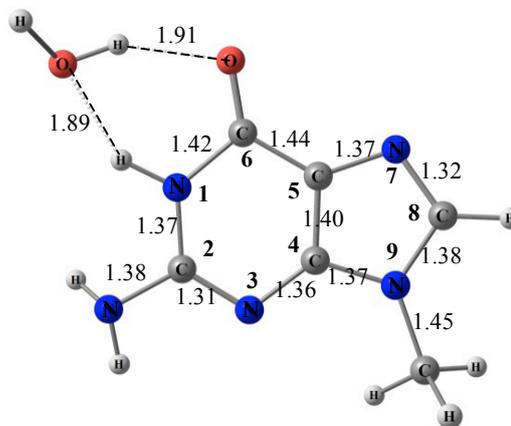


図 1. keto-9-メチルグアニン-水和物の基底状態の平衡構造 (MP2/6-311G(d,p)レベル). 図中の数字は結合長を, 太字の数字は原子の番号を表す.

環構造をなす原子は全て同一平面上にあった。

状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで、最低励起一重項状態 $S_1(^1\pi\pi^*)$ の平衡構造を決定した。これによって、二面角 C4N3C2N1 (図 1 参照) が約 0 度及び、約 60 度のところで平衡点が見つかった。その構造をそれぞれ図 2(a), (b)に示す。基底状態の平衡構造、2つの $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造(二面角が約 0 度, 約 60 度)を比べると、水素結合の結合長や、六員環を形成する原子の結合長に違いが見られたが、五員環の構造にはあまり変化が見られなかった。表 1 に、基底状態の平衡構造のエネルギーを基準としたときの、基底状態と $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態のエネルギー準位を示す。二面角 C4N3C2N1 が約 0 度の $S_1^0(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡点では、基底状態と励起状態はエネルギー的に大きく離れているのに対して、約 60 度の平衡点では、それほど大きく離れていない。このことから、約 0 度の平衡点は Franck-Condon 領域に近いところにあり、約 60 度の平衡点は円錐交差点に近いところにあると考えられる。これに対して、浅見らは CASSCF/6-31G(d,p)を用いた一点計算により、二面角 C4N3C2N1 が 10 度付近に $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造が存在すると発表している。² 今回の計算結果はそれよりも基底状態の平衡構造に近いところに安定構造が存在する結果となった。

図 3 に、基底状態と最低励起一重項状態の円錐交差点の構造を示す。これと図 2 に示した二面角 C4N3C2N1 が約 60 度の最低励起一重項状態の平衡点の構造は非常によく似ており、図 2(b)は円錐交差点に近い構造であると考えられる。

現在、これらの平衡点と円錐交差点を結ぶ反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の作成、keto-9-メチルグアニン単量体についての計算を行っている。詳細については当日報告する。

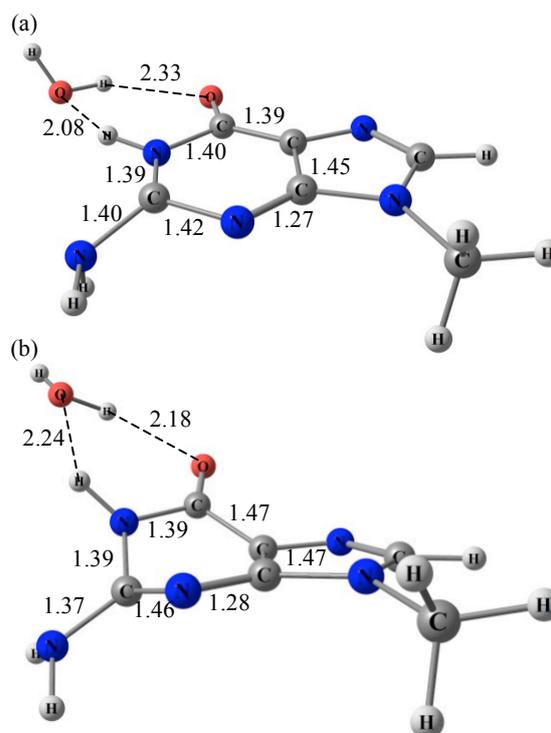


図 2. $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造。(a)はC4N3C2N1二面角が約0度、(b)は約60度の場合である。また、図中の数字は六員環、及び水素結合の結合距離を表す。

表 1. 基底状態、励起状態の平衡点のポテンシャルエネルギー(eV). 基底状態の平衡構造でのエネルギーを基準とした。

構造 \ 状態	S_0	$S_1(^1\pi\pi^*)$
S_0 平衡点	0	6.13
$S_1^0(^1\pi\pi^*)$ 平衡点	1.47	5.11
$S_1^{60}(^1\pi\pi^*)$ 平衡点	3.16	3.85

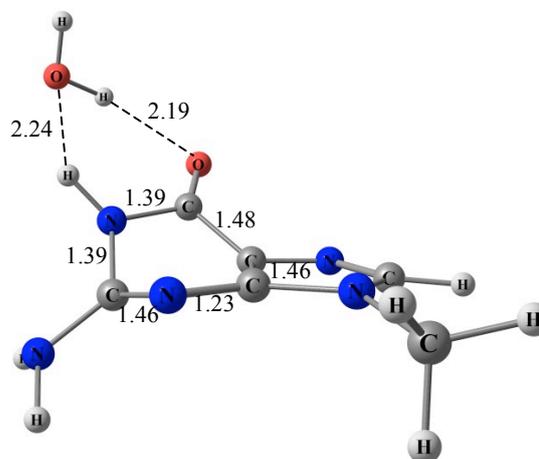


図 3. 基底状態と $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の円錐交差点の構造。二面角 C4N3C2N1=69° である。

¹ 山口, 伊藤, 布村, 小関, 藤村, 河野, 島倉 第 3 回分子科学討論会 2009, 4P106

² 浅見, 浦島, 三枝 第 3 回分子科学討論会 2009, 4P010.