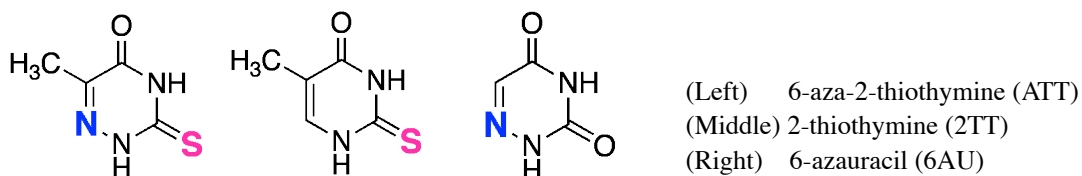


チオおよびアザ置換核酸塩基の励起状態ダイナミクス

(東工大院理工¹, 青学大理工², Chalmers Univ.³, 理研⁴)○倉持 光^{1,4}, 鈴木正², Bo Albinsson³, 竹内佐年⁴, 田原太平⁴, 市村禎二郎¹

【序】核酸の光反応は光損傷など生命維持に関わる現象を伴うため、その主な光受容部である核酸塩基の励起状態ダイナミクスに関する知見を得ることは重要であり、実験と理論の両面から非常に注目を集めてきた。これまでの研究により核酸塩基の励起状態の寿命は極めて短く(< 1 ps), 基底状態への内部変換が支配的な緩和過程であることが知られている。一方、核酸塩基に化学修飾を施した置換核酸塩基には通常核酸塩基にはない光化学的性質を示すものが存在し、その特徴を活かした応用が検討され始めている。例えばカルボニル酸素を硫黄原子で置換したチオ置換核酸塩基は通常核酸塩基が吸収しないUVA (320–400 nm) 光に活性であるため、この吸収特性を利用した光生物・光医学分野での応用が近年注目を集めている。また通常核酸塩基との励起状態ダイナミクスの違いの考察は通常核酸塩基の緩和過程の詳細な解明に有用な知見を与えるため、置換核酸塩基の光反応と励起状態に関する知見を得ることは重要である。本研究ではアザ、チオ置換した置換ピリミジン塩基、6-aza-2-thiothymine (ATT), 2-thiothymine (2TT), 6-azauracil (6AU)を対象として過渡吸収法、時間相関単一光子計数法(TCSPC)を用いて励起状態ダイナミクスについて詳細な研究を行い、光励起状態からの緩和・反応過程に関する新たな知見を得た。¹⁻³



【実験】 ナノ秒過渡吸収測定は励起光源にXeCl (308 nm), KrF (248 nm) エキシマーレーザーまたはNd³⁺:YAGレーザーの第三高調波 (355 nm) を用い、検出光源としてXeフラッシュランプを用いて行った。測定中は試料溶液をフローさせ、生成物の影響を取り除いた。フェムト秒pump-probe吸収測定にはTOPASの出力をpump光 (355 または 280 nm)として、サファイア板で発生させた白色光をprobe光として用いた。時間分解能は約 150 fsであった。TCSPCにはNd³⁺:YAGレーザーの第四高調波 (266 nm) を励起光として用いた。これらの測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 アセトニトリル溶液中におけるATT, 2TTの 308 nm励起によるナノ秒過渡吸収スペクトルを図1に示す。Ar 飽和条件下で 430 nmおよび 700 nmにピークを持つ数マイクロ秒の寿命を持った過渡種による吸収帯が両者にて観測された。これらの過渡種は溶存酸素、三重項消光剤TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) 存在下において減衰の速度定数が著しく増加した。また低温にてりん光が観測されたことから、これらの過渡種をATT, 2TTの最低励起三重項状態 ($T_1(\pi\pi^*)$) であると帰属した。光増感反応と参照物質との比較によりこの $T_1(\pi\pi^*)$ 状態の量子収率 Φ_{ISC} はATT, 2TTともに1.00と見積もられ、励起状態からの緩和過程において通常核酸塩基とは異なり項間交差が支配的で

あることが明らかとなった。フェムト秒 pump-probe 分光により 700 nm における吸収帯の立ち上がりを観測した結果、ATTの項間交差の時定数は約 370 fs と定まった(図2)。この速い項間交差は硫黄原子導入による重原子効果とATTの非常に小さな ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ 間のenergy-gapに起因すると考えられる。また $T_1(\pi\pi^*)$ 状態のATT, 2TTによる励起一重項酸素(${}^1\Delta_g$)増感も観測された。図3にATTの266 nm励起による赤外発光スペクトルと308 nm励起による赤外発光の時間変化を示す。1270 nmを中心とした ${}^1\Delta_g$ の特徴的な発光バンドが溶存酸素存在下において観測され、 ${}^1\Delta_g$ 生成の量子収率 Φ_Δ はATTで0.69と見積もられた。この結果はATTのUVA領域での吸収帯とあわせて、特定のDNAマーキングや癌細胞の選択的な破壊などへの応用の可能性を示唆している。当日は通常核酸塩基と非常に似た構造を持ちながら高い Φ_{ISC} を持つアザ置換核酸塩基の一つである6AUの項間交差のメカニズムについても詳細に議論する。

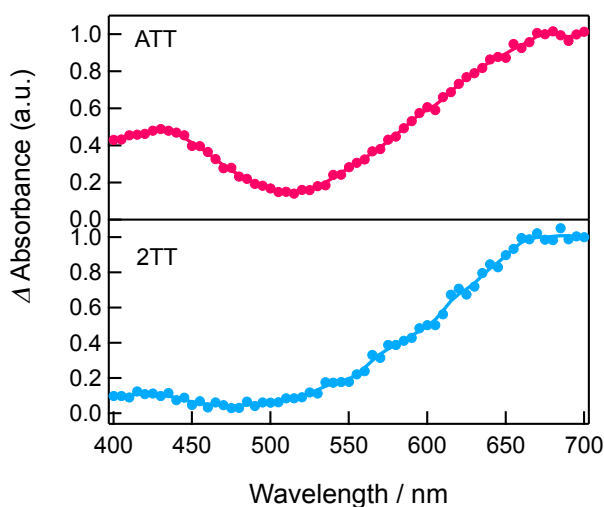


図1. 308 nm ナノ秒レーザー励起直後に得られたATT, 2TTの $T_n \leftarrow T_1$ 過渡吸収スペクトル。

表. 項間交差と一重項酸素生成の量子収率。

	Φ_{ISC}	Φ_Δ
ATT	1.00±0.02	0.69±0.02
2TT	1.00±0.02	0.34±0.02
6-AU	1.00±0.10	0.63±0.03

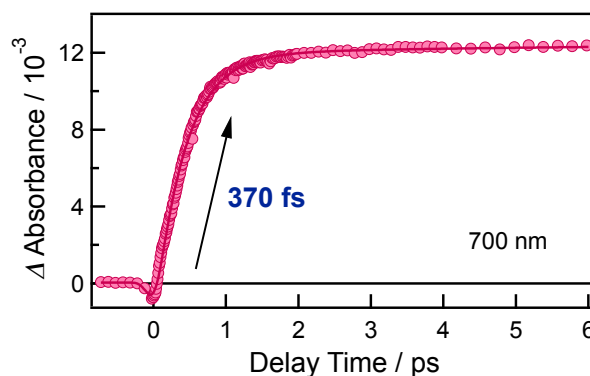


図2. フェムト秒 355 nmレーザー励起に伴う700 nmにおける過渡吸収強度の時間変化。

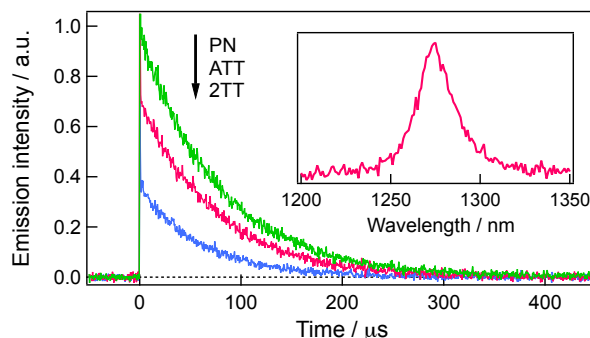


図3. 266 nm励起によるATT, 2TT, phenalenone(PN:参照物質)の酸素飽和溶液の赤外発光スペクトルと発光強度の時間変化。

【参考文献】

- (1) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Harada, Y.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12088.
- (2) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5140.
- (3) Kuramochi, H.; Kobayashi, T.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8782.