

## ウラシル置換体の励起状態緩和機構

(北大院・理) ○山崎 祥平、武次 徹也

### 【序】

DNA や RNA を構成する核酸塩基は紫外光を強く吸収するが、生成した励起状態の寿命はピコ秒またはそれ以下と非常に短い。この観測事実は、理論的にはポテンシャルエネルギー曲面間の円錐交差を通過して励起状態から基底状態へ戻る高速な無輻射失活過程の存在によって説明される。またこの緩和機構により、核酸が強い光安定性を得ると言われている[1]。

我々は、核酸塩基の一つウラシル、及びその 5 位の水素原子を他の官能基で置換した分子 (図 1) に着目し、これらの分子の励起状態における振る舞いについて高精度な量子化学計算による検討を行ってきた。特に、置換基の影響を調べることで、緩和機構のより詳細な知見を得ることを目指してきた。本発表では、昨年の本討論会[2]で

予備的な結果を示したウラシル (U) とそのフッ素置換体である 5-フルオロウラシル (5FU) についてのさらなる計算結果を示すとともに、ウラシルのメチル置換体であり自身も核酸塩基の一つであるチミン (T、5-メチルウラシル) について計算した結果も加えて報告する。これら三つの塩基の励起状態寿命は、実験による観測では  $U < T < 5FU$  の順で長くなる傾向が見られる (例えば[3])。三つの分子について励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を計算してその結果を比較することで、寿命並びに緩和機構に対して置換基が及ぼす効果について議論を行う。

### 【計算方法】

Multi-state (MS) CASPT2 法を用い、U・T・5FU の三つの塩基について光励起してから円錐交差に至るまでのポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。特に、MS-CASPT2 法はエネルギー計算のみに使うのではなく、エネルギーの解析微分を用いた構造最適化にも採用した。基底関数には Sapporo-DZP [4] を用い、計算は全て MOLPRO 2008.1 で実行した。

### 【結果】

MS-CASPT2 法による最適化で得られた  ${}^1\pi\pi^*$  及び  ${}^1n\pi^*$  状態のエネルギー最小点の構造を図 2 に示す。三つの塩基とも、 ${}^1\pi\pi^*$  状態の最小点では 3 位の窒素原子 (N3) と 6 位の炭素原子 (C6) が面外に持ち上がった構造になるのに対し、 ${}^1n\pi^*$  状態の最小点では六員環がほぼ平面を保った構造になる。また  ${}^1\pi\pi^*$  状態については、CASSCF 法で最適化を行ったときには図 2 の a-c のものと定性的に異なる構造が得られた。これは、近接する二つの  ${}^1\pi\pi^*$  状態について

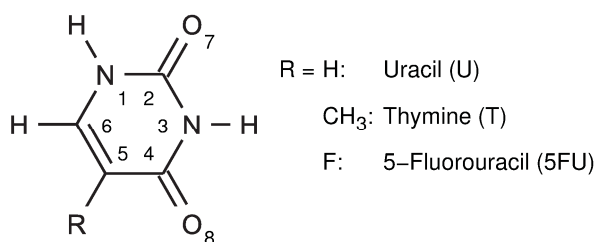


図 1 : ウラシル置換体の分子構造。

摂動法によって取り込まれる動的電子相関のエネルギーの大きさが互いに異なり、これらの状態のポテンシャル曲面がCASPT2とCASSCFとの間で著しく変化するためであると考えられる。このように、ウラシル置換体の励起状態については、エネルギー最小点の定性的な構造決定においてさえも動的電子相関の取り込みが極めて重要となる。

図3は、 $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギー最小点から基底状態との円錐交差に至るまでのポテンシャルエネルギー曲線である。第一励起状態のエネルギーを見ると、 $^1\pi\pi^*$ 状態の最小点(-180°付近)から低い障壁を超えて円錐交差(-80°付近)に達している。この障壁の高さは、UとTでは非常に小さい(0.01 eV程度)のに対し、5FUではより大きくなる(約0.2 eV)。このことから、5FUの励起状態の寿命がU・Tより長くなるのはこの $^1\pi\pi^*$ 状態における障壁の高さが原因であると見なすことができる。一方、UとTのエネルギー障壁の間には、メチル化による寿命の変化に対応するような相異が見られなかった。これら二つの塩基における $^1\pi\pi^*$ 状態の寿命の違いは、本研究の計算で考えなかった要因、例えば溶媒との相互作用の影響に由来している可能性がある(文献[3]の実験は極性溶媒中のもの)。当日は、 $^1n\pi^*$ 状態から円錐交差に至るポテンシャル曲線についても加えて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] C. E. Crespo-Hernández et al., Chem. Rev. **104**, 1977–2019 (2004).
- [2] 山崎祥平、武次徹也、第4回分子科学討論会、2P110、大阪。
- [3] T. Gustavsson et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 607–619 (2006).
- [4] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>.

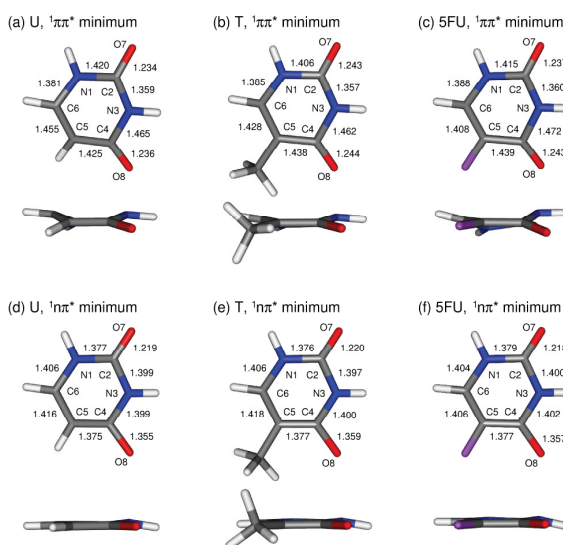


図2：MS-CASPT2法で最適化した、 $^1\pi\pi^*$ 状態(a-c)並びに $^1n\pi^*$ 状態(d-f)のエネルギー最小点の構造。数字は結合長(単位：Å)。

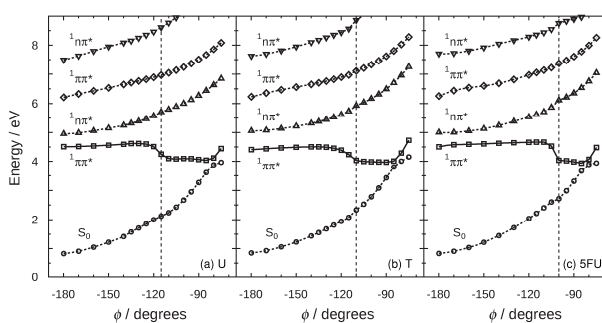


図3：MS-CASPT2法で計算した、 $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギー最小点と $^1\pi\pi^*$ 状態・基底状態間の円錐交差点とを結ぶポテンシャルエネルギー曲線。実線は第一励起状態、破線は他の電子状態のエネルギー。反応座標 $\phi$ ( $< 0$ )は二面体角N1-C6-C5-Rで定義。