

## 1P020

### 尿酸及びその一水和物における光物理的挙動の理論的研究

(北大院理<sup>1</sup>, 横浜市大院生命ナノ<sup>2</sup>) 山崎 祥平<sup>1</sup>, 浦島 周平<sup>2</sup>, 三枝 洋之<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>

### Theoretical study on the photophysical behavior of uric acid and its monohydrates

(Hokkaido Univ.,<sup>1</sup> Yokohama City Univ.<sup>2</sup>) Shohei Yamazaki,<sup>1</sup> Shu-hei Urashima,<sup>2</sup> Hiroyuki Saigusa,<sup>2</sup>

Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

【序】プリン塩基の光物理的挙動を明らかにすることは、生体分子の光安定性・光損傷の機構を理解するために重要である。中でも尿酸は、アデノシンやグアノシンの分解により生成するプリン代謝の最終生成物として知られている。

浦島、三枝らは最近、この尿酸の孤立分子、並びに水分子一つが水素結合によって配位した一水和物の異性体構造(図1)を研究する中で、光物理的・光化学的に興味深い実験結果を報告した[1]。それは、尿酸一水和物では水分子の配位位置によって多数の安定構造を取りうるにも拘わらず、共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定するとそのうち二つの異性体[図1(b)のkW89とkW23]のみが検出されるというものである。R2PIではその名の通り電子励起状態との共鳴を利用したイオン化を行うことから、この結果は尿酸分子の励起状態における振る舞いが一分子水和の位置によって大きく変化する可能性を示唆している。

山崎らは近年の理論研究で、核酸塩基の一つグアニン[2]、並びにプリン代謝の中間体キサンチン[3]について、R2PIの特異な観測結果が励起状態からの高速失活過程と関連付けられることを明らかにした。本研究では、尿酸の孤立分子及び一水和物について同様にして光物理的挙動とR2PIの観測結果との間にある関係を探るため、励起状態におけるポテンシャルエネルギーの詳細な量子化学計算を実行する。

【計算方法】図1に示す尿酸分子と一水和物の異性体について、電子基底状態及び励起状態の構造最適化をRI-CC2/aug-cc-pVDZレベルで行う。得られた構造において、基底関数をaug-cc-pVTZに上げてエネルギーの一点計算を実行する。また、基底状態の平衡構造については、さらにRI-CC2/aug-cc-pVTZレベルで垂直励起エネルギー及び第一イオン化ポテンシャルを計算する。これらの計算には全てTURBOMOLE 6.3を用いる。

【結果】尿酸分子の特定位置への水和によって(例えばkW67体やkW39体において)R2PIスペクトルが観測されなくなる原因として、以下の三点について検討する。

- (ア) イオン化ポテンシャルが高くなり、二光子(one-color R2PI)ではイオン化できない。
- (イ) 励起エネルギーが低下し、二光子イオン化できない。
- (ウ) 励起状態寿命が非常に短くなり、ナノ秒レーザーによるイオン化前に基底状態へ失活する。

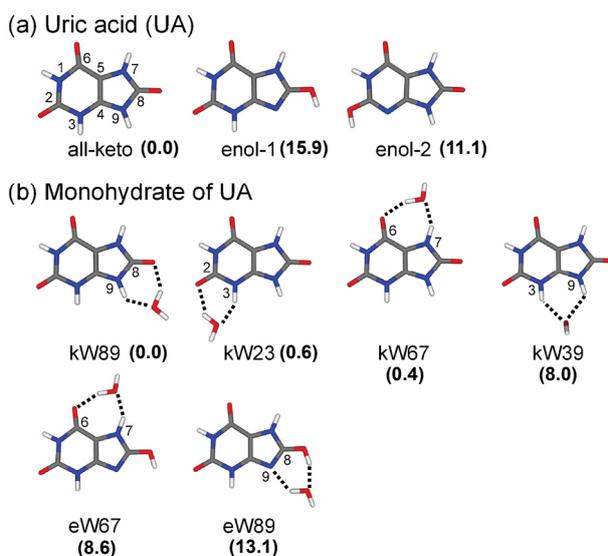


図1 : (a) 尿酸と(b) 一水和物の異性体構造。括弧内は基底状態の相対エネルギー(RI-CC2/aug-cc-pVTZ, 単位 : kJ/mol)。

上記のうち (ア) については、観測されなかった異性体の方が、計算で得られた第一イオン化ポテンシャルが低いため除外した。次に (イ) に関して、 $^1\pi\pi^*$ 状態の断熱励起エネルギー、つまり基底状態と $^1\pi\pi^*$ 励起状態の平衡構造におけるエネルギーの差を検討した。まず、 $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行うと、それぞれの異性体について図2に示すような二種類の平衡構造が得られる。図の左側のもの[構造(a)とする]は主に六員環部分の面外変形を示し、右側のもの[構造(b)]では三つあるC=O基のうち6位にある一つが面外方向に大きく曲がっている。

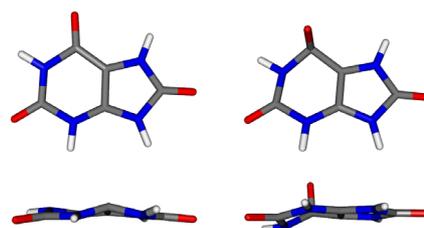


図2： $^1\pi\pi^*$ 状態における二種の平衡構造 (all-keto 体の場合)。

最適化された平衡構造に基づいて計算した断熱励起エネルギーは図3のようになる。孤立分子では、all-keto 体の励起エネルギーが実験値 (R2PI のピーク位置[1]) とよい一致を示す。一方、enol-1 体では断熱励起エネルギーが実験値よりも高くなり、enol-2 体では構造最適化がそもそも収束せずに基底状態との交差へ達してしまう。これらの結果は、孤立分子の R2PI で観測されている異性体が all-keto 体であることを支持している。また enol-1 体と enol-2 体については、基底状態においてエネルギー的に不安定である (図1) ため観測できなかつたと結論した。

一水和物を見ると、all-keto 体の四通りの水和物 (kW89, kW23, kW67, kW39) のうち、kW67 体が他の三つよりも 0.2 eV ほど低い断熱励起エネルギーを示している。このエネルギー低下は、6位のC=O基まで広がった $\pi^*$ 軌道 (図4) のエネルギーが水分子との水素結合によって低くなることによるものと解釈できる。またこの計算結果より、kW67 体が R2PI で検出されなかつた原因が上記 (イ) に該当する可能性がある。一方、kW39 体の場合、R2PI で観測されない原因を示すような計算結果が $^1\pi\pi^*$ 状態については見られなかつた。この異性体では $^1\pi\sigma^*$ 状態からの失活、つまり上記 (ウ) が本質的な役割を果たす可能性があり、現在この点について計算中である。

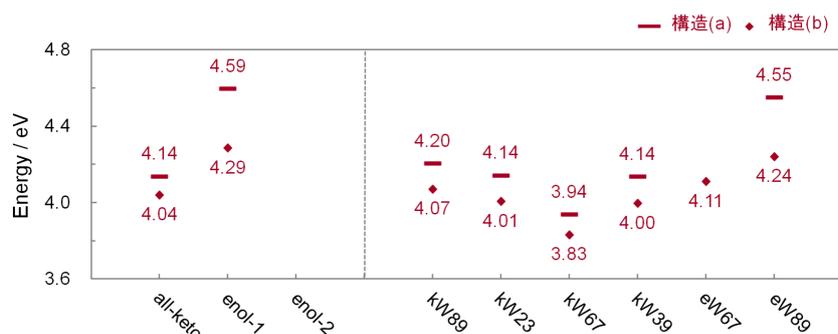


図3： $^1\pi\pi^*$ 状態の断熱励起エネルギー (RI-CC2/aug-cc-pVTZ). 構造(a)(b)はそれぞれ図2の左側、右側のものに対応する。

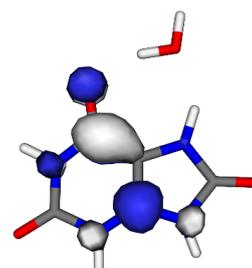


図4：kW67 体の $\pi^*$ 軌道。

## 【文献】

- [1] H. Asami, S. Urashima and H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20476–20480 (2011); 浦島周平, 浅見祐也, 三枝洋之, 第5回分子科学討論会, 2A09, 札幌 (2011).
- [2] S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7090–7097 (2008); S. Yamazaki, W. Domcke and A. L. Sobolewski, *ibid.* **112**, 11965–11968 (2008).
- [3] S. Yamazaki, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10165–10174 (2009).