

## グアニン - シトシン塩基対の多彩な光化学反応経路

(北大院理) 山崎 祥平, 武次 徹也

Various photoreaction channels of the guanine–cytosine base pair

(Hokkaido University) Shohei Yamazaki, Tetsuya Taketsugu

### 【序論】

核酸塩基や塩基対は紫外光を吸収して励起されるが、効率的な無輻射失活過程によって直ちに元の基底状態へ戻る。この特異な光化学過程が、DNA や RNA に強い光安定性をもたらすと言われている。本研究では、核酸塩基グアニンとシトシンが互いに水素結合して形成するワトソン・クリック塩基対についてその光安定性機構を検討するべく、起こりうる種々の光化学反応についてポテンシャルエネルギー曲面の理論計算を行い、これらを比較した[1]。

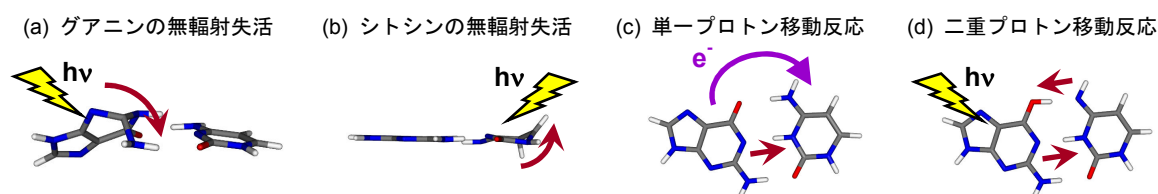


図1：グアニン - シトシン塩基対において考えられる光化学過程。

ここで注意したいのは、核酸塩基対の場合、考慮すべき光化学過程が図1のように非常に多岐に渡っていることである。まず、単独の塩基分子では円錐交差を介した効率的な失活が起こることが理論研究によって分かっているが[2]、このような過程が他の塩基分子と水素結合した条件下においても起こる可能性について検討しなければならない(図1a,b)。さらに、塩基対については電荷移動(CT)状態へ遷移した後で起こる塩基間の単一プロトン移動反応(図1c)が特有の失活機構として報告されている[3]。その一方で、局所励起(LE)状態での二重プロトン移動反応[4]が塩基対の光損傷を引き起こす可能性も考えられる(図1d)。しかし、これらの光化学過程についての包括的な理解は未だ十分ではなく、特にどの過程がより優先的に起こるのかについてはこれまで分かっていた。この問題を解決するためには、全ての過程について完全に同じ条件でポテンシャルエネルギーを比較する必要がある。

### 【方法】

本研究の計算では、TDDFT法に対して長距離補正(long-range correction: LC)を施したLC-TDDFT法を採用した。これにより、全ての過程についてのエネルギー比較を同じ条件で、しかも現実的な計算時間で行うことが可能となる。特に、CT励起状態のエネルギーを十分な精度で計算することが本研究において最も重要だが、これを長距離補正によって実現した。

このLC-TDDFT法により、電子励起状態における平衡構造と遷移状態構造の最適化、そしてそれらの構造を互いに繋ぐIRC経路の計算を行った。汎関数にはLC-BLYPを採用した。基底関数としては、構造最適化にはSapporo-DZPを、得られた構造におけるエネルギーの再計算にはSapporo-TZPを用いた。以上の計算は全てGAMESSで実行した。

## 【結果】

図2に、励起状態の反応経路について計算したポテンシャルエネルギー変化をまとめて示す。本研究で調べた光化学過程の中で最も低いエネルギー障壁を示したのは、グアニンにおけるLE状態から基底状態への失活である。シトシンと水素結合しているにも拘わらずグアニンの大きな面外変形による失活が起こりうること、特にこの過程が他よりも低いエネルギー障壁を示すことは、本研究によって初めて明示されたものである。

次に低いエネルギーを示したのは、CT状態におけるグアニンからシトシンへの単一プロトン移動、そしてシトシンのLE状態における面外変形である。これらについては、過去の *ab initio* 計算[3a,c]を定性的に再現する結果が得られた。前者のプロトン移動についてはこれが起こるとする実験的根拠[3b]が示されていることから、これと同等またはより低いエネルギー障壁を示す各塩基分子の失活についても同様に起こっている可能性が十分にあると言える。

また、二重プロトン移動は上記の過程よりも高いエネルギー障壁を示すことから、グアニン-シトシン塩基対の場合はこれが優先的に起こる光化学過程ではないと考えられる。この結果は、モデル塩基対とされる7-アザインドール二量体の場合[4]とは大きく異なっている。

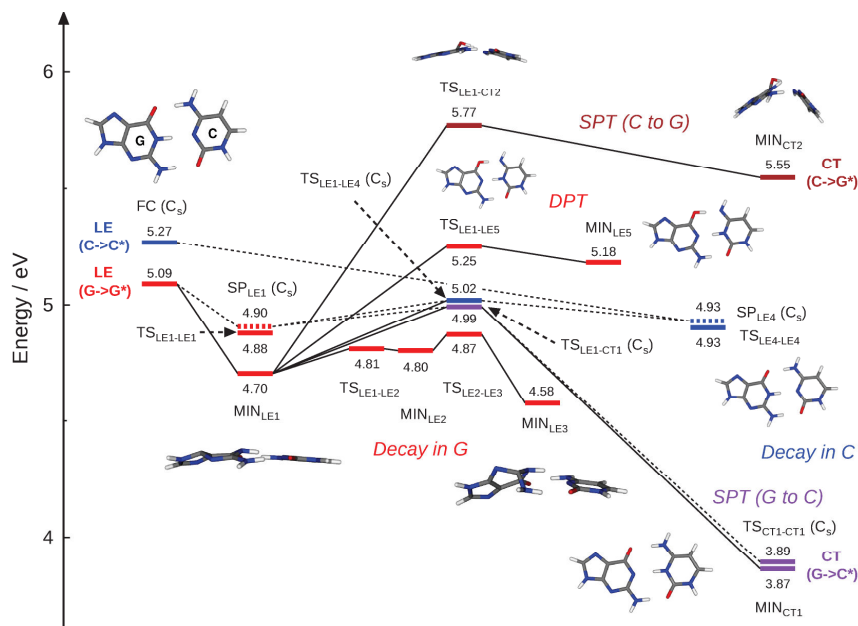


図2：グアニン-シトシン塩基対の励起状態におけるポテンシャルエネルギー変化 (TD-LC-BLYP/Sapporo-TZP)。図中の数字は、基底状態の安定構造とのエネルギー差を示す (単位：eV)。

## 【文献】

- [1] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8866–8877 (2012).
- [2] S. Yamazaki and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2901–2909 (2007); S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7090–7097 (2008); S. Yamazaki and T. Taketsugu, *ibid.* **116**, 491–503 (2012); 新井岳, 中山哲, 山崎祥平, 武次徹也, 本討論会 1P124; 他多数.
- [3] (a) A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763–2771 (2004); (b) A. Abo-Riziq et al., *PNAS* **102**, 20–23 (2005); (c) A. L. Sobolewski et al., *ibid.* **102**, 17903–17906 (2005).
- [4] 例えば、X. Yu, S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006–1015 (2011); *J. Comput. Chem.* **33**, 1701–1708 (2012).