

# 1A06

## 赤外-紫外二重共鳴スペクトルの直線偏光二色性測定： 遷移双極子モーメントの配向によるグアノシンの局所構造解析

(横浜市大院・生命ナノ<sup>1</sup>, 東工大・資源研<sup>2</sup>) ○浦島周平<sup>1</sup>、宮崎充彦<sup>2</sup>、藤井正明<sup>2</sup>、三枝洋之<sup>1</sup>

### Measurements of linear dichroism in IR-UV double resonance spectra: Structural analyses of guanosine using the orientations of transition dipole moments

(Yokohama City University<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>)

Shu-hei Urashima<sup>1</sup>, Mitsuhiro Miyazaki<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>2</sup>, Hiroyuki Saigusa<sup>1</sup>

【序】DNA を構成する要素である核酸塩基は電子励起寿命が極めて短いことが知られており、このことが紫外線照射による DNA 損傷を軽減していると考えられている。この興味深い励起ダイナミクスを孤立分子のレベルで明らかにするため、これまで多くの研究がなされてきた。特にグアニンは、その励起寿命が互変異性体(図 1)により大きく異なることが報告されており、ナノ秒二光子共鳴イオン化(R2PI)法では一つの互変異性体しか観測されない。[1] 振動スペクトルから、この異性体は enol 体であることが明らかになっているが、OH 基の配向のみが異なる syn と anti を振動スペクトルから区別するのは容易ではない。特に糖が結合したグアノシン(Gs)では、糖の影響によりグアニン塩基部分の振動数が変化するため、OH 配向の決定は一層困難となる。

そこで我々はこの OH 配向を決定するため、遷移双極子モーメント(TDM)の分子内配向に着目した、新しい分光法を提案する。この分光法は、赤外-紫外二重共鳴分光法(IR-UV)において、直線偏光したレーザー光を用いて二色性(LD)測定を行うものである。本研究では、アニリンを用いてこの分光法の有用性を示した後、Gs に応用することで OH 配向の決定を試みる。

【LD 分光法の概要】通常の IR-UV は、振動励起による基底状態の population の減少を、レーザー誘起蛍光や R2PI 信号の減衰(depletion)として観測する手法である。本手法ではこの population の減少がレーザー偏光に対して異方的であることを利用して LD 測定を行うが、その原理は以下の通りである。

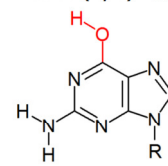
分子が光を吸収すると、電子励起や振動励起に伴って回転状態が変化する。分子の回転状態は量子数  $J$  と  $M$  で記述されるが、一般に回転遷移の選択律は TDM 配向により変化することが知られている。さらに、この回転遷移確率は始状態の  $M$  に依存することが理論的に導かれる。このため赤外照射後に基底状態に残った分子の population は  $M$  に対して不均一となり、振動の TDM(vTDM)配向に応じて、分子の配向に異方性が生じる。

続いて起こる電子励起でも、その TDM(eTDM)配向に応じて、

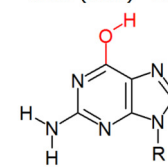
keto 0.1 [kJ/mol]



enol (syn) 0.0



enol (anti) 1.7



(R=H: guanine  
R=ribose: guanosine)

図 1. グアニン塩基の互変異性構造と相対エネルギー。

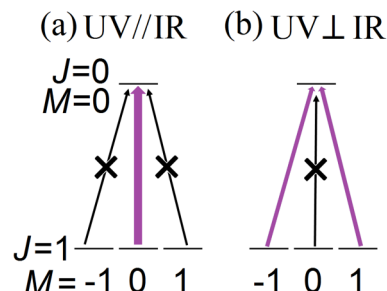


図 2. 紫外レーザーの偏光方向と  $M$  に関する選択律の関係.  $J = 0 \leftarrow 1$  の P-branch 遷移について示した。

$M$ について不均一な回転遷移が起こる。この時偏光方向を変化させると  $M$ に関する選択律が変化し、二つのレーザー偏光が平行な場合(UV//IR)には  $\Delta M=0$ 、垂直な場合(UV $\perp$ IR)には  $\Delta M=\pm 1$  という選択律となる(図2)。すると IR-UV では振動励起と電子励起の始状態が同じときに強い depletion が得られるため、depletion 強度は二つのレーザーの相対的な偏光方向に応じて変化し、その依存性から vTDM と eTDM の相対配向についての情報を得ることができる。本研究では、以上の原理に基づく偏光依存スペクトルを LD スペクトルと呼ぶ。

**【実験】** 超音速分子線法により生成した孤立分子に対し、紫外及び赤外レーザーを同軸上向き合わせに入射し、R2PI 信号の depletion として IR-UV スペクトルを測定した。さらに、紫外レーザーの偏光を 1/2 波長板と偏光子により回転させることで、LD スペクトルを得た。測定は UV//IR または UV $\perp$ IR の条件で行った。また、Gaussian09 により Gs の TDM を計算し、自作プログラムにより LD スペクトルを数値シミュレーションした。

**【結果と考察】 アニリンによる検証：** 図3にアミノ基の反対称伸縮振動(aNH<sub>2</sub>)と対称伸縮振動(sNH<sub>2</sub>)の LD スペクトルを示す。aNH<sub>2</sub>[図3(a)]では、eTDM と vTDM が平行なため、UV//IR の時に強い depletion を示しており、計算結果ともよく一致している。一方二つの TDM が垂直な sNH<sub>2</sub>[図3(b)]では、aNH<sub>2</sub> よりも複雑な回転輪郭を示しているが、その偏光依存性は計算値とよく一致している。以上のことから、LD スペクトルは確かに TDM 配向に依存して変化し、またそれは数値シミュレーションにより再現可能であることが確認された。[2]

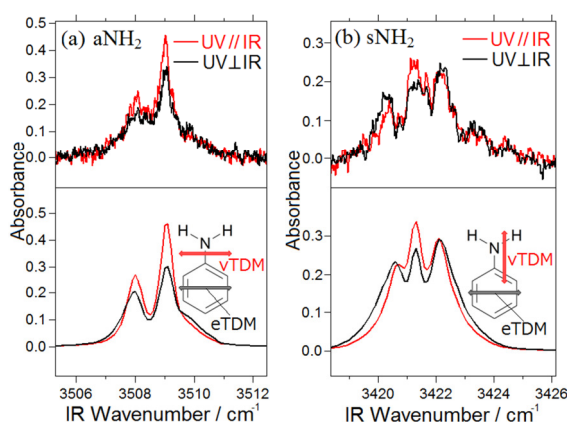


図3. アニリンの LD スペクトル. (a) aNH<sub>2</sub>, (b) sNH<sub>2</sub>. 上段：実験結果，下段：計算結果.

**Gs enol 体の OH 配向解析：** 図4(a)は、Gs の aNH<sub>2</sub> と enol OH 伸縮振動に対する LD スペクトルである。aNH<sub>2</sub> は UV//IR がやや強い depletion を与えるのに対し、OH 伸縮振動の強度は偏光にほとんど依存しない。これは、これらの vTDM 配向が大きく異なっていることを示唆している。一方量子化学計算によれば、OH 伸縮振動の vTDM は異性体によって大きく異なり、syn [図4(b)]では全ての TDM がほぼ平行なのに対し、anti [図4(c)]では OH の vTDM が他の二つに対し垂直に配向している。このことから、観測されている異性体は anti であると帰属でき、計算スペクトルもこの結論を支持する。

以上本研究では、LD 分光法の開発により、R2PI スペクトルに観測される Gs の局所的 OH 配向の決定に成功した。講演では、この手法の利点と詳細を紹介するとともに、OH 配向に依存したグアニン塩基の特異的励起ダイナミクスについて議論する。

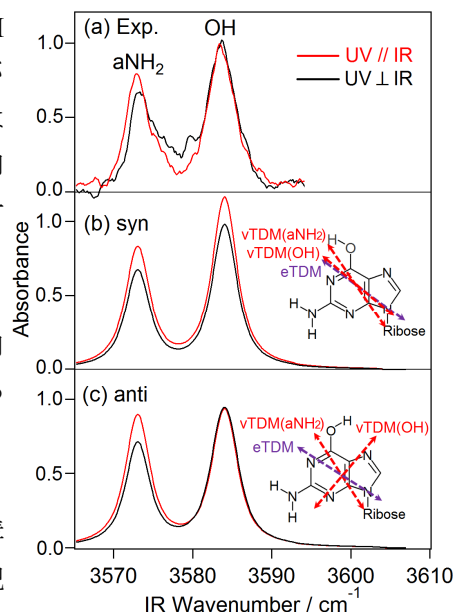


図4. Gs の LD スペクトル. (a) 実験結果, (b)(c) 各異性体に対する計算結果.

- 【文献】** [1] E. Nir, I. Hünig, K. Kleinermanns, M. S. de Vries, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 131.  
[2] S. Urashima, M. Miyazaki, M. Fujii, H. Saigusa, *Chem. Lett.*, **2013**, in press.