

1A10

尿酸一水和物の光物理過程における水分子の役割

(弘前大院理工¹, 横浜市大院生命ナノ², 北大院理³)

○山崎 祥平¹, 浦島 周平², 三枝 洋之², 武次 徹也³

Role of the water molecule in the photophysics of uric acid monohydrate

(Hirosaki Univ.¹, Yokohama City Univ.², Hokkaido Univ.³)

○Shohei Yamazaki,¹ Shu-hei Urashima,² Hiroyuki Saigusa,² Tetsuya Taketsugu³

【序】

我々はこれまで、アデノシンやグアノシンを分解するプリン代謝の最終生成物である尿酸について、その光物理的挙動を実験・理論の両面から研究してきた。特に、水分子一つが水素結合によって配位した一水和物について、その配位位置を変えた異性体ごとに励起状態での振る舞いが大きく変化する可能性を検討してきた。まず、この変化を示唆する観測結果として、基底状態で安定であるはずにも拘わらずその共鳴二光子イオン化 (R2PI) スペクトルにおいて検出されない異性体が存在することを示した[1]。さらに、この特異的な観測結果を説明するべく、関連する異性体の励起状態について量子化学計算を開始し、昨年 の 討 論 会 で 予 備 的 な 計 算 結 果 を 報 告 し た [2]。

本講演では、尿酸一水和物のより詳細な量子化学計算を行い、水和位置による光物理挙動の変化を理論的に検討した結果について報告する。中でも、R2PI スペクトルの観測を妨げる原因となる光化学過程としてどのようなものが起こりうるかについて議論したい。

【計算方法】

尿酸一水和物の複数の異性体 (図 1) について、電子基底状態及び励起状態の平衡構造を RI-CC2/aug-cc-pVDZ レベルで最適化した。基底状態で得られた平衡構造については、より高い精度で異性体間の相対エネルギーを比較するために CCSD(T)/aug-cc-pVDZ レベルでのエネルギー一点計算を実行し、さらに RI-CC2/aug-cc-pVDZ レベルの零点振動エネルギーによる補正を行った。励起状態については、平衡構造における一点計算を RI-CC2/aug-cc-pVTZ レベルで行った。これに加え、特定の反応座標を固定した条件下で励起状態の構造最適化を行うことで、幾つかの光化学過程に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算した。以上の計算のうち、RI-CC2 法を用いるものは TURBOMOLE 6.3 で、CCSD(T) 法を用いるものは Gaussian 09 で実行した。

【結果と考察】

図 1 に示しているのは、尿酸一水和物の異性体のうち、本研究で計算した基底状態エネルギーが比較的良かったものである。R2PI スペクトルの実験においてはこの中で最も安定な二つ、即ち kW89 体と kW23 体のみが見出され、他の異性体は観測されなかった[1]。特に、三番目に安定な

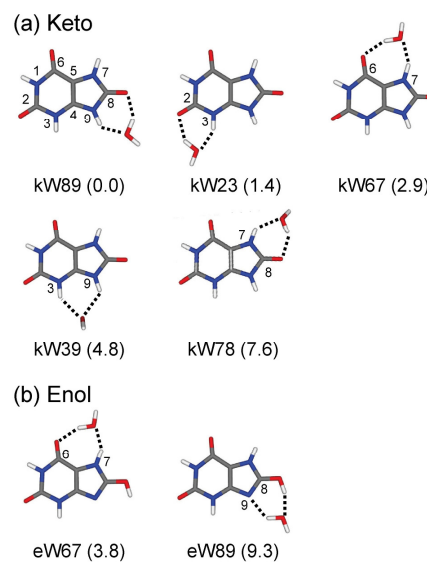


図 1 : 本研究で計算した尿酸一水和物の異性体 : (a) ケト体, (b) エノール体. 括弧内の数値は、基底状態における相対エネルギー (単位 : kJ/mol).

kW67 体は、一番安定な kW89 体とのエネルギー差がわずか 2.9 kJ/mol であるにも拘わらず、one-color の R2PI で検出されていない。

励起状態の計算を、図 1 に示す異性体について実行した。まず、ケト体の水和物 [図 1 (a)] について $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行い、基底状態の平衡構造とのエネルギー差から断熱励起エネルギーを見積もった。その結果、kW67 体のみが他の異性体に比べて 0.2 eV ほど低い励起エネルギーを示すことが分かった。この励起エネルギーの低下は、6 位にある C=O 基に水分子が水素結合することで、この位置にある π^* 軌道 (図 2) のエネルギーが安定化することによるものと解釈できる。さらに、kW67 体が R2PI スペクトルで観測されない原因は、この特徴的に低い励起エネルギーのために one-color での共鳴イオン化ができなくなる点にあると推測される。

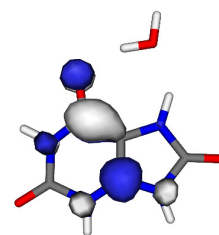


図 2 : kW67 体の π^* 軌道。

また、エノール体の水和物 [図 1 (b)] の $^1\pi\pi^*$ 状態についても同様の構造最適化を行った結果、eW67 体のみが特異な安定構造を示した。この構造は他の異性体の安定構造に比べて面外方向の変形がより大きいことから、フランク・コンドン因子が低下することで R2PI による eW67 体の検出が困難になっている可能性が考えられる。

次に、励起状態寿命の短い原因となりうる過程として、NH 結合の解離に伴う $^1\pi\sigma^*$ 状態からの超高速無輻射失活についてそのポテンシャルエネルギー曲線を計算した。仮に、R2PI で観測されない異性体において失活が特に効率的に起こることを示す計算結果が得られれば、その失活過程がスペクトル消失の原因であると決定できる。しかし実際には、図 3 に示すように、NH 解離に対するポテンシャル障壁に関して異性体間で大きな違いが見られなかった。

以上のように、kW67 体と eW67 体については、R2PI で観測されない原因を結論づけることが可能である。しかし他の異性体、特に kW39 体や kW78 体が観測されない原因は、ここまで述べた計算結果からは説明できない。そこで、観測を妨げる可能性のある別の光化学過程として、励起状態で水分子の位置が移動する異性化についても検討した。結果については当日報告する。

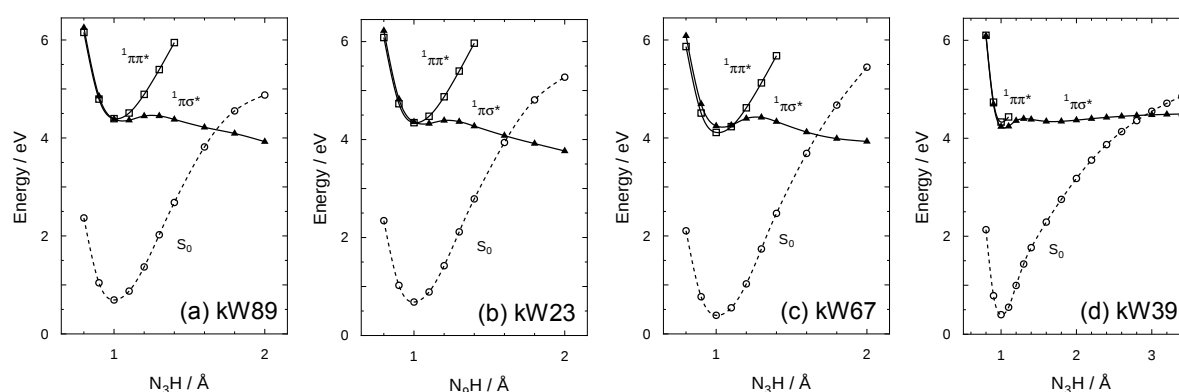


図 3 : ケト体の一水和物における NH 結合解離に対するポテンシャルエネルギー曲線 (RI-CC2/aug-cc-pVDZ で計算) : (a) kW89, (b) kW23, (c) kW67, (d) kW39.

【文献】

- [1] H. Asami, S. Urashima and H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20476–20480 (2011).
 [2] 山崎祥平, 浦島周平, 三枝洋之, 武次徹也, 第 6 回分子科学討論会, 1P020, 東京 (2012).