

置換核酸塩基の励起状態緩和ダイナミクス

(青学大理工*、上智大理工**) ○鈴木 正*、磯崎 輔*、大須賀 翠*、南部 伸孝**

Relaxation Dynamics of Substituted Nucleic-Acid Bases in the Excited State
(Aoyama Gakuin Univ.*、Sophia Univ.***) ○Tadashi Suzuki*, Tasuku Isozaki*,
Midori Ohsuga*, Shinkoh Nanbu**

【序】

核酸塩基は、300 nm よりも短波長の紫外光領域に吸収帯をもち、励起一重項状態から 1 ps 以下の極めて短い寿命で、基底状態に内部変換することが知られている。核酸塩基の一部を S 原子や N 原子に置換した置換核酸塩基は、通常核酸塩基とは異なる励起状態緩和過程を示すことが明らかになってきた[1-3]。チオ置換核酸塩基は UVA 領域 (315~400 nm) に吸収帯をもち、励起三重項状態への項間交差量子収率は 1 である。アザ置換核酸塩基は、励起一重項状態の電子状態によって緩和過程が大きく異なることがわかってきた。本発表では、6-azauracil (6AU)、8-azaadenine (8AA)、5-azacytosine (5AC)、8-azaguanine (8AG) の電子状態を検討し、その緩和過程について考察する。また、*ab initio* MD 法を用いた量子化学計算を行い、6AU の励起状態緩和過程について知見が得られたのであわせて報告する。

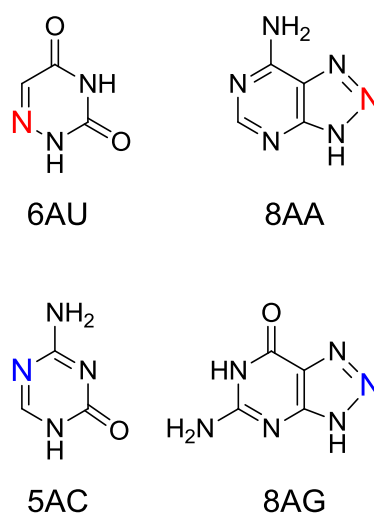


図 1. アザ置換核酸塩基の構造.

【実験】

エキシマーレーザーを励起光源とした、過渡吸収スペクトルの測定を行った。また、酸素と窒素の混合比を変化させた混合気体を試料溶液に通じ、励起三重項状態の消光速度定数を求めるとともに、一重項酸素分子 (${}^1\text{O}_2^*$, ${}^1\Delta_g$) による近赤外領域の発光を光電子増倍管 (Hamamatsu H10330-45) で検出し生成収率を求めた。

【結果と考察】

6AU、8AA、5AC、8AG のアセトニトリル溶液における過渡吸収スペクトルを測定した。6AU と 8AA では、過渡種による吸収スペクトルが得られ (図 2)、酸素による消光を受けることから励起三重項状態が生成していることが分かった。溶存酸素の濃度を変化させ、酸素による励起三重項状態の消光速度定数をそれぞれ求めたところ、ほぼ拡散律速速度であった。5AC と 8AG でも、極めて弱くはあるが 300 nm から 700

nm にブロードな吸収スペクトルが観測された。しかし、この過渡種は酸素による消光をうけなかった。したがって、励起三重項状態の量子収率は極めて小さいものと結論される。

一重項酸素分子 (${}^1\text{O}_2^*$, ${}^1\Delta_g$) の発光スペクトルは、近赤外領域 (1270 nm) にあらわれることが知られている。そこで、溶存酸素量を変化させて、近赤外領域の発光を観測し、その生成量子収率を求めた。6AU と 8AA では強い発光が検出されたのに対し、5AC と 8AG では検出されなかった。このことから、5AC と 8AG の励起三重項状態量子収率が極めて低いことがわかる。

TD-DFT 計算を用いてそれぞれの電子状態について考察を行った。6AU と 8AA の最低励起一重項状態は、 ${}^1n\pi^*$ 状態であるのに対し、5AC と 8AG は、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態であることが分かった。以上より、 ${}^1n\pi^*$ 状態が項間交差への doorway state であることが示唆される。6AU の項間交差に及ぼす励起波長効果の実験結果ともよい一致を示している。

また、6AU の励起状態緩和過程を調べるために *ab initio* MD 法を用いた量子化学計算を行った。 $S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移がおよそ 40 fs 以内に起こり、C5=N6-N1 結合の変角振動と C4=O8 結合の伸縮振動 (図 3) が状態間の遷移に重要であることが示唆された。また、800 fs 以内には $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移は起きていなかった。このことが 6AU の高い項間交差収率の原因と考えられる。

【参考文献】

- [1] 鈴木 正, *光化学*, **2008**, *39*, 66–71.
- [2] T. Kobayashi, Y. Harada, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13308–13315.
- [3] T. Kobayashi, H. Kuramochi, Y. Harada, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12088–12093.

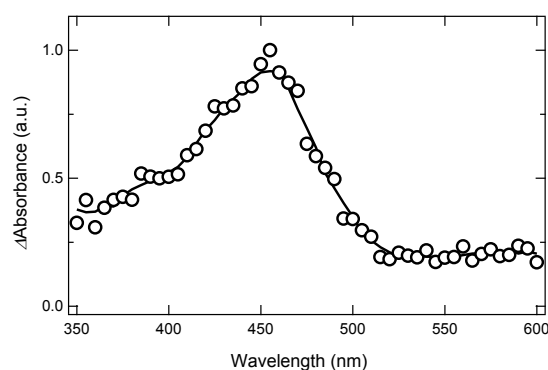


図 2. 8AA のアセトニトリル溶液における過渡吸収スペクトル。

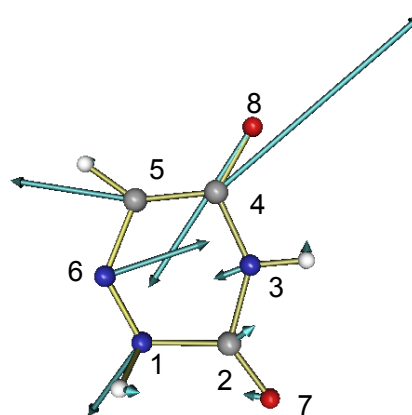


図 3. 6AU の S_2 状態から S_1 状態への非断熱遷移を起こす際の非断熱結合ベクトル。