

1P046

ピリミジン誘導体の溶液内光物理過程に関する理論的研究

(北大院総合化学¹, 北大触媒セ², 弘大院理工³, 北大院理⁴)

○岡井昌幸¹, 中山哲², 山崎祥平³, 武次徹也⁴

Photophysical processes of pyrimidine derivatives: excited-state QM/MM-MD simulations

(Hokkaido Univ.¹, Hirosaki Univ.²)

○Masayuki Okai¹, Akira Nakayama¹, Shohei Yamazaki², and Tetsuya Taketsugu¹

【研究背景】

DNA 塩基は紫外領域に吸収帯を持つが、高効率な無輻射失活経路を有しており、この性質は DNA の光安定性として知られている。近年の精力的な研究により、この失活過程はサブピコ秒のオーダーで起こり^[1]、ポテンシャル曲面の円錐交差(conical intersection: CI)点が重要な役割を果たしていることが分かってきている。気相中の単分子塩基の失活過程に関しては実験的にも理論的にも多くの知見が得られてきたが、溶液中や DNA 骨格内での失活過程に関しては、周囲の環境が励起寿命に及ぼす影響等、未だ十分に理解はされていない。2008 年に Gustavsson らにより、様々な溶媒中におけるウラシル誘導体 (ウラシル、チミン、5-フルオロウラシル、図 1 参照) の時間分解蛍光スペクトルが得られ、励起寿命が測定された^[2]。その結果、水溶液中ではウラシルは一つだけの緩和成分を持ち、その失活時間は約 0.1 ps と報告された。一方、チミンと 5-フルオロウラシルでは二つ以上の緩和成分が存在し、失活時間はチミンでは約 0.2 と 0.6 ps、5-フルオロウラシルでは約 0.6 と 1.6 ps と測定され、5-フルオロウラシルでは失活時間がさらに長くなることが報告された。また、様々な溶媒中での測定も行われており、緩和成分の相対比と失活時間の解析の結果、溶媒の極性・粘性といったマクロな物性値との明確な相関は得られなかったと報告された。このことは、分子レベルでの動力学が緩和過程を支配していることを意味している。

そこで、本研究では、溶媒を露わに取り扱う QM/MM-MD シミュレーションを行い、溶媒分子がウラシル誘導体 (ウラシル、チミン、5-フルオロウラシル) の緩和過程に及ぼす影響を理解することを目的とした。

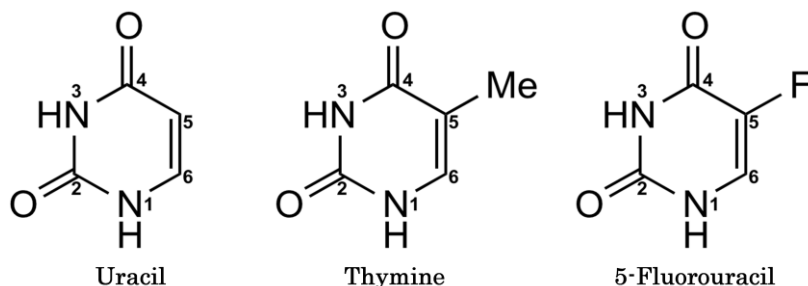


図1 ウラシル、チミン、5-フルオロウラシル

【計算手法】

ウラシル誘導体（ウラシル、チミン、5-フルオロウラシル）に対して、溶液中でのQM/MM-MDシミュレーションを行った。QM領域として扱うウラシル誘導体の量子化学計算には、基底状態に対してはMP2法を用い、励起状態に対してはCASSCF(4,4)を参照関数としたCASPT2法を用いた（以下CASPT2(4,4)と記述）。基底関数は全てSapporo-DZPを用いた。また、MM領域である溶媒分子には、水にはSPC/F、メタノール、アセトニトリルにはAMBERの力場をそれぞれ用いた。一辺16 Å（水溶液中）、24 Å（メタノール、アセトニトリル中）の立方体セル内にウラシル誘導体1分子と水122分子（メタノール200分子、アセトニトリル155分子）を配置した。MDにおけるタイムステップは0.5 fsとした。

【結果】

QM/MM-MD計算からそれぞれの分子の吸収スペクトルを求めたところ、溶媒によって大きく変化することがわかった。これは主に溶媒分子との水素結合の有無による影響が大きい。ウラシル誘導体の光励起緩和過程には、 ${}^1\pi\pi^*$ と ${}^1n\pi^*$ の二つの状態が関与することが報告されているが、本発表では明状態である ${}^1\pi\pi^*$ 状態のみを経由した過程に焦点を当てる。これまでに、C5=C6のねじれを伴う円錐交差点(${}^1\pi\pi^*(C5=C6)/S_0$)_{CI}を経由した失活過程が報告されている。

基底状態で温度一定($T=300\text{ K}$)のMDシミュレーションを行い、系を平衡化させた後、一定時間間隔で座標と運動量を取り出し、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態でのQM(QM/MM)-MDシミュレーションを開始した。MDシミュレーションでは、計算コストの観点から活性空間の小さいCASPT2(4,4)を用いているが、トラジェクトリに沿って一定の間隔でCASPT2(12,9)のエネルギー計算を行い、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態に関してはこれらの小さな活性空間の計算で十分な精度が得られていることを確認した。CASPT2(12,9)の計算結果より、 ${}^1n\pi^*$ 状態のエネルギーを求めることができるため、時間分解蛍光スペクトルの緩和成分の解釈として、(i)明状態である ${}^1\pi\pi^*$ 状態のみを経由して円錐交差領域に到達する過程と(ii) ${}^1\pi\pi^*$ 状態から暗状態の ${}^1n\pi^*$ へ遷移する過程に着目し、それぞれの時定数と割合を求め、溶媒を変えた時の相対的变化を調べた。実験結果の解釈等、詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] C. Canuel et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074316 (2005).
- [2] T. Gustavsson et al., *Chem. Phys.* **350**, 186 (2008).
- [3] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **116**, 491 (2012).
- [4] A. Nakayama, G. Arai, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **139**, 214304 (2013).