

チオグアノシン及びジチオグアノシンの励起状態

(青学大理工) ○宮田 翔馬・磯崎 輔・鈴木 正

Excited states of thioguanosine and dithioguanosine

(Aoyama Gakuin Univ.) Shoma Miyata, Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】 核酸塩基は 300 nm よりも短波長の紫外域に吸収帯を持ち、励起一重項状態からの緩和過程は基底状態への内部変換である。しかし、核酸塩基のカルボニル酸素を硫黄原子に置換した修飾核酸塩基 (チオ核酸塩基) は UVA 領域に強い吸収帯をもち、励起三重項状態への項間交差が主な緩和過程であることが明らかとなってきた [1-3]。また、酸素分子へのエネルギー移動反応を起こし、高い収率で一重項酸素分子を生成する。このことから、チオ核酸塩基を用いた光線力学療法への応用が検討されている。本研究では、一置換及び二置換チオグアノシン誘導体を新規に合成し (Fig. 1)、その励起状態について調べた。

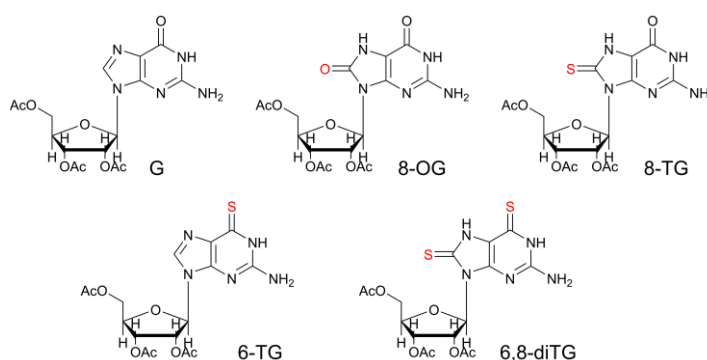


Fig. 1 チオグアノシン誘導体の構造.

【実験】 Guanosine (G)、8-Oxoguanosine (8-OG)、8-Thioguanosine (8-TG)、6-Thioguanosine (6-TG)、6,8-Dithioguanosine (6,8-diTG) を新たに合成した。一般に核酸塩基は溶媒に難溶性であるため、チオグアノシン誘導体ではリボース部分のヒドロキシル基をアセチル化することにより溶媒への溶解性を高めた。吸収スペクトルはアセトニトリルを溶媒として用い、測定を行った。過渡吸収スペクトルの測定では励起光源として XeCl エキシマレーザー (308 nm)、検出光として Xe ランプを用いた。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 G、8-OG、8-TG、6-TG、6,8-diTG (濃度 2.5×10^{-5} M) のアセトニトリル中における吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。8-OG の吸収

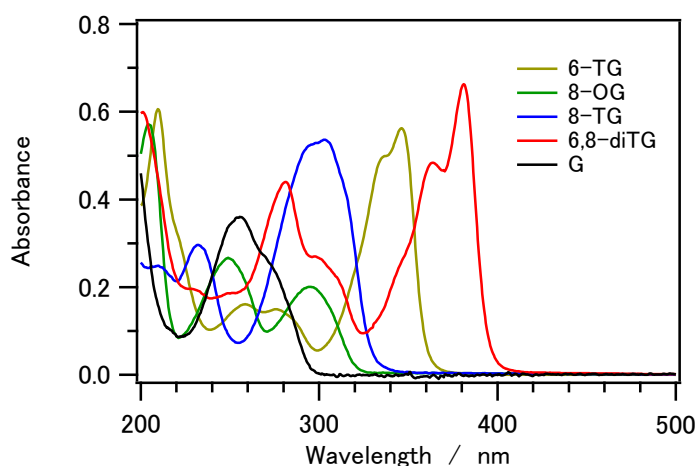


Fig. 2 アセトニトリル中におけるチオグアノシン誘導体の吸収スペクトル.

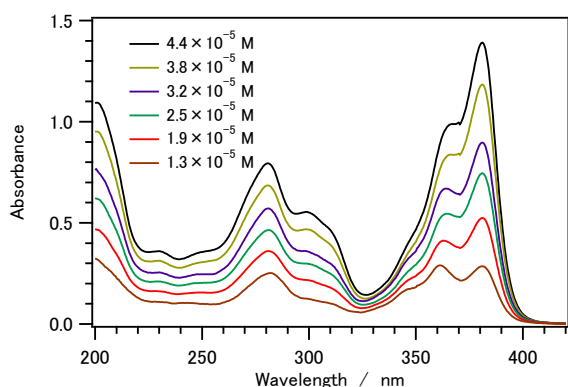


Fig. 3 アセトニトリル中における 6,8-diTG の吸収スペクトルの濃度依存性.

様々な濃度の 6,8-diTG の吸収スペクトルを測定したところ、スペクトルの形状が濃度によって大きく変化することがわかった。6-TG についても同様の結果が得られた。このスペクトル変化は二量体形成に起因するものと考えられる。そこで、各濃度における吸収スペクトルを global fitting を用いて解析し、6,8-diTG の単量体および二量体の吸収スペクトルと二量体形成平衡定数 K を得ることに成功した。6,8-diTG および 6-TG の K はそれぞれ $(1.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 、 $(1.4 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と求められ、二量体は単量体よりも長波長側に吸収帯をもつことがわかった。また、量子化学計算を行い、二量体の最適化構造、分子軌道、垂直遷移エネルギー及び振動子強度を求めた。これらの結果から、グアノシンの 6 位をチオカルボニル化した誘導体は二量体を形成しやすいことが初めて明らかとなり、6,8-diTG 二量体はこれまでに知られているチオ置換核酸塩基の中で最も長波長側に吸収帯をもつことがわかった。

Ar 飽和下における 8-TG の過渡吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。スペクトルの時間変化を単一指数関数で解析したところ、過渡種の寿命は $\tau = 1.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$ であった。今後、過渡種の同定と反応機構について検討する予定である。

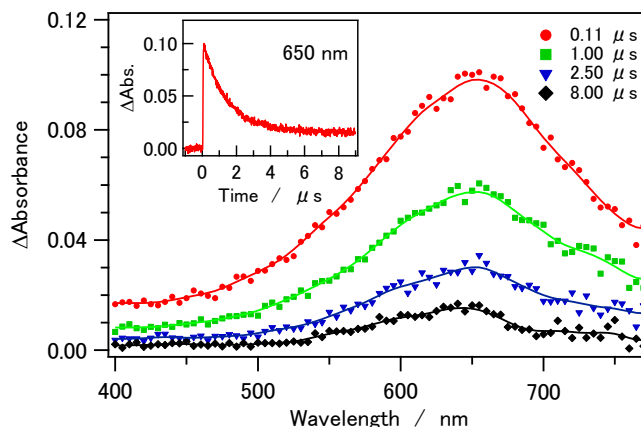


Fig. 4 8-TG の過渡吸収スペクトル.

【謝辞】 チオ置換核酸塩基の合成では、青山学院大学の杉村秀幸教授および山田剛史助教（現阪大産研）の両先生にご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

- [1] H. Kuramochi *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8782.
- [2] Y. Harada *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5518.
- [3] 鈴木 正, *光化学*, **2008**, *39*, 66.