

## 生体分子の SAC-CI スペクトロスコピー: 核酸および Lumiflavin

S. Bureekaew<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1,2</sup> (1京大院工, 2京大福井センター)[sareeya@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:sareeya@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp)

【序】 DNA や RNA に含まれている核酸塩基は生命科学において重要な分子である。DNA の光物性や光化学は材料科学においても注目されている。また、フラビンは多くのタンパク質の補欠分子族であり、触媒的酸化還元反応に利用されている。フラビンは光シグナル伝達機能における青色光のレセプターとしても機能する。これらの分子の光化学過程や励起スペクトルを理解するうえでは、励起状態の電子構造に関する知見が有用であり、理論により励起状態を研究することが必要である。本研究では、ヌクレオシドである uridine と thymidine, フラビンの基本骨格であるルミフラビン(7,8-dimethyl-10-methyl-isoalloxazine)の励起状態に SAC-CI 法を応用し、これらの分子の励起状態の電子構造を求め、電子励起スペクトルの帰属を行ったので報告する。Uridine と thymidine については Circular Dichroism (CD)[1]の計算を行い、実験スペクトルの帰属を行った。

【計算方法】分子構造は B3LYP/6-31G(d) レベルの構造最適化を行った。Lumiflavin については  $C_s$  対称性を用いた。Uridine と thymidine の SAC-CI 計算については、C,N,O 原子に TZ(2d)+Ryd.(1s,1p)基底、H原子には DZ 基底を用いた。塩基における 6 員環の重心に Ryd(1d)軌道を補った。Lumiflavin については、C,N,O 原子には DZ(1d)+Ryd.(2s2p)基底、H原子には DZ 基底を用いた。

【結果】 図 2 に uridine と thymidine の CD スペクトルを示す。理論による CD スペクトル

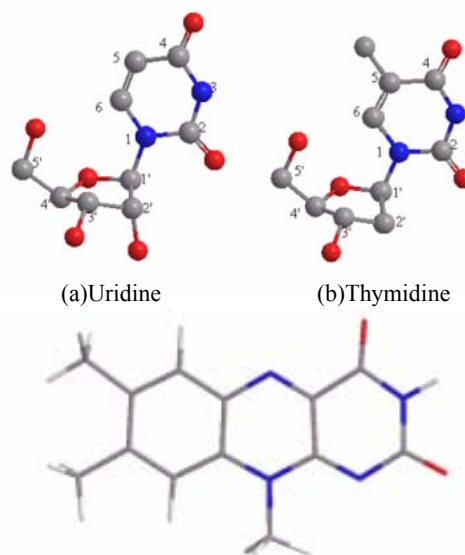


図 1. (a)Uridine, (b)thymidine, (c) lumiflavin の分子構造

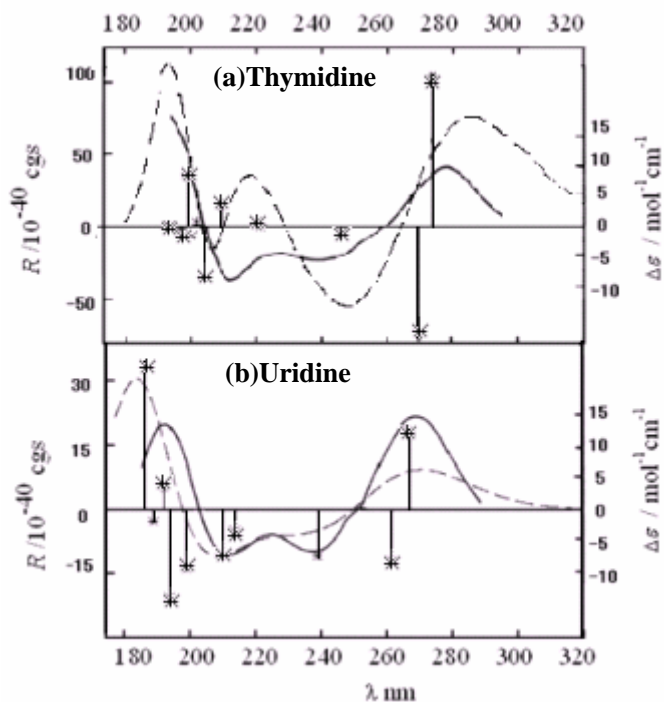


図 2. (a)Thymidine と (b)uridine の CD スペクトル。実線は実験によるスペクトル。破線は SAC-CI による計算結果(棒スペクトル)を基にした理論 CD スペクトル。棒スペクトルの縦軸は rotational strength ( $R$ )を示す。

**Table 1** Excited states of thymidine

State	Nature	SAC-CI				Expt <sup>a</sup>
		E <sub>ex</sub> <sup>b</sup>	<r <sup>2</sup> > <sup>c</sup>	Osc. <sup>d</sup>	Rot. <sup>e</sup>	E <sub>ex</sub> <sup>b</sup>
X <sup>1</sup> A <sub>1</sub>		-	-186	-	-	-
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-π*	4.53	-188	0.2612	94.86	4.5
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	n-π*	4.59	-184	0.0111	-85.92	
4 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.03	-238	0.005	-3.69	5.2
5 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.58	-261	0.0008	0.15	
6 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.63	-270	0.0049	3.17	5.9
7 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.90	-293	0.0074	12.09	
8 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-π*	6.05	-227	0.131	-29.84	
9 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	n-π*	6.12	-182	0.0003	3.09	
10 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.17	-287	0.0026	-5.88	
11 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd, π-π*	6.22	-276	0.0603	29.46	
12 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.26	-272	0.0055	-1.25	
13 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.38	-285	0.0049	1.21	

<sup>a</sup> In water, <sup>b</sup> Excitation energy in eV, <sup>c</sup> Second moment<sup>d</sup> Oscillator strength in au. <sup>e</sup> Rotational strength in atomic unit**Table 2** Excited states of uridine

state	Nature	SAC-CI				Expt <sup>a</sup>
		E <sub>ex</sub> <sup>b</sup>	<r <sup>2</sup> > <sup>c</sup>	Osc. <sup>d</sup>	Rot. <sup>e</sup>	E <sub>ex</sub> <sup>b</sup>
X <sup>1</sup> A <sub>1</sub>		-	-170	-	-	-
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-π*	4.64	-171	0.2875	17.00	4.5
3 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	n-π*	4.74	-169	0.0001	-6.42	
4 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.19	-228	0.0153	-5.42	5.2
5 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.80	-241	0.0008	-1.00	
6 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	5.90	-266	0.0144	-5.46	5.9
7 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.24	-282	0.0026	-7.83	
8 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	n-π*	6.40	-167	0.0004	-13.12	sugar
9 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.45	-276	0.0132	6.84	
10 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-π*, π-Ryd	6.57	-240	0.0944	0.75	6.5
11 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	π-Ryd	6.66	-261	0.0182	34.57	

<sup>a</sup> in water, <sup>b</sup> Excitation energy in eV, <sup>c</sup> Second moment<sup>d</sup> Oscillator strength in au. <sup>e</sup> Rotational strength in atomic unit

(図 2 破線)は実験スペクトル(実線)を概ね再現できた。Thymidine と uridine の実験スペクトル(図 2 実線)には 300-260nm の領域に正の吸収が見られる。SAC-CI 計算の結果、この領域には近接した二つの励起状態が計算された。第一励起状態は正の rotational strength を有する π-π\*遷移、第二励起状態は負の rotational strength を有する n-π\*遷移である。これらの状態の正と負の rotational strength が相殺しあった結果、単一の正のピークとして π-π\*遷移の寄与が観測されていると考えられる。n-π\*遷移は、通常の光吸収スペクトルでは吸収強度が小さいが、CD スペクトルにおいては強い吸収ピークとして観測されることが明らかになった。また、260-200nm における負の rotational strength を示す領域は π-Ryd.遷移や π-π\*遷移であり、210nm の比較的強い負のピークは π-π\*遷移に由来する。

また、uridine と thymidine においては、観測されている第 1,2 励起状態の主配置はヌクレオシドの塩基部分にはほぼ局在化した励起状態であることが明らかになった。塩基部分は π 電子系であり、ほぼ平面構造をとるために擬 C<sub>s</sub> 対称性を保持している。従って、CD の起源が何にあるかは興味深い。解析の結果、CD の rotational strength は最も主要な配置からの寄与のみではなく、複数の電子励起配置からの寄与が重要であることがわかった。即ち配置間相互作用が重要である。

CD スペクトルは分子の旋光性により電子遷移に関するより詳細な情報を得ることができるので、理論計算との比較によって信頼性の高いピークの帰属が可能である。特に近接したエネルギー領域において異なる旋光性を持つ状態が複数存在する場合は、理論によるスペクトロスコーピーが威力を発揮することが示された。

当日は核酸の励起状態と CD スペクトルの詳細を述べると共に、lumiflavin の励起状態についての研究結果についても報告する。

## Reference

- [1] Y. Honda, M. Hada, and H. Nakatsuji, to be submitted.  
 [2] D. W. Miles, R. K. Robins, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*