

ウラシルと 5-フルオロウラシルの無輻射失活経路

○山崎 祥平、武次 徹也 (北海道大学)

光励起された核酸塩基は、円錐交差を通る高速な無輻射失活過程によって直ちに元の基底状態に戻る。この超高速失活機構により、DNA や RNA が強い光安定性を得ると言われている [1]。本研究では、核酸塩基の一つであるウラシル、並びにその置換体の一つである 5-フルオロウラシル (図 1) について、光励起されてから円錐交差に至るまでの無輻射失活経路に沿ったポテンシャルエネルギーの変化を計算し、両者における失活機構の違いを議論する。時間分解分光スペクトルの実験によれば、ウラシルの励起状態寿命は、5 位の水素原子をフッ素等のハロゲン原子で置換したときに大きく変化する [2]。この寿命変化の原因を理論計算で解明することにより、核酸塩基の緩和機構についてより詳細な知見を得ることを目指す。

この目的のため、ウラシルと 5-フルオロウラシルの励起状態ポテンシャルエネルギー面を、多状態 (multi-state: MS) 及び単状態 (single-state: SS) の CASPT2 法によって計算する。基底関数には野呂らの DZP 関数 (TK/NOSec-V-DZP) [3] を用いる。計算は全てプログラムパッケージ MOLPRO 2008.1 で実行する。5 位の CH または CF 結合の面外方向への変形を表す内部自由度一つを反応座標として選び、その値を固定した上で他の自由度に対して SS-CASPT2 法を用いた励起状態 ($^1\pi\pi^*$ 状態) の構造最適化を行う。得られた構造において、改めて MS-CASPT2 のエネルギーを計算する。同じ計算を幾つかの反応座標の値において行うことで、反応座標に沿った励起状態ポテンシャル面を得る。

なお、反応座標を固定せずに SS-CASPT2 による $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行ったところ、ウラシルについてはエネルギー最小点を得られず、基底状態との交差に到達してしまう結果となった。一方、5-フルオロウラシルについては、六員環の面外変形した構造においてエネルギー最小点が見つかった。これらの結果は、二つの分子の間で $^1\pi\pi^*$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面が定性的に異なっている可能性を示している。ポテンシャル面の計算結果については当日報告する。

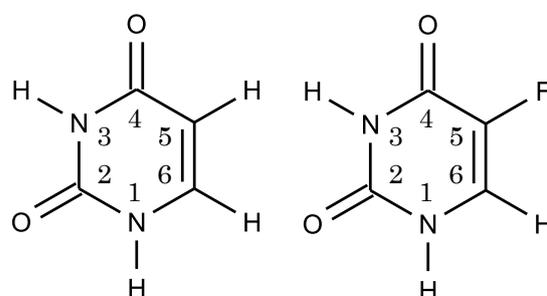


図 1 : ウラシル (左) と 5-フルオロウラシル (右) の分子構造。

[1] C. E. Crespo-Hernández et al., Chem. Rev. **104**, 1977–2019 (2004).

[2] T. Gustavsson et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 607–619 (2006); T. Gustavsson et al., Chem. Phys. **350**, 186–192 (2008).

[3] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>.