

Ab initio 分子動力学法によるシトシン及びシトシン置換体の 無輻射失活過程のダイナミクス

○(1)原 祐、(2)中山 哲、(2)武次 徹也 [(1)北大院総合化学、(2)北大院理]

【 緒言 】 太陽光 UV による DNA/RNA の損傷は、免疫機能の低下や老化、皮膚ガンなど、多くの健康被害の要因となっており、その光損傷機構の解明に向けて、核酸塩基の電子状態や紫外光励起後のダイナミクスに対し、実験・理論を問わず活発な研究が続けられている。近年の実験技術の向上により、単分子 DNA/RNA 塩基が紫外領域に吸収帯を持ち、励起寿命が 1 ps 程度と非常に短いことが明らかになった^[1]。また、DNA/RNA 塩基対間の水素移動反応による無輻射失活過程の存在も示唆されており^[2]、これらの光吸収後の超高速減衰過程が、DNA/RNA の紫外線損傷に対する防御機能に深く関わっていることがわかってきた。

DNA 塩基の一つであるシトシンは、気相中での励起寿命が約 820 fs であることが実験より報告されており^[3]、これまでに励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)に基づく理論的研究が数多く行われてきている。

DNA 塩基には、光化学特性の異なるいくつかの互変異性体が存在し、シトシンの場合には、一般にシトシンと呼ばれるケト体に加え、エノール体、イミノ体の 3 つの構造が主に存在する^[4]。2009 年に各互変異性体の時間分解スペクトルが得られ、特にケト体からイミノ体、エノール体への光異性化反応が励起寿命に関与することが報告された^[5]。しかし、その機構に関する理論的な研究はまだほとんど行われていない。

また、シトシンの置換体についても時間分解測定が行われており、5-メチルシトシンについては 7.2 ps、5-フルオロシトシンについては 88 ps の励起寿命が測定された^[6]。これらの置換体はシトシンとほとんど同じ分子構造にもかかわらず、励起寿命が大きく異なることから、置換基が励起状態ダイナミクスに及ぼす効果についても興味深い題材となっている。これらの置換体にも互変異性体が存在することが実験から示されているが、その理論的研究はほとんど行われておらず、置換基の効果も含めてその励起状態ダイナミクスの解明が求められている。

【 研究目的 】 本研究では、シトシンのケト体、イミノ体、エノール体に対して、*ab initio* 電子状態計算によりポテンシャル曲面を調べ、*ab initio* 分子動力学(AIMD)計算に基づき光励起ダイナミクスと置換基の効果を議論した。さらに、5-フルオロシトシン、5-メチルシトシンについてもケト体、イミノ体、エノール体について同様の計算を行い、シトシンおよびシトシン置換体の互変異性体である 10 種類の分子に対し、ポテンシャル曲面の形状と AIMD 計算に基づき励起寿命と置換基の効果を議論した。

計算データの詳細と置換基の効果に対する考察については当日報告する。

参考文献：

- [1] *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004). [2] *Science* **306**, 1765 (2004). [3] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2796 (2004). [4] *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2308 (1989). [5] *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16939 (2009). [6] *J. Phys. Chem. A* **109**, 4431 (2005).