

溶液中におけるウラシル誘導体の光物理的過程に関する理論的研究

(北大院総合化学¹, 北大院理², 弘大院理工³) ○岡井昌幸¹, 中山哲², 山崎祥平³, 武次徹也²

【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) 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、緩和成分の相対比と失活時間の解析が行われたが、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。

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論的に解明する。特に、置換基の効果や溶媒の性質 (極性、プロトン性) による影響を吟味する。

【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 領域として取り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。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。励起状態 QM/MM-MD シミュレーションの結果は当日報告する。

【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).