

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14647

研究課題名（和文）水溶液中の核酸塩基誘導体における紫外光励起からの緩和メカニズムの解明

研究課題名（英文）Relaxation mechanism of nucleobases and their derivatives in aqueous solution

研究代表者

唐島 秀太郎（Karashima, Shutaro）

京都大学・理学研究科・特定助教

研究者番号：40890926

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：溶液中における核酸塩基分子と、その誘導体の光反応ダイナミクスを極端紫外光電子分光法によって研究したところ、ピコ秒スケールで電子励起状態を保つのは多くとも数十%程度の割合で、ほとんどは電子基底状態に速やかに緩和することが示された。また孤立分子状態の分子に対しても研究を行い、気相状態での反応ダイナミクスに関する知見を得た。ウラシル・チミン(5-メチルウラシル)・6-メチルウラシルの比較実験からは、5位の炭素原子への配位の有無が効率的な電子緩和機構に重大な影響を及ぼすことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

DNAやRNAの光化学反応は損傷や変異といった生命維持への脅威につながるため、光を吸収するアンテナ的役割を担う核酸塩基分子の光反応ダイナミクスの解明は非常に重要である。従来とは異なる実験手法（極端紫外光電子分光法）で研究することで、光反応過程における各電子状態の電子束縛エネルギー推移や反応収率を明らかとした。一方で過渡吸収分光法による過去研究結果との間では、反応収率において一部整合していない点も見られた。今後も検討・議論を重ねることで、核酸塩基分子の光反応機構の解明に向けて研究のさらなる発展が望まれる。

研究成果の概要（英文）：We performed extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy on the photoreaction dynamics of the nucleobase molecules and their derivatives in liquid water. The results show that only a few tens of percent at most remain in the electronically excited state on the picosecond scale, and most quickly relax to the electronic ground state. In addition, the reaction dynamics of molecules in the gas phase were studied. It has found that coordination to the 5-carbon atom has a critical effect on the efficiency of electronic relaxation by comparing the results of uracil, thymine (5-methyluracil), and 6-methyluracil.

研究分野：反応ダイナミクス

キーワード：光電子分光 光反応ダイナミクス フェムト秒レーザー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

DNA や RNA における光化学反応は、その分子構造の損傷や変異へと繋がり生命維持を脅かすため、光を吸収するアンテナの役割を担う核酸塩基部分の光反応ダイナミクスの理解は非常に重要である。これまでに液相・気相における核酸塩基の励起状態ダイナミクスについて様々な理論的・実験的探求がなされてきたが、その全容は未だに解明されていない。核酸塩基分子は深紫外光を吸収することで電子状態が 1^1 *状態へと励起され、水溶液中では、ほとんどの分子は 0.1 ピコ秒(10^{-12} 秒: ps)程度で電子基底状態へと電子緩和し、吸収した光エネルギーを熱として速やかに散逸させるが、一部は 1^n *状態へと移り、その後も電子励起状態に留まることが知られている。DNA の光損傷回避という観点では、速やかにエネルギーを散逸させる前者の反応過程が望ましいが、両反応経路の反応割合や反応時間は、過去研究の報告値にバラツキがみられ不明瞭であった。本研究では、このような核酸塩基分子における光励起後の電子緩和過程について、超高速光電子分光法による解明を目指した。

2. 研究の目的

従来の液体光電子分光法による核酸塩基分子の研究では深紫外光(波長: >200 nm, 光子エネルギー: ~ 6 eV)が応用されてきたが、光子エネルギーが不足しているために、エネルギー的に不安定な一部の電子励起状態しか観測できないことが課題とされてきた。そこで本研究では高次高調波発生によって得られた極端紫外光を応用することで検出可能エネルギー範囲を広げ、電子緩和過程の全容解明を目的とした。このような課題は孤立分子状態(気体)の研究でも見られたため、溶液内だけでなく、孤立分子状態に対しても実験観測を行った。また本研究の実施にあたり、より大きな光子エネルギーをもつ極端紫外光を効率的に得るために、高次高調波発生機構の改善も試みた。

3. 研究の方法

チタン・サファイア再生増幅器の出力である 800 nm パルス光の第二高調波(400 nm)を希ガスが充満したチューブ(ガスセル)に集光することで、高次高調波発生によって極端紫外プローブ光を得た。極端紫外光を実験に応用することで電子励起状態から基底状態に至るすべての反応経路を観測することができる。高次高調波発生では複数の次数の極端紫外光が発生するが、回折格子を用いた自作の分光器によって単一次数だけを抽出して実験に応用した。ポンプ光は、再生増幅器から出力される 800 nm パルス光を非線形結晶やフィラメンテーション四光波混合によって波長変換することで深紫外ポンプ光を得た。これらの両パルス光でポンプ・プローブ実験を実施し、核酸塩基分子の電子緩和過程を時間分解光電子分光法によって追跡した。本実験装置の時間分解能は 0.05-0.1 ps である。光電子運動エネルギーは飛行時間型エネルギー分析器で計測した。液体試料は直径数十マイクロメートルの極細の液体ビームとして、気体試料は直径 0.1 ミリメートルの穴から音速ジェットで真空装置内に導入した。

4. 研究成果

・高次高調波発生機構の改善

高次高調波発生は希ガスが充満したガスセルに超短パルスレーザーを集光することで引き起こされる。一般に原子番号が小さい希ガスを使用すると光子エネルギーが大きい極端紫外光が発生しやすい傾向にあるが、チューブ内をより高圧に充満させる必要が出てくる。これにより真空装置の故障や真空の破断が起こり得るが、本研究によって図 1 に示すような差動排気機構を開発し、この問題を解決した。新たなガスセルではチューブを二重構造にし、スクロールポンプで 2 つのチューブの間を排気することで、希ガス分子がチューブ内から真空チャンバーへ染み出すことを抑制した。この差動排気機構は非常に効果的であり、アルゴンまたはクリプトンガスを使った実験では、真空装置へのガスの染み出しは 100 ~ 1000 倍程度抑制された。開発したガスセルを使用することで光子エネルギーの大きな極端紫外光を効率的に発生させ、実験に応用することが可能となった。加えて真空ポンプ等にかかる負荷も軽減されるため、真空機器の長寿命化も期待される。

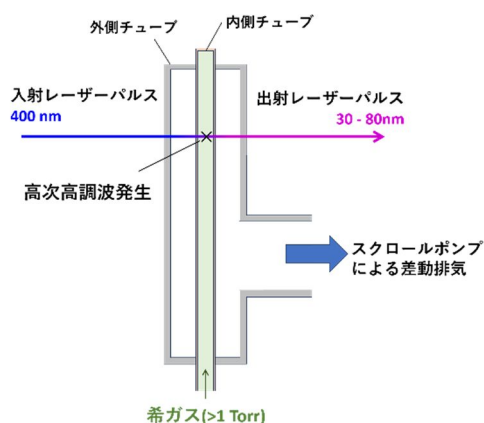


図 1. ガスセル断面図

・核酸塩基分子の光反応ダイナミクス

図2は孤立分子状態(気相)のウラシル・チミン(5-メチルウラシル)に対して超高速光電子分光実験を実施した結果、得られた光電子スペクトルの時間発展図である。縦軸は電子束縛エネルギー(eBE)、横軸はポンプ光とプローブ光の間の遅延時間(delay)である。電子束縛エネルギーはプローブ光子エネルギー(21.7 eV)と観測された光電子運動エネルギーとの差で定義される。図2では、時間原点で $^1\pi\pi^*$ 状態由来の光電子信号が4.5 eV付近に現れた後、0.1 ps程度で高eBE側へのエネルギーシフトを起こし、 $^1n\pi^*$ 状態へ電子緩和している様子が見て取れる。本観測結果より、 $^1\pi\pi^*$ 状態から $^1n\pi^*$ 状態への量子収率は、ウラシルとチミンでそれぞれ約45・100%と算出された。一方で、溶液内(液相)における両分子に対しても同様に測定した結果、量子収率はそれぞれ約5・15%と大きく低下することが明らかとなった。これらの結果は $^1\pi\pi^*$ 状態と $^1n\pi^*$ 状態のエネルギー関係が気相と液相状態で大きく異なることを示している。またウラシルとチミンの間で収率を比べた場合でも算出値は倍近く異なっている。両分子構造の違いは5位の炭素原子(C5)におけるメチル基の有無だけである。したがってウラシルとチミンの間の量子収率の違いは、C5に配位したメチル基が分子構造変化を妨げることによって、チミンでは電子基底状態への緩和が起こりにくくなるためと解釈した。この解釈は量子化学計算による理論予測とも概ね整合する。[S. Yamazaki, et al., J. Phys. Chem. A, 2012, 116 (1), 491-503; T. Gustavsson, et al., J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (2), 607-619] さらに、C6にメチル基が配位した6-メチルウラシルに対して追実験を行ったところ、その量子収率はウラシルと非常に近い値が算出され、C5への配位が電子緩和に大きな影響を及ぼすことが確かめられた。これは置換基の配位箇所での光反応を制御できることを意味しており、大変興味深い光物性である。現在は、初期の反応ダイナミクスをより明瞭に追跡するべく、従来(約0.1 ps)よりも高時間分解能(0.01 ps)をもつ実験装置での測定も試みている。

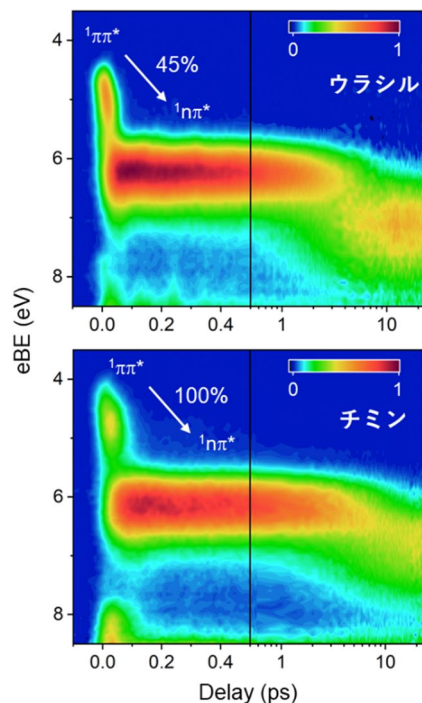


図2. 孤立分子状態のウラシルとチミンにおける光電子スペクトルの時間発展図

・テトラブチルアンモニウムヨードにおける溶媒電荷移動反応

人体の約6割は水で構成されているが、水分子は体内に均等に分布しているわけではなく、一部では水分子が希薄で生体分子濃度が非常に高い領域も存在することが知られている。このような濃縮系における光反応ダイナミクス研究の足掛かりとして、テトラブチルアンモニウムヨード(TBAI)水溶液における、CTTS(Charge Transfer to Solvent)反応の研究を行った。CTTS反応ではヨウ化物イオン(I⁻)から溶媒である水に電荷(電子)移動が起こる。TBAIとI⁻は液体表面付近に凝集し、その濃度はバルクに比べ約70倍に濃縮することが知られている。

表面に濃縮するTBAI水溶液と、溶液内でおおよそ様に分布するNaI水溶液における測定結果を比較したところ、TBAI水溶液では光電子信号の減衰が明らかに遅くなることが判明した。(図3) CTTS反応ではI⁻からの電子脱離によって最終的に水和電子が生成する。したがって図3の実験結果は、高濃度のイオン存在下では水和電子の生成収率が増加することを示している。Smoluchowski拡散方程式によるフィッティング解析を行ったところ、水和電子と親原子(I)の再結合速度は、NaIとTBAIの間で2倍以上異なることが定量的に見積もられた。界面における高濃度のイオンによって拡散係数や再結合速度が変化した結果、水和電子と親原子の再結合が抑制され、水和電子の生成収率が向上することが本研究によって明らかとなった。

これらの研究成果は、原著論文として学術誌に投稿・発表された。

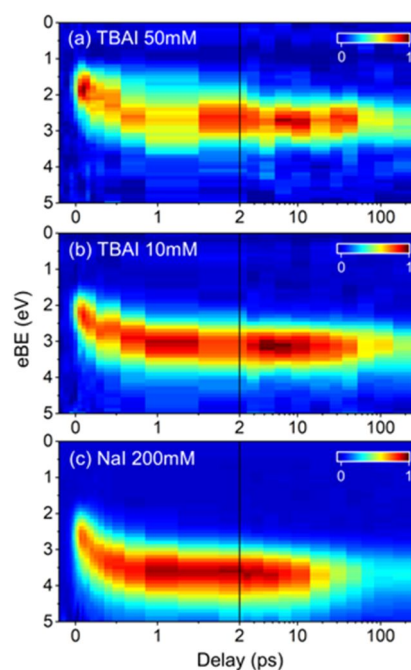


図3. TBAI, NaI水溶液における光電子スペクトルの時間発展図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Karashima Shutaro, Humeniuk Alexander, Glover William J., Suzuki Toshinori	4. 巻 126
2. 論文標題 Ultrafast Photoisomerization of Ethylene Studied Using Time-Resolved Extreme Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3873 ~ 3879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c02468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Karashima Shutaro, Miao Xincheng, Kanayama Akio, Yamamoto Yo-ichi, Nishitani Junichi, Kavka Nikita, Mitric Roland, Suzuki Toshinori	4. 巻 145
2. 論文標題 Ultrafast Ring Closure Reaction of Gaseous cis-Stilbene from S1(*)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3283 ~ 3288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c12266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Miura Yuta, Yamamoto Yo-ichi, Karashima Shutaro, Orimo Natsumi, Hara Ayano, Fukuoka Kanae, Ishiyama Tatsuya, Suzuki Toshinori	4. 巻 145
2. 論文標題 Formation of Long-Lived Dark States during Electronic Relaxation of Pyrimidine Nucleobases Studied Using Extreme Ultraviolet Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3369 ~ 3381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Orimo Natsumi, Yamamoto Yo-ichi, Karashima Shutaro, Boyer Alexie, Suzuki Toshinori	4. 巻 14
2. 論文標題 Ultrafast Electronic Relaxation in 6-Methyluracil and 5-Fluorouracil in Isolated and Aqueous Conditions: Substituent and Solvent Effects	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2758 ~ 2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00195	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Karashima Shutaro, Suzuki Yoshi-Ichi, Yamamoto Yo-ichi, Suzuki Toshinori	4. 巻 97
2. 論文標題 Charge transfer reaction at gas-liquid interface of aqueous tetrabutylammonium iodide solution: influence of ions on dynamical response of solvent	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoad012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Yo-ichi, Yano Hiroto, Karashima Shutaro, Uenishi Ryuta, Orimo Natsumi, Nishitani Junichi, Suzuki Toshinori	4. 巻 96
2. 論文標題 Extreme Ultraviolet Laser Photoelectron Spectroscopy of Flat Liquid Jet Generated Using Microfluidic Device	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 938 ~ 942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Karashima Shutaro, Humeniuk Alexander, Glover J. William, Suzuki Toshinori
2. 発表標題 Ultrafast photoelectron spectroscopy of photoisomerization reaction of ethylene
3. 学会等名 34th International Symposium on Free Radicals (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 唐島 秀太郎, Humeniuk Alexander, Glover William J., 鈴木 俊法
2. 発表標題 エチレンの光異性化反応の超高速光電子分光
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 唐島 秀太郎、Humeniuk Alexander、Glover William J、鈴木 俊法
2. 発表標題 エチレンの光異性化反応の超高速光電子分光
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shutaro Karashima, Xincheng Miao, Akio Kanayama, Yo-ichi Yamamoto, Junichi Nishitani, Nikita Kavka, Roland Mitric and Toshinori Suzuk
2. 発表標題 Ultrafast ring closure reaction of gaseous cis-stilbene
3. 学会等名 第38回化学反応討論会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 唐島 秀太郎, 鈴木 喜一, 山本 遥一, 鈴木 俊法
2. 発表標題 Tetrabutylammonium Iodide水溶液の気液界面における電荷移動反応
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 唐島 秀太郎
2. 発表標題 超高速極端紫外光電子分光による有機分子の気相光化学反応機構の研究
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------