

シチジンの光水和反応に対する C5 メチル化効果の分光学的・量子化学的研究
Spectroscopic and Quantum Chemical Study on the Effect of C5 Methylation on Cytidine
Photohydration

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 物理化学分科 足立俊輔

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、シチジン (Cyd) および 5-メチルシチジン (5mCyd) の光水和反応性の違いを、量子化学計算を中心に解析した。近年、ピリミジン系核酸塩基では、光励起後に C5=C6 二重結合がねじれた基底状態中間体が生成し、これが光化学反応の前駆体となる可能性が指摘されている。本研究では、Q-Chem 6.3 を用いて planar 構造と twisted 構造の電子状態および吸収特性を比較し、Cyd の twisted conformer が約 440 nm 付近に吸収帯を与えることを明らかにした。この結果は、過去に観測されていた長寿命過渡吸収を ${}^1n\pi^*$ 励起状態ではなく、ねじれた基底状態中間体に帰属する解釈を支持する。さらに電荷解析により、ねじれに伴って C6 位がより正に分極し、水分子の求核攻撃を受けやすくなることが示された。一方、5mCyd では C5 メチル化によってこのねじれ中間体の生成が抑制され、光水和反応性の低下につながることを示唆された。

発表論文（謝辞なし）

[1] Shunsuke Adachi, Yuki Obara, Rin Shiimoto, and Toshinori Suzuki, "Influence of C5 Methylation on Cytidine Photohydration Revealed by Deep-Ultraviolet Transient Absorption Anisotropy Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* 2025, **16**, 11717–11723.