

1F3b

## チミンダイマー(6-4)生成物の光回復酵素による修復過程についての理論化学的研究

広島大・理<sup>1</sup>、広島大院理<sup>2</sup>、広島大QuLiS<sup>3</sup>

○飯田裕美<sup>1</sup>・相田美砂子<sup>2,3</sup>

【序】 DNA 中のジピリミジンサイトへの UV 照射は光産物を生成する。生体内には光回復酵素と呼ばれるものが存在し、この酵素と UV 照射によってピリミジンダイマーを元のモノマーへと修復する。修復過程は非協奏的な二段階結合分裂であり、アニオンラジカルの場合とカチオンラジカルの場合では開裂の順番が逆転するという事がこれまでに予想されている。

ここではチミンダイマー(6-4)生成物の修復過程における二つの経路について非経験的分子軌道法計算を行う。またチミンダイマーの四員環の一部である酸素原子以外の3つの酸素原子を硫黄原子に置換した7種類の類似体についても同様の計算を行い、光回復酵素の反応経路について知見を得る事を目的とする。

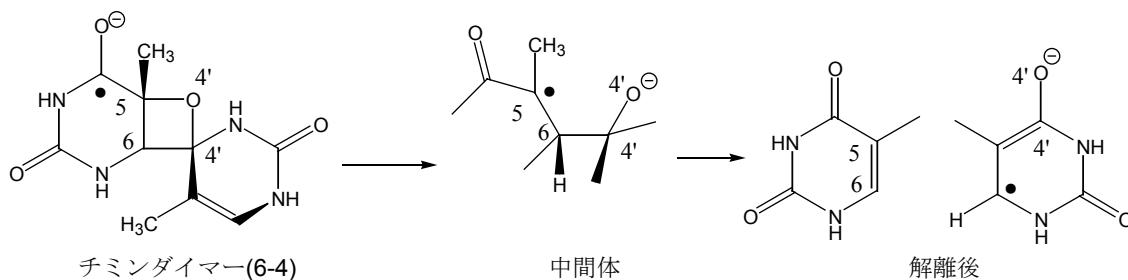


図1. アニオンラジカルについて予想される反応経路

【計算手法】 HF/6-31G\*の計算レベルで、Gaussian03 を用いて安定構造、遷移状態の構造を求め、振動解析も行った。GAMESS を用いて IRC を計算した。

【結果】 中性のチミンダイマー(6-4)生成物の構造及びそのHOMOの軌道を示す(図2)。HOMOではC<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>が結合性を示しているので、カチオンラジカルの場合にはC<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>から結合が切れていくと考えられる。アニオンラジカルの場合には、HOMOの軌道にC<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>結合の寄与はなくC<sub>5</sub>-O<sub>4</sub>結合の寄与がある。アニオンラジカルの場合にはC<sub>5</sub>-O<sub>4</sub>結合から先に切れると仮定して計算した結果、中間体(図3)及び遷移状態(TS1)を得た。Sに置換する数、位置によって活性化エネルギーが大きく変わる事を見いだした。

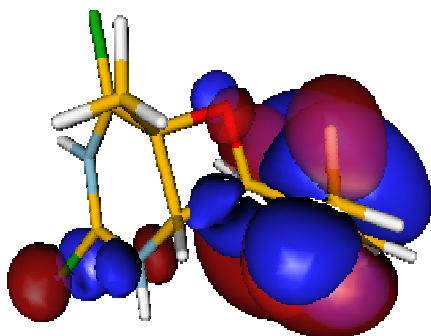


図2. 中性チミンダイマー(S置換体)  
のHOMO

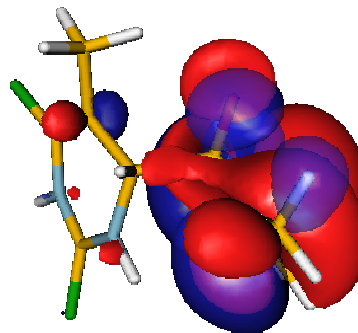


図3. アニオンラジカル中間体  
(S置換体)のHOMO