

### 3P090

## pyrene 修飾 DNA 残基における電子移動に関する理論的研究

(東大院・工<sup>1</sup>、筑波大院・数物<sup>2</sup>) ○前川 真太郎<sup>1</sup>、重田 育照<sup>2</sup>、平尾 公彦<sup>1</sup>

#### 【序】

近年、Trifonov らによって、pyrene と deoxyuridine を結合させた分子 pyrene-dU(図 1)を proton 溶媒(methanol)中と非 proton 溶媒(acetonitrile)中において光励起し、電子移動を測定する実験がなされた<sup>1</sup>。実験による報告では、methanol 溶媒中において電子移動が起きやすく、proton の deoxyuridine へのカップリングが電子移動を活性化させたとの考察がされている。本研究では、proton と methanol を deoxyuridine へ付加させることで電子移動反応が向上するのかを数値計算によって検証し、考察を行う。

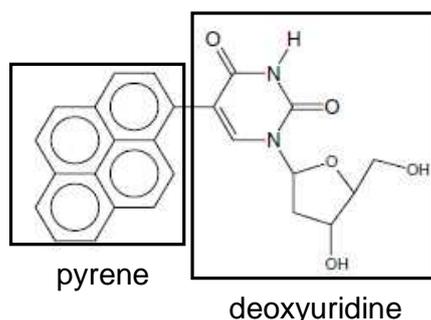


図 1 pyrene-dU

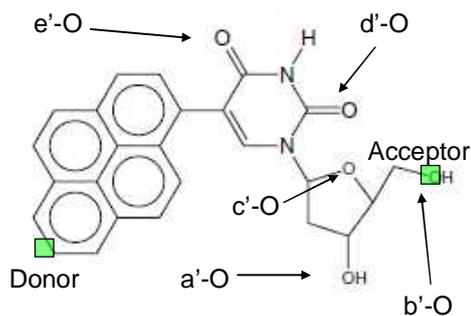


図 2 pyrene-dU の Donor, Acceptor と proton, methanol が付加する 5 つの O 原子

#### 【理論】

電荷移動係数は電子状態からの寄与である electron tunneling factor (以下  $T_{DA}$ ) と核の運動からの寄与である Franck-Condon factor の積として評価される。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{DA}|^2 \sum_{i,f} P_i |\langle i|f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f)$$

上式において、 $T_{DA}$  は electron tunneling factor を表し、 $\sum_{i,f} P_i |\langle i|f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f)$  は Franck-Condon factor を表す。本研究では、電子状態が寄与する  $T_{DA}$  を数値計算することで、分子内の電子移動を議論する。

$T_{DA}$  は次式の様に求められる<sup>2</sup>。

$$T_{DA} = \langle d|\hat{T}|a \rangle = \langle d|\hat{V}\hat{G}(E_{tun})\hat{V}|a \rangle$$

$|d\rangle$  と  $|a\rangle$  はそれぞれ Donor と Acceptor の軌道を表し、 $\hat{T}$  は  $T_{DA}$  演算子、 $\hat{V}$  は donor-bridge 間と acceptor-bridge 間の electronic coupling、 $\hat{G}(E_{tun})$  は bridge の Green 関数を表す。

### 【計算方法】

分子の電子状態は核の運動によって時間変化する、この影響を考慮する為に ab initio MD 法によって 0.3fs の各ステップ毎に  $T_{DA}$  を計算した。MD は基底状態 MD を行い、Donor 軌道を HOMO、Acceptor 軌道を LUMO とした。各ステップの電子状態計算は、計算コストの観点から、HF 法で行い、基底関数は 3-21G を用いた。この方法で充分であることは MP2 や DFT などの計算と比較することで確認している。温度は能勢-Hoover 法を用い 300K に設定した。尚、これらの計算はすべて GAMESS 上で行った。

計算する分子として 1 pyrene-dU、1 pyrene-dU+1 proton、1 pyrene-dU+1 methanol を用いた。proton、methanol は図 2 の様に pyrene-dU の 5 つある酸素原子にそれぞれ付加させ、すべての場合について MD を行った。Donor, Acceptor は図 2 の原子とし、 $T_{DA}$  を計算した。

### 【結果・考察】

MD により  $T_{DA}$  の数値が大きく変化することが分かった。図 3 は pyrene-dU 分子の  $T_{DA}$  の時間変化を表す。

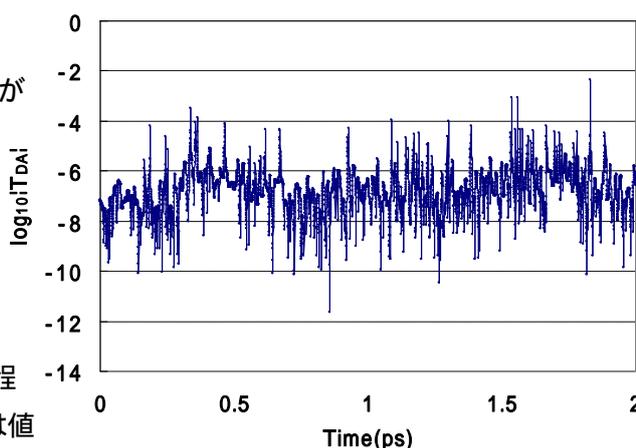


図 3 pyrene-dU における  $T_{DA}$  の時間変化

proton を deoxyuridine へ付加させた場合、b'位へ付加させた時に  $T_{DA}$  の期待値が大きく活性化された。a'位へ付加させた時には b'位程ではないが大きくなった。c'位、d'位付加では値は大きくは変わらず、e'位では若干小さくなった。methanol を deoxyuridine へ付加させた場合、e'位へ付加させた時に  $T_{DA}$  の期待値が大きく活性化され、a'位、c'位では若干活性化された。他の O 原子への付加では大きな変化見られなかった。B3LYP/6-31G(d,p)での構造最適化で、電子状態エネルギーを比較すると、proton 付加の場合は e'位、c'位、d'位、a'位、b'位の順に、methanol 付加の場合は e'位、c'位、a'位、b'位、d'位の順に安定となった。これより proton を b'位に付加させると、proton を他の部位に付加させる場合よりもエネルギー的に不安定であり、電子部分の寄与が大きくなったとしても、反応としては不利であることが分かった。逆に、methanol の付加で電子部分の寄与が大きくなるのは、e'位、c'位付加の時で、これらはエネルギー的にも安定構造なので、有利である。これより、エネルギー的な観点から、proton 付加よりも methanol 付加した時に電子部分の寄与が大きくなり、電子移動が有利となることが分かった。さらに詳細な結果・考察等については当日発表する。

---

### 参考文献

- 1) Trifonov A, et al. Chemical Physics Letters, 409, 277 (2005)
- 2) Teklos A, et al. Chemical Physics, 319, 52 (2005)