

DNA塩基対の電子励起状態における多重水素移動反応のポテンシャル曲面と反応経路

名工大院工

○加藤亜丈, 志田典弘

The potential energy surfaces and the reaction paths of the multiple proton transfers in the electronic excited state the DNA base pairs

○Tsugutake Kato, Norihiro Shida

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan

【Abstract】 When the DNA is irradiated with the UV light, the multiple proton transfer reactions (MPT) may occur between the base pairs and induce a cancer or a genetic mutation. The DNA has two base pairs, i.e. AT and GC base pairs. The MPT of AT base pair is, however, thought to rarely occur, since the reaction barrier is so high. While the MPT of GC base pair has a relatively low reaction barrier and has been widely studied. But the detailed reaction mechanisms have not been elucidated. Last year, we have reported the reaction mechanism of the MPT of GC base pair in the electronic excited state with the multi-dimensional potential energy surface (PES) at the CIS level. In this work, we will re-calculate the PES using the MRMP method and analyze the reaction mechanism of the MPT of GC base pair and the effect of the electron correlation.

【序】 DNA 塩基対に紫外線を照射すると、多重水素移動反応が起こり遺伝子の突然変異や癌を誘発する。DNA には AT、GC の 2 つの塩基対が存在するが、AT 塩基対は水素結合が 2 つしかなく反応障壁も高いため、水素移動反応がほとんど起こらないことが知られている。一方、GC 塩基対には水素結合が 3 つあり水素移動反応の反応障壁も比較的低いため幅広く研究が行われており、多重水素移動反応の生成物として 2 つの異性体構造が報告されている (Fig.1)。しかしこれまでの研究では、反応経路を求める際に分子構造の変化に恣意的に制限を加えているため、その反応メカニズムには検討の余地が残る。そこで我々は昨年、一電子励起 CI 法(CIS 法)を用いて DNA・GC 塩基対の電子励起状態における多重水素移動反応に関する多次元のポテンシャルエネルギー曲面を作成し、反応メカニズムを理論的に解析した。しかしながら CIS 法では電子相関がほとんど取り込まれず、過去に報告されている TDDFT 法による結果とも一部差異がみられた。今回の報告では、高次の動的電子相関を考慮した多参照配置 MP2 法(MRMP 法)を用い、改めて多次元のポテンシャルエネルギー曲面を作成し、反応メカニズムの再検討と電子相関の影響について考察を試みる。

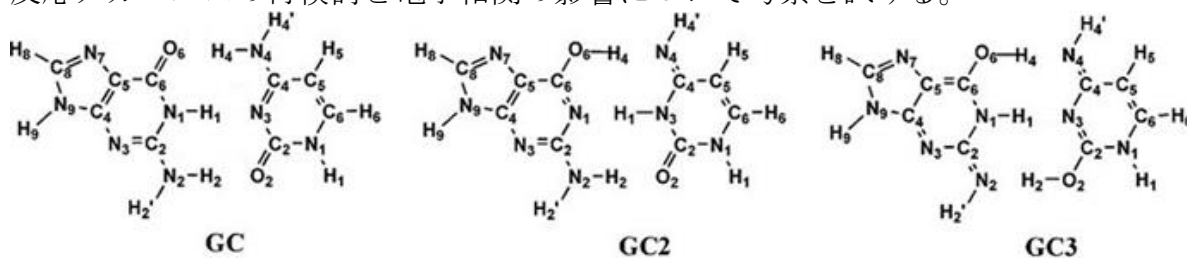


Fig. 1. Isomeric structures of GC base pairs

【計算法】 電子状態の計算には CIS 法および MRMP 法を用いた。MRMP 法の参照状態には、4 電子 6 軌道の活性空間と状態平均を用いた CAS-SCF 計算の結果を用いた。基底関数には、6-31G**(CIS 法)と Dunning の 2 倍基底+分極関数 (MRMP 法)を用いた。水素移動反応の記述には Fig.2 のように r1~r6 の内部座標を定義した。このように定義すると GC から r2 と r3 が大きくなると GC2 が生成し r2 と r5 が大きくなると GC3 が生成する。そこで GC-GC2 間の反応では反応座標に r2 と r3 をとり、GC-GC3 間の反応には反応座標に r2 と r5 をとった。反応座標以外の自由度は、CIS 法による最小エネルギー曲面の規範で適宜分子構造を最適化しポテンシャルエネルギー曲面 (PES)を作成した。

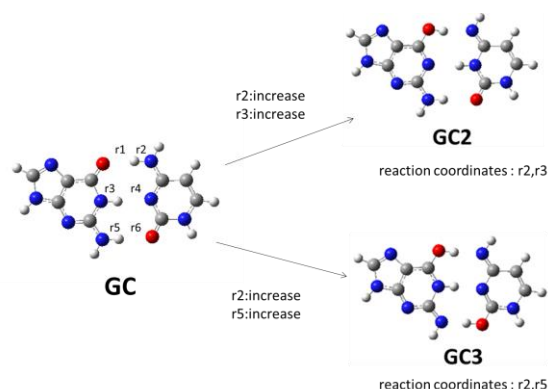


Fig.2. Definition of reaction coordinates

【結果・考察】

◦GC-GC3 間の反応

Fig.3 および Fig.4 はそれぞれ CIS と MRMP でもとめた GC-GC3 間の反応に関する PES である。2つの図を比較すると、多少の位置は異なるものの図の左下から、GC, TS, GC3 と PES 上に定常点が並び、PES の大域的な形状も2つの図で概ね類似している様子がみてとれる。また TS が右下にあることより、まず r2 に対応する水素のみが移動し、その後 r5 に対応する水素のみが移動する段階的な反応であることがわかる。Table 1 は、CIS 法と MRMP 法で計算された GC, TS, GC3 間の相対的なエネルギー差、つまり活性化エネルギーと反応エンタルピーである。表より、MRMP 法で得られたエネルギー差は、CIS 法の 1/2~1/3 程度しかないことが解る。活性化エネルギーや反応エンタルピーの大きさは、反応ダイナミクスに敏感に反映する。従ってこのような水素移動反応の定量的な解析には、MRMP 法のように動的電子相関を取り込んだ計算法が不可欠なことが示唆される。

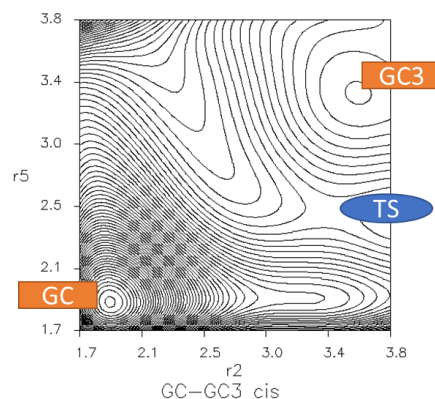


Fig. 3. PES between GC and GC3 (CIS)

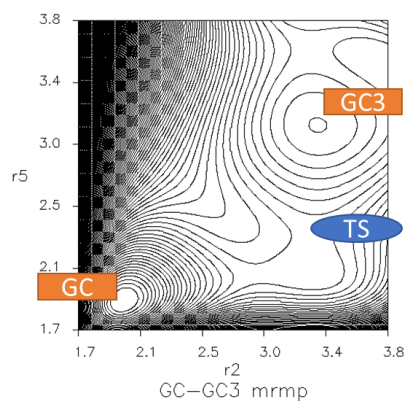


Fig. 4. PES between GC and GC3 (MRMP)

Table 1. Relative energy of each stationary point to reactant

	GC	TS	GC3
ΔE_{CIS} (kcal/mol)	0	27.6	25.8
ΔE_{MRMP} (kcal/mol)	0	13.3	9.05

これらの解析結果の詳細、および GC2 の解析結果は当日報告する。