

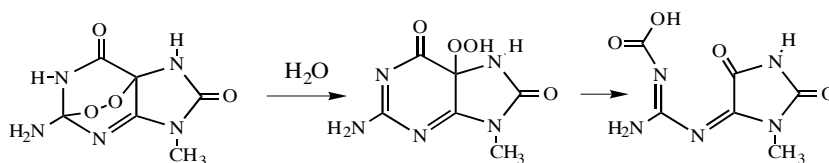
# 水分子クラスターによる水素原子移動をともなった 8-オキソグアニンの分解機構

山下恵美、○吉岡泰規

三重大学工学部分子素材工学科 (〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577)

## 【緒言】

1重項酸素分子の付加による8-オキソグアニンの分解過程において水分子が存在すると、分解反応が容易に進行することが知られており、Scheme 1 に示す機構が提案されている。有機化学的には1,4付加した酸素にプロトンが付加し1位のNHの水素がプロトンとして脱離し過酸化物が生成されると説明される。しかしながら、水分子がこの反応過程においてどのように関与しているのかは全く不明である。本研究では、水分子の関与とどのように過酸化物が非常に低い活性化エネルギーで生成されるかを明らかにする。



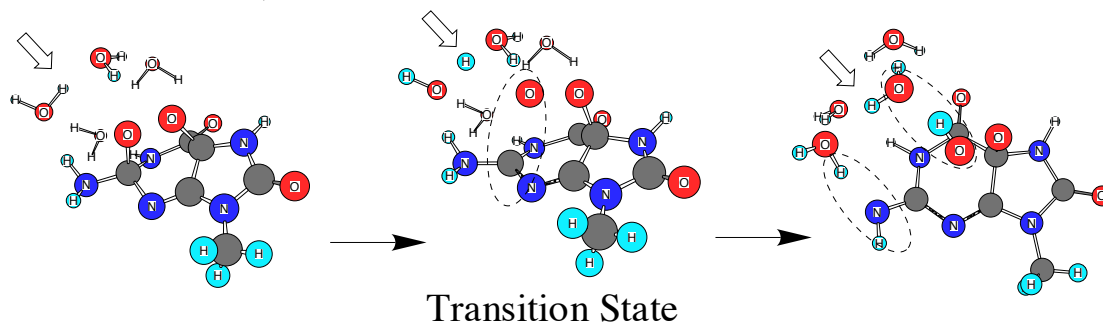
Scheme 1

## 【方法】

計算は、ハイブリッド型密度汎関数法である B3LYP 法を、基底関数には 6-31G\* を使用した。得られた平衡構造には振動解析を実施し、安定構造であるか遷移状態であるかの確認をおこなった。使用したプログラムは Gaussian シリーズである。

## 【結果】

1,4-付加体に水素結合を保つように水分子を加え、下図左に示す構造が得られた。 $(\text{H}_2\text{O})_4$  の各水分子は、8-オキソグアニンおよび隣の水分子と水素結合を形成している。 $(\text{H}_2\text{O})_4$  部分は、 $(\text{H}_2\text{O})_4$  クラスター単独の安定な平面構造とほぼ同じである。言い換えると、 $(\text{H}_2\text{O})_4$  クラスターが1,4-付加体の空間に水素結合で安定にはまることを意味しており、その安定化エネルギーは 19.3 kcal/mol である。矢印で示したプロトンがとなりの水分子に移動し、下図中央に示す遷移状態が得られた。この時、C-O-O-C の C-O 結合が切れていることが見て取れる。IRC の検討から下図右の生成物が得られた。プロトンが  $(\text{H}_2\text{O})_4$  から O-O-C に移動し OOH が形成されると同時に2位の  $\text{NH}_2$  からプロトンが  $(\text{H}_2\text{O})_4$  に移動している。この反応の活性化エネルギーは 10.0 kcal/mol であり、安定化エネルギーと比較するとこのプロトン移動が容易に起こることが理解できる。



Transition State