

氏 名 金澤 悠紀

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2132 号

学位授与の日付 2020 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated  
Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA  
Bases

論文審査委員 主 査 教授 齊藤 真司  
教授 江原 正博  
教授 平本 昌宏  
准教授 奥村 久士  
教授 辻 勇人  
神奈川大学理学部化学科

(様式3)

## 博士論文の要旨

氏 名 金澤 悠紀

論文題目 Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA Bases

近年の基礎物理化学や機能性分子科学における研究では、複雑な構造や電子状態をもつ分子の光電子過程や電子移動に着目した様々な基礎研究が実施されている。これらの研究では、理論計算による構造や電子状態の詳細な解析が重要であるが、そこでは複雑な電子状態を高精度かつ高効率に記述する理論が必要となる。例えば、分子の広範な領域に電子が非局在化した状態や電子緩和する準安定状態は、理論的に正確に記述することは容易ではない。申請者は、この点に注目した2つの研究課題を実施した。具体的には、直鎖状アルキル化シリコン化合物の $\sigma$ 共役による特異的な光物性の理論解析、DNA・RNA 核酸塩基の電子共鳴状態に関する理論研究を実施した。

第一章では、シリコン化合物がもつ光物性の構造依存性と DNA・RNA 核酸塩基の電子共鳴状態に関する研究の背景と本研究の位置づけについて記述している。また本研究で採用した電子相関理論について簡潔に記述している。

第二章では、直鎖状アルキル化ヘキサシランの光物性の理論研究について纏めている。直鎖状シリコン化合物は、 $\sigma$ 電子の非局在化によって特異な光物性を示す。その光物性はシリコン骨格の鎖長や立体配座に依存する。先行研究では立体配座異性体の存在する最小単位であるテトラシランについて理論解析がなされている。本研究では、3つの SiSiSiSi 二面角によって複雑なコンフォメーションを持つアルキル化ヘキサシランの光物性について研究を実施した。実験ではコンフォメーションを制御したアルキル化ヘキサシランが合成され、UV-Vis, MCD, LD スペクトルによって光物性が解析されている。本研究では、X線構造解析を参照し、直鎖状アルキル化ヘキサシランの局所安定構造を理論的に検討し、コンフォメーションと励起状態の関連について解析した。実験で合成された構造制御された分子の UV-Vis, MCD, LD スペクトルの定量的な帰属と理論解析を行った。さらに、直鎖状ヘキサシランの3つの二面角の変化に対する軌道エネルギーや振動子強度などの変化を解析し、直鎖状ヘキサシランのコンフォメーションと励起状態の関連を明らかにした。特定の二面角の変化では  $\sigma\sigma^*$ 状態と  $\sigma\pi^*$ 状態の擬交差が起こることによって、強い光吸収を示す状態の励起エネルギーが大きく変化し、スペクトルの形状が変化することを明らかにした。

第三章では、シリコン鎖の鎖長が異なる直鎖状アルキル化シリコン化合物 ( $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$ ) ( $n=4\sim 8$ ) の励起状態の構造と発光に関する研究について纏めている。直鎖状アルキル化シリコン化合物の発光では、シリコン鎖の鎖長によって特徴的な違いが実験で観測された。シリコン鎖の鎖長が長い場合 ( $n \geq 7$ ) は、ストークスシフトの小さいピークが、短い場合 ( $n \leq 6$ ) ではストークスシフトの大きいピークが観測された。この点に着目し、本研究では、鎖長の異なる直鎖状シリコン化合物の励起状態における分子構造、光吸収および発光スペクトルの理論計算を行い、直鎖状シリコン化合物の発光スペクトルと鎖長の関連を解析した。 $n \leq 6$  の場合

では、励起が局在化している構造、すなわち一つの Si-Si 結合が 0.2Å 以上大きく伸長し、その他の結合距離は大きく変化しない構造が得られた。一方、 $n \geq 7$  の場合には、複数の Si-Si 結合において 0.06Å 程度伸長している結果が得られ、励起が非局在化している結果を得た。これらの結果からシリコン鎖の鎖長による励起の局在性の違いによって、発光スペクトルに違いがあることを見出した。さらに、 $n = 5$  の場合において、シリコン鎖の鎖長が大きく変化しないよう構造制御を加えた直鎖状アルキル化シリコン化合物の発光スペクトルを解析した。 $n \geq 7$  の場合と同様にストークスシフトの小さいピークが計算され、実験結果を再現した。これらの結果から、直鎖状シリコン化合物の励起状態の構造と発光スペクトルは、鎖長による依存性を有していること、およびその起源を明らかにした。これらの結果は、直鎖状シリコン分子の光物性の制御に理論的な指針を与える知見である。

第四章では、DNA・RNA 核酸塩基の電子共鳴状態の理論解析に関する研究について纏めている。放射能による DNA 損傷にはいくつかの原因が提唱されているが、その中で低エネルギーの電子付加が関与している過程が考えられている。分子分光の実験では、電子付加によって DNA・RNA の構成分子が分解される事象が報告されている。この分解の初期過程は電子付加による電子共鳴状態であるが、そのエネルギーレベルや寿命を精密に理論解析することはこれまで困難であった。本研究では、複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential, CAP) を精密な電子相関理論である SAC-CI 理論に導入した CAP/SAC-CI 法を用いることにより、核酸塩基やその誘導体の分子の電子共鳴状態の解析を行った。一般に CAP 法では箱形ポテンシャルが用いられているが、このポテンシャルは二原子分子や直線型の分子には適用できるが、核酸塩基などの複雑な分子には適切でなく、パラメータ依存性がある。そこで複雑な構造の分子にも適用できるように、各原子上にボロノイ面を定義し、接続部分を平滑化するポテンシャルを導入した。この複素吸収ポテンシャルを用いることによって、核酸塩基のような複雑な形状の分子においても、共鳴エネルギーや寿命を安定に計算できることを示した。CAP/SAC-CI 法を用いて DNA・RNA 核酸塩基の  $\pi^*$  共鳴状態を計算したところ、最低エネルギー状態だけでなく、3~4 個の電子共鳴状態を求めることに成功し、理論計算で得られた共鳴エネルギーは電子透過分光法による実験値と良い一致を示した。特に、第 3 共鳴状態の計算は、電子散乱に基づく方法と比較して格段に実験値に近い値を示し、さらにグアニンおよびアデニンでは第 4 共鳴状態についても計算することに成功した。これらの計算結果から、本方法が様々な分子の電子共鳴状態の研究に有用な理論であることを示すことができた。

第五章では、CAP/SAC-CI 法をニトリル基およびイソニトリル基を含む分子に適用し、方法論の精度と汎用性を検討した研究を纏めている。HCN や HNC 分子では、これまでに電子散乱法を用いた理論研究や電子透過分光法による実験研究が報告されているが、本研究で採用した CAP/SAC-CI 法が高精度で共鳴エネルギーおよび寿命を与えることを実証した。さらにフラノニトリルやマロノニトリルにおいては、2 つのシアノ基による電子共鳴が面内および面外の軌道により相互作用し、電子共鳴状態を形成することを明らかにした。

第六章では、これらの 2 つの研究課題、すなわちシリコン化合物がもつ光物性の構造依存性と DNA および RNA の核酸塩基の電子共鳴状態に関する研究について総括している。これらの研究は、複雑な構造や電子構造をもつ分子の電子状態に関して、基礎化学的な知見を与える研究である。

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 金澤 悠紀

論文題目 Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA Bases

直鎖状アルキル化シリコン化合物は、室温で様々なコンフォメーションを取り、 $\sigma$  共役によって特徴的な光物性を示す。しかし、長鎖シリコン化合物の構造と光物性の関係や励起状態の構造緩和はこれまで明確でなかった。また複雑な形状をもつ分子の電子共鳴状態の理論は確立しておらず、DNA・RNA 核酸塩基の電子共鳴状態の解析は十分ではなかった。出願者は、本論文において、アルキル化オリゴシランの光物性、DNA/RNA 核酸塩基の電子共鳴状態等を例に、構造と光物性および電子共鳴状態のように電子相関が強く関わる分子の電子状態について研究を行っている。

第一章では、シリコン化合物がもつ光物性の構造依存性と DNA・RNA 核酸塩基の電子共鳴状態に関する研究の背景と本研究の位置づけについて記述している。

第二章では、直鎖状アルキル化ヘキサシランの光物性の理論解析に関する研究を纏めている。直鎖状シリコン化合物は  $\sigma$  電子の非局在化によって特徴的な光物性を示すが、その光物性はシリコン骨格の立体配座に依存する。実験ではコンフォメーションを制御したヘキサシランが合成され、UV-Vis, MCD, LD スペクトルによって光物性が解析された。これらのヘキサシランの局所安定構造を理論的に決定し、励起状態の精密な解析に成功している。また3つのシリコン鎖二面角の変化に対する軌道エネルギーや振動子強度などの変化を解析している。直鎖状ヘキサシランのコンフォメーションと励起状態の関連を明らかにし、特に  $\sigma\sigma^*$  状態と  $\sigma\pi^*$  状態の擬交差が起こることによって、吸収スペクトルの形状が大きく変化することを見出している。

第三章では、シリコン鎖の鎖長が異なる直鎖状アルキル化オリゴシラン ( $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$ ) ( $n=4\sim 8$ ) の励起状態の構造と発光に関する研究について纏めている。直鎖状オリゴシランの発光では、シリコン鎖長が長い場合 ( $n\geq 7$ ) は、Stokes Shift の小さい発光が、短い場合 ( $n\leq 6$ ) では Stokes Shift の大きい発光が観測された。本研究では、理論計算から鎖長の異なる直鎖状シリコン化合物の励起状態における構造緩和、吸収・発光スペクトルの理論解析を系統的に実施し、直鎖状オリゴシランの発光波長とシリコン鎖長の関連を明らかにしている。シリコン鎖が短い場合は励起が局在化する構造緩和が得られ、シリコン鎖が長い場合は励起が非局在化する結果を得ている。これらの結果からシリコン鎖の鎖長に依存する励起の局在性が、特徴的な発光の違いの起源であることを見出している。

第四章では、DNA・RNA 核酸塩基およびその誘導体の電子共鳴状態の理論解析に関する研究を纏めている。低エネルギー電子の付加により DNA・RNA 核酸塩基が分解される事象が報告されている。分解の初期過程は電子共鳴状態であるが、核酸塩基の共鳴状態の高精度な理論解析はこれまで困難であった。複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential, CAP) を高精度電子相関理論である SAC-CI 理論に導入し、核酸塩基などの共鳴状態の解析を実施している。一般に用いられる箱型ポテンシャルは、複雑な形状の分子では適切でない。そこで、各原子上にボロノイ

面を定義し、接続部分を平滑化するポテンシャルを導入した。この CAP/SAC-CI 法を DNA・RNA 核酸塩基の  $\pi^*$ 共鳴状態に適用し、複数の電子共鳴状態を求めることに成功し、置換基効果についても明らかにした。

第五章では、ニトリル基を含む分子に CAP/SAC-CI 法を適用し、方法論の精度を調査した研究を纏めている。これまでに電子散乱法を用いた理論研究や電子透過分光法による実験研究が報告されているが、CAP/SAC-CI 法が高精度でこれらの共鳴状態を計算することを実証した。また非変分的解法と変分法による結果の差異が小さいこと、摂動選択法による精度が高いことを明らかにしている。さらに分子内に複数のシアノ基を有する分子で、電子共鳴が面内および面外の軌道によって through-bond 相互作用することを明らかにした。

第六章では、シリコン化合物がもつ光物性の構造依存性と DNA・RNA 核酸塩基および誘導体の電子共鳴状態に関する研究について総括している。

以上の研究成果は、 $\sigma$ 電子非局在化や電子共鳴状態など複雑な電子構造に関して基礎化学的な知見を与えるものである。本学位論文の一部は、既に3報の査読付き国際学術誌に発表されており、その内容は国際的にも一定の水準を満たしていると評価された。

以上により、本論文は博士(理学)の学位授与に値すると審査員全員一致で判断した。

---

(備考)

1. 用紙の大きさは、日本工業規格 (JIS) A 4 縦型とする。
2. 1 行あたり 40 文字 (英文の場合は 80 文字)、1 ページ当たり 40 行で作成する。
3. 上マージン、下マージン、右マージンは 2 cm、左マージンは 2.5 cm とする。
4. タイトルと本文の間は、1 行空ける。
5. ページ番号は入れない。
6. 出願者 (申請者) が論文審査に合格し、博士号が授与された場合は、本紙を総合研究大学院大学リポジトリにおいて、インターネット公開する。

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
3. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
4. Single spacing is required between the title and the text.
5. There must be no page numbers.
6. If the applicant is conferred a doctoral degree, this paper will be published on the SOKENDAI Repository.