

課題名 (タイトル) :

人工核酸塩基による新規ナノマテリアルの理論設計

利用者氏名 : 松井 亨

所属 : 計算科学研究機構 量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的

申請課題の目的は「核酸塩基のような働きを持つ人工核酸塩基において、様々な物性を持つ金属イオンを含む錯体を生成する可能性を理論化学の立場から検討すること」にある。これにより、生体分子を基盤とするナノマテリアルの創成につながることを期待されている。塩基によって取り込まれる金属イオンが異なることを利用して、異なる種類の金属イオン(ここでは銅イオンと水銀イオン, 以下[Cu-Hg-Cu]ブリッジと表記)を DNA 二重鎖内に取り込むことが可能である。ただ、このような系においてはまだ実験では正確な構造が得られていない。また、実際に用いるためには様々な問題を持つ水銀イオンを含む分子系であるため、計算への期待が大変大きい。本課題においては、[Cu-Hg-Cu]ブリッジ内の金属イオン間の距離の算出を目的として量子化学計算を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

量子化学計算のパッケージは Gaussian09 を用いて[Cu-Hg-Cu]ブリッジの構造最適化を行い、金属イオン間の距離を求める。サイズの問題から密度汎関数法を採用し、分散力補正や長距離補正が含まれる ω -B97XD 法を利用した。計算の簡略化のため、核酸に含まれるバックボーン(糖・リン酸部位)をメチル基に置き換えている。また、金属イオンはいずれも 2 価であるために、銅イオンの持つスピンの向きが同じ(三重項, High spin)か反対(開殻一重項, Low spin)かの 2 通りが考えられるため、両方の場合を検討する。

3. 結果

最適化された構造(図 1)に注目すると、金属イオン間の距離は大体 3.3 から 3.4 Å 程度となり、これは通常の B-DNA の塩基対間距離に相当する。

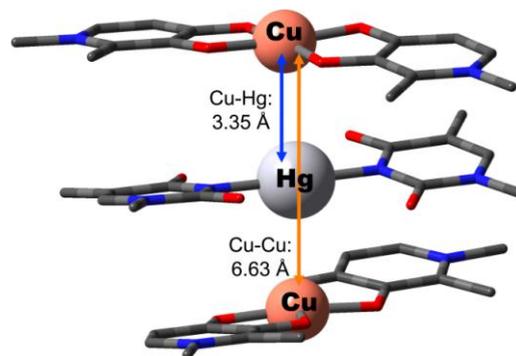


図 1: [Cu-Hg-Cu]ブリッジの最適化構造。

また、どちらの場合においても LUMO においては、Cu-Hg-Cu のイオン内で相互作用を起こしていることが分かった。これにより、光物性においても非常に有用な物質になりうることが示唆される。構造最適化の結果、どちらの High, Low spin の両方の状態も同じような構造となり、 10^{-4} Hartree のオーダーで同じエネルギーとなった。これは我々の先行研究と同じ結果となっている。

4. まとめ

構造最適化の結果より、銅-水銀イオン間の距離は核酸塩基間の距離に近いことが分かった。従って、二重鎖内にこのような金属イオンを並べることが十分に可能であることが示唆された。また、スピン状態の差による安定性に有意な差は見られないため、更なる検討が必要である。

5. 今後の計画・展望

来年度は NTCHEM を利用して、Spin-orbit の効果を取り入れることにより、電子状態の詳細な検討を行う予定である。これらの計算は非常にコストがかかるために、来年度はさらなる計算機資源が必要であることが予想される