

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、関係するプロジェクトとの関係

近年注目されている人工核酸塩基は天然に存在する DNA の塩基と同様に 1 次元構造を有する事から、導電性や磁性など、様々な物性の発現が期待されている。特に物性の中でも光励起や磁性の問題は理論化学が十分寄与可能な分野であり、理論の立場から金属を含む DNA を用いたボトムアップ型ナノマテリアル構築に向けた提言をすべきだと考えたのが本研究の動機である。本年度においては、近年注目されている銀イオンを含む DNA がどのようにして、銀イオンを取り込むか、核酸塩基の持つプロトンと銀イオンが交換されるかに注目した。また、金属イオンを取り込みうる DNA において磁性を持つ錯体は現在のところ確認されていない。そこで、数多く存在する金属イオンと人工 DNA もしくは金属イオン含有 DNA の中から強磁性を持ちうる錯体を計算により安定性を調べることを目標とした。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

本申請課題においては、主に Gaussian09 を用いて、溶媒和モデル (PCM) と密度汎関数の組み合わせで計算を行っている。また、密度汎関数はよく用いられている B3LYP、基底関数には 6-31++G(d, p) を用いている。

## 3. 結果

グアニンとチミンとチミン-チミンのミスマッチ塩基対においては Ni や Cu などの高スピン状態をとりうる金属原子を取り込んだ形で安定しうる事が構造最適化の結果から判明した。また、塩基対をスタックさせた形においては高スピン状態と低スピン状態ではエネルギー差が見られなかった。ただ、金属イオンを奇数個配列させることにより、スピンを持つ核酸塩基対を作成することも可能であることを示唆した。

核酸塩基において金属イオンを取り込むために

は、塩基内での脱プロトン過程が重要となる。そのため、プリン体やピリミジンから出るプロトンのギブスエネルギーや酸解離定数を計算により求めることに注目し、ピリミジンから出るイミノ基のプロトンのギブスエネルギーを実験値と計算値の両方を用いて導出する方法を開発した。実際に 5 位置換したウラシルのイミノプロトンと銀イオンとがイオン交換を行い、銀イオンがイミノ基に配位する過程を計算により再現した。この手法はその他の化合物における酸解離定数の導出にも適用することができ、量子化学計算を用いて初めてアミノ酸側鎖の酸解離定数を定量的に求めることに成功した。

## 4. まとめ

以上のことから、当該年度においては主に核酸塩基からの脱プロトン反応を主に注目し、その結果から様々な金属イオンの取り込みの可能性をより定量的に判断する方法を提案することができた。

## 5. 今後の計画・展望

今後はさらに大きなタンパク質やモデル系の分子にこのような理論や計算手法を適用させ、それに含まれる酸解離定数や酸化還元電位の算出を行っていく予定である。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

**【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】**

T. Baba, T. Matsui, K. Kamiya, M. Nakano, and Y. Shigeta, “A density functional study on  $pK_a$  of small polyprotic molecules”, Int. J. Quantum Chem. in press.

**【国際会議などの予稿集、proceeding】**

該当なし

**【国際会議、学会などでの口頭発表】**

該当なし

**【その他】**