

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

高選択性・高収率な化学反応を設計するため、人工的に合成可能な自己集合体である超分子錯体が注目されている。超分子は分子全体でかごのような形状を作り、内部空間へ選択的にゲスト分子を取り込み、空間的な制約を加えてエントロピーを減少させることで、ゲスト分子内の分子認識を促進する働きを持つ。本研究で検討するかご状超分子は、核酸 1 塩基対 (アデニン-ウラシル) を取り込むことができ、通常の Watson-Crick (WC) 型とは異なる Anti-Hoogsteen (AH) 型で認識することが知られているが、これまで物理化学的な手法による定量的な議論は十分になされていなかった。本研究においては、量子化学的な手法を用いて、超分子内に含まれるアデニン-ウラシルペアの安定性および構造の選択性が生じるメカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究においては、当グループで独自に開発されたプログラムパッケージ”NTChem”を利用する。分散力を考慮した密度汎関数法(ω B97XD)を用いて、分子全体の構造最適化を行った。得られた構造から相互作用エネルギーを計算し、MIO 法により相互作用に大きな寄与を与える分子軌道の同定を行った。

3. 結果

構造最適化の結果、AH 型ではアデニンの N3 位とウラシルの O4 位がピリジン環の真ん中に来ており、 π - π 相互作用を強める形になっており、MIO 法でも同様のことが確認できた。また、核酸塩基対内の水素結合距離はかごの内部と外での環境の違いから、0.2 Å 程度の違いは生じているが、片方が伸びてもう片方が縮む形となっているために水素結合エネルギーに大きな変化は生じない。また、AH 型においては、X 線構造解析から得られている水素結合距離もおよそ一致し

ていることが分かった。かご状分子がない場合はアデニン-ウラシルのペアは AH 型、WC 型のいずれも同じ程度安定であり、エネルギーの違いは殆どない。また、塩基のみの場合であれば、AH 型と WC 型でのエネルギー差はあっても 2,3 kcal/mol 程度で違いは π - π 相互作用のみと考えられる。一方で、糖とリン酸を含む構造では AH 型の方が WC 型よりも 53.1 kcal/mol 安定である。この結果から、リン酸と周りの分子との相互作用今回では特にかご状超分子を形成する Pt 原子やカウンターイオンによる静電相互作用の結果が全体としての安定性に違いが生じていることが分かった。

4. まとめ

超分子に取り込まれたアデニン-ウラシルペアは AH 型がより安定であることが計算によっても示すことができた。ただ、塩基のみで考えると AH 型も WC 型も同程度の安定性が得られる。糖・リン酸部位を加えることで、かご状超分子の側面との相互作用のしやすさの違いから AH 型が大きく安定化する。

5. 今後の計画・展望

来年度以降はテーマを変えて「ヘムの酸化還元電位」に関する計算を行う予定である。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. **T. Matsui**, “A novel computational scheme to estimate the redox potential of metal complex”, 64th Japanese Society of Complex Chemistry, Conference Symposium., Tokyo, Japan, September 2014.
2. ○松井 亨・宋 鍾元・平尾 公彦・中嶋 隆人, “長距離補正を加えた密度汎関数理論による酸化還元電位の算出”, 第 95 日本化学会春季年会, **4B6-14**, 日本大学, 船橋市, 2015 年 3 月