

パルス電子-電子二重共鳴法及び分子力学法による  
DNA スピンラベル系の構造と磁氣的性質

(阪市大院理<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>, 阪大院基礎工<sup>3</sup>, FIRST<sup>4</sup>) ○山本 悟<sup>1</sup>, 中澤 重  
顕<sup>1,4</sup>, 杉崎 研司<sup>1,4</sup>, 厚見 宙志<sup>2</sup>, 前川 健典<sup>2</sup>, 佐藤 和信<sup>1,4</sup>, 豊田 和男<sup>1,4</sup>,  
塩見 大輔<sup>1,4</sup>, 中谷 和彦<sup>2</sup>, 北川 勝浩<sup>3,4</sup>, 工位 武治<sup>1,4</sup>

**【序】**電子スピンを量子ビットとして活用する分子スピン量子コンピュータの実現を目的とする研究を進めている。分子スピンを addressable な量子ビットとして集積化するアプローチとして、塩基配列を制御可能な DNA スピンラベル系がある。ここでは DNA 鎖にスピン部位を挿入することにより、ラジカル間に弱い交換相互作用を持つ周期系を構築できると考えられる。今回、2組のラジカルペアを挿入した DNA スピンラベル系について、構造と磁氣的パラメータの評価を行った。分子力学法を用いて推定した構造と、パルス電子-電子二重共鳴法(PELDOR)によって得られたラジカル間の距離情報を総合的に考察することにより、DNA スピンラベル系の構造を決定した。また、分子力場計算によって得られた構造をもとに、スピン間相互作用について密度汎関数法を用いて評価した。

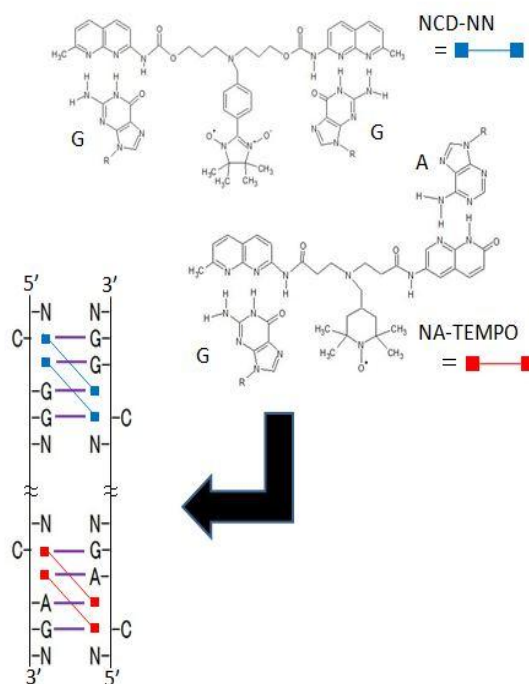


図1 DNA の概略及びスピンラベルの構造

**【実験】** 実験に用いた DNA (22 塩基対) の概略及び 2 組のラジカルペアは、図 1 に示した。この DNA スピンラベル系について、Q バンド PELDOR を用い、ラジカル間の距離分布を解析した。パルス ESR 測定には ASE 社製 TWT アンブを新たに設計・装着したブルカーバイオスピン社製 Q バンド ELEXSYS E580 分光装置を用いた。

PELDOR 測定は温度 50K で 4-パルスシークエンス  $\pi/2(\nu_1) \cdot \tau_1 \cdot \pi(\nu_1) \cdot (\tau_1+t) \cdot \pi(\nu_2) \cdot (\tau_2-t) \cdot \pi(\nu_1) \cdot \tau_2 \cdot \text{echo}$  (図 2) を用いた。  $\nu_1$  の  $\pi/2$  パルスは 16ns、  $\nu_2$  の  $\pi$  パルスは 80ns である。

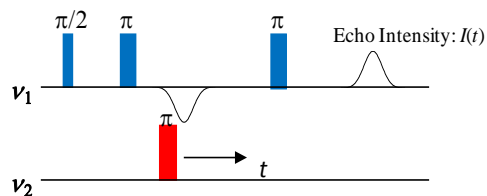


図2 PELDOR におけるパルス配列

【計算】分子力学計算において、DNA スピンラベル系は、水溶媒中 (GB/SA モデル) とし、MMFF 力場を採用し構造最適化を行った。この際、ラジカル部位 N-O は、C=O 基で置き換えた。構造最適化には TNCG 法を用い、エネルギー変化が 0.01 kJ/mol 以下となった構造を安定構造と見なした。全ての操作は Macromodel/Maestro 上で行った。DNA スピンラベル系の構造として、ラジカル分子と DNA 間の水素結合は、ラジカル部位の存在しない挿入分子に対する以前の研究[1-2]で報告された構造 (図 1) を仮定した。DNA スピンラベル系の最安定構造を得るために、初期構造として、これまでの研究[1-2]で同定された構造 (構造 A)、全てのラベル分子のラジカル部位が DNA 二重鎖の隙間に入り疎水性相互作用により安定化した構造 (構造 B)、及び 1 つのラジカル部位のみ DNA 二重鎖の外側に向けた構造 (構造 C) の三種類の構造を用いた。これらの構造に対し、low-mode 法を用いて構造探索を行い、それぞれ構造最適化を行った。得られた最安定構造及び準安定構造よりラジカル部位のみを取り出し、 $g$  テンソル及び McWeeny-Mizuno の式[3-4]より零磁場分裂テンソルを ROB3LYP/cc-pVDZ 法を用いて計算した。

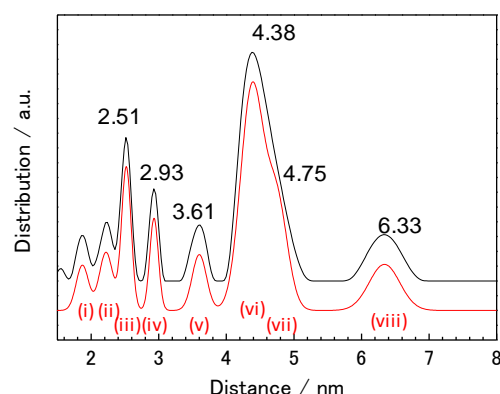


図 3 PELDOR 法による距離分布  
赤線はガウス関数によるフィッティングを示す。

【結果と考察】PELDOR 法によって得られたスピン間距離の分布を図 3 に示す。構造 A は、距離分布(viii)に相当する異種ラジカル間距離を持つ。この構造は、構造 C に比べてエネルギーが高く、距離分布(vi), (vii)に比べて小さい割合であることにも整合性がある。これは、挿入分子にラジカル部位を付加することで、系の構造が変化したことを意味する。他方、全ラジカル部位に対し疎水性環境を想定した構造 (構造 B) では、PELDOR の実験結果における最大強度の距離分布(vi), (vii)近傍のスピン間距離が得られたが、構造 A に比べエネルギーが高かった。これは、ラベル分子のラジカル部位における立体的制約が疎水性相互作用による安定化の効果よりも大きいためと考えられる。ラジカル部位の比較により、短い疎水性部位の NA-TEMPO は、DNA と小さい相互作用を持つと思われる。これらの結果を考慮して 1 つの NA-TEMPO を DNA 二重鎖の外側に向けた構造 (構造 C) は、最も低いエネルギー値を与え、異種ラジカル間距離は最大強度の距離分布(vi), (vii)と一致した。当日は、分子力学計算から得られた構造の詳細及び量子化学計算により得られた磁気的パラメータを含めて考察する。

[1] Nakatani, K.; Hagihara, S.; Goto, Y.; Kobori, A.; Hagihara, M.; Hayashi, G.; Kyo, M.; Nomura, M.; Mishima, M.; Kojima, C., *Nat Chem.Biol.* **2005**, *1*, 39-43. [2] Nomura, M.; Hagihara, S.; Goto, Y.; Nakatani, K.; Kojima, C.; *Nucleic Acids Res. Suppl.* **2005**, *49*, 5, 213-214. [3] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T., *ChemPhysChem.* **2010**, *11*, 3146-3151. [4] Sinnecker, S.; Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267-12275.