

## 2P118

### 密度汎関数法による人工核酸塩基を含む DNA 2 重鎖の電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学<sup>1</sup>、プエルトリコ大学<sup>2</sup>)

○岡本晃澄<sup>1</sup>、前田躍<sup>1</sup>、干場靖浩<sup>1</sup>、清水栄佑<sup>1</sup>、Yasuyuki Ishikawa<sup>2</sup>、栗田典之<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

電気伝導性を示す DNA 2 重鎖は、ナノスケールデバイスの素子としての応用が期待されている。しかし、実際に、DNA 2 重鎖をデバイスの素子として応用する際、解決すべき課題がある。まず、DNA 2 重鎖中を正電荷が移動する際、グアニン塩基が容易に酸化分解されてしまうこと[1]、次に、アデニン塩基がグアニン塩基に比べ電荷の移動効率が低く、電荷移動のボトルネックになってしまうこと[2]が挙げられる。これらの課題を解決するため、アデニン塩基を人工的に修飾し、容易に酸化分解されず、電荷の移動効率に優れた人工核酸塩基が、実験で合成され、それらを含んだ人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性が解析された[3]。

我々は、DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析するため、密度汎関数 (DFT) 法と非平衡 Green 関数法を組み合わせた計算手法を開発し、DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析し、DNA 2 重鎖の電気伝導特性の塩基配列依存性を電子レベルで明らかにした[4]。本研究では、人工核酸塩基を含む DNA 2 重鎖(人工 DNA 2 重鎖)の構造を作成し、その電気伝導特性を独自に開発した計算手法を用いて解析する。その結果を基に、新規の人工核酸塩基を理論設計し、より電気伝導特性の優れた人工 DNA 2 重鎖を提案する。この結果は、人工 DNA 2 重鎖を用いた新規ナノデバイスの開発において、有用な情報になると考える。

#### 【計算手法】

まず、実験[3]で合成された人工核酸塩基 (Fig. 1) の構造を作成し、DFT 法を用いて最適化し、その構造を DNA 2 重鎖の構造に組み込み、人工 DNA 2 重鎖の初期構造を作成した。これまでの実験により、電荷移動効率の向上には、人工核酸塩基が連続してスタッキングすることが重要であることが分かっている。そこで、本研究では、アデニン塩基が連続する塩基配列を採用し、5'-d(AAAA)<sub>2</sub>-3'の構造を作成した。この構造中のアデニン塩基を人工核酸塩基に置換し、人工 DNA 2 重鎖の初期構造を作成し、古典分子力学計算プログラム AMBER9 を用い、真空中で最適化した。

次に、DNA 2 重鎖の両端の塩基部位に 2 つの金電極を付加した (Fig. 2)。金電極の構造には、Au(111)表面を持つ 44 個の金原子から成るクラスターモデルを採用した。金電極と DNA 2 重鎖間の接続構造が、DNA 2 重鎖の電気伝導特性にどのような影響を与えるかを明らかにするため、Fig. 2 に示す 4 つの接続構造を採用した。また、両端の塩基と金電極間のスタッキング距離は、塩基と金電極間のスタッキングエネルギーを DFT 計算で求め、その値が最大になるように最適化した。また、人工 DNA 2 重鎖と金電極を含む複合体の電子状態を DFT 法により計算し、その結果と非平衡 Green 関数法を用い、人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を計算し、どのような構造の人工核酸塩基が、DNA 2 重鎖の電気伝導度を向上させるかを明らかにした。

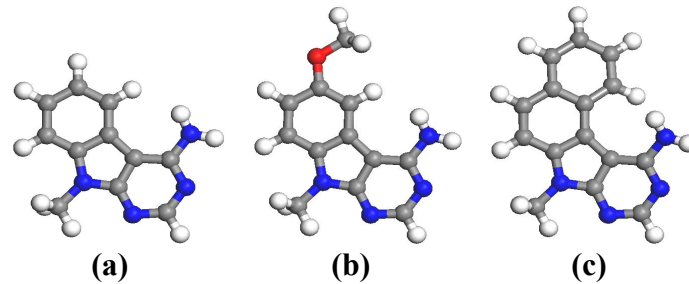
さらに、これまでの実験では合成されていない新規の人工核酸塩基を計算機内で作成し、それらの人工核酸塩基 (Fig. 3) を含む人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析した。

#### 【計算結果と考察】

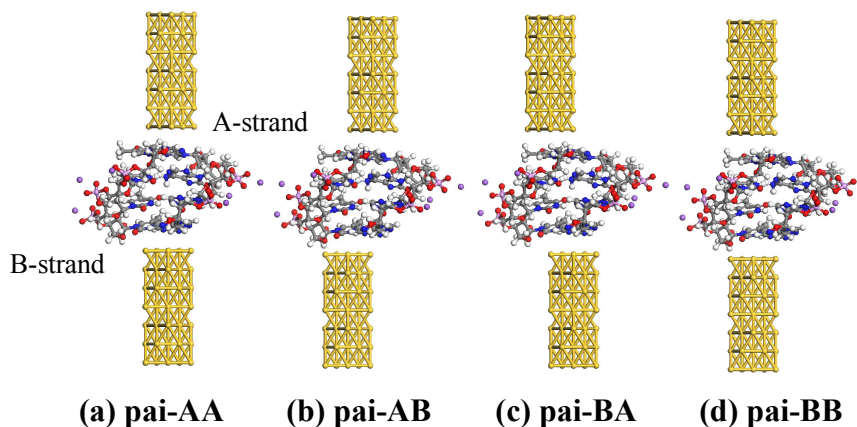
5'-d(AAAA)<sub>2</sub>-3'の DNA 2 重鎖と Fig. 1 に示す人工核酸塩基を含む人工 DNA 2 重鎖の電気伝導度を計算した結果、実験[3]と定性的に一致する結果を得た。MDA を含む 2 重鎖が最大の伝導度を

示す理由を明らかにするため、各人工核酸塩基のイオン化ポテンシャルを計算し、アデニン及びグアニン塩基の値と比較した。その結果、MDA のイオン化ポテンシャルが最小であり、グアニン塩基のイオン化ポテンシャルよりも小さくなることが明らかになった。従って、MDA を含む DNA 2 重鎖においては、容易にホールを生成することができ、その結果、電気伝導度が大きくなると考えられる。実際に、イオン化ポテンシャルと伝導度との間には強い相関があり、イオン化ポテンシャルの小さい人工核酸塩基を含む人工 DNA 2 重鎖の方が、伝導度が大きくなると結論できる。

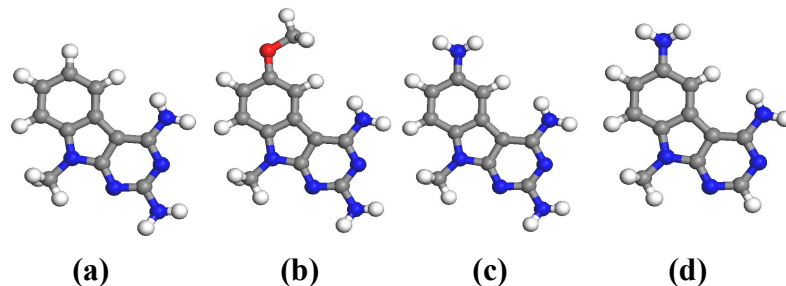
これらの計算結果を基に、Fig. 3 に示す人工核酸塩基を新たに提案し、イオン化ポテンシャル、及び人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を計算した。計算結果の詳細は、当日のポスターで発表する。



**Fig. 1 Optimized structures of artificial nucleobases: (a) BDA, (b) MDA and (c) NDA**



**Fig. 2 Optimized structures for each configurations of the connections between DNA duplex with the 5'-d(AAAA)<sub>2</sub>-3' sequence and two Au electrodes**



**Fig. 3 Optimized structures of our proposed artificial bases: (a) 2-amino-BDA, (b) 2-amino-MDA, (c) 6-amino-BDA, and (d) 2,6-diamino-BDA**

**【参考文献】**

- [1] J. Cadet, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7403. [2] B. Giese, *et. al.*, *Nature*, 412 (2001) 318.
- [3] A. Okamoto, K. Tanaka, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5066.
- [4] T. Tsukamoto, Y. Ishikawa, Y. Sengoku, and N. Kurita, *Chem. Phys. Lett.* 474 (2009) 362.