

グアニン-シトシン塩基対アニオンにおける

プロトン移動ダイナミクスの理論的研究

(埼玉大院理工) ○杉岡 雄仁、高柳 敏幸

Theoretical study of proton transfer dynamics of
the guanine-cytosine base pair anion

(Saitama Univ.) ○Yuji Sugioka, Toshiyuki Takayanagi

放射線が生体に照射されると DNA の損傷が起こることはよく知られている事実である。この損傷は、イオン化エネルギーより大きなエネルギーをもつ2次電子によって引き起こされると考えられてきた。しかし、2000年に Boudaïffa らのグループが、イオン化エネルギーよりも低いエネルギーを持つ電子が DNA 損傷を引き起こすことを明らかにした[1]。その結果、DNA の放射線損傷の機構が見直されるようになり、低エネルギー電子と生体関連分子の衝突実験が盛んに行われるようになった。これまでの研究結果から低エネルギー電子による DNA の損傷には、解離性電子付着が重要な役割を果たしていることが分かっている[2]。つまり、電子の付着によって分子が一時的にラジカルアニオンになった後、分子の変形や結合の解離が起こる。我々の研究室では核酸塩基対のラジカルアニオンに着目し、電子付着後の反応ダイナミクスを理論的に明らかにすることを目的として研究を行なっている。本研究では、グアニン-シトシン塩基対のラジカルアニオン($GC\cdot^-$)を取り上げる。

Fig.1 はグアニン-シトシン塩基対に電子が付着したときの変化の概略を表している。Fig.1 の下の図は $GC\cdot^-$ の SOMO を表している。グアニン-シトシン塩基対の双極子モーメントは 6D 程度であるため、電子は最初に塩基対の双極子モーメントに束縛される。その後電子がシトシンの π^* 軌道に束縛されるに伴い、塩基対の平面構造が歪む。 $GC\cdot^-$ の構造と、そのときのエネルギーと SOMO は BH&HLYP/6-311++G(2d,p)にさらに diffuse 関数を加えたレベルで行なった。この過程の遷移状態はまだ求められていないが、電子の垂直脱離エネルギー(VDE : Vertical Detachment Energy) はこれまでの研究結果と良い一致を示している[3,4]。

また、塩基対が π^* アニオンに変化すると塩基間でのプロトン移動反応が起こる。この反応のバリアは B3LYP/6-31+G(d)レベルで 3.54 kcal/mol であり、ゼロ点振動補正を行なうと 1.13 kcal/mol であった。我々は特にこのプロトン移動反応に着目し、分子動力学計算を行なった。ポテンシャル曲面は B3LYP/6-31+G(d)レベルの反応座標に沿ったデータをもとに内挿法で作成し、動力学計算には核を量子的に扱うリングポリマー分子動力学計算(RPMD)を選択した。さらに、RPMD の結果を古典分子動力学計算(classical MD)の結果と比較した。RPMD と classical MD においてそれぞれ 30 本のトラジェクトリーを計算した結果、classical MD に比べ、RPMD の方がプロトン移動反応が起こりやすいことが分かった。Fig.2 にその典型的な例を示す。Fig.2 はそれぞれの分子動力学計算における N-H の長さの時間変化を表している。これらの結果は振動の量

子化およびトンネル効果がプロトン移動反応に重要な役割を果たしていることを示唆している。詳細については当日発表する。

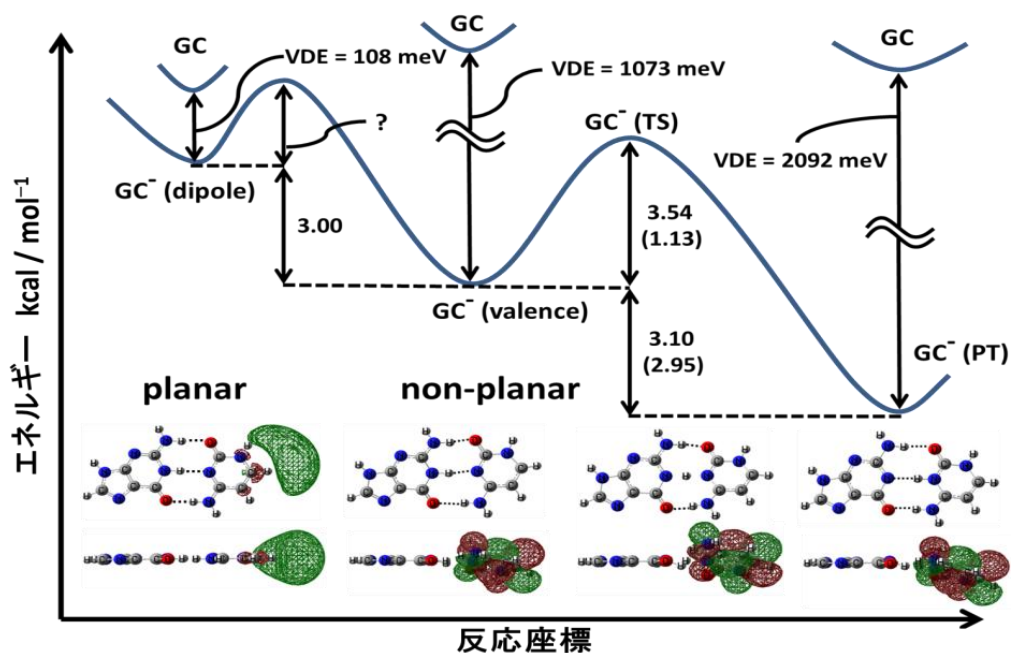


Fig.1 電子付着後の GC⁻の変化

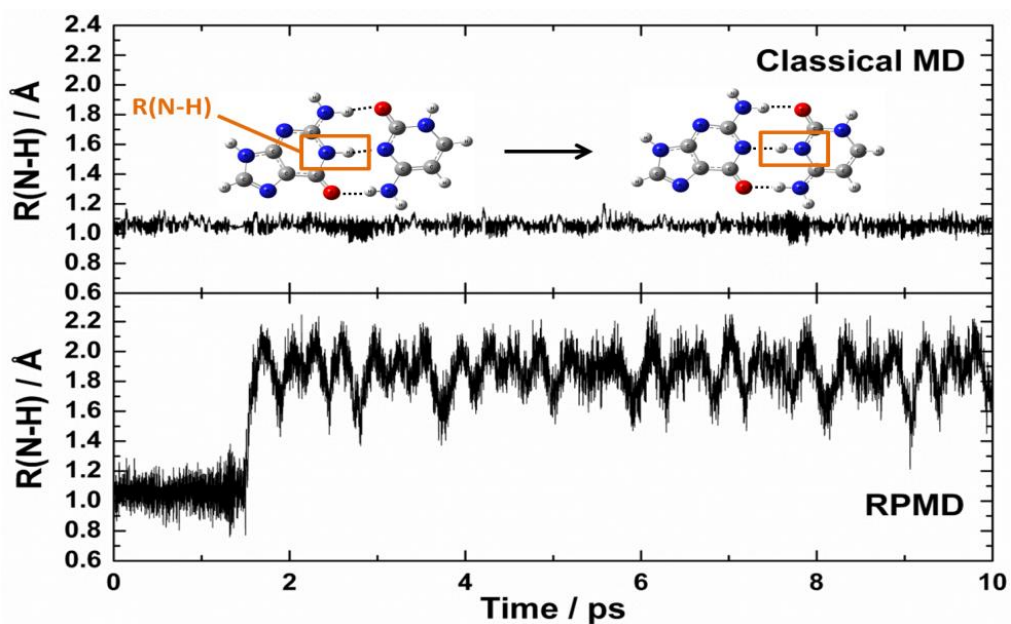


Fig.2 分子動力学計算における N-H の長さの時間変化

- [1] Boudaïffa, B. et. al. *Science* **2000**, *287*, 1658–1660.
- [2] Gu, J. et. al. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5603–5640.
- [3] Smets, J. et. al. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 342–346.
- [4] Gupta, A. et. al. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5579–5587.