

2A01 DNAのグアニン並びのエナジエティクス

(JST^a、筑波大物質工^b)

○ 横島智^{ab}、吉識典史^b、八野井渡^b、岡田朗^b

突然変異や癌の原因の1つであることから、DNAにおけるグアニンの酸化・損傷の話は、重要な課題として研究されてきた。グアニンはDNAの4つの塩基の中で酸化電位が最も低い。したがって、DNAにホールを注入すると、そのホールは近くにあるグアニンに移動してそこに束縛される。その後、ホールは他のグアニンやホールのドナーに移動するか、そうでなければグアニン上で化学反応を引き起こす。これが、グアニンが損傷する所以である。さらに、グアニンが続けて並んでいるとき、その並びの長さが長いと損傷も起こりやすい。

長いグアニン並びで酸化損傷が起きやすい理由は、そのイオン化エネルギーがより低くなるからである、ということ、杉山と齋藤は第一原理ハートリー・フォック分子軌道計算を用いて示した [1]。彼等の計算によると、イオン化エネルギーは $G \rightarrow 7.75 \text{ eV}$ 、 $GG \rightarrow 7.28 \text{ eV}$ 、 $GGG \rightarrow 7.07 \text{ eV}$ となる。イオン化エネルギーが低いと、そこにホールが作られやすいことを考えあわせると、これらの結果が実験結果を定性的にうまく説明していることが分かる。

しかし、このように計算により求めたグアニン並びの長さの違いによるイオン化エネルギーの差は、実験から推定される酸化電位の差に比べると大きすぎるのが Lewis や Wasielewski 等によって指摘された [2]。Beratan 等は、この計算と実験との間の違いを、溶媒効果を考慮することで説明した [3]。しかし、文

献[4]に示したようなかたちで溶媒効果をいれた我々の計算からは、Beratan等とは異なる説明が必要となることがわかった。本発表では、これらの結果について詳しく報告していく。

References

- [1] H. Sugiyama and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7063 (1996).
- [2] F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu, R. T. Hayes, and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12037 (2000).
- [3] I. V. Kurnikov, G. S. M. Tong, M. Madrid, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7 (2002).
- [4] S. Yokojima, W. Yanoi, N. Yoshiki, N. Kurita, S. Tanaka, K. Nakatani, and A. Okada, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7500 (2004).