

平成 19 年 2 月 26 日

氏名 松井 亨



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	まつい とおる 松井 亨	生年月日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻	
所在地	東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学年	博士課程 1年	
研究題目	プロトン移動による核酸の物性変化	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 平尾 公彦	

I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

【1】 Pt 錯体配位によるプロトン移動反応の変化

ONIOM による構造最適化した結果を図 1 に示す。シスプラチンに結合する 2 つの GC ペアのうち、片方の GC ペアの全ての原子が一つの平面に乗る平面性を保っている。一方、もう片方の GC ペアは平面性を崩している。この結果は NMR や X 線解析の結果<sup>3</sup>を支持している。このような平面性の議論はシスプラチンに結合する G 同士が反発しあう結果から生じる。またこの系についてもシスプラチンに配位した GC ペアでプロトン移動が起こっていて、その障壁が 5 kcal/mol と低い値となり移動後の構造も移動前と同程度安定

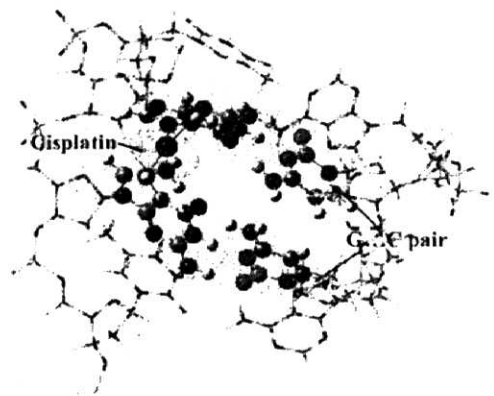


図 1: QM/MM による 4 塩基対の最適化構造。ここで、シスプラチンの配位子は NH<sub>3</sub> である

であることが分かった。またプロトン移動を起こすのはどちらか一方という結果が得られた。これはプロトン移動で C が全体として正に帯電するため、両方プロトン移動が起こると 2 つの C の静電反発により不安定化するためである。

【2】 スタッキング効果を取り入れた塩基間プロトン移動反応

CG のペアと GC のペアがスタックした CG/GC の構造ではともに G の N<sub>1</sub> 側にあるプロトンを C 側の N<sub>3</sub> に供与する単一プロトン移動反応が起き、全ての塩基が電荷分離し安定する結果を得た。塩基対間の距離とエネルギーの相関を示すポテンシャルエネルギー曲線を図 2 に示す。いずれの構造においても通常の DFT ではスタッキングエネルギーは定性的な記述すら出来ない。それに対し

ALL 汎関数法の補正により Spomer らによる高精度 ab initio 法で求めた値と極めてよい一致を示した。また、MP2 法に比べ DFT は基底関数による依存が小さいため

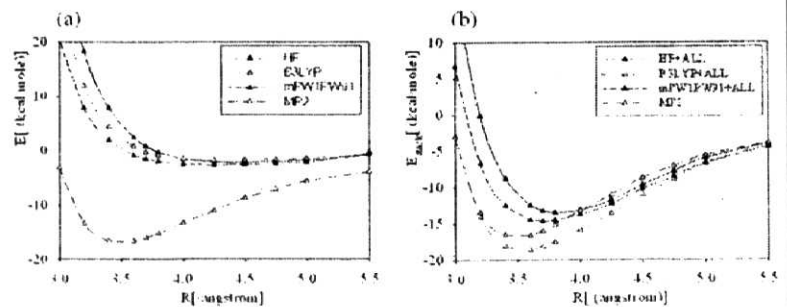


図 2: 面間距離に関するポテンシャルエネルギー曲線。(a)は ALL 補正なし、(b)は ALL 補正ありである

さらに大きい系での精密な計算に対して十分よい結果を与えると期待できる。

Ⅱ (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

(1)

**Toru Matsui**, Yasuteru Shigeta and Kimihiko Hirao, "A theoretical study on the influence of Pt complex binding to the guanine-cytosine pair" *Chem. Phys. Lett.* Elsevier, **423**, 333-336 (2006).

(2)

**Toru Matsui**, Yasuteru Shigeta and Kimihiko Hirao, "Multiple proton-transfer reactions in DNA base pairs by coordination of Pt complex" *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1176-1181 (2007).

氏 名 松井 亨

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

(1)

○Toru Matsui<sup>\*2</sup>, Yasuteru Shigeta and Kimihiko Hirao (ポスター)

"The properties of platinum complex forming two DNA nucleic acid bases: Density functional and QM/MM study", The XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, May, 2006. (査読なし)

(2)

○松井 亨, 佐藤 健, 重田 育照, 常田 貴男, 平尾 公彦 (口頭)

"スタッキング効果を取り入れた核酸塩基対間でのプロトン移動反応", 第 87 回日本化学会春季年会, 関西大学, 吹田市, 2007 年 3 月