

【はじめに】

DNA、RNA を構成する核酸塩基ヌクレオシドは多くの水分子に取り囲まれているためその影響を考慮して構造や機能を議論する必要がある。特にグアノシンについては既に二水和物の電子スペクトルを測定し構造に関する知見が得られているため、本研究では孤立ヌクレオシドの微細な二水和構造を *ab initio* MO 法を用いて解明することを試みた。従来核酸塩基単体の水和物については報告がなされていたが、本研究により糖が関与した特異的な水和構造の存在が明らかとなった。

【計算手法】

本研究ではアデノシン(Ado)、グアノシン(Gs)、シチジン(Cyd)、ウリジン(Urd)という糖を含む核酸ヌクレオシド二水和物の構造を B3LYP/6-31++G**法で最適化し、MP2/6-31++G**で一点計算を行った。また計算は Gaussian03 プログラムを用いて行った。

【計算結果】

- ① 核酸塩基ヌクレオシドすべての単量体において、塩基と糖の間(アデノシンでは塩基の N3 と糖の 5'OH 間)に分子内水素結合を形成している構造が最安定となった。
- ② アデノシン二水和物では糖の 2'5'部分へ環状に水和した構造(a)が最も安定な構造になった。
- ③ グアノシン二水和物ではアデノシンに見られる構造(a)の他に、糖の 3'5'部分へ環状に水和した構造(b)が最も安定な構造になった。アデノシンに見られない構造(b)が存在するのは、グアノシンの N2 にあるアミノ基と水分子との間に水素結合を持つためであると考えられる。
- ④ シチジン二水和物ではグアノシン二水和物で安定になった構造の他に構造(c)が安定となった。
- ⑤ ウリジン二水和物では同様のピリミジン塩基を持つシチジンで安定となった構造(c)が不安定であった。

以上のことからプリン塩基とピリミジン塩基との間で糖における水和構造は異なっていることが分かった。またプリン塩基同士[(a)と(b)]、ピリミジン塩基同士[(c)と(d)]でも最安定構造は異なっていることが分かった。また計算を行ったすべての二水和物において、従来計算されていた塩基部分への水和は糖への水和と比べて大きく不安定となることが明らかとなった。

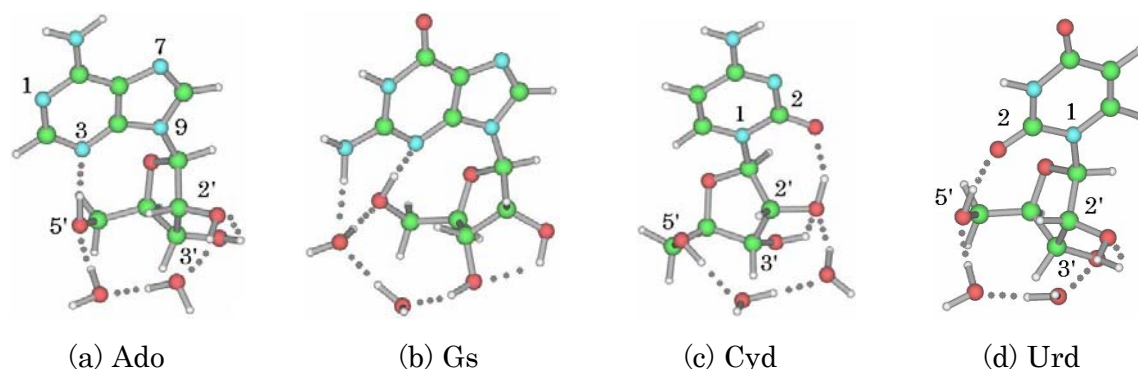


Figure1. Optimized structures with B3LYP/6-31++G**