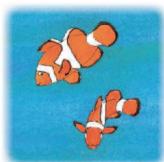


DNA 内過剰電子移動速度の決定



研究ノート

藤塚 守*, 真嶋 哲朗**

Evaluation of excess electron transfer rate in DNA

Key Words : charge transfer, organic conductor, molecular wire,
laser flash photolysis

1. はじめに

DNAは生物の遺伝情報の伝達および保存をつかさどる生体高分子であり、種の違いはもとより、同種であっても病気に対する抵抗力の差も構成要素である核酸塩基配列に大きく依存することが知られている。したがって、DNAに対する関心は医療面のみに限らず、広く一般的である。DNAを生物的に考えたときには遺伝情報伝達が主たる機能であるが、DNAの種々の特徴、たとえばDNAを構成する核酸塩基の配列はDNA合成機を用いれば自在にかつ精密に制御できること、DNA内では核酸塩基が非常に高度なスタック構造を形成していること、あるいは条件によってDNAの構造が変化することなどを考慮すると、DNAを用いた分子工学も可能ではないかと思われてくる。実際、DNA内の高度な核酸塩基スタック構造を考慮すると、正または負電荷を伝達する分子ワイヤとしての応用が考えられる。



*Mamoru FUJITSUKA

1966年11月生
京都大学工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了(1994年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 准教授 博士(工学) 光化学 機能物質化学
TEL: 06-6879-8496
FAX: 06-6879-8499
E-mail: fuji@sanken.osaka-u.ac.jp



**Tetsuro MAJIMA

1952年7月生
大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻後期課程修了(1980年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 教授 工学博士 光化学 放射線化学
TEL: 06-6879-8495
FAX: 06-6879-8499
E-mail: majima@sanken.osaka-u.ac.jp

このような発想はDNAの二重らせん構造が発見されたころよりあり、DNAの電気伝導性に関する検討例は著しい数に及び、現在においても一分子レベルでの電気伝導度測定が行われている。DNAに「端子」をつけて電圧をかけて電気伝導度を測定する方法のほかにも、DNA内における電気伝導は検討可能である。DNA内の電気伝導を「化学」的に考えると、電気伝導は一電子酸化もしくは還元することで生じた核酸塩基ラジカルカチオンまたはラジカルアニオンが隣接する核酸塩基を酸化もしくは還元する過程が繰り返されている現象にほかならず、DNA内電気伝導度は酸化還元反応速度によって表現されることになる。このように考えるとDNA内電気伝導度測定は電荷移動の反応速度の導出と同じことになる。一方、DNAの損傷や修復が核酸塩基の酸化および還元さらにその伝達に起因することを考えると、これらの現象は、工学的応用のみにとどまらず、医療面においても重要な基礎過程である。DNA内電荷移動のうち特に正電荷(ホール)伝導については詳細な検討が行われ、現在では、DNA内電荷移動速度の核酸塩基配列依存性など、かなりの詳細が明らかになっている¹⁾。一方、負電荷である過剰電子移動については、ホール移動ほどの詳細は知られておらず、近年、速度論的解析が活発に行われるようになって来た。われわれの研究グループではフェムト秒過渡吸収測定法によって、DNA内の過剰電子移動速度を決定することに成功し、新たな知見を得たので、この研究ノートで紹介する。

2. 過渡吸収測定による過剰電子移動の確認

われわれの研究以前に行われていた生成物解析に基づく研究より、DNA内において過剰電子はホッピングにより移動することが示唆されていたが^{2,3)}、その速度が果たしていくらなのか、さらにはホール

と比較して速いのか遅いのかなどの情報は得られていなかった。DNA内過剰電子移動を確認するためには、光増感電子供与体と電子受容体をDNAの適切な位置に化学的に結合し、光増感電子供与体からの過剰電子注入過程および電子受容体による過剰電子捕捉過程を過渡吸収によって観測することが必要である。核酸塩基の還元電位は、もっとも高いthymine (T) で -2.12 V vs. NHE と通常の光化学反応で用いられる電子受容体と比べても低い。したがって、過剰電子を核酸塩基に注入するには比較的高い電子供与性が必要であることからわれわれは aminopyrene (^APy) を光増感電子供与体として選択した。さらに電子受容体として diphenylacetylene (DPA) を選択することで、図1のヘアピンDNAを合成した⁴⁾。過剰電子注入により生成する^APy ラジカルカチオンおよび過剰電子の捕捉により生成するDPA ラジカルアニオンのいずれも可視域に強い吸収を示すが、これらのピーク位置が近いため、それぞれの過渡種をスペクトル的に分離することは困難であり、過剰電子移動速度を決定することはできなかった。しかし、ナノ秒過渡吸収の検討から、^APy と DPA が 10 塩基以上はなれていても過剰電子が移動することや、

Tのみならず cytosine (C) 間も過剰電子が移動すること、さらにミスマッチペアの存在で過剰電子移動の収率が減少することなどさまざまな知見が得られた。

3. 核酸塩基間の過剰電子ホッピング速度の導出

上述のヘアピンDNAでは過剰電子移動の速度導出が困難であったことから、過剰電子移動を測定できる系として、われわれはチオフェン四量体 (4T) と DPA を結合したダンベルDNA (図2) を合成した⁵⁾。このダンベルDNAを用いた場合には励起一重項4Tからの電荷注入過程とDPAによる過剰電子捕捉過程をスペクトル的に分離して測定することが可能である (図2)。フェムト秒過渡吸収測定の結果、Tが連続している場合に過剰電子の一段階のホッピング速度は 10^{10} s^{-1} と求められ、従来ホール移動に対して報告されている値^{6,7)} よりも速いことを明らかにした。また、得られた値を伝導度に換算すると、有機半導体について報告されている値と同等であることもわかった。

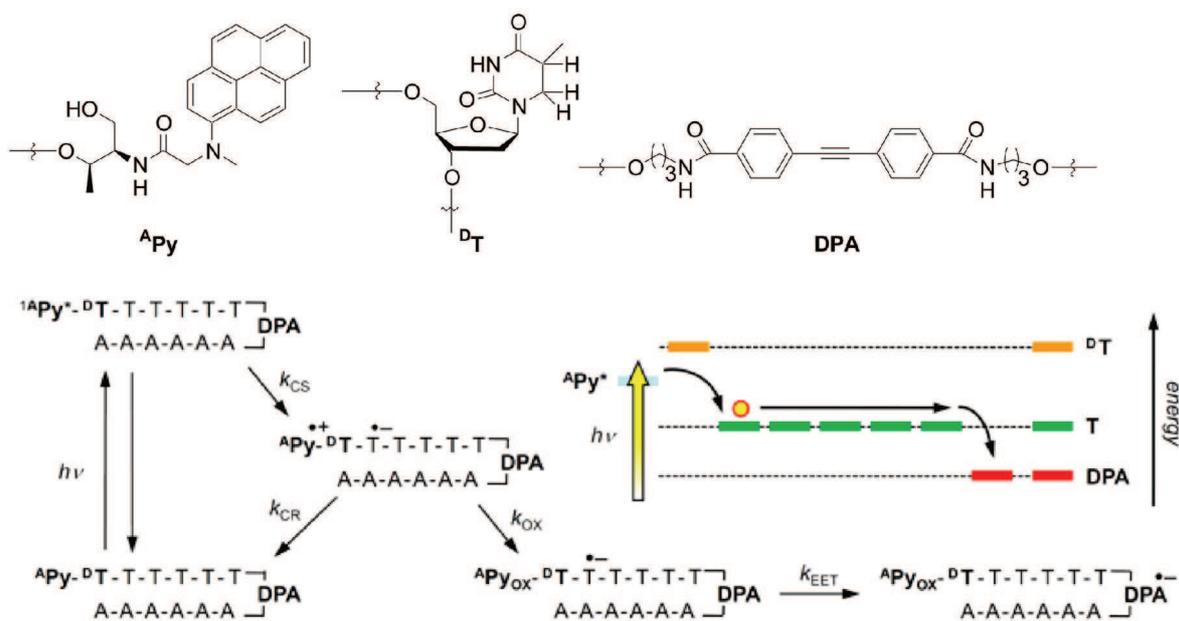


図1. ヘアピンDNAに結合させた^APy, ^DT, DPAの分子構造および過剰電子移動の機構。励起一重項状態の^APyより注入された過剰電子がT間をホッピングしてDPAに捕捉される。本ヘアピンDNAでは電荷再結合による過剰電子注入収率の減少を防ぐため、^APyとTの間に還元電位の低い^DTを挿入している。

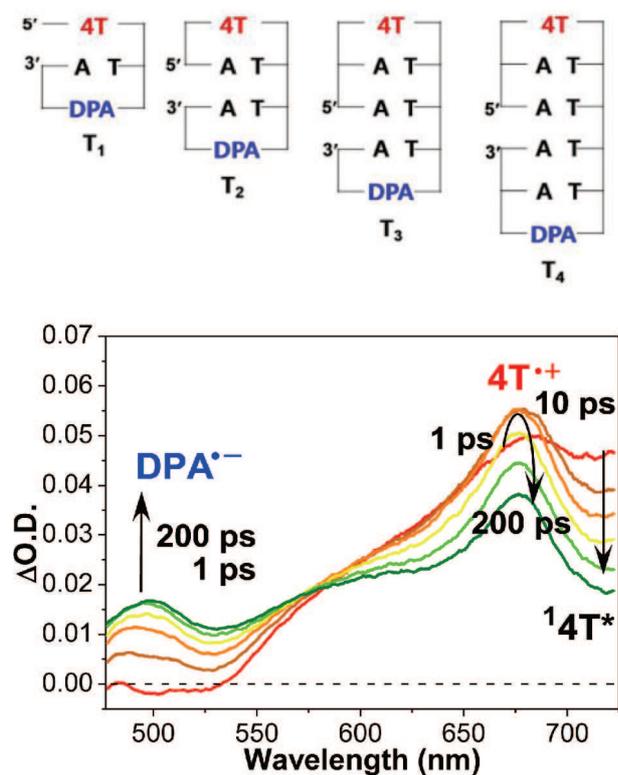


図2. 4TとDPAを結合したダブルDNAの構造およびT₃で観察された過渡吸収スペクトル。励起一重項状態の4TよりDNAへの過剰電子注入が数ピコ秒で起こり、その後100ピコ秒ほどでDPAに過剰電子が捕捉される過程が観測されている。4TとDPA間のTの数が増えるほどDPAラジカルアニオン生成速度が遅くなりホッピングによる過剰電子移動が支持された。

4. おわりに

上述のように光増感電子供与体と電子受容体を結合したDNAのフェムト秒過渡吸収測定によって、DNA内過剰電子のホッピング速度をはじめとすることができた。得られたホッピング速度はホール移動速度よりも速いため、過剰電子移動機構による

DNAの分子ワイヤへの応用が期待でき、また、生化学的な意味からも非常に興味深い結果といえる。しかしながら現在まで得られた過剰電子移動速度は限られており、核酸塩基の種類およびその配列の影響など明確にすべき課題は多い。今後、それらを明らかにするとともに、DNA内過剰電子移動の科学のおよび工学的意味を解明して行きたい。

5. 謝辞

本研究はわれわれの研究室に所属する川井清彦准教授ならびに博士後期課程学生の朴 満幸君との共同研究であり、深く感謝します。

6. 文献

- 1) 藤塚守、真嶋哲朗、“DNA内電荷移動” in “核酸化学のニュートレンド” 日本化学会編、化学同人(2012).
- 2) C. Behrens, L. T. Burgdorf, A. Schwögler and T. Carell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1763-1766 (2002).
- 3) T. Ito and S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11480-11481 (2003).
- 4) K. Tainaka, M. Fujitsuka, T. Takada, K. Kawai and T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 14657-14663 (2010).
- 5) M. J. Park, M. Fujitsuka, K. Kawai and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15320-15323 (2011).
- 6) T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3835-3842 (2005).
- 7) S. M. M. Conron, A. K. Thazhathveetil, M. R. Wasielewski, A. L. Burin and F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14388-14390 (2010).

