

DNA の物性：基礎、現状、展望

首都大理 溝口 憲治

Physical properties of DNA: Fundamental, Present and Future

Dept. of Phys., TMU Kenji Mizoguchi

1. はじめに

良く知られているように、DNA は生命の遺伝情報を司る高分子であり、その骨格はリン酸と 5 員環のデオキシリボース糖のセットが交互に連なって構成される。長さは、ミクロンサイズにも及ぶ。各 5 員環には、グアニン (G : guanine)、シトシン (C : cytosine)、アデニン (A : adenine)、チミン (T : thymine) の 4 種の塩基の内の 1 つが結合しており、複数の水素結合をとおして反平行に配置したもう 1 本の DNA と 2 重螺旋を形成する。この時に、プリン塩基のグアニン (アデニン) には必ずピリミジン塩基のシトシン (チミン) のみが、3 つ (2 つ) の水素結合により結合するため、G-C と A-T というユニークな組合せしか存在しない。この事実が、DNA の遺伝情報のユニークな転写を保証している。すなわち、遺伝情報は、この 4 種の塩基の組合せによって構成されている：3 塩基単位で一つのアルファベットを表現し、重複も許されるので、 $4 \times 4 \times 4 = 64$ 通りの要素の組合せになる。これらの情報は、メッセンジャーRNA をとおしてタンパク質の合成に使われ、遺伝情報に基づく生命の再生を保証する。DNA に関するこのような基本的な理解は、J. Watson と F. Crick¹、R. Franklin²そして M. Wilkins³等によって Nature 誌に一連の論文が発表された 1953 年には得られていた。

一方で最近では、遺伝情報担体という見方から離れた興味も持たれてきた。いわゆる遺伝子工学で発達した技術により、現在では塩基配列を自由に設計することが可能であるし、対を構成する

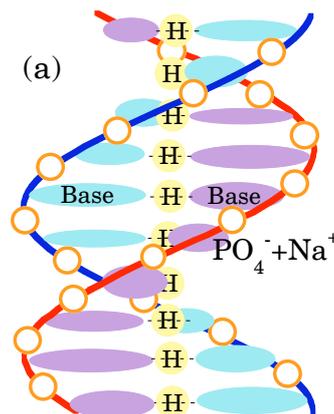


図 1 : B-form DNA の構造の模式図。塩基対 10 枚で 2 重螺旋が一周し、塩基対間の $\cdot\text{H}$ は G-C で 3 つ、A-T で 2 つの水素結合を表す。塩基に含まれる窒素や酸素には水分子が水素結合し、高分子骨格まで含めると塩基対あたり 10 以上の水分子が含まれ、DNA から水分子の刺が生えたような構造を持つ。これらの水分子を排除すると、DNA の構造が別の同位体構造 A-form に転移する。高分子骨格内の PO_4^- アニオンは、直ぐ近くに配位した Na^+ カチオンと塩を構成している。

相手の塩基種が限定されるため、3次元的な構造を自己組織化させることも可能である。実際に、1,669 塩基からなる単一 DNA の自己組織化を使ってナノサイズの正八面体を作った例も報告されている⁴。また、自然状態で安定な構造である B-form は、2本の高分子骨格の縄に塩基対のステップを挟み込んだような縄ばしごを捻って得られる図1のような構造を持つため、隣接する塩基対がほぼ平行になり、その間の相互作用による DNA の電子状態も関心を集め、多くの研究が報告された⁵⁻⁹。その中には、常識的には半導体か絶縁体と考えられてきた天然の DNA が、金属⁵、さらには、50 mK の低温まで金属的で、Re-C の複合電極の超伝導クーパー対による超伝導近接効果まで起こる⁶というセンセーショナルな報告もされてきた。このような導電性が DNA に附加することが出来れば、その優れた自己組織化力、構造設計可能性からは豊かな未来が期待出来ることも確かである。また、塩基対によってその基本的性質が異なることも指摘されており、例えば、G-C のみから構成される合成 DNA では、p-型半導体で、A-T の場合には n-型になると報告されている^{10,11}。これを応用することにより、DNA 螺旋が一本のみでも p-n 接合などの半導体素子機能を発揮させ得る可能性が浮上してくる。

本課題では、DNA のキャラクタライズを電子常磁性共鳴 (EPR)、核磁気共鳴 (NMR)、SQUID 磁束計等による磁氣的性質を中心に電子状態の解明を目指している。このような現状と将来の可能性をにらみつつ、DNA 本来の物性をしっかりと把握したうえで、DNA に新たな機能性を附加し、将来の設計可能な自己組織化ナノエレクトロニクス of the 基礎を構築したい。

2. 研究経過

以上に述べたように、DNA の物性に関しては多くのセンセーショナルな報告が Nature や Science, Phys. Rev. Lett. など評価の高い雑誌に出版された。その中には、本質的に重要な情報もあれば、意図せずに、必ずしも正しくない解釈が主張されることもある。DNA の物性を考えていく上で、足下をしっかりと固めつつ、新たな機能の発現を目指すことが求められており、その目的には、画一的にナノマニピュレーションによる電気伝導度のみを見るのではなく、多面的に物性を見ていく事が大事だと認識している。この意味において、天然の遺伝情報を伝えることを目的とした DNA が、どの様な電子状態を持つかを押さえることが最初に成されるべき事であろう。

(1) Natural DNA の電子状態^{12,13}

Natural DNA の本来の機能から必然的に要請される性質の一つは、4種の塩基の配列が一見、ランダムだという点である。ランダムさの程度には勿論依存するが、低温にすればランダムポテンシャルのために必ず電子はアンダーソン局在し、絶縁体になることが予想され、50mK まで金属状態を保ったり、超伝導の近接効果が現れる⁶、と言ったことを期待することはあまり現実的ではない。本来、DNA は偶数個の電子からなる高分子であることから通常の意味における金属ではあり得ず、Natural DNA がある程度の電気伝導性を示すとすれば、ポーラロンやソリトンなど特殊なギャップ内素励起などを検討しなければならないが、これらの素励起が必要とする強い電子格子相互作用や縮退した基底状態などの要請を必ずしも満たしているようには見えない。したがって、Kasumov 等の超伝導近接効果の報告⁶や、その

ような金属的な基底状態を前提として、低温常磁性の出現が DNA のミクロンサイズに及ぶリングを流れる量子的なコヒーレント電流であるというセンセーショナルな解釈¹³⁻¹⁶は、かなりあやしいと考えざるを得ない。ポスターセッションで田中俊輔君が発表予定であるが、我々の追試の結果は、残念ながら、アイデアとしてはとても興味深い量子コヒーレント電流が低温常磁性の原因とは考えにくく、DNA 自身や試料管に物理吸着した酸素分子膜が原因であると結論せざるを得なかった。

Natural DNA の磁氣的性質は、多くの実験的、理論的な研究報告に見られる比較的大きなエネルギーバンドギャップを持つ半導体との結論とコンシステントであり、DNA の持つ神秘的な雰囲気から期待されるようなセンセーショナルな電子状態が実現している証拠は今のところ見出されていない。一方で、高い自己組織化能力は、一本の DNA でナノ正八面体を作れる事が報告されている⁴。この点をベースに考えると、DNA の任意設計可能性と自己組織化能力を活かした発展を期待するには、化学的・物理的な機能付加が望まれる。

(2) 電荷担体をドーブした DNA

DNA に電気伝導性を持たせる試みが幾つか報告されている。一つは、気相によるドーパントの注入^{10,11,17}で、もう一つは、2価のイオンを螺旋構造に取り込む方法^{18,19}である。気相の場合は、酸素分子やヨウ素ドーブにより、広い範囲にわたる電気伝導度の制御が可能であると報告されている^{10,11,17}。一方、2価イオンの螺旋構造への導入は、液相で容易に実現出来、Mg から Zn まで多くの元素が入ることが確認されている。Rakitin 等は、半導体であった Natural DNA の一種である λ -DNA に Zn を導入することにより、エネルギーギャップが消失し、オーミックな電圧-電流特性が得られることを報告した¹⁹。しかし、その磁氣的性質を調べてみると、EPR 信号は微量の Cu 不純物と思われる信号のみで、導入された Zn イオンに起因する信号は観測されず、Zn が2価のイオンとして入っていることが示唆された¹²。この事実は、エントロピーゲインのために1価の Na イオンが2価の金属イオンに入れ替わると考えれば自然な結果であり、Zn の導入により新たな電荷担体が導入されること

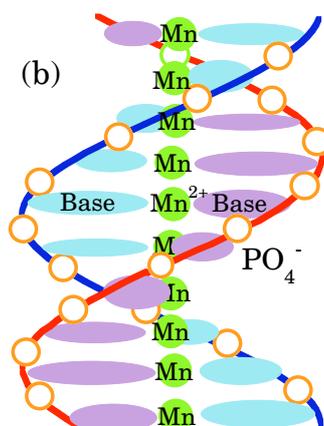


図2：2価の Mn イオンをドーブした Mn-DNA の模式的な構造。2価のイオンは、塩基間の水素結合と入れ替わり、螺旋構造の中心軸に配位すると考えられる¹⁸。Mn²⁺ は PO₄⁻アニオンと塩を構成していた Na⁺カチオンと入れ替わっている。

は期待しにくい²⁰。しかし、物理的に興味ある点として、**B-form DNA** に導入された遷移金属イオンは $3d$ 電子の磁性を持つため、高い 1 次元性を持つスピン系としての研究の舞台を提供する事がある。また、水分子を排除することにより **B-form** から **A-form** に転移させると、イオン間の相互作用の次元性が大きく変化し、その磁性も大きな影響を受けることを我々は確認している。また、イオン種の中には、価数が 2 価のみならず 3 価も安定に取り得るため、2 価のイオンとして導入したイオンが **DNA** の中では 3 価になり、新たな電子が塩基対に供給され得る。そのような例が実際に観測されており、電子状態の変化が興味深い。

DNA の電子状態は、**Natural DNA** の場合と、設計された塩基配列を持つ合成 **DNA** とではかなり異なることが予想される。特に、電気伝導特性はランダムポテンシャルによって強く影響を受けるため、周期的なポテンシャルを持たせる事による影響も大変興味深く、今後の研究の発展が楽しみな系である。

参考文献

- 1) J. D. Watson and F. H. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).
- 2) R. E. Franklin and R. G. Gosling, *Nature* **171**, 740 (1953).
- 3) M. H. F. Wilkins, A. R. Stokes, and H. R. Wilson, *Nature* **171**, 738 (1953).
- 4) W. M. Shih, J. D. Quispe, and G. F. Joyce, *Nature* **427**, 618 (2004).
- 5) H.-W. Fink and C. Schenkenberger, *Nature* **398** (april), 407 (1999).
- 6) A. Y. Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, and H. Bouchiat, *Science* **291** (12 January), 280 (2001).
- 7) D. Porath, A. Bezryadin, S. d. Vries, and C. Dekker, *Nature* **403** (10 February), 635 (2000).
- 8) P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gomez Herrero, P. Herrero, A. M. Baro, P. Ordejon, J. M. Soler, and E. Artacho, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4992 (2000).
- 9) P. Tran, B. Alavi, and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **85** (7), 1564 (2000).
- 10) M. Taniguchi, H.-Y. Lee, H. Tanaka, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L215 (2003).
- 11) H.-Y. Lee, H. Tanaka, Y. Otsuka, K.-H. Yoo, J.-O. Lee, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1670 (2002).
- 12) K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, and H. Sakamoto, *Phys. Rev. B* **72** (3), 033106 (2005).
- 13) K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto, submitted Comment to *Phys. Rev. Lett.*
- 14) S. Nakamae, M. Cazayous, A. Sacuto, P. Monod, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 189802 (2005).
- 15) S. Nakamae, M. Cazayous, A. Sacuto, P. Monod, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 248102 (2005).
- 16) E. B. Starikov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 189801 (2005).
- 17) M. Taniguchi, Y. Otsuka, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6629 (2003).
- 18) J. S. Lee, L. J. P. Latimer, and R. S. Reid, *Biochem. Cell Biol.* **71**, 162 (1993).
- 19) A. Rakin, P. Aich, C. Papadopoulos, Y. Kobzar, A. S. Vedenev, J. S. Lee, and J. M. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **86** (16), 3670 (2001).
- 20) H. Kino, M. Tateno, M. Boero, J. A. Torres, T. Ohno, K. Terakura, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (8), 2089 (2004).