

第2章 有機材料として見た天然および金属イオンを導入したDNAの電子状態

溝口憲治*

1 はじめに

生命体の設計図である遺伝情報を担い、その情報を元に必要なタンパク質の合成を行う、デオキシリボース核酸 (DNA) の遺伝子配列の解明は近年、画期的な発展を見せている。一方で構造的には、図1(a)に模式的に示すように、リン酸とデオキシ糖が交互に結合して出来た高分子で、デオキシ糖には遺伝情報を担う塩基が結合している。向かい合う2本のDNAのデオキシ糖に付いた塩基の対が、4種の塩基、グアニン (G)、シトシン (C)、アデニン (A)、チミン (T) の相補性から許される2つの組み合わせ、G-CとA-Tの場合にのみ3本乃至は2本の水素結合により2重螺旋構造が形作られる^{1~3)}。この組み合わせは、任意の配列に設計・合成が可能であり、この塩基対の持つ相補性による自己組織化能を利用して、例えば正八面体などの⁴⁾、任意の設計可能なナノ構造体の形成が可能である。

この高いナノ構造の設計性に加えて、電気伝導性も持ち合わせれば、ナノエレクトロニクスの重要な材料となりうる、という観点からも、多くの研究成果が発表されてきた^{5~9)}。しかし、興味深いことに、これらの結論は、金属であったり、半導体、或いは超伝導の近接効果、絶縁体とDNAの不可思議さと共に、直接DNAの電気抵抗を測定することの困難さを再認識させる結果となった。そこで、われわれのグループでは、これまでの導電性高分子研究の一環として、電気

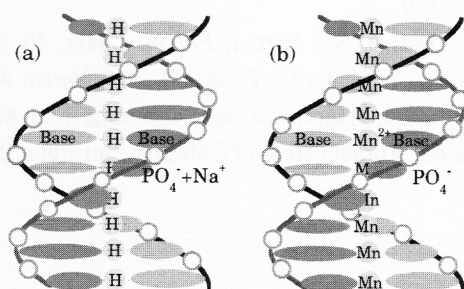


図1 (a) DNAの模式的な2重螺旋構造、(b) 水素結合位置に2価の金属イオン (Mn) が挿入されたM-DNAの水和されたB-form構造の模式図

2本の曲線は、塩基 (楕円) の付いたデオキシ糖とリン酸 (○) (+Na) が交互に結合したDNAの高分子鎖を表す。「H」は2つ乃至は3つの水素結合の位置を表す。

* Kenji Mizoguchi 首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 教授

伝導度の直接測定のような微妙なコンタクトの問題に煩わされることなくその物性を検討できる。磁氣的な側面から DNA の物性に迫ることにした^{10~15)}。

2 天然の DNA

最初に、天然の鮭の白子由来 DNA を試料として、その磁氣的な側面を調べた。市販の DNA として、乾燥状態の粉末状と繊維状の2種を購入し、そのまま測定に用いた。繊維状試料は粉末状試料を更に精製した状態にある。図2にこれらの試料の ESR スペクトルを示す¹⁴⁾。顕著な特徴として、観測される ESR 信号強度の精製に伴う急激な減少がある。 $S = 1/2$ のスピンの数に換算すると、粉末試料では塩基対 (bp) 当たり 0.2%であったのが、精製した繊維状試料では更に1/40の約0.005%/bpまで減少する。この様な微小なスピン数は、DNA に本質的な磁性と考えるのは無理があり、不純物に起因していると考えるのが適当である。すなわち、天然の DNA が、4eV 強のエネルギーギャップを持つ半導体^{6,7,16~18)}であれば、それに相応しい磁性と考えられる。

一方で、天然の λ -ファージから抽出したマイクロメートルに及ぶ λ -DNA が、たまたまリングを作ると散乱のない干渉性の電流が流れ、磁場中では 20K 以下の低温では常磁性磁化率が観測される¹⁹⁾、との報告もある。大変興味深い結論でもあり、更に鎖長の長い鮭の DNA を使って追試を試みた^{13,20)}。その結果明らかになったことは、鮭の DNA でも同様の磁化率の温度依存性が観測されること、更に詳しく調べると、この温度依存性は、試料として DNA が無くても、試料固定用の石英綿と僅かの空気があれば再現することが分かった^{13,20)}。すなわち、石英綿に吸着した酸素分子の磁性で再現されるので、DNA の電荷担体の干渉性軌道運動による常磁性磁化率の存在を議論するには、まず完全に酸素の影響を除く必要がある。

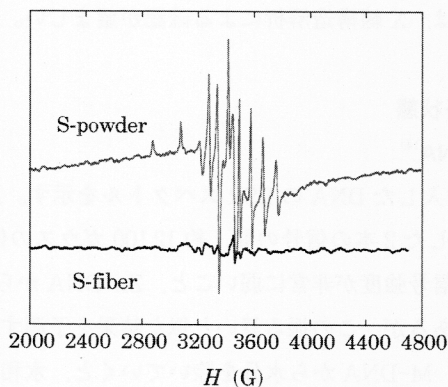


図2 鮭の DNA の ESR スペクトル
繊維状 (S-fiber) DNA は、粉末状 (S-powder) DNA よりも精製度が高い。

3 金属イオンを入れた DNA : M-DNA (M=Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

最初、Lee等²¹⁾により、ethidium bromide (EB) で pH を制御して、2 価金属イオン、Zn, Co, Ni が DNA の塩基対間の水素結合と入れ替わり挿入できることが報告された。磁気測定を手段に M-DNA の電子状態を調べるには Mn を導入するのが良いが、この方法では挿入できなかった。そこで、DNA 水溶液と塩化金属水溶液 (MCl₂) を常温で混合し、-20℃程度に冷却したアルコールを添加することにより M-DNA を作成する方法を開発した。また、取り出した析出物をキャストすることにより、フィルムに整形できる^{10,14,15)}。フィルム中の水分量の違いにより、DNA の 2 重螺旋構造が影響されるため、真空乾燥させた「dry」試料と、常温の飽和水蒸気圧で平行にした「wet」試料とを用意した。

図 1(b)に Lee 等により提案された M-DNA の構造²¹⁾を示す。この構造の実験的な根拠は以下の通りである。

- ① 塩基対間の水素結合の NMR 信号強度が、2 価金属イオンの挿入に伴い減少・消滅する²¹⁾。
- ② Mn イオンが図 1(b)の様に 1 次元配列を作ると仮定すると、電子スピン間双極子相互作用により ESR 線幅が再現できる¹⁴⁾。
- ③ 図 4 に示すように、Mn-DNA の ESR スペクトル線形は、水分量を制御した wet と dry とでは明確に変化する。その様子は Mn-DNA も天然 DNA と同様な水分量による B-form/A-form 構造転移をすると仮定することで再現可能^{10,11,15)}。
- ④ 水素結合を必要としない Mn-DNA は、水素結合に起因する相補性から天然には存在し得ない塩基の組み合わせ (G-Mn-T, A-Mn-C) でも作成可能¹⁰⁾。
- ⑤ Fe-DNA は、乾燥させると水には溶解しなくなる。仮に、2 重螺旋の外側に Fe イオンが配位しているとする、水和が起こるはずで、この不溶性が理解できない¹⁰⁾。
- ⑥ Ni-DNA の高磁場 ESR の解析から、Ni イオンが感じている結晶場は 1 軸対称性に近い。1 軸対称な結晶場は、Ni イオンが 2 重螺旋外部に配位しているとする仮定とは相容れない、しかしながら、最終的には、X 線構造解析による確認が望ましい。

3.1 M-DNA の磁性・電子状態

3.1.1 Ca-, Mg-, Zn-DNA¹⁴⁾

図 3 に Ca, Mg, Zn を挿入した DNA の ESR スペクトルを示す。原料イオンの不純物として混入する Mn の超微細分裂した 2 本の信号の間、約 12,100 ガウスの位置に M-DNA の信号が観測される。特徴としては、信号強度が非常に弱いこと、Zn-DNA から Mg-DNA, Ca-DNA と、その強度が減少することであるが、この振る舞いと似た結果を予測する計算結果が報告されている²²⁾。このモデルの特徴は、M-DNA から水分を除いていくと、水和されていた 2 価金属イオンがたまたま完全に水分子を失い、結果として、Zn, Mg の場合には 2 価から 1 価に変わる。それに伴い塩基のグアニン (G) にホールがドープされる、という点にある。そこで、M-DNA 中の

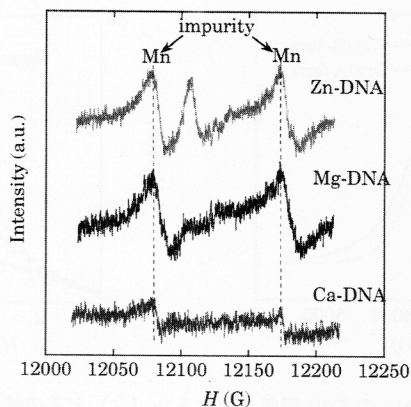


図3 Ca-DNA, Mg-DNA, Zn-DNA の ESR スペクトル
測定周波数は約 35GHz で、約 12,100 ガウスに M-DNA の信号が観測される。

水分量を変化させて ESR 強度を調べてみたが、水分量には依存しないことが分かった。従って、現実の系はこのモデルには当てはまらないことが確認された。

基本的に、これらの M-DNA から本質的な ESR 信号は観測されていないので、金属イオンが 2 価のまま非磁性状態にあることが分かる。すなわち、2 価イオンは（骨格のリン酸アニオンのカウンターイオンとして存在していた）2 つの Na イオンの変わりに入ったことを示し、正味の電荷移動は起こらず、電荷担体の導入の役目はしていない。

3.1.2 Mn-DNA, Fe-DNA^{10,15)}

図4に Wet 状態と Dry 状態の Mn-DNA の ESR スペクトルを示す。両者の線形の違いは明確で、図4(右)の「スペクトルピークからのズレの2乗」に対する「信号強度の逆数」のプロットにより、更に定量的な線形の違いが分かる。Dry 状態のローレンツ型に対し、Wet 状態では 1 次元的な磁気相互作用に特徴的であることが分かる。この振る舞いは、図5に示す Wet 状態で安定な B-form と Dry 状態で安定な A-form 構造を考えると合理的に理解できる。B-form では、Mn イオンが 1 次元的直鎖を形成するため、イオン間の交換相互作用は準 1 次元的になると期待され、Dry の A-form では螺旋構造を取るために、隣接する 2 重螺旋の Mn イオンとも近く、ローレンツ線形を与える 3 次元的交換相互作用となる^{10,15)}。この 3 次元的磁気相互作用は、低温で長距離秩序を生み出すと予想される。約 0.4K にピークを持つ低温比熱データから、それ以下の温度で反強磁性的な秩序が発生していることが示唆された¹⁰⁾。

これまで見てきた M-DNA 中の金属イオンは全て 2 価であり、DNA への電荷移動は生じていなかった。唯一の例外として、Fe-DNA では、Fe²⁺ で導入した金属イオンが 3 価に変わり、DNA に電子が移動している可能性が見出された¹⁰⁾。Fe²⁺ イオンの色は薄緑色であるが、最終的に得られる Fe-DNA の色は Fe³⁺ に特徴的な黄土色に変わる。ESR スペクトルも、Fe³⁺ の 5 つの *d*-電子数に対応して *g*-シフトは殆ど無い。更に特徴的な事は、ESR と 2K における磁化曲線

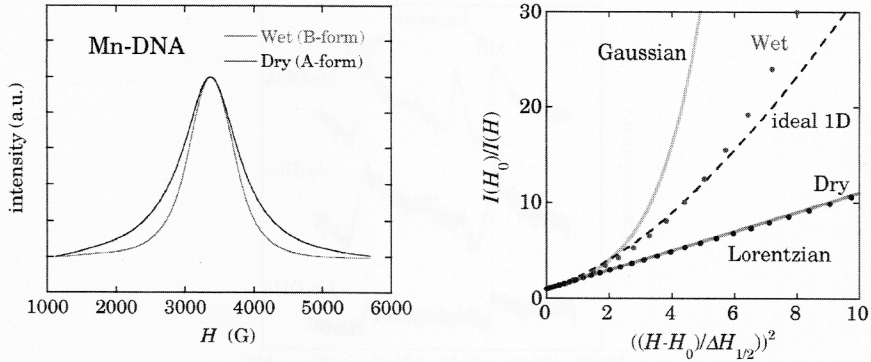


図4 Mn-DNAのESR吸収スペクトル(左)とその線形解析(右)

Wet状態とDry状態ではスペクトル線形が明確に変化する。ローレンツ型ではDry状態のように直線になる。しかし、Wet状態の線形は、1次元的な交換相互作用に特徴的な線形(ideal 1D)を示す。

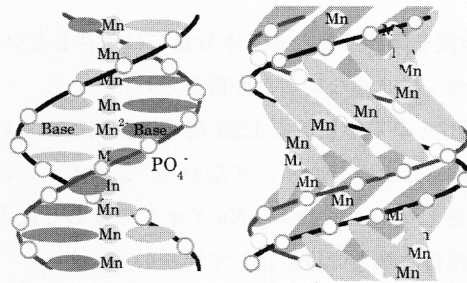


図5 (左) B-form構造と(右) A-form構造

B-formでは、Mnイオンが1次元的な直鎖を形成し、A-formでは螺旋構造を成す。

から、 Fe^{3+} のhigh-spin状態の $S=5/2$ とlow-spin状態の $S=1/2$ の両方が観測される事である。現時点において十分な理解は得られていないが、この系の興味深い物性を示唆している。

謝辞

本報告の内容は、首都大学東京のESR物性研究室の坂本浩一博士を始め、歴代の卒研究生、大学院生との共同研究の成果です。東北大学の松井広志博士には多くの有益な議論をしていただきました。大阪大学の萩原政幸博士、柏木隆成博士には、Ni-DNAの高磁場ESR測定・解析でお世話になりました。この場をお借りして心より感謝いたします。

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**, 407 (1999)
- 6) 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)
- 7) D. Porath, A. Bezryadin, S. d. Vries and C. Dekker, *Nature*, **403**, 635 (2000)
- 8) A. Y. Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov and H. Bouchiat, *Science*, **291**, 280 (2001)
- 9) Y. Zhang, R. H. Austin, J. Kraeft, E. C. Cox and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 198102 (2002)
- 10) K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, M. Nagatori, H. Sakamoto, Y. Yonezawa, Y. Aoki, H. Sato, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 043801 (2007)
- 11) K. Mizoguchi, in International Conference of Electroactive Polymers 2004 (ICEP04), edited by S. A. Hashmi (Allied Publishers, Dalhausie, India, 2007), Vol. 1, p. 1.
- 12) K. Mizoguchi, S. Tanaka and H. Sakamoto, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 379 (2007)
- 13) K. Mizoguchi, S. Tanaka and H. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 089801 (2006)
- 14) K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara and H. Sakamoto, *Phys. Rev.*, **B 72**, 033106 (2005)
- 15) K. Mizoguchi, Proc. SPIE, 7040, 70400Q (2008)
- 16) P. Tran, B. Alavi and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1564 (2000)
- 17) K. Iguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 593 (2001)
- 18) A. Omerzu, D. Mihailovic, B. Anzelak and I. Turel, *Phys. Rev.*, **B 75**, 121103R (2007)
- 19) S. Nakamae, M. Cazayous, A. Sacuto, P. Monod and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 248102 (2005)
- 20) S. Nakamae, M. Cazayous, A. Sacuto, P. Monod and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 089802 (2006)
- 21) J. S. Lee, L. J. P. Latimer and R. S. Reid, *Biochem. Cell Biol.*, **71**, 162 (1993)
- 22) H. Kino, M. Tateno, M. Boero, J. A. Torres, T. Ohno, K. Terakura and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2089 (2004)