

1A02

修飾二重鎖 DNA 内ラジカル対の電子スピン相関ダイナミクス

(東北大・多元研¹, 大阪大・産研², 新潟大・理³)

○秋山 公男¹, 中島 悟¹, 川井 清彦², 高田 忠雄², 生駒 忠昭³, 真嶋 哲朗², 手老 省三¹

【序】二重らせん構造を持つ DNA 鎖は長距離の電荷移動の媒体として特異な振る舞いを見せることから、この数年間、実験・理論の両側面から精力的な研究がなされてきた。特に、二重鎖 DNA を介した Hole 輸送は、DNA 鎖の選択的な鎖開裂あるいは分子 wire との関連等で興味を持たれている。電子受容体を修飾した二重鎖 DNA では、光誘起電子移動により鎖内に Hole が注入され、生成した Hole は hopping により移動し、Trap Site で捕捉されラジカル対を生成する。Hole 輸送過程では反応前駆体のスピン多重度を反映した電子スピン相関が維持され、生成するラジカル対はスピン相関ラジカル対 (SCRP : Spin Correlated Radical Pair) に特徴的な EPR スペクトルを与える。スペクトルの解析から、ラジカル対間の磁氣的相互作用に関する情報に加えて、その位相から前駆体のスピン多重度、相互の幾何学的配置、電荷再結合過程の速度論的知見が得られる。

本発表では、電子供与体を二重鎖 DNA にエンド・キャップ構造として修飾した系における光誘起電子移動初期過程で生成する SCRP 由来の時間分解 EPR (TREPR) スペクトルの解析から得られた結果について報告する。電子供与体として Naphthalimide (NI) および Anthraquinone (AQ) を修飾し、4つの核酸塩基の中で最も酸化電位の低い Guanine (G) 塩基の電子供与体からの距離依存性について検討した。また、修飾した電子供与体の励起状態の性質と生成するラジカル対のスピン状態との関連について考察した。

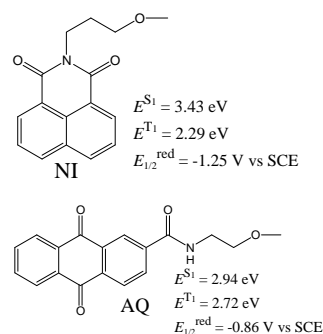
【結果と考察】NI および AQ を電子供与体とする修飾 DNA の配列は、Hole Trap Site として働く GC 対を 2, 3, 4 番目に配置し、残りの部分を AT 対で構成される全長 10 塩基対の系について検討した (Chart 1)。

図 1 に NI-A3G の TREPR 測定で観測されたスペクトルを示めた。およそ 200 mT の幅を持つ EEE/AAA パターンを示す三重項状態由来の信号 (E : マイクロ波の発光、A : マイクロ波の吸収) と、 $g = 2$ 付近の幅の狭い SCRP に特徴的な信号が観測された。NI の励起三重項状態に由来する信号には、配列依存性が観測されなかった。観測されたスペクトルは、ゼロ磁場分裂定数 ($|D| = 0.080 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.003 \text{ cm}^{-1}$)、副準位間の分布比を $(P_x - P_z) : (P_y - P_z) = 1 : 1$ としてよく再現された。NI の還元電位と励起状態のエネルギーを考慮すると、励起三重項状

Chart 1. 修飾 DNA の塩基配列

DNA	Sequence	DNA	Sequence
M-A2G	5' -M-AAGAAAAAAAA-3' 3' -TTCTTTTTTTT-5'	M-T2G	5' -M-TTGTTTTTTTT-3' 3' -AACAAAAAAAA-5'
M-A3G	5' -M-AAAGAAAAAAAA-3' 3' -TTTCTTTTTTT-5'	M-T3G	5' -M-TTTGTTTTTTTT-3' 3' -AAACAAAAAAAA-5'
M-A4G	5' -M-AAAAGAAAAAAAA-3' 3' -TTTTCTTTTTT-5'	M-T4G	5' -M-TTTTGTTTTTT-3' 3' -AAAAACAAAAA-5'

M = NI or AQ



態は、核酸塩基との電子移動反応に関与しない。このことから、エンド・キャップ構造で結合した NI の高い構造的自由度により、励起一重項からの電子移動に関与しない構造をもつものが存在していることを示している。

一方、 $g=2$ 付近に観測された SCRП に由来する信号は、全ての修飾 DNA 系でラジカル対に特徴的な E/A/E/A パターンを示した。しかし、スペクトルの全幅およびその相対的な強度は塩基配列に応じて変化した。さらに、その位相の時間変化も観測された。これらの結果は、SCRП は一重項前駆体から生成し、Hole は G の位置に局在しているとして合理的に解釈することができた。電荷再結合過程を考慮した Stochastic Liouville

Equation(SLE)

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i\hat{L}\rho(t)$$

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} 0 & -Q & Q & 0 \\ -Q & 2j & 0 & Q \\ Q & 0 & -2j & -Q \\ 0 & Q & -Q & 0 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} k_S & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(k_S+k_T) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(k_S+k_T) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_T \end{pmatrix}$$

を用いて解析を進めた。ここで、 Q には Zeeman および超微細相互作用、 j にはラジカル間相互作用が含まれている。また、 k_S および k_T は、それぞれ一重項または三重項ラジカル対の電荷再結合速度である。電子供与体と二重鎖 DNA 中の G との相対的な配向を含めて、SLE を数値的に解くことにより、SCRП のスペクトルを計算した。この結果、NI と G の距離が離れるにつれて、ラジカル間相互作用の大きさおよび再結合速度が減少していることがわかった。ラジカル間相互作用の大きさは、G 上に Hole が局在しているとして妥当な値であり、電荷再結合速度の減少は、電荷再結合過程が超交換機構で起こっていることを示している。

AQ 修飾 DNA においては、スペクトル幅が約 60 mT 程度の広い成分と、 $g=2$ 付近に鋭いピークを持つ成分とが観測された。 $g=2$ 付近に鋭いピークを持つ成分は三重項前駆体とする SCRП に帰属された。観測されたスペクトルは、前駆体のスピン多重度の違いを考慮して、上述の NI-DNA 系と同様の取り扱いにより、Hole が G の位置にトラップされたラジカル対として合理的に説明できる。これに加えて観測された約 60 mT 程度の広幅成分は、ラジカル対間の磁気的相互作用が大きくなっていることを反映しており、より近接のラジカル対の存在を示している。双極子-双極子相互作用の大きさの距離依存性は近接ラジカル対において敏感であるので、エンド・キャップ構造で結合された AQ の構造的自由度を反映した分布を考慮することにより観測されたスペクトルがよく再現された。このことは、三重項 RP では電荷再結合がスピン禁制であるので、この過程が一重項対に比べて抑制されていることを示している。

本発表では、電子供与体の結合様式 (Hir-pin or End-cap) および前駆体のスピン多重度の相違についての結果も含めて議論する。

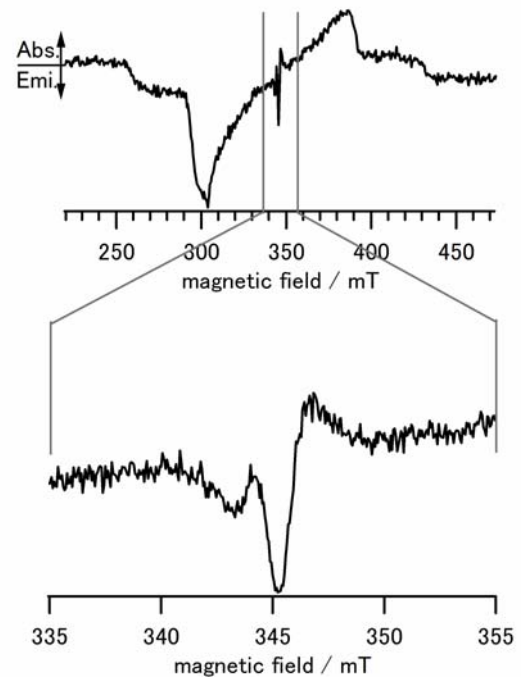


図 1. NI-A3G で観測された時間分解 EPR スペクトル (355 nm 励起、30 K、励起後 0.5 μ s)