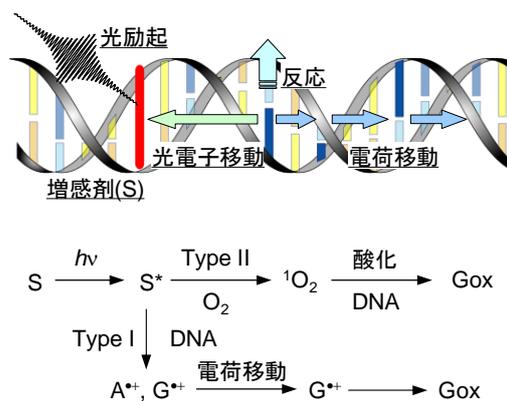


イビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-3. 電子移動
小項目	12-3-3. DNA

概要（200字以内）

DNAの光電子移動反応は、分子（核酸塩基）がπスタックした構造下で起こることが特徴である。この反応は、核酸塩基の酸化損傷に深く関わっており、生物学上の重要な反応素過程の一つである。近年、光電子移動反応によってDNA内に生じた正孔（ホール）のDNA内の長距離移動が発見され、DNA内電荷移動は、DNAナノワイヤーや光デバイスへの応用からもDNA電子移動化学のトピックの一つとして注目を集めている。



現状と最前線

DNAの光電子移動反応は、分子（核酸塩基）がスタッキングした特殊な構造で起こるという特徴を有する。分子がスタックした系での電子移動機構の理解はそれほど進んでいないが、DNAはそれにあてはまるよいモデル系とみなすことができる。また、DNA光電子移動の化学は、DNAの光酸化損傷、ならびにDNA光デバイスと密接な関わりがあり、近年注目を集めている研究分野の一つである。

DNA内電子移動は、光誘起電子移動反応、ホールの移動、および過剰電子の移動に分類できる（図1）。これらの電子移動機構は、主にレーザーパルスを励起源とした時間分解測定法を用いて研究されてきた。光増感剤と核酸塩基との間の光誘起電子移動は超交換機構によってピコ秒の時間領域で起こり、ドナーとアクセプター間の距離に依存する（図1a）。電子的相互作用は、DNAの動的挙動によって変動することが示されており、塩基間のスタッキングが電子移動に重要である。光電子移動反応をトリガーとした電荷分離状態の生成過程は、DNA光電気デバイスの鍵となる反応であり、効率よく電荷分離状態を生成させるための方法論は今後の重要な研究課題の一つである。

DNA内部に生じたホールは、酸化電位の最も低いグアニン(G)塩基間をホッピングすることで長距離を移動する（図1b）。このGホッピングは距離と介在する塩基とに強く依存して、ナノ秒からミリ秒の時間領域で起こるので、長距離のホール移動は比較的遅い時間領域で進

行する。DNA は室温で動いている分子であり、その構造は動的に変化している。このような DNA の動的構造変化とホール移動との関係は十分理解されているとは言えない。さらに、塩基間の水素結合の影響、すなわちプロトンの役割もはっきりとはわかっていない。今後は、DNA のダイナミクスとプロトン移動を考慮したホール移動機構のモデルを確立することが必要である。また、DNA 内ホール移動が生体内でどのような役割・機能を担っているか、などについて現時点ではほとんどわかっていない。

DNA の一電子還元により誘起される過剰電子移動反応が、新しい DNA 電子移動の一つとして近年注目を集めている (図 2c)。過剰電子移動反応においては、T および C がキャリアとなるホッピング機構が提案されているが、その速度論は全くわかっていない。

DNA の光電子移動は、核酸塩基の酸化損傷を引き起こし、塩基情報変化を導くことが知られている。光酸化損傷は、電子移動が開始反応となる反応 (Type I)、および活性酸素種を経由する反応 (Type II)、に大きく分類される。活性酸素種による反応に比べ、電子移動による酸化損傷は高い配列特異性を有していることが特徴である。その反応性は酸化電位に基づいて議論され、酸化電位が最も低い G が酸化損傷のホットスポットとなる。しかしながら、DNA の光酸化損傷は酸化電位だけでは十分説明することはできず、電荷分離で生じたホールの移動が重要な役割を果たすことがわかってきた。光電子移動、DNA 内電荷移動、酸素の関与、等を包括的に考えることが、DNA 損傷の配列特異性・反応性を理解するうえで重要であることが明らかとなりつつある。

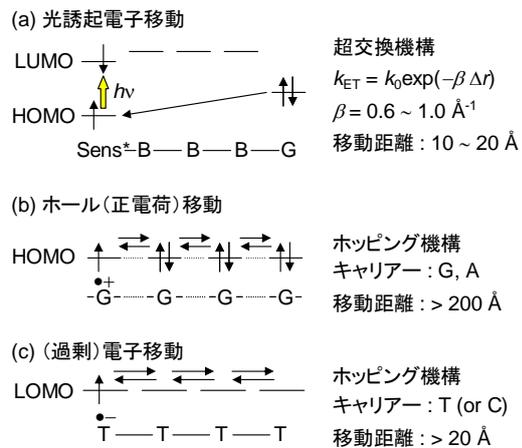


図 1. DNA の光誘起電子移動、ホール移動、過剰電子移動

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 生体系における光酸化損傷機構
 - ホール移動の生体内機能・役割
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ホール輸送 DNA 分子ワイヤーの実現
 - DNA 光電気デバイスの実現

キーワード

DNA ・ 光電子移動 ・ 電荷移動 ・ 酸化損傷 ・ DNA 分子ワイヤー