

学 位 論 文 題 名

Preparation and Characterization of DNA“Nano Wire”  
-Utilization of DNA as Photo-Electronic Materials-

(DNA ナノ細線の調製とそのキャラクターゼーション)

－ DNA の光電子材料としての利用 －

学位論文内容の要旨

DNA は遺伝情報をつかさどる生体高分子としてのみではなく、核酸塩基の有する  $\pi$  電子が一次元方向にスタックした機能性高分子としてとらえることができる。Barton らは DNA に電子供与体および電子受容体をインターカレートすると光誘起電子移動が観察されることを報告している。これらの電子移動は、スタックした  $\pi$  電子を介したものであることが示唆されている。このように、DNA は分子量や一次配列、二次構造を精密に制御できる高分子であるがゆえに機能性の高いマテリアルとなりうる可能性がある。DNA の電子材料としての可能性を調べるためには次の2つのことについて、検討しなくてはならない。

1. DNA 分子中において流れる光誘起電子移動を DNA 分子の両端に電極をつけての直接測定を行う。
2. DNA が配向が制御され、かつナノメータレベルの細さがある DNA ナノ細線の調製が可能かどうか。

項目1は、基礎的な研究として重要であり、また、項目2が達成できないと実際の応用は不可能である。しかしながら、現在の技術では項目1のようにDNA分子の両端に電極をつけ、直接電流を測定するということはかなり難しい。よって、マイクロメータあるいはナノメータレベルの細さがあり、かつDNAの配向が制御された薄膜の調製をおこない、これの光誘起電気伝導度測定を行うことが現実的な研究方法ということができよう。よって、本研究ではまず、DNAによるナノ細線を調製することを目標とした。そして、このナノ細線に流れる光電流をAFM (Atomic Force Microscope)の探針を導電性にしてトポグラフィーとそこに流れる電流の同時測定が可能な装置を作製し測定することにした。

細線作製においては、次の2つの方法を用いた。一つは、高分子の有機溶媒

の溶液が親水性基板上にて蒸発する過程において dewetting 現象によりできるストライプ様メゾスコピックパターンの形成を利用するものである。この方法においては DNA を有機溶媒に可溶化しなくてはならず DNA と両親媒性化合物である 3, 6-bis (N, N-dimethylamino)-10-octadecylacridinium iodide と dimethyldipalmityl-ammonium bromide とを複合化させ、有機溶媒に可溶化した。この DNA-両親媒性化合物複合体のクロロホルム溶液を新しく劈開したマイカ基板上にキャストするとストライプ状のパターンが形成された。このストライプ一本の高さを AFM にて測定したところ、平均 2-5 nm と DNA 分子のそれにきわめて近い細線であることが示唆された。CD スペクトルや UV スペクトルの測定によるとこれらの細線においては DNA が二重らせん構造を維持していることが示唆された。

もう一つの方法は DNA をアルギン酸というポリアニオンと複合化させる方法である。マイカ基板上に DNA-アルギン酸混合水溶液をキャストし、塩化カルシウム水溶液をさらにキャストするという方法では繊維状の凝集体が得られた。この方法ではマイクロメーターオーダーの細線を得た。

マイカ基板上に DNA-アルギン酸混合水溶液をキャストし、塩化カルシウム水溶液を添加せずにオーブン中で加熱しながら乾燥したところ有機溶媒の系と非常によく似たナノメータースケールのストライプパターンが得られることがわかった。また、このストライプラインは DNA 水溶液だけから調製したときよりもアルギン酸を混合して調製したときの方がストライプラインの配向性が高いことがわかった。また、このことから、現在まで高分子の有機溶媒の溶液からのみ調製されていたキャストフィルムのメゾスコピックパターンが、水溶液からも調製可能であることがはじめて示された。

水溶液系から“ナノ細線”が調製できるという事実は蛋白質、多糖といった地球上に存在する殆どの生体高分子あるいはその集合体（細胞など）を一方向に並べることが可能であることを意味しているため、バイオ素子のアーキテクチャーにおいてきわめて有効であると思われる。AFM と電気伝導度測定装置を組み合わせることにより SCAm (Scanning Capacitance Microscope) を作製し、こうして調製した“DNA ナノ細線”の導電性、光導電性を測定した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 西 則 雄

副 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 下 村 政 嗣 (電子科学研究所)

副 査 講 師 居 城 邦 治 (電子科学研究所)

## 学 位 論 文 題 名

# Preparation and Characterization of DNA“Nano Wire” -Utilization of DNA as Photo-Electronic Materials-

(DNA ナノ細線の調製とそのキャラクタリゼーション)

- DNA の光電子材料としての利用 -

DNAは遺伝情報をつかさどる生体高分子としてのみではなく、核酸塩基の有する p 電子が一次元方向にスタックした、天然に多量に存在する機能性高分子素材としてとらえることができる。Barton らは DNA に電子供与体および電子受容体をインターカレートすると光誘起電子移動が観察されることを報告している。これらの電子移動は、スタックした p 電子を介したものであることが示唆されている。このように、DNA は分子量や一次配列、二次構造を精密に制御できる高分子であるがゆえに機能性の高いマテリアルとなりうる可能性がある。DNA の電子材料としての可能性を調べるためには、1. DNA 分子中において流れる光誘起電子移動を DNA 分子の両端に電極をつけての直接測定を行う、2. DNA の配向が制御され、かつナノメートルレベルの細さがある DNA ナノ細線の調製が可能かどうか、の 2 点について、検討しなくてはならない。項目 1 は、基礎的な研究として重要であり、また、項目 2 が達成できないと実際の応用は不可能である。しかしながら、現在の技術では項目 1 のように DNA 分子の両端に電極をつけ、直接電流を測定するということはかなり難しい。従って、マイクロメートルあるいはナノメートルレベルの細さがあり、かつ DNA の配向が制御された薄膜の調製をおこない、これの光誘起電気伝導度測定を行うことが現実的な研究方法といえることができる。本研究ではまず、DNA によるナノ細線を調製することを目標とした。そして、このナノ細線に流れる光電流を AFM (Atomic Force Microscope) の探針を導電性にしてトポグラフィーとそこに流れる電流の同時測定が可能な装置を作製し測定している。

細線作製においては、次の 2 つの方法を用いている。一つは、高分子の有機溶媒の溶液が親水性基板上にて蒸発する過程において dewetting 現象によりできるストライプ様メソスコピックパターンの形成を利用するものである。この方法においては DNA を有機溶媒に可溶化しなくてはならず DNA と両親媒性化合物である 3, 6-bis (N, N-dimethylamino)-10-

octadecylacridinium iodide と dimethyldipalmityl-ammonium bromide とを複合化させ、有機溶媒に可溶化した。この DNA-両親媒性化合物複合体のクロホルム溶液を新しく劈開したマイカ基板上にキャストするとストライプ状のパターンが形成された。このストライプ一本の高さを AFM にて測定したところ、平均 2-5 nm と DNA 分子のそれにきわめて近い細線であることが示唆された。CD スペクトルや UV スペクトルの測定によるとこれらの細線においては DNA が二重らせん構造を維持していることが示唆された。

もう一つの方法は DNA をアルギン酸というポリアニオンと複合化させる方法である。マイカ基板上に DNA-アルギン酸混合水溶液をキャストし、塩化カルシウム水溶液をさらにキャストするという方法で繊維状の凝集体が得られた。この方法ではマイクロメーターオーダーの細線を得た。マイカ基板上に DNA-アルギン酸混合水溶液をキャストし、塩化カルシウム水溶液を添加せずにオープン中で加熱しながら乾燥したところ有機溶媒の系と非常によく似たナノメータースケールのストライプパターンが得られることがわかった。また、このストライプラインは DNA 水溶液だけから調製したときよりもアルギン酸を混合して調製したときの方がストライプラインの配向性が高いことがわかった。また、このことから、現在まで高分子の有機溶媒の溶液からのみ調製されていたキャストフィルムのメゾスコピックパターンが、水溶液からも調製可能であることがはじめて示された。このことより、同様の方法により多糖や構造蛋白質などのナノ細線の調製の可能性も考え得る。

DNA とインターカラー色素あるいは DNA と脂質による複合体からなるマクロなフィルムにおいて光照射による電流量の増加が観察された。また、DNA ナノ細線における光導電性についても、マイクロ電極による測定により光照射による電流量の増加が観察されている。AFM と電気伝導度測定装置を組み合わせた装置を使い、これらのナノ細線における導電性についてさらなる検討を行っている。

このように本論文は DNA の光電子材料としての利用に関する分野に大きく貢献するものと考えられる。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。