

# 自己組織化共役ポリマーDNAの電子・光機能性発現と その電荷輸送ダイナミクス

首都大・理工学研究科 溝口憲治・坂本浩一

## Electronic and optical functionalities and charge dynamics in self-organized conjugated polymer DNA

TMU K. Mizoguchi and H. Sakamoto

### 1. はじめに

生命体の遺伝情報を運ぶ DNA は、生命科学ではその配列の解明が進み、医療への応用や固体識別など、種々の応用研究が進められている。一方で、A-T, G-C の組み合わせで代表される塩基対の相補性から高度な自己組織化力を備える DNA は、ナノテクノロジーの応用の期待もあり、その物性面の研究にも興味を持たれてきた。しかし、DNA に伴う特殊性である学際性が強い事に起因して必ずしも整合性の取れた研究報告ばかりとは言えず、これまでの報告内容には必ずしも整合性は見られなかった。

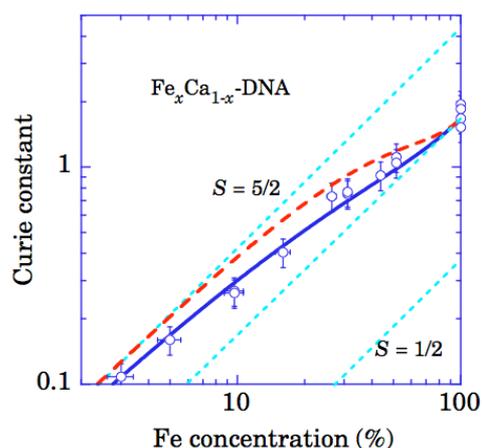
本研究課題では、一つには、このような状況を打破し、高度な階層性を持つ DNA の物性としての本性を明らかにすること、そして、ナノテクへの応用の可能性を追求することにある。また、DNA の超階層構造の特徴を利用した 2 次電池への応用や、充放電機構の解明も進めてきた。これまでに発表した関連論文を参考文献に記した。

### 2. 研究経過

DNA に伝導性を持たせ得るかどうかの可能性を調べるために、電荷担体を導入する試みを行ってきた。その一つは 2 価金属イオンを DNA に導入する方法で、Zn を入れた場合には、電圧-電流特性に閾値が無くなり、導体になったとの報告がある。この時に、金属イオンが DNA のどの部分に位置しているかが重要な情報になるが、塩基間の水素結合の NMR 信号が消滅していくことから、2 重螺旋構造の中心に取り込まれていると考えられる。本研究でも Mn を入れた磁性プローブによる解析などの複数の証拠から、間違いなく対をなす塩基間の水素結合に置き換わっていると結論された。また、最近では、東北大の松井氏との共同研究による IR スペクトルの解析からも、リン酸の非対称伸縮モードに強い異常が見られるなど、その結論を支持する結果が得られつつある。

基本的に、2 価金属を導入した場合に、金属イオンと DNA の間には新たな電荷移動は起こらないことが磁気的プローブから結論されたが、2 価の Fe イオンを入れた場合にのみ他のイオン種とは違うことが明らかになった。それは、色にも現れるし、ESR スペクトルの  $g$  値にも明確に現れる。すなわち、 $\text{Fe}^{3+}$  でしか期待できない  $g \approx 2$  に信号が観測される。2K における磁化曲線も  $g \approx 2$ ,  $S=5/2$  でだいたいの傾向は再現されるが、その磁化率は同じ  $S=5/2$  の Mn-DNA と比較すると数分の一と小さく、且つ、高磁場で直線的な増加を示す。対応して、ESR スペクトルも全て  $g=2$  の位置に 3 本の重ね合わせで非常に良く再現される。内訳は、ス

ピン数にして約 3 割の  $S=5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$  の high spin)、約 7 割の  $S=1/2$  (low spin) に線幅の狭い  $S=1/2$  に分離することが出来る。この振舞いはとても興味深い、解釈は容易ではないが、一つの解釈を元に、検証実験として、Fe 濃度を Ca イオンとの置換により変化させた。その結果を右図に示す。Fe 濃度を減少させるにつれて  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $S=1/2$  の low spin の割合が減少し、high spin の  $S=5/2$  のみに変化していくことを示している。この濃度依存性は、Fe イオンの両側に Ca イオンが来た時には high spin の  $S=5/2$  に変わると仮定すると、図中の破線程度に再現できるが、低濃度領域でずれが生じる。これは、Fe イオンと Ca イオンがランダムに DNA に入るのではなく、析出的に Fe イオンが集まることを示唆している。また、数%あたりでは、仕込み濃度よりも数倍程度 Fe 濃度が高くなることも X 線蛍光分析結果などから分かっている。この現象は Mn-DNA でも同様に見られ、磁性スピン間に働く引力的相互作用が関わっている可能性も考えられる。



この濃度依存性は塩基対あたりにほぼ 4 重に縮退した LUMO バンドに入った電子による、電荷密度波に誘起された結晶場が原因だと考えると解釈は可能で、 $\text{Fe}^{2+}$  から DNA に移った電子のスピンがほとんど観測されない事とも矛盾しない。DNA の塩基間に入った Fe イオンは 4 つの N や O 原子に囲まれており、Fe-porphyrin と類似した局所構造を持ち、且つ、移動した電子とのクーロン相互作用で安定化されていると理解される。

京大・増田先生との共同研究で、DNA に TEMPO ラジカルを付けた脂質を組み込み、2 次電池を構成し、その充放電特性の機構解明のために ESR、SQUID 磁化率を調べた。また、TEMPO のラジカル、カチオン、アニオン、それぞれの分子軌道エネルギーを MP3/UHF で最適化した構造について MOPAC6 を用い計算した。定性的には Li 金属との化学ポテンシャルの差により電池の起電力の変化を理解できそうなことが確認出来た。今後、他の傍証実験も進めて、充放電機構解明を進めていく。

## 参考文献

- 1) J. Qu, F. Z. Khan, M. Satoh, J. Wada, H. Hayashi, K. Mizoguchi, and T. Masuda *Polymer* 49, 1490-6 (2008), J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, J. Igarashi, K. Mizoguchi, and T. Masuda *Chemistry - A European Journal* 13, 7965-73 (2007).
- 2) 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, 043801-1-4 (2007).
- 3) Y. Shinohara, S. Kazama, K. Mizoguchi, M. Hiraoka, H. Sakamoto, S.-i. Masubuchi, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi *Phys. Rev. B* 76, 035128 (1-9) (2007).
- 4) 溝口憲治、導電性材料技術大全集 (技術情報協会、東京、2007) 上巻, 455-86.
- 5) K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto *J. Low Temp. Phys.*, 142, 379-82 (2007).