DNA の二次元配列と光機能化

下村政嗣 北海道大学電子科学研究所 Masatsugu SHIMOMURA || *居城邦治 科学技術振興事業団さきがけ研究 21「場と反応」領域 Kuniharu IJIRO

DNA は遺伝情報機能を司る生体高分子であり、その高次構造と複製機能は厳密に定められた塩基対の形成とそれら塩基対の一次元的な積み重なりによって決まる。合成高分子と比較すると、厳密に決められた分子量とモノマーシーケンスを有しており、さらに塩基対のπ電子が基底状態で相互作用するほど密に接近した、特異な構造をもっている。Barton ら¹⁾によって、スタックした塩基対が長距離にわたる光誘起電子移動のパスとなりうる可能性が報告されて以来、その機構をはじめとして数多くの実験や議論が盛んになされている。

われわれは、DNA をπ電子系の機能性高分子として捉え、水素結合に基づく極めて選択的な分子認識を特徴とする光機能化を目的として、二次元分子集合体である気液界面単分子膜を用いて DNA あるいはそのモデルの固定化・材料化を検討している²⁾。岡畑らは、アニオン電荷を有する DNA がカチオン性の界面活性剤とイオン対を形成することで有機溶媒に可溶となり、さらにこのコンプレックスが配向したフィルムになることを見だしている³⁾。一方、われわれは、電荷を有する単分子膜を鋳型として反対電荷の高分子電解質が二次元配列すること⁴⁾を利用して、カチオン性のインターカレーターであるアクリジンオレンジの長鎖誘導体 1 と DNA からなるポリイオンコンプレックス単分子膜を作製した⁵⁾。X 線光電子分光法による元素分析、水晶振振子微量天秤による重量測定などから、1 塩基対あたりほぼ 1 分子の 1 が結合していると考えられ、DNA が単分子膜の荷電表面に二次元的に吸着することを明らかにした。

アクリジンオレンジの長鎖誘導体は気-液界面においても DNA 中にインターカレートされ、強い緑色の蛍光発光を示す。長鎖ジアルキルアンモニウム塩 2 と 1 の混

図 1 ジアルキルアンモニウム塩単分子膜におけるビオロゲン化合物によるアクリジン誘導体蛍光の電子移動消光に及ぼす DNA の添加効果

合単分子膜の蛍光発光は、電子受容体である長鎖ビオロゲン化合物 3 の添加によって消光される。下水相に DNA や RNA を添加すると、消光効率は純水上に比べ著しく大きくなる (図 1)。一方、高分子電解質を添加しても蛍光消光の促進はみられないことから、スタックした塩基対を有するπ電子系高分子である核酸に特徴的な効果であると考えられる。

文 献

- 1) M. D. Purugganan, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. K. Barton, *Science*, **241**, 1645 (1988)
- 2) M. Shimomura, O. Karthaus, K. Ijiro, *Supramol. Sci.*, **3**, 61 (1996); *Synthetic Metals*, **81**, 251 (1996)
- 3) K. Tanaka, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10679 (1996)
- 4) M. Shimomura, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 295 (1993)
- 5) K. Ijiro, M. Shimomura, M. Tanaka, H. Nakamura, K. Hasebe, *Thin Solid Films*, **284/285**, 780 (1996)

(北海道大学電子科学研究所・教授, 工博, 専門=二分子膜, 分子集合体の合成と光化学, 単分子・累積膜)
*(北海道大学電子科学研究所・講師, 工博, 専門=生体高分子, 超分子化学)