光電変換素子としてのDNA

川崎 剛 美

改めてDNAの電導性について、光電子移動媒体という形で実験的に世に問うた一連の論文に接し、疑心を抱いた人もいれば、 π -way とはうまいことを言う、と思った人もいだろう。あるいは日の下に出ることにちょっとした躊躇を感じるようになった人もいかもしれない。しかし、Barton はそんな蒙昧の輩にもちゃんと処方箋を用意してくれている。光架橋したチミンダイマーが、DNA が高い導電性を有する状態で、光化学的に、より修復されやすいというのだ¹⁾。これはDNAの自己修復能を示唆しているようでもある。

実際に生体がもつDNA光回復酵素などに、DNA自身の電子伝導特性が関与しているかどうかはともかく、原始地球のシビアな光環境をはじめ、ここ数十億年を生き抜いてきたDNAには、少なくとも高分子材料として強い耐候性があるのかもしれない。

ともかく現在までにさまざまに議論されているDNAの導電特性が²⁾、上述のような修復能を含めた耐久性に裏打ちされているのであれば、材料としての有用性も明確となるであろう。さらに、高分子としてのDNAの大きな特徴は、その多元的な構造性にもある。ポリアニオンでありながら、規定された疎水空間をもち、超高分子でありながら、さらに超分子であること、あるいは巨視的にはユニバーサルな構造をもちながら、微視的にはシーケンシャルに分子レベルで情報を組み込むことができるなど、実にユニークな高分子である。

この特異な構造性を超分子構造体の基盤として用いればDNAの潜在的あるいは顕在的機能を補完・増幅するのみならず、新規な特性を組み込むことが可能になると考えられる。たとえば、DNAの電子伝導に関しても、単分子レベルでこれを測定することはきわめて難しく、報告によりばらつきがある。これに対し筆者らのグループは超分子化学の手法を用いることで、DNAを主たる要素としながら容易にハンドリングできるマクロな材料をつくることに成功した。具体的には、DNAのカウンターイオンをカチオン性脂質に置き換えると、この複合体は水に不溶となり、無色透明なフィルムやファイバーを作製可能となる。さらにこれを延伸することによってフィルム内でDNAが配向し、この方向で異方性よく $5\mu\text{m}$ という長距離にわたる分子内電子導電性を有することを明らかにしてきた³⁾。さらに最近では、高機能性脂質として双頭型脂質を用いることで、本来ならDNAと静電的には相互作用できないヨウ化物イオンを、DNA脂質複体内に分子論的に組み込むことができ、この場合、DNAの分子長を超える $300\mu\text{m}$ の

電極間距離での分子(複合体)間の電導度は異方性を保ったまま4桁向上し⁴⁾、平均して数十 mS cm^{-1} となった。

このマクロな材料としてのDNA脂質複合体の創製をひとつの足がかりとして、DNAを機能性材料として応用しようとする研究も活発に行われている。そのキーワードとなるのが光電変換である。

Bartonらは主として光をDNA内電子移動のトリガーとして用いている。つまり、DNAにインターカレートした色素を励起し、光電子移動を起こさせている。しかしこのインターカレーターの光励起によって発生した起電力をそのまま用いれば、色素増感型太陽電池へ応用できる。光電変換色素分子としてのインターカレーターをアレー状に組み込んだDNAを、集光アンテナとして活用すれば、高効率の太陽電池が作製できると期待される。さらに上述のようにDNAを機能性脂質と複合化させれば、そのままでヨウ素を取り込んだ正孔輸送性フィルムとなる。つまり光電変換フィルムを、DNAの高次の構造性と機能性を利用することで自己組織的につくることができるのである。

光→電変換素子としての光増感型太陽電池とは機能的には表裏の関係にある、電→光変換素子としての有機EL素子の開発も重要なターゲットとして筆者らをはじめ、千葉大・小林ら、千歳科大・緒方、昭和電工・小山らによって進められている。われわれのプリミティブな系では、少なくともDNAがホール輸送層とし機能できること、およびDNAにインターカレートした色素が発光に寄与しえることが明らかとなっている⁵⁾。

DNA分子をトポロジカルな意味合いだけでなく、光電変換場のいわば拡張された界面として機能化することを意図した研究を進め、帰納的にDNAのマクロ物性を、ミクロ現象とのギャップを埋めつつ議論できれば、と考えている。

文 献

- 1) P. J. Dandliker, R. E. Holmlin, J. K. Barton: *Science*, 275, 1465 (1997)
- 2) たとえば, C. Dekker, M. A. Ratner: *パリティー*, 17(3), 4 (2002)
- 3) Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, M. Shimomura: *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6165 (1998)
- 4) S. Chung, H. Nakayama, T. Kawasaki, Y. Okahata: *Polym. Prepr., Jpn.*, 51, 2529 (2002)
- 5) K. Gomi, T. Kawasaki, Y. Okahata: *Polym. Prepr., Jpn.*, 51, 779 (2002)

KAWASAKI, Takayoshi 東京工業大学大学院生命理工学研究科・助手, 工博. 専門は生体高分子工学, 微弱振動場の化学.
DNA Architectures Aiming for Photoelectric Devices