サケ由来 DNA からつくる EL 素子

岡畑 恵雄・川崎 剛美

1. はじめに

わが国では年間 10 万トン（約 5,000 万匹）のサケを採っているが、その主目的はメスのお腹にある約 1,000 トンに相当するイクラ（卵子）を採るためである。オスのお腹には精子（白子）が約 10,000 トン存在するが、利用目的がないことからほとんどが廃棄されている。サケの白子はアニオン性高分子である DNA とカチオン性ペプチドであるプロタミンのポリイオンコンプレックスであり、プロタミンを除くことにより容易に DNA が単離できる。筆者らは（株）ニチロとの共同研究によりサケの白子から高分子量の DNA（分子量 2,000 万、30,000 塩基対、平均分子長 10 μm ）を高純度で取り出すことに成功した。DNA は、i) 分子量が数百万以上と合成高分子に比べてきわめて長いこと、ii) 安定で規則正しい二重らせん構造をとっていること、iii) π 電子が豊富な塩基対がスタッキングしてらせん鎖に沿って並んでいること、などからロッド状の高分子と考えることができる。高分子であるならば、繊維やフィルムに成形できる可能性がある。しかし、DNA は主鎖にリン酸基を含むアニオン性高分子であり、水以外の溶媒には溶けない。事実、DNA を精製、あるいは回収するには「エタ沈」と呼ばれるように、抽出した DNA 水溶液に過剰のエタノールを加えて再沈殿する方法がよく用いられる。

2. DNA-脂質コンプレックスからのフィルム作製

筆者らは、DNA 水溶液とカチオン性脂質水溶液を等量で混ぜることにより DNA-脂質コンプレックスを沈殿として得られること、このコンプレックスは、もはや水には溶けなくて、トルエン、エタノール、クロロホルムなどの有機溶媒に溶けること、また有機溶媒中で二重らせん構造を形成していることを報告している¹⁾。DNA-脂質コンプレックスの粉末をポリエチレンシートに挟み 120°C で 1 分間加熱成形すると透明で膜厚も均一なフィルムが作製で

図 1 DNA-脂質コンプレックスと DNA 配向化フィルムの写真

きる（図 1）。このフィルムを 3~5 倍延伸すると延伸方向に DNA 鎖が配向することが X 線回折から確かめられている。

3. DNA フィルムの導電性と EL 素子への応用

DNA 鎖が配向したフィルムをくし形電極上に密着させて直流電圧を印加すると DNA 鎖に沿って 0.1 μA 程度の電流が流れるが、DNA 鎖の直角方向にはほとんど電気が流れないことから、DNA 鎖方向に大きな異方性のある導電性フィルムであることがわかる。DNA の 4 つの塩基のうちグアニンがもっとも電子を放出してカチオンラジカルになりやすいので、DNA は電子を放出してホール輸送層

OKAHATA, Yoshio (左)

東京工業大学フロンティア創造共同研究センター（226-8501 横浜市緑区長津田 4259）・教授、工学博士。1972 年同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了。専門は生体高分子、生物有機化学。

KAWASAKI, Takayoshi (右)

東京工業大学大学院生命理工学研究科（同上）・助手、工学博士。1995 年九州大学大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程修了。専門は生体高分子、生物有機化学。

Electroluminescence Tips from Salmon DNA

図2 DNA フィルムから作製したEL素子

としてはたらいっていると考えられる。DNA 配向化フィルムではDNA 鎖の分子内に沿って流れる電導度は $10^{-3}\ S\ cm^{-1}$ 程度であり、ポリフェニレンやポリアセチレンなどの導電性高分子と比べても同程度の大きさである。特長的なのは、フィルム中に配向したDNA 鎖に沿って電気が流れることであり、この大きな異方性は他の高分子フィルムでは観察されない^{2), 3)}。

アクリジンオレンジなどの色素類はDNA 塩基対間にインターカレートすることはよく知られている。アクリジンオレンジをインターカレートしたDNA フィルムに、アクリジンオレンジの収波長の光のみを照射すると、光誘起電流が観察されることもわかった³⁾。これらの事実は、インターカレートした色素を光で励起すると電子がDNA 鎖に注入されて光誘起電流が流れることを示している。光を当てると電気が流れるのなら、逆に電子を流すと色素が発光することが期待でき、電界発光(EL: electroluminescence)素子として利用できそうである。

図2に示すように、カチオン性脂質に電子輸送性を示すカルバゾール基をもつものを使い、DNA とのコンプレックスをつくり、ピピリジルフェナジン型 Ru^{2+} 錯体を発光色素としてインターカレートさせる。これを有機溶媒に溶かして透明電極を高速回転させながらスピコート法でITO 透明電極上にDNA 薄膜を作製し、その上にアルミニウム・カルシウム電極を蒸着した。アルミニウム側とITO 側に10 V 程度の電圧を印加すると、オレンジ色に光る。これは、ITO 電極からDNA にホールが注入され、アルミニウム電極側からカルバゾール脂質を通じて電子が注入され、 Ru^{2+} 色素で電子とホールが会って発光しているこ

とになる。これまでのEL 素子では、電子と反対にカチオンを運ぶホール輸送層、電子とホールが出会ったときに発光する色素の発光層、電子を運ぶ電子輸送層を順次蒸着するというたいへんな手間がかかったが、DNA フィルムを使うと一度のキャストでEL フィルムができる。またインターカレートする色素や電子輸送性脂質の構造を変えることにより発光色の制御も可能である。

4. おわりに

DNA-脂質複合体からつくるフィルムは、透明で、弾力がある。DNA 鎖に沿った電子移動を利用して異方性のある導電性フィルムとして利用できる。DNA フィルムには色素が選択的にインターカレートできるので色素(発ガン剤)の吸着フィルムとしても期待できる。またDNA 鎖が配向したフィルムは偏光性を示すので偏光フィルムとしても利用できる。DNA フィルムは生分解性でもあるのでプラスチックフィルムとしても期待できる。今後の展開が期待できる分子材料である。

文 献

- 1) K. Tanaka, Y. Okahata: *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10679 (1996)
- 2) Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, M. Shimomura: *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6165 (1998)
- 3) H. Nakayama, H. Ohno, Y. Okahata: *Chem. Commun.*, 2300 (2001)