

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550126

研究課題名（和文） 一次元ナノサイズ金属イオン配列の創成と機能に関する研究

研究課題名（英文） Characterization of self-assembled metal ion array in solution

研究代表者

秋山 公男（AKIYAMA KIMIO）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10167851

研究成果の概要（和文）：グアニン-4量体を構成単位とする構造体を作り出す金属イオンの一次元配列の創成と機能について研究を進めた。比較的短い DNA 鎖により 4 量体構造形成を確認したが、構造体形成に伴う Hole の存在様式の特異性を合理的に説明する十分な結果を得ることはできてはいない。しかしながら、4 量体構造の形成条件が確定され、観測および解析手法の整備は達成された。このことから、自己組織化構造体に関する今後の研究展開のための方向付けがなされた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the present research is to obtain the precise information on the metal ions array in the self-assembled systems, through the observations of transient EPR and magnetic field effects. It was found that G4 tetramer formation and stabilization were influenced by many factors such as the type of M^+ ion and the nucleotide sequence. Although a fully satisfying interpretation of the results obtained under various conditions still remains, the project will allow us to provide the aspects for future spectroscopic studies on the metal-ion array in solution.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノ材料、自己組織化、電子スピン

1. 研究開始当初の背景

DNA 二重鎖を介した電荷輸送に関する研究は、二重鎖の位置選択的な鎖開裂機構の解明および分子 Wire としての可能性の観点から、理論・実験の両側面から精力的な研究がなされてきた。分子 Wire としての可能性の点では、その伝導度測定によれば超伝導体、半導体または絶縁体であるとの矛盾した結

果が報告されている。この矛盾した結果は、測定条件（DNA 二重鎖の分子環境）の相違に起因するものと考えられている。少なくとも、緩衝溶液中での二重鎖 DNA については、半導体もしくは‘良好な’伝導体ではないとの認識が一般的となってきた。

本研究で研究対象として取り上げた G-4 量体を基本単位とする構造体は、遺伝子のテ

ロメア領域に存在し、DNA の酸化的損傷の保護の役割を果たしていると考えられている。このことは、酸化電位の低い G 塩基が多量体構造を形成することにより、良好な Hole の捕捉機能を発現し得ると考えることにより理解できる。

また、金属イオンを Template とした一次元の Wire 構造は、DNA 二重鎖と比較して‘良好な’伝導体として機能する可能性も示唆されている。たとえば、K⁺イオンを Template とした自己組織化構造体の X 線構造解析から、水素結合により4個の G 塩基が平面構造を持つ構成単位を形成し、全体として、一次元のカラム構造を持つことが明らかにされている。G 塩基のπ-平面は互いに良好な重なり持つ状態で配置されており、低いイオン化電位も考慮に入れば、電荷輸送媒体としての機能を発現する条件を満足している。理論的研究からは、G 塩基と金属イオンの相互作用を介した p-dope 系であると報告されている。

研究代表者は、これまで、二重鎖 DNA を介した電荷輸送過程について明らかにするために、時間分解 EPR および磁場効果の結果を基に、関与するラジカル・ラジカル対の性質を明らかにする研究を進めてきた。この蓄積を背景に、G-4 量体の Hole の存在様式を詳細に解明することにより、この構造体の特異性を明らかにする研究に展開することを企図した。また、新規の磁性イオン一次元配列構造体の探索を進め、その創成に向けた研究を展開することとした。

金属イオン（特に K⁺イオン）を Template とした自己組織化による Guanine-4 量体の形成の塩基配列依存性については、X 線構造解析、NMR、CD スペクトルなどの分光法を用いて研究されてきている。また、DNA 塩基配列に4量体形成の基本単位を含む系についての Molecular Dynamics 計算から、4量体構造の多様性について検討されてきた。この中で明らかにされた点は、DNA の塩基配列、鎖長により a) DNA monomer が平行に配置された4量体、b) DNA の二量体形成による G-4 量体、c) monomer が Hair-pin loop 構造を取り形成される4量体、で特徴付けられる構造体である。CD スペクトルの温度変化の観測から、これらの構造体の融点 (T_m) が決定されており、室温よりも高温域で安定に存在するものが、数多く見出されている。本研究では、G-4 量体構造体内の一次元金属イオン配列の特異性を明らかにするために、注入された Hole あるいは Template となる磁性イオンの電子スピンをプローブとした研究を進めることとした。

2. 研究の目的

本研究は、自己組織化により生成する Guanine (G) - 4 量体を単位とする構造体が作

り出す、Template 金属イオンの一次元配列から期待される機能について解明すること、および、新規磁性金属イオン配列を創成することを目的として行う。この目的を達成するために、

(1) 時間分解 EPR およびパルス EPR 法と磁場効果を含む過渡吸収法を相補的に用いて研究を進める。光誘起電子移動反応を利用して、この構造体に注入された Hole および磁性金属イオンの電子スピンをプローブとした研究を進め、その機能を明らかにする。

(2) これまでの研究で、G-4 量体の形成が確認されている塩基配列を持つ合成 DNA 系と金属イオンを用いて、G-4 量体を電子供与体とする光誘起電子移動反応初期過程で生成するラジカル・ラジカル対の電子スピンの動的挙動を解明し、一次元の金属イオン配列効果により発現する特異性について明らかにする。

(3) 電荷輸送能に密接に関与していると示唆されている金属イオンと G 塩基との相互作用様式を、磁性金属イオンの電子スピンをプローブとして解明する。

3. 研究の方法

(1) 研究の初、二年度の期間で、自己組織化による Guanine-4 量体の形成が報告されている塩基配列を用いて、光誘起電子移動反応により注入された Hole の時間分解 EPR 測定を進め、その磁氣的パラメータを決定する。これらの結果を、通常二重鎖 DNA 中の Hole について得られている結果と対応させて検討し、構造体形成に伴う Hole の存在様式の特異性を明らかにする。

具体的には

① 10~25 塩基の比較的短い DNA 鎖により、a または b 型 4 量体構造を形成するとされている系について、CD スペクトル測定から、自己組織化構造体形成のための条件検討を進める。この点については、多くの系について比較的詳細に研究がなされているので、これらの結果を参照すれば、短時間で完了すると期待した。

② 4 量体構造の形成条件が確定された系を用いて、時間分解 ESR 測定を進める。いずれの測定も、ESR 法では苦手とする誘電損失の大きな水溶液系を用いて行われるが、この不利な点を解消するための適切なセルの開発が、研究所の技術室（ガラス工場）との連携により既に完了している。したがって、室温でのスペクトル測定は、系が確定すれば無理なく進められる。これまでの DNA 二重鎖を用いた結果から、水溶性の Anthraquinone 誘導体は良好な電子受容体であることが判明しているため、この種の励起状態からの電子移動過程で生成するラジカル・ラジカル対のスペクトルの測定・解析を行う。スペクトルの解析のた

めには、stochastic Liouville equation を数値的に解く必要があるが、そのための解析手法は確立している。

③ 核酸塩基の鎖長により一次元に配列される金属イオンの数を制御できるが、安定に (T_m が高い) 4 量体構造を作る最小のイオン数は3個であるので、さらに、4、5 個と系統的に変化させ、この効果について明らかにする。 K^+ イオンの系の構造化学的な研究が最も良く研究されているので、この系を対象とした研究を進める。金属イオンの効果について明らかにするために、 Na^+ 、 Ca^{2+} を同一塩基配列を持つ DNA を用いて配列させ、同様に、測定・解析を進める。③の結果との対応から、磁氣的パラメータに現れる類似点と相違点について整理して、金属イオンのイオン化ポテンシャル、イオン価数、イオン半径との関連について明らかにする。

(2) 二年度および最終年度では、初年度に中心的に進めてきた溶液中での研究に加えて、固相系での研究に展開し、磁氣的パラメータの異方性を含む項の解析から、構造についての詳細な知見を抽出する。さらに、金属イオンを Template とした高次構造について明らかにするために、Template となる磁性金属イオンの探索と金属イオン-Guanine 間の相互作用を詳細に解明する研究を進める。

具体的には

① 溶液中での結果を整理して、水の凝固点以下の温度で時間分解 ESR 測定を進める。注入された Hole と電子受容体との電子スピン間相互作用 (交換相互作用、双極子-双極子相互作用) を決定する。既に、結果を得ている DNA 二重鎖系との対応から、一次元金属イオン配列の寄与を明らかにする。

② これまで、アルカリ金属、アルカリ土類金属が、良好な Template となることが知られているが、遷移金属イオンを用いた結果は報告されていない。磁性イオンを一次元に配列することは材料化学の観点から興味深い研究対象であるので、この探索を進める。構造体形成の鍵となる重要な一つの因子はイオン半径であるとされるので、Template 金属イオンとして報告されている Zn^{2+} と同程度のイオン半径を持つ、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} が適当な候補金属イオンと考えている。

③ 探索された一次元磁性イオン配列系について、磁性イオン間相互作用、磁性イオン-Guanine π 電子系との相互作用を精度良く決定する。このことにより、ナノサイズの一次元磁性イオン Wire の特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 自己組織化による Guanine-4 量体の形成が報告されている塩基配列を用いて、光誘起電子移動反応により注入された Hole の時間分解 EPR 測定を進め、その磁氣的パラメータ

を決定することを中心課題として進めた。また、これらの結果を、通常の二重鎖 DNA 中の Hole について得られている結果と対応させて検討し、構造体形成に伴う Hole の存在様式の特異性を明らかにすることを目指した。

(2) 10~25 塩基の比較的短い DNA 鎖であるにもかかわらず、NMR 法や CD 法による観測結果から 4 量体構造を形成するとされている系について、自己組織化構造体形成のための条件検討を進めた。既報の条件を参考に 4 量体構造の形成条件の絞り込みを行った。この自己組織化構造体と良好な電子受容体である水溶性の Anthraquinone 誘導体で構成される光誘起電子移動反応系を対象にして、時間分解 ESR 測定を進めた。溶液中では、強く電子スピン分極した過渡的な EPR 信号が観測され、光誘起電子移動初期過程で生成するラジカル・ラジカル対に帰属された。詳細な解析を行った。

(3) Hole の存在様式を反映する磁氣的パラメータについて、二重鎖 DNA 系と 4 量体構造系の比較検討を行った。しかしながら、4 量体構造形成の特異性に起因すると考えられる確たる証左を得られず、特に、後者では実験結果の再現性も達成されなかった。そこで、電子受容体の選択、緩衝液の調整条件などを含めて条件探索を進めた。その結果、溶液中では、4 量体構造体の光誘起電子移動過程で生成するラジカル・ラジカル対のスペクトルには、数種の環境を異にする過渡種の存在が明らかになった。

(4) 初年度および二年度の研究で中心的に進めてきた溶液中および固相系での研究を進め、磁氣的パラメータの等方的および異方性を含む項の解析から、構造についての詳細な解析を進め機能との関連について明らかにする研究に展開した。4 量体構造の形成条件が確定された系を用いて、電子移動過程で生成するラジカル・ラジカル対の時間分解 ESR 測定を進めた。しかしながら、観測された信号は数種の短寿命常磁性種の存在を示唆しており、溶液中と同様に異なる構造をもつ G-4 量体が存在するものと推定された。これら種からの寄与の分離を試みたが、依然として満足すべき結果を得ておらず、今後の検討課題として残された。

(5) 一連の研究と併行して、ラジカル対のスピンダイナミクスについて、時間分解 ESR 法と相補的な知見を提供する磁場効果測定のための観測系の整備と改良を進めた。しかしながら、4 量体構造形成と合理的に関連付けられる結果が得られなかったため、磁場効果測定のための観測系の改良および解析手法も含めて検討を進めた。

また、この分光手法と相補的な知見を提供する磁気光学効果測定システムの改良とその解析手法についても、従来の解釈を根本的

に見直して、その不十分な点を改善するための検討を進めた。さらに、磁性イオンを一次元に配列することを試みたが、自己組織化構造体形成についての確証が得られた系を見出すには至らなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① T. Ikoma, T. Ogiwara, Y. Takahashi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, Y. Takahashi, T. Suzuki, Y. Wakikawa, Giant magnetoresistance due to electron-hole pair mechanism in poly(N-vinylcarbazole). *Synthetic Metals*, 160, 2010, 285-290. (査読有)

② S. Suzuki, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, N. Ikeda, K. Akiyama, K. Okada, Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor-Acceptor-Linked Bis(acetylide) Platinum Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2009, 10374-10375. (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

① 岡田恵次・鈴木修一・家木宣宏・杉村亮治・内藤 隆博・小寄正敏・木本健嗣・野崎浩一・松下浩典・池田憲昭・秋山公男、白金架橋型 BODIPY-トリフェニルアミン連結体の光電子移動反応、光化学討論会、2011 年 9 月 6 日 (宮崎)

② 秋山公男・岡田洋史・酒井健・小野吉弘・笠間泰彦・飛田博実、Li⁺内包フラーレン 1 電子還元体の電子構造、電子スピンサイエンス学会年会、2010 年 11 月 12 日 (名古屋)

③ 秋山公男、岡田洋史、酒井健、小野吉弘、笠間泰彦、飛田博美. Spectroscopic Characterization of Singly Reduced Li⁺@C₆₀、フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010 年 3 月 2 日 (名古屋)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 公男 (AKIYAMA KIMIO)
東北大学・多元物質化学研究所・准教授
研究者番号：10167851

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：