

平成21年 5月27日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067004

研究課題名（和文） 階層制御された DNA/共役ポリマー高次組織体の構築と光電機能

研究課題名（英文） Preparation and Photoelectronic Function of DNA/Conjugated Polymer Highly Ordered Complex with Hierarchical Structure

研究代表者

氏名（ローマ字）：小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50195799

研究成果の概要：

構造規則性の生体高分子である DNA は、側鎖にリン酸基を有するポリアニオンであり、カチオン性の電荷輸送材料や発光材料などを静電的に担持することができる。また、環境への負荷が少ないという利点から様々な工業的な利用方法が現在検討されている。我々は、導電性高分子であるポリアニリン(PAn)と DNA を種々の方法で複合することにより、水溶性の DNA/PAn 高次組織体を生成し、その特徴について検討を行ってきた。本研究では、DNA と PAn を組織化する際の条件が組織体構造に及ぼす影響を検討するとともに組織体における DNA、PAn の構造を明らかにした。具体的には組織体調製時の熱処理によりさらに熱処理によって DNA/PAn 組織体の構造規則性が高くなり、PAn も DNA のらせん構造を大きく反映したようならせん構造をとることがわかった。また、それに伴って相互作用形態も変化することが明らかとなった。また組織体の構造規則性が増すことで pH や熱に対する環境安定性も増すことが明らかとなった。一方で、DNA 組織体単分子レベルでの機能を評価する目的で DNA/Ru(bpy)₃²⁺組織体を電極間に単分子配向させ、その構造を AFM で観察するとともに電気物性測定を行った。電極間配向の条件を精査することで、組織体単分子レベルでの電極間の橋渡しに成功し、光機能材料である Ru(bpy)₃²⁺を組織化した系では、DNA 単体に比べ高い電気伝導特性が得られた。構造規則性を持つ DNA 組織体の創製と機能化に成功し、将来の光電機能分子ワイヤーに関する基礎知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,800,000	0	8,800,000
2006年度	9,300,000	0	9,300,000
2007年度	8,300,000	0	8,300,000
2008年度	4,900,000	0	4,900,000
年度			
総計	31,300,000	0	31,300,000

研究分野：光電機能高分子，像形成材料，ディスプレイ材料

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：共役ポリマー，DNA，ナノ材料，高分子構造・物性，超階層構造

1. 研究開始当初の背景

構造規則性の生体高分子である DNA は、側鎖にリン酸基を有するポリアニオンであり、

カチオン性の電荷輸送材料や発光材料などを静電的に担持することができる。また、環境への負荷が少ないという利点から様々な

工業的な利用方法が現在検討されている。我々は、導電性高分子であるポリアニリン (PAn) と DNA を種々の方法で複合することにより、水溶性の DNA/PAn 高次組織体を生成し、その特徴について検討を行ってきた¹⁾。

2. 研究の目的

本研究では、DNA と PAn を組織化する際の条件が組織体構造に及ぼす影響を検討するとともに組織体における DNA、PAn の構造を明らかにし、高い構造規則性を有する DNA/PAn 組織体を構築した。さらに、特徴ある電界発光素子^{2, 3)}への展開や、高周波・高電界を用いた配向処理による光電機能性 DNA 分子ワイヤーへの展開についても検討した。

3. 研究の方法

希塩酸、PAn/*N*-methyl-2-pyrrolidinone 溶液、DNA 水溶液を順次混合することで、DNA/PAn 組織体溶液を調製することができる。PAn 濃度 (モノマーユニット濃度) は固定し、混合する DNA 水溶液の濃度 (リン酸基濃度) を変化させ、濃度比の異なる DNA/PAn 組織体溶液を調製した。最終的な組織体溶液における PAn 濃度は 0.5 mM、pH は 4.0 とした。また、これら組織体溶液の温度を 80°C まで上げ、その後室温に戻すという熱処理を行なった組織体溶液も調製した。相互作用形態を検討する目的で、DNA/PAn 組織体溶液 ([DNA]/[PAn]=10) に NaCl 水溶液を加えた。加える NaCl 水溶液の濃度を変化させ、0.1~0.3 M NaCl を含む 4.0 mM DNA/PAn 組織体溶液を調製した。これら調製した組織体溶液に対して、吸収スペクトルと CD スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) DNA/PAn 組織体構造の熱処理の影響

Fig. 1 に、各相互作用比における DNA/PAn 組織体溶液の吸収スペクトルと CD スペクトルを示す。260 nm 付近の DNA に起因する吸収スペクトル、CD スペクトルは DNA 濃度に比例して大きくなった (Fig. 1 下)。また、800 nm 付近の PAn に由来する誘起 CD 強度は、PAn 濃度は一定であるにもかかわらず DNA 濃度が高くなるにともない大きくなることが確認された (Fig. 1 上)。このことから、DNA が多く存在することで PAn の構造規則性は高くなること、また、DNA が少ない状態では PAn が DNA 上で凝集してしまい、構造規則性が低くなることが考えられる。

Fig. 2 に 80°C 熱処理後における組織体の吸収スペクトルと CD スペクトルを示す。DNA に起因する吸収波長域のスペクトルには大きな変化は認められなかった。一方で 800 nm 付近では、Fig. 1 と比較して負の CD コットン

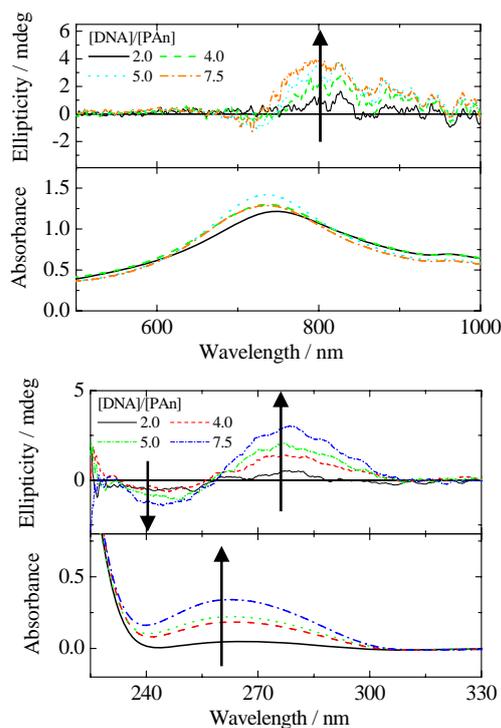


Fig.1 Dependence of [DNA]/[PAn] ratio on UV-Vis-NIR and CD spectra of DNA/PAn complex solutions ([PAn]=0.5 mM).

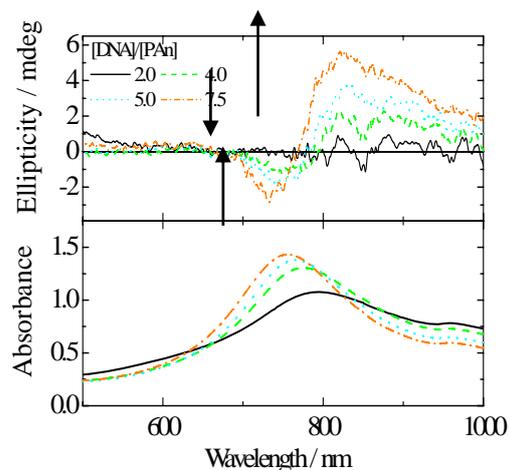


Fig.2 Dependence of [DNA]/[PAn] ratio on Vis-NIR and CD spectra of DNA/PAn complex solutions after heating treatment.

効果が明確に現れ、また正のコットン効果も増加した。このことは、熱処理によって PAn の構造規則性が高くなることを示唆している。ここで構造規則性についてさらに詳細な検討を行うために、Kuhn の非対称要素 (g -factor) を算出した。 g -factor は $g=4R/D$ (D は吸光度の積分、 R は CD 強度の積分) から求められる。DNA の吸収域では熱処理前後ともに、どの濃度比においてもおよそ $g_{\text{DNA}}=2.0 \times 10^{-2}$ (230-330 nm) であった。また、[DNA]/[PAn]=10、熱処理前後の PAn の吸収域ではそれぞれ $g_{\text{before}}=0.36 \times 10^{-2}$ 、 $g_{\text{after}}=0.70 \times$

10^{-2} (600-1000 nm)であり、 g_{after} の方が大きく、 g_{DNA} の値に近い。このことから、DNA/PAn組織体中のPAnは熱処理によって、DNAの構造をより反映するような形態で相互作用すると考えられる。

(2) DNA/PAn組織体間の結合様式

熱処理前後におけるDNAとPAn間の結合様式に関する知見を得るため、NaClを含むDNA/PAn組織体溶液の吸収スペクトルを測定した。NaClを添加することで溶液のイオン共同は増加する。結合様式が静電的相互作用であればイオンの遮蔽効果によりDNA-PAn間の結合が切れ吸収スペクトルに大きな変化が出ると考えられる。熱処理前後ともに200 mM以下の塩濃度では、0 mMのスペクトルと大きな変化は確認できない。しかしながら、熱処理後の組織体溶液でのみ、300 mM NaClを含むもので吸光度が大きく減少することが明らかとなった。実際に、溶液中にPAnの析出が確認されたことも考慮すると、熱処理後のDNA/PAn組織体は主に静電的相互作用によって形成されていると考えられる。一方で、熱処理前の組織体溶液では300 mM NaClを含む溶液においてもスペクトルに大きな変化はないことから、静電的相互作用というよりはグループバインディングが主な相互作用形態であることが示された。以上のことから、熱処理によって構造規則性だけでなく、DNAとPAnの相互作用形態も変化することが明らかとなった。熱処理高温状態で融解して一本鎖になったDNAには二重らせん構造固有の溝が存在せず、DNA一本鎖とPAnが相互作用すると考えられる。したがって熱処理後のDNA/PAn組織体においては、DNAリン酸基との静電的相互作用が優勢となると考えられる。

以上の結果を考慮し、DNA/PAn組織体の分子動力学計算を用いて分子モデリングを行なった。この計算は、OPLS_2005の力場(MacroModel, version 9.6, Schrodinger, LLC, New York, 2008)を用いて行なった。結果をFig. 4に示す。それぞれ、上に示す構造がDNA/PAn組織体で多く存在していると考えられる。

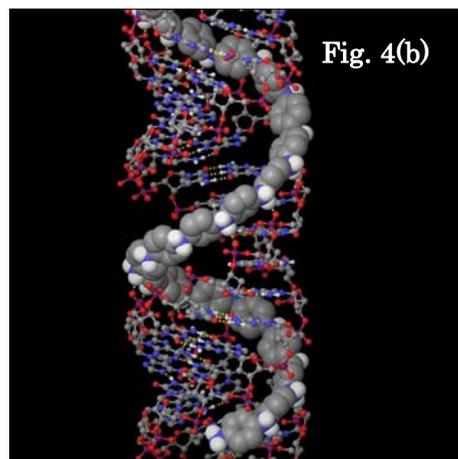
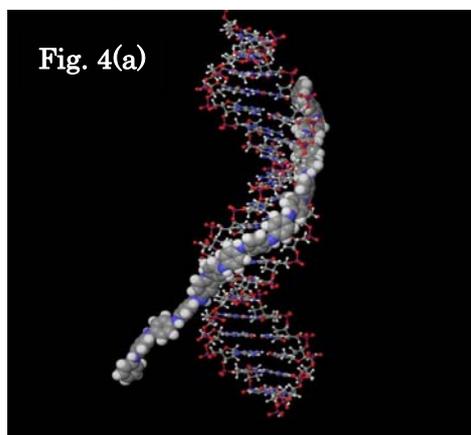


Fig.4 The schematic representation of DNA/PAn complex before (a) and after (b) heating treatment calculated with MacroModel^R.

(3) 電界発光素子への展開

DNA/PAn高次組織体の応用展開の一つとして、電界発光素子への展開について検討した。電流-電圧特性測定用のセル(ITO/DNA-PAn/Al)はDNA/PAn高次組織体またはDNA錯体をITO電極上に製膜後、対極としてAlを蒸着することで作製した。また、有機電界発光素子は以下の手順に従って作製した。まず、DNA/PAn高次組織体水溶液に赤色発光材料であるトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)を混合しITO電極上に製膜後、電子輸送材料ならびにホールブロック材料であり緑色発光材料のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Alq_3)を蒸着により製膜した。さらに対極としてAlを蒸着しITO/DNA-PAn- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ セルを作製した。これらのセルについて電流-電圧測定を行った。

Fig. 5にDNA、DNA/PAn高次組織体の電流-電圧特性を示す。DNA単体に比べDNA/PAn高次組織体は非常に高い電流値を示した。これは導電性高分子であるPAnが含まれているこ

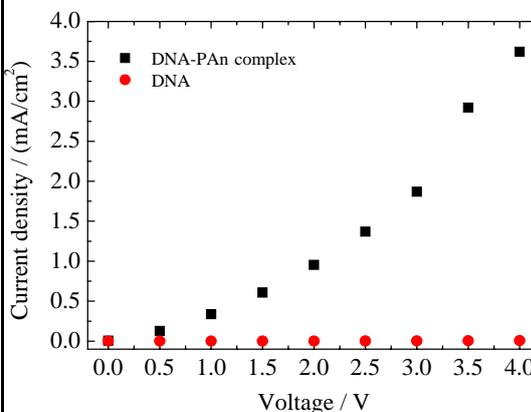


Fig.5 I-V characteristics of ITO/(DNA/PAn or DNA)/Al cells.

とに由来する。Fig.6 に ITO/DNA-PAn-Ru(bpy)₃²⁺/Alq₃/Al セルの電流-電圧特性を示す。6 V 付近から緑色発光、12 V 付近から黄色発光、16 V 付近から赤色発光が得られ、印加電圧により発光色に変化する現象が観察された。その写真を (A)、(B)、(C) に示す。

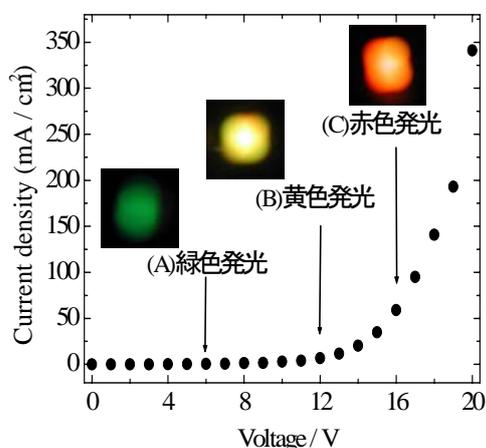


Fig. 6 I-V characteristics and photographs of ITO/(DNA-PAn-Ru(bpy)₃²⁺/Al cell at (A)6 V, (B)12 V, (C)16 V.

(A) 緑色発光 (B) 黄色発光 (C) 赤色発光である。一般的にはエネルギー的に有利な赤色発光が優先的に起こる。しかし PAn はホール輸送性を持っており、低電圧時に Alq₃ 層にホールが優先的に到達し赤色発光よりも緑色発光が先に起こったものと考えられる。その後キャリア数が増大することにより、赤色発光層での電荷の再結合効率が高まり赤色発光が起きる。黄色発光は緑色発光と赤色発光が同程度に起きたためである。また、DNA/PAn 高次組織体の代わりに DNA-Ru(bpy)₃²⁺ を用いたセルを作製し、電流-電圧測定を行った場合、赤色発光しか観察されず電流値も DNA/PAn 高次組織体を用いたものよりも低い値を示した。これは PAn によるホール輸送効果が無いために、赤色発光が優先的に起こり、電荷輸送効率も DNA/PAn 高次組織体と比べ低いためと考えられる。

(4) 光電機能ナノワイヤーへの展開

次に、DNA/PAn 組織体に対する配向処理と分子ワイヤーへの展開について検討を行った。まず、希塩酸、PAn/*N*-methyl-2-pyrrolidinon 溶液、DNA 水溶液を順次混合し、pH 4 の DNA/PAn 組織体溶液 (DNA リン酸基濃度:PAn ユニット濃度=10:1) を調製した。次に DNA/PAn 組織体溶液をアセトンに滴下することで再沈殿し、DNA/PAn 組織体の固体試料を得た。その固体試料を純水に溶解することで 1 μg/ml の DNA/PAn 組織体水溶液を調製し、組織体が電極間を単分子レベルで橋渡しするような配向処理を行なった。

Fig. 7 に、得られた基板の AFM 形状像を示す。

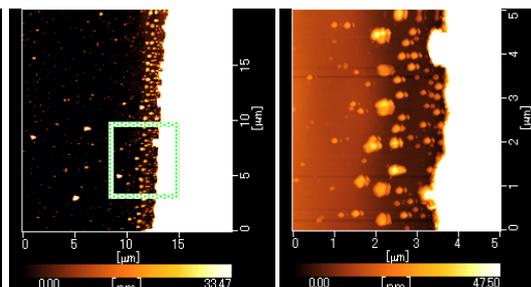


Fig. 7 Tapping mode AFM image of λ-DNA/PAn complex (left) and enlarged image (right).

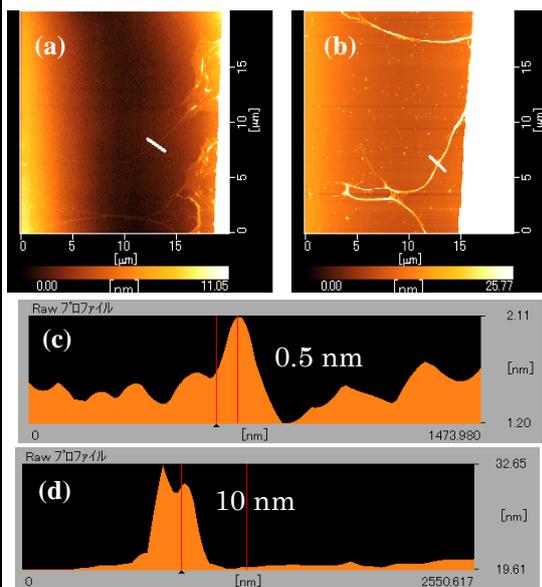


Fig. 8 Tapping mode AFM image and cross-sectional profile of T4-DNA (a),(c), T4-DNA/PAn complex (b),(d) after ac field alignment.

DNA に機能性カチオンを複合させた場合と異なり、DNA/PAn 組織体が伸長せず、電極端に凝集してしまうことが明らかとなった。これは、DNA に結合した PAn が DNA のカウンターカチオンの動きを狭めてしまい、高周波による伸長作用を弱めてしまうことを示唆している。このことから、DNA/PAn 組織体に対しては高周波による配向処理の効果が大きく現れないと考えられる。

そこで、DNA 単体を電極間に配向し、その後 PAn 溶液にその基板を浸すことで DNA と PAn の組織化を行うことを試みた。このとき、単一鎖で電極間に橋渡しできるように電極間隔より主鎖長の長い T4GT7DNA (T4-DNA:165.5 kbps) を用いた。

Fig. 8 に 1 μg/ml T4-DNA を高周波・高電界により配向処理した基板 (a, c) と、配向処理後に PAn 溶液に漬けた基板 (b, d) の AFM 形状像と高さプロファイルを示す。PAn 溶液に

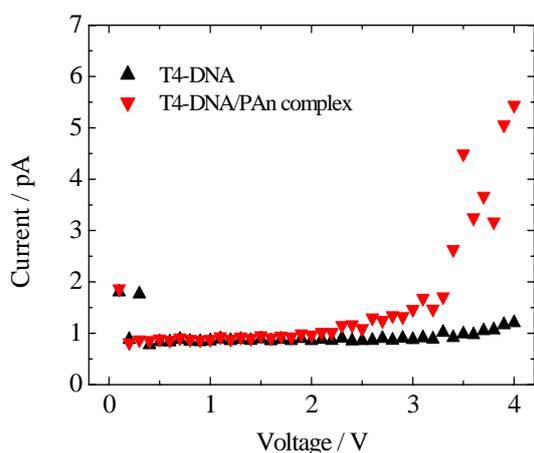


Fig. 9 I-V characteristics of T4-DNA and T4-DNA/PAn complex wires.

漬けた基板のDNA/PAn組織体の高さ(d)がDNA単体(c)に比べて非常に大きくなっていることが確認できる。また、同様に $1 \mu\text{g/ml}$ T4-DNA と T4-DNA/PAn 組織体水溶液を電極間全体に配向した基板の I-V 測定の結果を Fig. 9 に示す。DNA 単体に比べて DNA/PAn 組織体の方が高い電流値を得られることが確認された。これは、導電性高分子の PAn が結合したことによるものと考えられる。このことから、DNA を配向した基板を PAn 溶液に漬けることで DNA/PAn 組織体を作成でき、DNA/PAn 組織体分子ワイヤーを作製できることが明らかになった。

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 9 件)

- ① N. Kobayashi, T. Morimoto and T. Ushikubo, Structure and Optoelectrical Properties of photopolymerized PAn/DNA complex, *Proc. of SPIE*, **6646**, 664606-1-9 (2007). (invited)
- ② J. Q. Qu, M. Shiotsuki, N. Kobayashi, F. Sanda and T. Masuda, Synthesis and Properties of Carbazole-Based Hyperbranched Conjugated Polymers, *Polymer*, **48**, 6481-6490 (2007).
- ③ N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura and Y. Goh, Gel-Electrolyte Based Flexible Electrochromic Devices Showing Subtractive Primary Colors, *Electrochim. Acta*, **53**, 1643-1647 (2007).
- ④ N. Kobayashi, K. Matsumoto and S. Inoue, Molecular structure and EL application of highly ordered structure DNA/Ru(bpy)₃²⁺ complex, *Proc. of SPIE*, **7040**, 70400K-1-8 (2008). (invited)
- ⑤ N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura

and H. Urano, Organic Electrochromism for a New Color Electrochromic Paper, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92** 136-139 (2008).

- ⑥ M. Hasegawa, N. Kobayashi, S. Uemura and T. Kamata, Memory Mechanism of Printable Ferroelectric TFT Memory with Tertiary Structured Polypeptide as a Dielectric Layer, *Synth. Met.*, **159**, 961-964 (2009).
- ⑦ Y. Watanabe, T. Nagashima and N. Kobayashi, Spectro-electrochemical properties of phthalate derivative-based Electrochromic cell with gel electrolyte containing DMSO solvent *Electrochemistry*, **77**, 306-308 (2009).
- ⑧ S. Tanaka, Y. Watanabe, T. Nagashima and N. Kobayashi, Phthalate-derivative / TiO₂ Modified Electrode for Electrochromic Application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press (2009).
- ⑨ K. Tamura, M. Shiotsuki, N. Kobayashi, T. Masuda and F. Sanda, Synthesis and Properties of Conjugated Polymers Containing 3,9- and 2,9-Linked Carbazole Units in the Main Chain, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, in press (2009).

[学会発表] (計 4 件)

- ① K. Matsumoto, R. Son, T. Morimoto and N. Kobayashi, Preparation and Structure of DNA/ chemically polymerized polyaniline complex with higher ordered structure, *18th Iketani Conference*, Oct. 21, Japan
- ② S. Inoue, T. Ishikawa and N. Kobayashi, Vectrial Orientation of DNA/PAn Complex and Application to Conducting Nano-wire, *18th Iketani Conference*, Oct. 21, Japan
- ③ M. Hasegawa, N. Kobayashi, S. Uemura and T. Kamata, Memory Mechanism of Printable Ferroelectric TFT Memory with Tertiary Structured Polypeptide as a Dielectric Layer, *18th Iketani Conference*, Oct. 21, Japan
- ④ N. Kobayashi, K. Matsumoto and S. Inoue, Molecular structure and EL application of highly ordered structure DNA/Ru(bpy)₃²⁺ complex, SPIE Optics + Photonics 2008, Nanobiotronics, Aug. 14, 2008 (invited)

[図書] (計 4 件)

- ① 小林範久, 安価簡便に作製できる次世代発消色素子, *化学工業*, **60**, 101-106

- (2008).
- ② 小林範久, DNA 組織体の電子・光機能材料としての可能性, *Material Stage*, **8**, 39-42 (2008).
 - ③ 小林範久, DNA/導電性高分子高次組織体の構造と EL 特性, *未来材料*, **15**, 14-21 (2008)
 - ④ 小林範久, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, 階層制御された DNA/共役ポリマー高次組織体の構築と光電機能, pp. 129-135 (2009)

[その他]

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号 : 50195799