

研究種目：基盤研究（A）  
研究期間：2006～2008  
課題番号：18201023  
研究課題名（和文）  
光電変換機能を持つ DNA フィルム  
研究課題名（英文）  
Photo-electric convertible DNA film  
研究代表者  
岡畑 恵雄（OKAHATA YOSHIO）  
東京工業大学・大学院生命理工学研究科・教授  
研究者番号：80038017

## 研究成果の概要：

本研究の目的は、DNA二重らせん鎖が電子導電性（ホール輸送能）を持つことを利用し、電子輸送能を持つカチオン性脂質とDNA配向化フィルムを作製し、色素分子（電子キャリアー）をインターカレートすることにより、有機エレクトロルミネッセント（EL）素子や色素増感型太陽電池を構築することにある。

これらの目的に基づき研究を進め、3年間で以下の成果を挙げた。

## 1) 電子輸送能を持つカチオン性脂質の合成と探索

色素に電子を注入する時に、ジアルキル型のカチオン脂質では絶縁材として働く可能性があり、より積極的に電子を注入することを目的として、DNAとコンプレックスを形成するカチオン性脂質に電子輸送能を持つ官能基を導入し化合物を合成した。

## 2) EL素子の構築

ガラス基板上にITO透明電極をくし形に蒸着し、その上に色素をインターカレートしたDNA配向化フィルムをスピコートし、フィルムの上からCa、Alを蒸着し、ITOを陽極、Alを陰極としてELセルを構築した。電極間に1-2Vの電位を印加するとDNAフィルムが発光し、EL素子として働いていることを確かめた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,700,000	5,010,000	21,710,000
2007年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2008年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
総計	40,000,000	12,000,000	52,000,000

研究分野：生体材料の機能化

科研費の分科・細目：農芸化学・生物生産化学・生物有機化学

キーワード：DNAのフィルム化、DNAの導電性、DNAの配向化、EL素子

## 1. 研究開始当初の背景

天然資源として豊富に存在するDNAは、 $\pi$ 電子系がスタックした二重らせん構造を持ち、これまでに主として水溶液中での電子移動反応などが検討され、材料としての応用は未開拓であった。申請者らは、DNAの対アニオンとしてカチオン性脂質を用いることで有機溶媒に可溶化され、キャスト法やホットプレス法により透明なフィルムの作製、延伸することによりDNA二本鎖を一方に配向したフィルムの作製に成功している(JACS, 1996)。

## 2. 研究の目的

これまでの研究で、DNA配向化フィルム中でDNA鎖に沿って $10^{-3}$  S cm $^{-1}$ もの導電性があり、DNA鎖がホール輸送層として働いていることがわかった。これらの成果を受け、本研究では、電子輸送能を持つカチオン性脂質とDNAフィルムを作製し、発光色をインターカレートすることによりDNAと色素の界面で発光する電子発光(EL)フィルムや、逆に、光を照射することにより電気が流れて蓄電池として利用する色素増感型太陽電池を構築することを目的としている。

DNA二重鎖の電導性を固体フィルム系で測定したのは申請者らが世界で初めてであり(J. Am. Chem. Soc., 1996, 1998, 2001)、DNAがホール輸送性に富むワイドギャップな半導体であることを見出した。

a) DNAフィルムが導電性を持つこと。

b) フィルムを形成しているカチオン性脂質に電子輸送能を導入できること。

c) 色素がインターカレートでき、色素を光励起すると光電流が流れること(光→電気の変換)。

これらの事実を組み合わせれば、電流を流したときに光を発する発光素子(電気→光の変換)が容易に設計できる。DNAフィルムをEL素子として利用するためには、色素に電子を注入できる電子輸送能を持つカチオン性脂質を設計・合成し、発光効率が良くDNA電子輸送能に優れたカチオン性脂質とDNAのコンプレックスを作り、色素をインターカレートさせれば、Al電極から注入された電子が脂質を経由して色素に到達し、ITO電極側からDNA鎖を経て注入されるホールが色素上で出会い、大きな発光効率が期待できる。本方法では、色素をインターカレートしたDNA脂質複合体の有機溶媒溶液を基板上に1回スピコートすることにより簡便にEL素子が構築できる。またインターカレートさせる色素を変えることにより発光色も幅広く変化できる。このようにDNAフィルムの優れた特長を生かしてELフィルムを作製するところに本研究の特色がある。また、DNAフィルムは申請者らが世界に先駆けて開発した独創

的な技術であり、世界でも類似研究はない。

EL素子は電気→光の変換であるが、DNAフィルムは光→電気の変換にも利用できる。具体的には、色素増感型太陽電池のITO透明電極上に酸化チタン(TiO $_2$ )と色素をインターカレートしたDNA鎖をコーティングし、これまで液体電解質を使っていた部分に固体電解質としてDNA導電性フィルムを用いる。DNAフィルムを色素増感型太陽電池に用いた例はなく、ドライ型太陽電池の効率化に利用したい。

## 3. 研究の方法

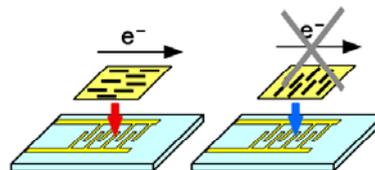
### (1) DNA配向化フィルムの作製とホール輸送能の測定

サケ白子から分子量3,000万、平均分子長10  $\mu$ mのDNAを抽出精製し、カチオン性脂質とコンプレックス化して、ホットプレス法によりフィルム化した。電極間距離5  $\mu$ mの透明電極(ITO)のくし形電極上に接着して、DNA鎖に沿ったホール輸送能を測定した。

### (2) 電子輸送能を持つカチオン性脂質の合成と探索

色素に電子を注入する時に、ジアルキル型のカチオン性脂質では絶縁材として働く可能性があり、より積極的に電子を注入することを目的として、DNAとコンプレックスを形成するカチオン性脂質に電子輸送能を持つ官能基を導入し、以下の化合物を合成した。

### (3) 光電変換色素の合成と探索

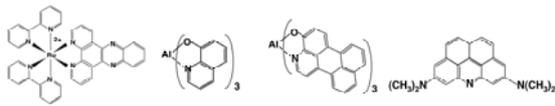


配向化DNAフィルムを用いたくし形電極上でのホール輸送能の測定

DNAと電位的なマッチングを考慮(計算)して、以下のインターカレート色素を合成した。

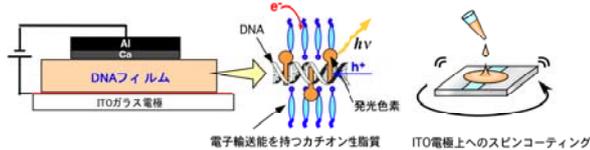
フィルム中のDNA鎖のバンド構造でのHOMOが5.6 eV、LUMOが1.3 eVであることから、エネルギー準位が2-3 eVにある色素としてRu錯体やAl錯体を合成した。フェナチジン配位子やペリレン部位、アクリジンオレンジ部位などがDNA鎖にインターカレートするように設計している。

有機溶媒中で色素を光励起したときの光電流やRedox電位を測定し、DNA鎖にインターカレートした時の極性(ジエチルエーテルと同程度)時の値から、電子キャリアになる色素を選択する。



#### (4) EL素子の構築

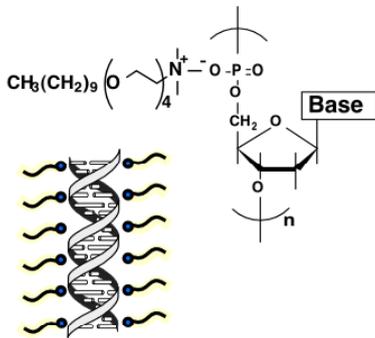
ガラス基板上にITO透明電極をくし形に蒸着し、その上に色素をインターカレートしたDNA配向化フィルムをスピコートした。フィルムの上からCa、Alを蒸着し、ITOを陽極、Alを陰極としてELセルを構築した。電極間に1-2Vの電位をかけたときの発光スペクトルと発光強度(カンデラ)を測定した。



### 4. 研究成果

#### (1) DNA配向化フィルムの作製とホール輸送能の測定

サケ白子から分子量3,000万、平均分子長10  $\mu\text{m}$ のDNAから作ったDNAフィルムはくし形電極上での測定結果から、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の導電性があることがわかった。



DNA-脂質複合体



#### (2) 電子輸送能を持つカチオン性脂質の合成と探索

DNAにより積極的に電子を注入することを目的として、DNAとコンプレックスを形成するカチオン性脂質に電子輸送能を持つ官能基を導入し、以下の化合物を合成したところ、

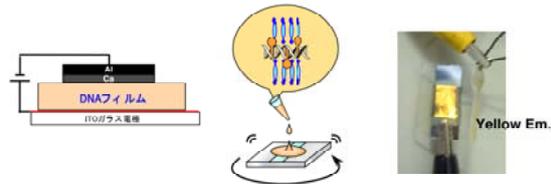
いずれも電子注入能があることがわかり、DNAと複合体を作ることにより、電子移動相として働くことがわかった。

#### (3) 光電変換色素の合成と探索

DNAと電位的なマッチングを考慮(計算)して合成した以下の色素は何れもDNAにインターカレートした状態で電子キャリアになることがわかった。フィルム中のDNA鎖のバンド構造でのHOMOが5.6 eV、LUMOが1.3 eVであることから、Ru錯体やAl錯体はエネルギー準位が2-3 eVにあるので電子キャリアになることは充分予測できる。

#### (4) EL素子の構築

ガラス基板上にITO透明電極をくし形に蒸着し、その上に色素をインターカレートしたDNA配向化フィルムをスピコートし、フィルムの上からCa、Alを蒸着し、ITOを陽極、Alを陰極としてEL素子を作製した。下図はAl錯体をインターカレートしたときの予備的な結果で、短時間であるが明るく発光することを肉眼で確かめた。



すなわち、DNAと電子輸送能を持つカチオン性脂質からDNAフィルムを作製し、光電変換能を持つ色素をインターカレートすることにより、光電変換能を持つEL素子が作製できた。

### 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34件)

1. H. Furusawa, M. Komatsu, and Y. Okahata, In situ Monitoring of Conformational Changes of and Peptide-Bindings to Calmodulin on a 27-MHz Quartz-crystal Microbalance, *Anal. Chem.*, 81, 1841-1847 (2009). (査読有)
2. H. Furusawa, T. Ozeki, M. Morita, and Y. Okahata, Added Mass Effect on Immobilizations of Proteins on a 27-MHz Quartz Crystal Microbalance in Aqueous Solution, *Anal. Chem.*, 81, 2268-2273 (2009). (査読有)
3. Y. Hoshino, T. Urakami, T. Kodama, H. Koide, N. Oku, Y. Okahata, and K. J.

- Shea, Design of Synthetic Polymer Nanoparticles that Capture and Neutralize a Toxic Peptide, *Small*, X, 1-7 (2009). (査読有)
4. A. Y. Kasumov, S. Nakamae, M. Cazayous, T. Kawasaki, and Y. Okahata, Effect of Premelting on Conductivity of DNA-Lipid Films, *Res. Lett. Nanotech.*, 5 (2009). (査読有)
  5. T. Kawasaki, M. Toyoda, Y. Hoshino, and Y. Okahata, Pulsed Ultrasound Effect on DNA Polymerase Reaction monitored on a QCM, *Chem. Lett.*, 38, 536-537 (2009). (査読有)
  6. T. Kawasaki, M. Toyoda, and Y. Okahata, Pulse Frequency-dependent Regulation of the Lysozyme Reactivity under Pulsed Ultrasound Irradiation, *Chem. Lett.*, 38, 538-539 (2009). (査読有)
  7. 岡畑 恵雄, 酵素反応を重さではかる, 「バイオ研究のフロンティア2、酵素・タンパク質をはかる、とらえる、利用する」岡畑恵雄・三原久和編、p. 3-18、工学図書(株) (2009). (査読無)
  8. S. Takahashi, H. Matsuno, H. Furusawa, and Y. Okahata, Direct Monitoring of Allosteric Recognition of Type IIE Restriction Endonuclease EcoRII, *J. Biol. Chem.*, 283, 15023-15030 (2008). (査読有)
  9. S. Takahashi, R. Akita, H. Matsuno, H. Furusawa, Y. Shimizu, T. Ueda, and Y. Okahata, Another Binding Route of 70S Ribosomes to Shine-Dalgarno Sequences without Required Dissociations, *ChemBioChem*, 9, 870-873 (2008). (査読有)
  10. T. Mori, K. Imai, M. Hasegawa, and Y. Okahata, Nanometer-scale Surface Modification by Polymerization of Tetrafluoroethylene on Polymer Substrates in Supercritical Fluoroform, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, 46, 1577-1585 (2008). (査読有)
  11. H. Furusawa, H. Takano, and Y. Okahata, Transient Kinetic Studies of Protein Hydrolyses by Endo- and Exo-Proteases on a 27-MHz Quartz-Crystal Microbalance, *Org. Biomol. Chem.*, 6, 727-731 (2008). (査読有)
  12. H. Furusawa, H. Takano, and Y. Okahata, Transient Kinetic Studies of Exo-protease on a 27-MHz Quartz-Crystal Microbalance: pH-Dependent Hydrolyses of Myoglobin by Carboxypeptidase P, *Anal. Chem.*, 80, 1005-1011 (2008). (査読有)
  13. Y. Hoshino, T. Kodama, Y. Okahata, and K. J. Shea, Peptide Imprinted Polymer Nanoparticles: A Plastic Antibody, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15242-15243 (2008). (査読有)
  14. 岡畑 恵雄, 成功する「研究の仕方」③ パソコン活用術「データの共有化が研究の効率性を生み出す」, 化学, 63, 20-21 (2008). (査読無)
  15. 岡畑 恵雄, 糖鎖関連酵素のリアルタイムモニタリング, FFI ジャーナル(Food & Food Ingredients J., Jpn.), 213, 653-659 (2008). (査読有)
  16. T. Ozeki, M. Morita, H. Yoshimine, H. Furusawa, and Y. Okahata, Hydration and Energy Dissipation Measurements of Biomolecules on a Piezoelectric Quartz Oscillator by Admittance Analyses, *Anal. Chem.*, 79, 79-88 (2007). (査読有)
  17. Y. Okahata, T. Mori, H. Furusawa, and T. Nihira, Enzyme Reactions on a 27 MHz Quartz-Crystal Microbalance, Piezoelectric Sensors, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Springer Verlag, p. 341-369 (2007). (査読有)
  18. S. Takahashi, H. Matsuno, H. Furusawa, and Y. Okahata, Kinetic Analyses of Divalent Cations-dependent EcoRV Digestions on a DNA-immobilized Quartz Crystal Microbalance, *Anal. Biochem.*, 361, 210-217 (2007). (査読有)
  19. H. Mitomo, H. Shigematsu, E. Kobatake, H. Furusawa, and Y. Okahata, IgG Binding Kinetics to Oligo B Protein A Domains on Lipid Layers Immobilized on a 27 MHz Quartz-Crystal Microbalance, *J. Mol. Rec.*, 20, 83-89 (2007). (査読有)
  20. S. Takahashi, H. Matsuno, H. Furusawa, and Y. Okahata, Monitoring of EcoRV Digestions on a DNA-immobilized Quartz Crystal Microbalance, *Chem. Lett.*, 36, 230-231 (2007). (査読有)
  21. A. Murakawa, T. Mori, and Y. Okahata, Direct Monitoring of Both Phosphorolysis and Elongation of Amylopectin Catalyzed by Phosphorylase on a 27-MHz Quartz-Crystal Microbalance, *Chem. Lett.*, 36, 312-313 (2007). (査読有)
  22. S. Takahashi, H. Furusawa, Y. Shimizu, T. Ueda, and Y. Okahata,

- Kinetic analysis of the effects of translation enhancers in translation initiation, *Nucleic Acids Res. Sympo.*, No. 51, 45-46 (2007). (査読有)
23. T. Mori, Y. Sekine, M. Hasegawa, and Y. Okahata, Nanometer-scale Immobilization of Polysaccharide on Hydrophobic Polymer Plates in Supercritical Fluoroform/Water Emulsions, *Biomacromolecules*, 8, 2815-2820 (2007). (査読有)
  24. 足立 良富、形見 武男、古澤 宏幸、岡畑 恵雄, 環境ホルモン物質を簡便・迅速に検出するバイオセンサーの開発, 岐阜県生物工学研究所研究報告, 1, 1-7 (2007). (査読無)
  25. T. Kawasaki, S. Horie, K. Asaoka, Y. Manaka, Y. Yonamine and Y. Okahata, Photochromism and Chirality Propagation of Chromene Amphiphile Aggregates in Aqueous Ethanol Solutions, *Chem. Lett.*, 36, 1048-1049 (2007). (査読有)
  26. Y. Manaka, Y. Kudo, H. Yoshimine, T. Kawasaki, K. Kajikawa, and Y. Okahata, Simultaneous Anomalous Reflection and Quartz-Crystal Microbalance Measurements of Proteins Bindings on a Gold Surface, *Chem. Commun.*, 3574-3576 (2007). (査読有)
  27. 岡畑 恵雄, 高分子科学のブレークスルー 合成二分子膜(1977年:国武豊喜), *高分子*, 56, 24-25 (2007). (査読無)
  28. 岡畑 恵雄、古澤 宏幸, 水晶発振子を用いた生体分子の水和と粘弾性の定量化, *表面科学*, 28, 606-609 (2007). (査読無)
  29. Y. Okahata, Hydration and Viscosity of polymer Brushes on QCM, *高分子*, 56, 12月号, p. 974 (2007). (査読無)
  30. 岡畑 恵雄, DNAセンサ, 「バイオセンサ・ケミカルセンサ事典」、軽部征夫監修、テクノシステム, p. 226-235 (2007). (査読無)
  31. 岡畑 恵雄、川崎 剛美, DNA 配向化二次元フィルムの作成と機能化, 自己組織化ナノマテリアル フロントランナー85 人が語るナノテクノロジーの潮流、国武 豊喜監修、p. 202-208、フロンティア出版 (2007). (査読無)
  32. 岡畑 恵雄、古澤 宏幸, 水晶発振子を用いた生体分子の水和と粘弾性の定量化, バイオプロセスハンドブック, NTS 刊, p. 389-400 (2007). (査読無)
  33. 古澤 宏幸、岡畑 恵雄, 水晶発振子マイクロバランス法, 分子間相互作用解析ハンドブック, 磯部 俊明、中山 敬一、伊藤 隆司編、p.137-143, 羊土社 (2007). (査読無) 総ページ数 256。
- [学会発表] (計 14件)
1. 藤原 由子、与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, DNA 修飾を目指した新規アジリジニウム誘導体によるリン酸のエステル化, 第58回高分子年次大会, 神戸国際会議場, 2009年5月27-29日.
  2. 与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, 反応性四員環脂質を用いた共有結合型脂質修飾 DNA の合成, 第58回高分子年次大会, 神戸国際会議場, 2009年5月27-29日.
  3. 与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, アジリジニウム基およびアゼチジニウム基を有した反応性脂質による DNA リン酸基の化学修飾, 第57回高分子年次大会, 横浜パシヒコ, 2008年5月28-30日.
  4. 矢澤 健二郎、与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, DNA 化学修飾をめざしたアジリジニウム誘導体によるリン酸のエステル化, 第88回日本化学会春季年会, 立教大学, 2008年3月26-30日.
  5. 岡畑 恵雄, サケ精子由来の DNA から機能性フィルムを作る, JST シーズ新技術説明会, JST ホール, 2007年10月18日.
  6. 岡畑 恵雄, DNAの配向化フィルムと電子材料への応用, 豊かな社会を創造する科学技術シンポジウム, 大阪国際交流センター, 2007年9月27-28日.
  7. 与那嶺 雄介、久永 和也、川崎 剛美、岡畑 恵雄, アゼチジニウム誘導体を用いた DNA の化学修飾と機能化, 第56回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007年9月19-21日.
  8. 岡畑 恵雄, DNA配向化フィルムを用いた電子材料・有機EL素子, ナノ・バイオによる新電子材料研究委員会, 三井業際研究所, 2007年6月14日.
  9. 与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, 共有結合型脂質修飾 DNA の構造と機能化, 第87回日本化学会春季年会, 関西大学(千里), 2007年3月25-28日.
  10. 久永 和也、与那嶺 雄介、川崎 剛美、岡畑 恵雄, アゼチジニウム誘導体を用いたリン酸基修飾 DNA の調製, 第87回日本化学会春季年会, 関西大学(千里), 2007年3月25-28日.
  11. 岡畑 恵雄, DNA配向化フィルムの作製とその機能化, セミナー, 京都大学, 2006年11月22日.
  12. 与那嶺 雄介、五味 研二、川崎 剛美、

- 岡畑 恵雄, 共有結合型脂質修飾 DNA の構造と機能, 第 55 回高分子討論会, 富山大学, 2006 年 9 月 20-22 日.
13. 岡畑 恵雄, 超微量天秤を用いて生体内反応を重さで測る, 東京医科歯科大学 COE21 拠点講演会, 東京医科歯科大学, 2006 年 7 月 14 日.
14. 与那嶺 雄介、五味 研二、川崎 剛美、岡畑 恵雄, 共有結合型 DNA-脂質複合体の合成と評価, 第 55 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2006 年 5 月 24-26 日.

[図書] (計 1 件)

①岡畑 恵雄・三原 久和 編, 「バイオ研究のフロンティア 2、酵素・タンパク質をはかる、とらえる、利用する」、工学図書 (株) (2009). 総ページ数 259 ページ。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡畑 恵雄 (OKAHATA YOSHIO)  
東京工業大学・大学院生命理工学研究科・教授  
研究者番号: 80038017

### (2) 研究分担者

森 俊明 (MORI TOSHIAKI)  
東京工業大学・大学院生命理工学研究科・准教授  
研究者番号: 50262308

川崎 剛美 (KAWASAKI TAKAYOSHI)  
東京工業大学・大学院生命理工学研究科・助教  
研究者番号: 60334504

古澤 宏幸 (FURUSAWA HIROYUKI)  
東京工業大学・大学院生命理工学研究科・助教  
研究者番号: 60345395

### (3) 連携研究者

なし