

DNA二重らせんを電子機能・構造単位とする単一分子素子

中野 幸二

(九州大学大学院工学研究院 応用化学部門)

1. 研究のねらい

単一分子エレクトロニクス、即ち一個の分子を機能の最小単位とするメモリーや論理回路が次世代半導体集積回路のパラダイムとして注目を集めている。本研究ではDNA二重らせんをベースにした単一分子素子の研究を行った。DNAはデリケートな生体分子のなかにあつて安定性が高く、化学合成も容易に行うことができる。一方、DNA二重らせんは機械的に剛直な円柱様構造をとり（直径2 nm）、塩基対数の増加に伴い（ほぼ）真っ直ぐに伸びる性質がある。換言すれば単一分子性のナノワイヤーとことができ、ナノ領域での機械・電気回路網形成にマッチした性質を備えている。ここでは二重らせんの周囲にレドックス性低分子を配置することで電気伝導性を発現させ、またレドックス分子の種類や結合量を調節して電気特性を制御した機能ユニットを作製する。さらに分子マニピュレーションにより任意の基本ユニットを配置・接合して分子回路を構成するアプローチを研究の戦略とした。

2. 研究の成果と考察

(1) 電気伝導性DNAマテリアルの開発

DNAは電気伝導に関わる自由電子を持たない。このため電気・電子材料として利用するためにはケミカルな工夫が必要不可欠である。ここではソラレン化合物と核酸塩基と光架橋反応に着目し、レドックス性の置換基としてフェロセンやルテニウム錯体を導入した誘導体を新規に合成した。この方法は核酸の基本骨格そのものの構造改変ではなく、posterioriな操作のためフレキシブルかつ多彩な機能付与が可能である。しかも単純なインターカレーションやグループバイディングとは異なり、共有結合を介した化学修飾のためDNAコンジュゲート単独で、かつ安定した状態で用いることができる。図1(a)に電気伝導性DNAマテリアルのアイデアを示した。適当なレドックス分子を電子のメディエーターとして結合させるわけである。このような二重らせんコンジュゲートについて、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたイメージング、および1分子レベルでの定常電流測定を行い（図1(b)）、コンジュゲート形成が電気伝導性を発現させることを確認した。今回のDNAワイヤーは5量体オリゴヌクレオチド（分子長2.7 nm）にフェロセンが2個ないしは3個結合した構造を持ち、抵抗率として3.7 kΩ cm moleculeを得た。以上より電気伝導性DNAマテリアルの開発に成功したものと結論づけられた。

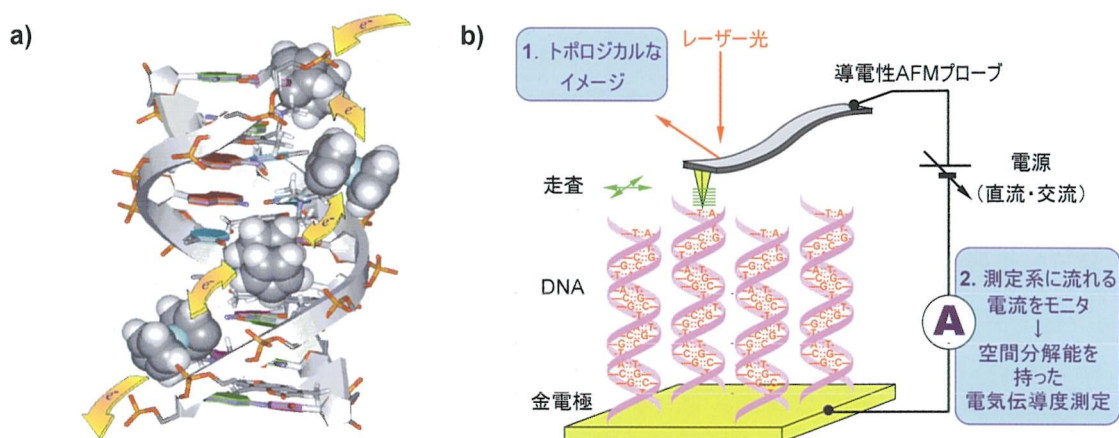


図 1 DNAコンジュゲートの電気伝導現象と原子間力顕微鏡によるイメージング・定常電流同時測定の様式図

(2) 変性プラスミドDNA、および化学合成オリゴヌクレオチドのネットワーク形成

DNAの自発的な会合体形成の事例として、変性プラスミドDNA、および化学合成オリゴヌクレオチド

ド (100量体) がネットワーク構造を形成することをAFMによる直接観察から見出した。

(3) 考察

研究戦略に掲げた「電気伝導性DNAマテリアル」については当初の目標を達成することができたと考えている。天然のままであれば、DNAは単なる絶縁体に過ぎない。本研究の成果は、現状では有意の電気抵抗を持つものの導電性材料に機能転換する方法を提供する。さらに、レドックス分子の結合量と調節することで抵抗率を変化させたり、また他のレドックス分子からのコンジュゲート形成を組み合わせればギャップ構造、すなわちDNAダイオードの実現も期待できる。

一方「分子マニピュレーション」については、AFM探針を機械的に操作する方法で種々検討を加えたものの、実験そのものの難しさにより十分な成果を得るに至っていない。しかしそのなかで、ソラレン化合物によるposterioriな化学修飾とAFM探針の機械的操作、これにDNAのネットワーク形成を組み合わせたシステムが全く新アプローチを与えることに気づいた。具体的には、ソラレン化合物を担持させたAFM探針を操作してネットワーク化したDNAを「なぞる」処理を行い、ターゲット二重らせんにソラレン化合物を染み込ませて修飾する方法、いわゆる「Dip-Pen」型のナノリソグラフィーである。例えば二重らせんの1分子内にソラレン修飾部位と未処理の部位を混在させれば、それは電気抵抗 (R) と電気容量 (C) の直列回路と等価になる。ネットワーク化したDNAを対象にすれば、これはRCの並列回路に他ならない。

以上、本研究の成果は「1分子DNAワイヤー」の実現にとどまらず、近い将来の1分子DNA回路の実現に決定的な意味を持っている。そのようなDNA回路は、素子そのもののパフォーマンスの面で現状の半導体素子をリプレースするものではないかもしれない。しかし、例えば遺伝子スイッチ (プロモータータンパクの結合による遺伝情報の発現と抑制) の働きを模倣した人工のシステムやバイオセンサ、ひいては論理演算モデルやそのコンピュータ応用など、多様な展開の足がかりとなるものである。

3. 主な論文, 著書・総説

1. "Redox-Labeling of DNA by Photoadduct Conjugate Formation with Ferrocene Derivatized Psoralen", K. Nakano, S. Shirakawa, S. Taguchi, M. Maeda, *Anal. Sci.*, 17 (Supplement), I291-I292 (2001).
2. "Diffusionless Electrochemistry of Cytochrome c Covalently Immobilized on 11-Carboxyundecanethiol Monolayer Electrode", K. Nakano, T. Yoshitake, E. F. Bowden, *Anal. Sci.*, 17 (Supplement), I1357- I1358 (2001).
3. "Molecular Recognition of DNA and Biosensor Applications", Koji Nakano, in A. G. Volkov Ed., "Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications", Marcel Dekker, New York, 2001, pp. 515-532.
4. "DNAバイオセンサー", 中野幸二, *ぶんせき*, 2001 (3), 125-133.
5. "DNA Biosensor: Immunosensor Applications for Anti-DNA Antibody", K. Nakano, T. Anshita, M. Nakayama, H. Irie, Y. Katayama, M. Maeda, *American Chemical Society Symp. Series*, 815, 71-83 (2002).
6. "DNA Sensors using a Ferrocene-Oligonucleotide Conjugate", M. Nakayama, T. Ihara, K. Nakano, M. Maeda, *Talanta*, 56 (5), 857-866 (2002).
7. "DNA-redoxコンジュゲートを用いる電気化学遺伝子センシング", 中野幸二, *分析化学*, 51 (12), 1135-1144 (2002).
8. "Electrochemical Gene Sensor", T. Ihara, M. Nakayama, K. Nakano, M. Maeda, in W. T. Law, N. Akmal, A. M. Usmani Eds., "Biomedical Diagnostic Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 227-241
9. "Self-assembling Monolayer Formation of Glucose Oxidase Covalently Attached on 11-Aminoundecanethiol Monolayers on Gold", K. Nakano, K. Doi, K. Tamura, Y. Katsumi, M. Tazaki, *Chem. Commun.*, 2003 (13), 1544-1545.

4. その他

特にありません。