

水銀架橋トリアゾール連結核酸二重鎖の電子移動度

東北大院理¹, 大阪大院工²

○山崎直美¹, 浅野敦資², 藤野智子¹, 中西和嘉¹, 関修平², 磯部寛之¹

リン酸ジエステルにより架橋された糖鎖がらせんを形成し、その中を π 電子豊富な核酸塩基が秩序よく配置された DNA 二重らせんは、生命科学分野のみならず材料科学分野でも注目されている。近年、DNA 二重らせん中を電荷が移動することが見いだされて以来、¹ その伝導性に着目した研究が始まっている。一方、DNA の構造は、遺伝情報を伝達・保存するために最適化されてきたため、そのままの形で材料科学研究へと発展させるには限界がある。我々は最近、リン酸ジエステルを化学的に安定なトリアゾールに代えたトリアゾール連結 DNA (^{TL}DNA) を開発し、これが化学的・熱的安定性の高い二重鎖を形成することを見出している。² 本研究では、電子移動に適した塩基対をもつ ^{TL}DNA 二重鎖を構築し、その伝導性を明らかにした。^{TL}DNA 二重鎖として水銀架橋チミン塩基対 (Figure 1, A) に着目した。³ すなわち、液相での大量合成可能な ^{TL}DNA 3 量体 **1** と過塩素酸水銀を水酸化カリウム存在下、水/アセトニトリル混合溶媒中で混合することで ^{TL}DNA 水銀架橋二重鎖 **2** を合成した (Figure 1)。時間分解マイクロ波伝導度測定 (TRMC) を行うことで、この水銀架橋二重鎖 **2** 中、電子が移動し、その移動度は $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることを見出した (Figure 2)。これは、天然塩基対からなる二重鎖中のホール移動に比べおよそ 3 倍速い移動度であり、中央の金属架橋部が電子移動を促進することを示す結果である。⁴ 今後、様々な塩基、金属配列を導入した人工核酸の設計・合成への展開が期待される。

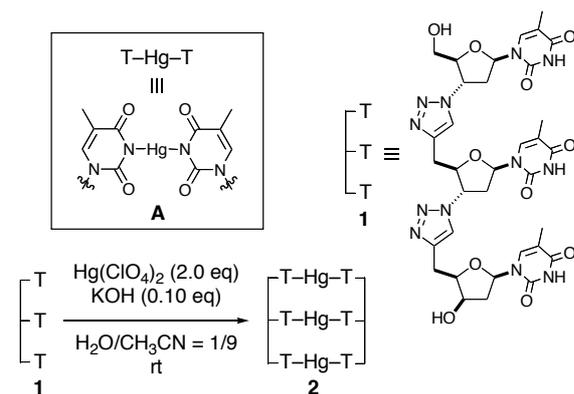


Figure 1. Synthesis of mercury-mediated duplex of triazole-linked trimer oligothymine.

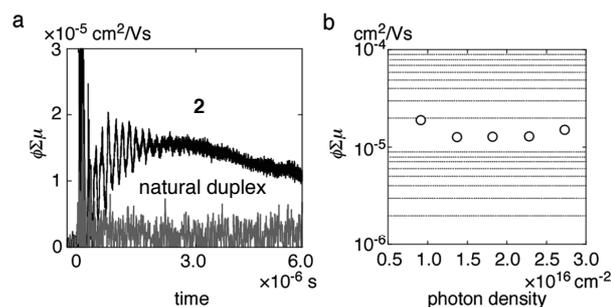


Figure 2. (a) Transient conductivity ($\phi\Sigma\mu$) of the duplex **2** and a mercury-mediated duplex of trimer natural oligothymines on a quartz substrate was observed under laser pulse excitation of 2.7×10^{16} photons/cm² at 355 nm. (b) The transient conductivity of duplex **2** at various excitation photon densities.

1. Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Jenkins, Y.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S. H.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Science* **1993**, *262*, 1025-1029.
2. Isobe, H.; Fujino, T.; Yamazaki, N.; Guillot-Nieckowski, M.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3729-3732.
3. (a) Tanaka, Y.; Oda, S.; Yamaguchi, H.; Kondo, Y.; Kojima, C.; Ono, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 244-245. (b) Voityuk, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21010-21013.
4. Isobe, H.; Yamazaki, N.; Asano, A.; Fujino, T.; Nakanishi, W.; Seki, S. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 318-319.