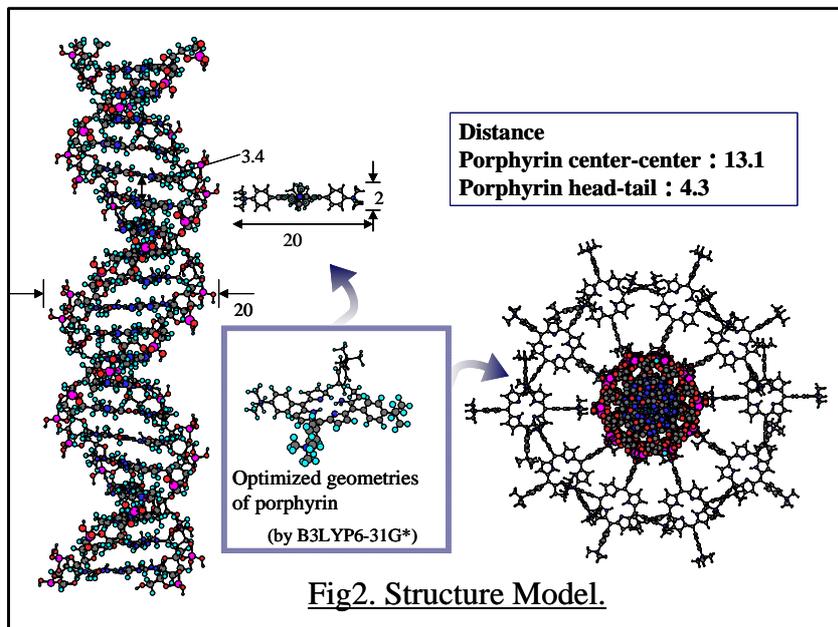
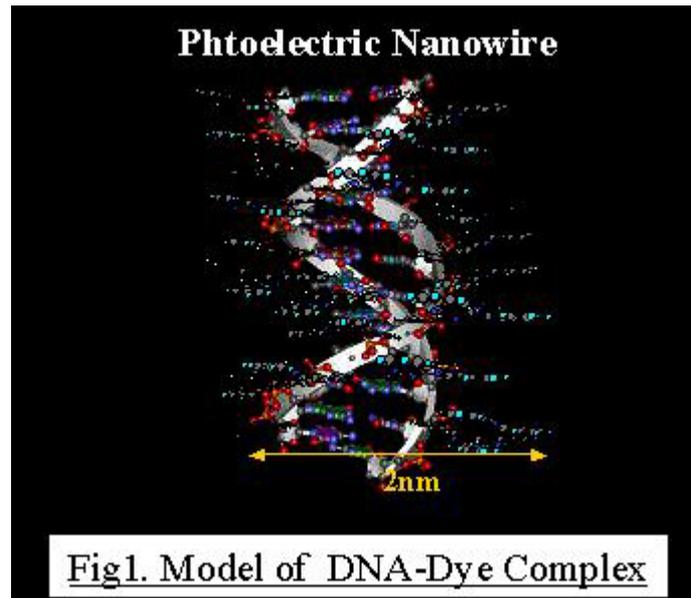


色素修飾 DNA の構造及び物性の評価

(阪大産研¹、(株)荏原総研²) 高東智佳子^{1,2}、松本卓也¹、川合知二¹、武田収功²

【背景・目的】

DNAは塩基対の スタック構造を持つので、励起移動の観点から精力的な研究が行われてきた。DNAはコンフォメーションの自由度が大きいので、再配置による緩和と本質的な電子・励起子の移動現象とが複雑に絡まりあうことが知られている。そこで、本研究では、DNA全体を取り囲むような光励起状態を得ることを目的として、DNAとポルフィリンが静電的に結合した超分子構造体の形成を試みた。CDスペクトル、UV/VISスペクトル



から、ポルフィリンの会合状態を推定した。さらに、ケルビンフォース顕微鏡を用いて、固体状態における荷電状態を調べた。

【方法】

本研究では、DNAと色素との静電的な結合体を作成するために、DNAのリン酸基と結合するカチオン性の官能基をもつポルフィリン骨格を持つ色素を選択した。DNA

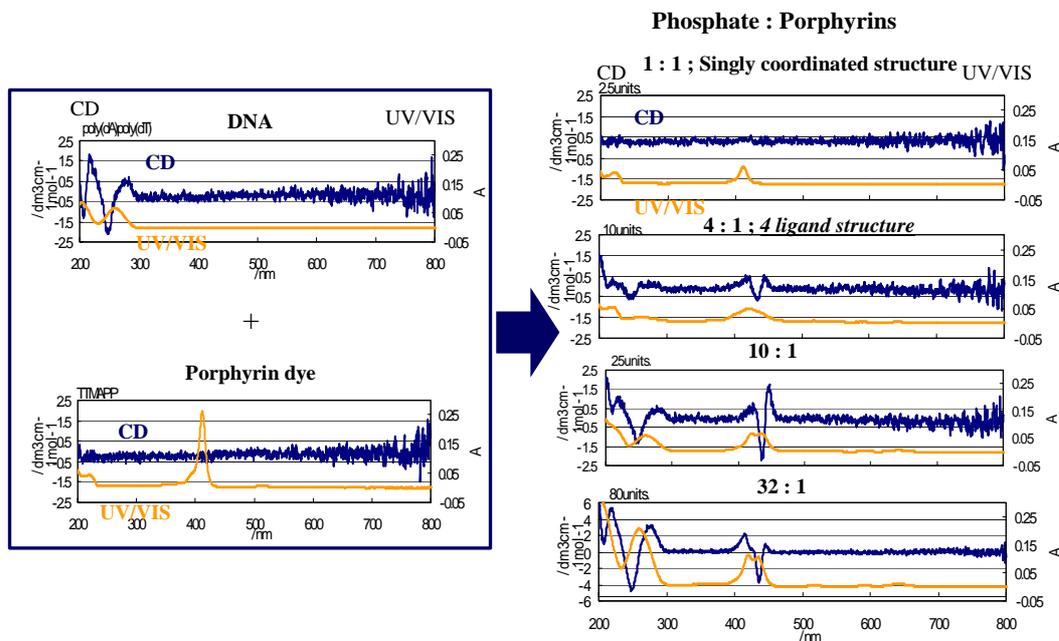
の2重螺旋構造の外向きに配置するリン酸基と色素のカチオン基とを結合することにより、DNA鎖に沿って色素が全体を覆った芯鞘構造（芯：DNA/鞘：色素）を形成する。色素にはポルフィリン骨格にカチオン基として4級アンモニウムを4つもつTTMAPPを用いた。

【結果と考察】

DNAのリン酸基数とポルフィリンの分子数が1：1となる水溶液を塩基性にする、Soret帯近傍に鋭いピークを観測した。DNAのリン酸基と4級アンモニウム基の間にイオン結合が形成され、ポルフィリン分子がDNAをらせん状に取り巻く形で結合したDNA-ポルフィリン構造体が形成されたと考えられる。DNAの濃度を上げて、リン酸基とポルフィリンのアンモニウムイオンの数が等しくなったときに沈殿を生じることからも、イオン結合の形成が支持される。

Soret帯のCD活性は、DNA過剰の条件においても観測された。強いCDピークが観測され、ほぼ全てのポルフィリン分子が光学活性な結合状態をとっていると考えられる。このことから、ポルフィリンの結合サイトであるリン酸基は大過剰にあるが、スタック相互作用によって、ポルフィリン分子はDNA鎖の一部に集合して、らせん状構造をとっていると考えられる。

DNA-ポルフィリン会合体の形成に伴いSoret帯の吸収は2つに分離し、ともに長波長シフトが見られた。ポルフィリン分子間に2種類のhead-to-tail型の相互作用が存在すると考えられる。この2つの吸収ピークのCDは、互いに逆位相であり、異な



な対称性をもつと考えられる。これらの結果をもとに、現在、構造モデルの検討を行っている。

Fig3.CD and UV/VIS Spectra