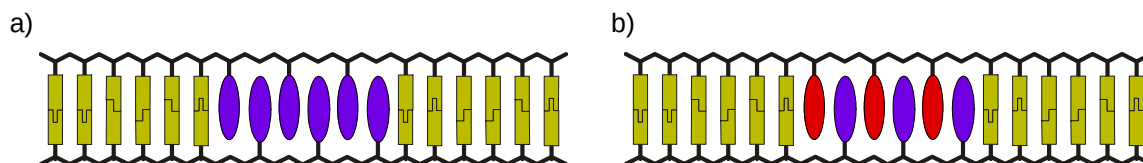


【緒言】

天然の DNA は AGCT 4 つのヌクレオチドを構成単位とする高分子であり、生物学的には遺伝情報のキャリアとしての機能を持つ。一方で DNA は対応する相補鎖と自発的に二重鎖を形成するという、化学的に魅力的な機能も併せ持っている。また、ホスホロアミダイト化学の進歩により非天然の機能性分子を容易に DNA に導入することが可能になり、それに伴って DNA を活用して金属イオンや非天然分子を並べる試みが活発になされている。

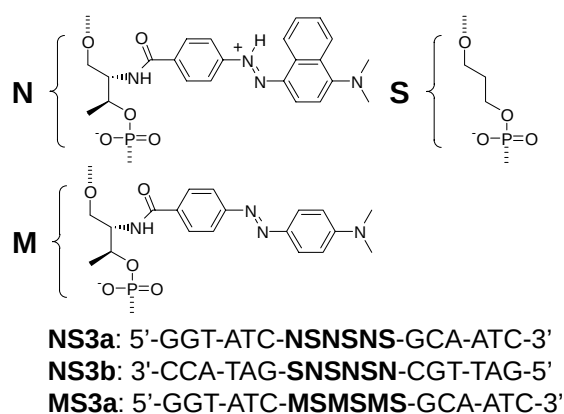
当研究室では、機能性分子として色素を選択しこれを DNA に導入することで様々な色素会合体の調製を試みている。色素分子は単量体として機能を発揮することは少なく、複数の分子が会合することで高度な機能を発揮することが知られている。しかしながら、これまで色素会合体の調製は色素分子の自己会合を利用していたため、分子配向を高度に制御することは困難であった。そこで我々は DNA を活用することで、これまで実現不可能だった色素の会合体の調製を目指した。本研究では、1) 同種の色素分子によるホモ会合体 (Scheme 1a)、および 2) 複数の色素が交互に積層したヘテロ会合体の調製 (Scheme 1b) を試みた。特に 2) のヘテロ会合体は色素単独では調製不可能であり、DNA を利用して初めて可能になる。DNA を活用した超分子調製は、配列のプログラムだけで自在な設計が可能であり、これまで予測されていなかった新たな現象が見つかる可能性がある。



Scheme 1. Schematic illustration of preparation of a) homo-aggregates and b) hetero-aggregates.

【配列の設計】

本研究ではナフチルレッド (**N** in Scheme 2) とメチルレッド (**M** in Scheme 2) の 2 種類の色素を用いた。合成した配列を Scheme 2 に示す。それぞれの色素は D-トレオニノールと結合させ DNA に導入した。また、色素の向かいにはスペーサーを導入した (**S** in Scheme 2)。このことにより、一本鎖では色素がモノマー状態であるが、二重鎖を形成することによって色素会合体を形成することを期待した。



Scheme 2. Modified DNA synthesized in this study.

【結果及び考察】

1) ホモ会合体

まず、ナフチルレッドのホモ会合体 (**NS3a/NS3b**) について検討した。**NS3a**、**NS3b** それぞれが一本鎖状態の場合は、両者とも 520 nm に極大吸収を持つブロードな吸収スペクトルを示した。しかしその両者をハイブリダイズさせたところ、507 nm に非常に先鋭化したピークが現れた (Fig. 1 の実線)。吸収スペクトルの短波長シフトと先鋭化は、色素が H 会合体を形成していること (色素同士が強い励起子相互作用をしていること) を示している。すなわち Scheme 1a のように、二重鎖において色素が連なったクラスター構造をしていることが分かっ

た。また、CD スペクトルによる検討から、色素が右巻きの構造をとっていることが明らかとなった。この二重鎖を融解温度 (T_m : 55.2 °C) 以上に温度を上げ一本鎖に解離させると、色素は再び単量体となり、それに伴いピークがブロードになり長波長側にシフトした (Fig. 1 の点線)。このように DNA の二重鎖形成と解離の可逆的変化によって、色素単量体→H 会合体への遷移を可逆的に制御できた。

2) ヘテロ会合体

次に、メチルレッド (**MS3a**) 及びナフチルレッドを導入した DNA (**NS3b**) を合成し、ヘテロ会合体を調製することを試みた。まず、それぞれの一本鎖の UV スペクトルを測定したところ、Fig. 2 の点線 (**MS3a**) 及び鎖線 (**NS3b**) に示すようにスペクトルはブロードであった。これらはそれぞれ最大吸収波長 (λ_{max}) が異なっており、これらのスペクトルの単純な和は Fig. 2 の点線で示すように非常にブロードなスペクトルとなる。しかし両者をハイブリダイズさせたところ、Fig. 2 の実線に示すように、478 nm に非常に先鋭化したバンドが現れた。このバンドはそれぞれの一本鎖のスペクトルの和 (Fig. 2 の点線) とは明らかに異なっており、メチルレッドとナフチルレッドが相互作用して新たなバンドが出現したことを示している。この新規な吸収バンドは、CD およびホモ H 会合体とのスペクトルの比較から、異なる色素間での励起子相互作用に基づく H バンドであることが判った。ヘテロ会合体はこれまで実験的に合成が困難であったため、異なる色素間での励起子相互作用の有無に関しては理論的にも検討されてこなかった。今回、DNA を利用することで初めて異なる色素間でも励起子相互作用が可能なことを明らかにした。

【結論】

DNA を活用して色素会合体を調製することによってこれまで調製不可能であったヘテロ会合体を調製できることが明らかとなった。また、ヘテロ会合体において異なる色素が励起子相互作用をし、新たなバンドが出現することが分かった。このことは異なる種類の色素を組み合わせることで、単量体及びホモ会合体とは異なる物性を示す可能性があることを示している。今後様々な色素を組み合わせることで新たな物性を持った色素会合体をつくること出来ると期待される。

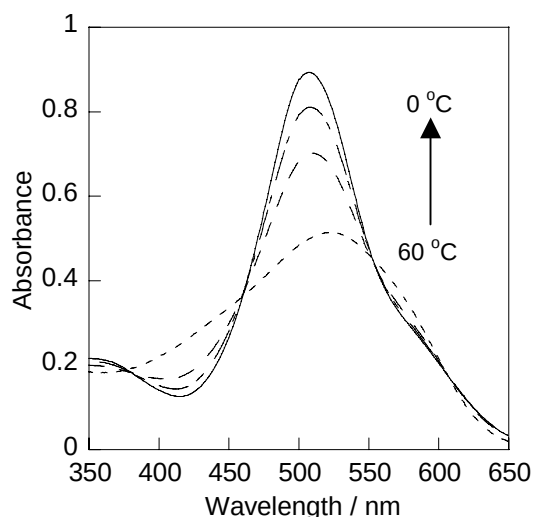


Fig. 1. a) UV-Vis spectra of **MS3a/NS3b** at various temperatures, pH 5.0 (10 mM MES buffer) in the presence of 100 mM NaCl.

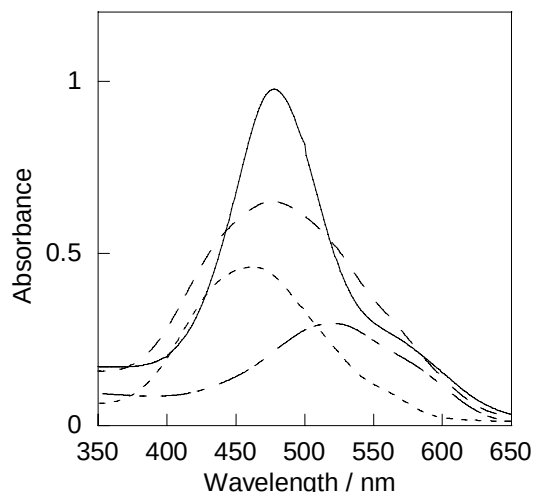


Fig. 2. UV-Vis spectra of **MS3a/NS3b** duplex (solid line), single-stranded **MS3a** (dotted line), **NS3b** (dash-dotted line), and simple sum of the spectra of **MS3a** and **NS3b** (broken line) at 0 °C, pH 5.0 (10 mM MES buffer) in the presence of 100 mM NaCl.