

## 光機能性DNAのナノサイエンス Nanoscience of photo-functionalized DNA

真嶋 哲朗 (Majima Tetsuro)

大阪大学・産業科学研究所・教授



### 研究の概要

本研究課題では、様々な光機能性クロモフォアおよびナノ粒子を修飾した光機能性 DNA を設計し、それらを反応場とした光電荷分離・電荷移動系を構築することを目的とする。さらに、その光機能性をデバイス表面上に集積化することによる光電変換デバイスへの展開を目指している。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：DNA、電荷分離、光、電荷移動、ナノデバイス

### 1. 研究開始当初の背景・動機

DNA は高度な自己認識能を有し、自己集合によって高次構造を形成する性質を有している。さらに、一電子酸化反応によって発生する正電荷（ホール）は、DNA 内部を自由に移動する性質も併せ持つ。これらの性質から、DNA はナノスケールでの配線を実現する新しいナノ材料として期待されている。さらに、DNA と光の相互作用を組み合わせた新しい DNA 光ナノサイエンスがトピックの一つとして、近年活発に研究が行われている。

### 2. 研究の目的

DNA と光の相互作用によって誘起される光電荷分離・電荷移動プロセスは、DNA 光ナノサイエンスの最も基本的かつ重要な反応プロセスである。本研究では、高速時間分解分光法による手法を基盤として、DNA を反応場とした光誘起プロセスを理解を目指すとともに、そこから得られる知見に基づき DNA の光反応の理解と新しい光 DNA デバイスの発展へと展開していくことを目的としている。

### 3. 研究の方法

光励起によって進行する反応の初期過程を調べるために、フェムト秒までの時間分解能を有する過渡吸収および過渡発光レーザーシステムを用いた。光デバイスとしての性能評価のための光電流計測のための電気化学測定システムを用いた。

### 4. これまでの成果

平成17年度は、光機能性を有する様々な有機分子を位置特異的に修飾した DNA を設計し、各種分光法ならびに時間分解測定を用いて光誘起反応プロセスの評価を行った。特に、光励起によって進行する電荷分離および電荷移動に焦点を当て、レーザーパルス光を用いた時間分解過渡吸収法を用いてそれらの基礎的研究を進めた。光電荷分離は、生物学的に重要な反応である光酸化損傷と密接な関係があり、それらの反応の速度論的研究についての研究を進めた。

励起状態が強い酸化力を有する分子を DNA に修飾することで、光（レーザー光）照射によって DNA 内部にホールを発生させることができる。ホールの発生効率、発生したホールの移動のタイムスケールを実時間観測によって調べ、それらの配列依存性を詳細に調べた。アデニン塩基が連続した配列をターゲットとすることで、長い寿命を持つホールが効率よく発生することを明らかとした。また、発生したホールの移動の観測は別途修飾したプローブ分子の吸収変化から行い、移動速度は配列に依存してナノ秒からマイクロ秒の時間領域で変化することを見出した。温度変化測定から、グアニン間のホールの移動速度は再配向エネルギーの変化に大きく関係していること、塩基部位からの脱プロトン化過程が重要であることが明らかとなった。次に、生物学的に重要な反応である DNA の光酸化損傷過程に関する速度論的研究についての検討を行った。一電子酸化反応に

において損傷ターゲットとしての塩基はグアニンであると通常考えられていたが、グアニンが単独する配列よりも、アデニン塩基が連続した配列において高い効率で酸化損傷が起こることを明らかにした(図1)。酸素と光増感剤との間の電子移動反応が、酸化損傷を大幅に促進することも明らかとなり、光酸化損傷機構に基づく光線力学療法への適応が期待できる。また、重要な DNA 構造の一つであるテロメア構造 DNA は特定の波長の紫外光を選択的に吸収し光酸化分解することも見出した。

平成18年度は、引き続き DNA 内の光電荷分離・電荷移動に関する研究を進めた。また、DNA 光デバイスの基礎的評価に関する検討を行った。よりすぐれた光デバイスを作製するためには、光電荷分離効率の向上が不可欠である。そこで、電子移動理論に基づき逆電子移動のドライビングフォースが大きくなるように設計された分子を用い、電荷分離効率の向上を試みた。要求を満たす分子としてジフェニルアセチレン誘導体を選択し、電荷分離効率を時間分解測定により評価を行ったところ、マイクロ秒の寿命を持つ電荷分離状態が 20 %程度の高い収率で生じることが明らかとなった。

以前の研究において、アデニン間上のホールの移動が非常に速いことを明らかにしていた。そこで、高速長距離ホール移動を実現するために、アデニン連続配列を有する DNA を設計し、両末端にドナー・アクセプターのペアとしてフェノチアジン・ナフタリイミドを修飾し、ホール移動速度について詳しく調べた。末端から末端へのホールの移動が 30 塩基まで実際に観測され、速度定数としては  $10^9 \text{ s}^{-1}$  以上と見積もられ、アデニン連続配列を用いることで高速電荷輸送系が DNA で構築できることを明らかにした。

次に、配列認識能に基づいてプログラムされた DNA 集合体におけるホール移動系について検討した。ドナーおよびアクセプターを修飾した二つの DNA と、ビルディングブロックとなる DNA とを組み合わせ一つの DNA を形成させ、ブロック部分の DNA を変える事で、様々な DNA のホール移動を簡単に観測することに成功した。

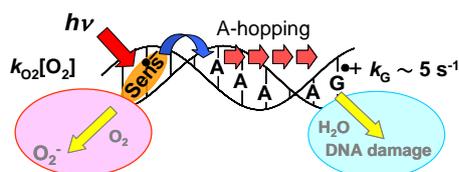


図1.アデニンホッピングによる光電荷分離と DNA 損傷

## 5. これまでの進捗状況と今後の計画

当初の計画通り、DNA を反応場とした光電荷分離系の構築ならびに電荷移動機構の解明に関する研究は大きく進展した。今後は、ナノ粒子 DNA 複合体における光電荷分離系の構築と併せて、光電変換デバイスとしての評価を検討していく計画である。

## 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- 1) K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Mechanism of Charge-Separation in DNA via Hole Transfer through Consecutive Adenines, *Chem. Eur. J.*, 14(12), 2721-2726(2008).
- 2) T. Takada, C. Lin, and **T. Majima**, Relationship between Charge Transfer and Charge Recombination Determines Photocurrent Efficiency through DNA Films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(35), 6681-6683 (2007).
- 3) T. Takada, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Single-Molecule Observation of DNA Charge Transfer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 104(27), 11179-11183 (2007).
- 4) Y. Osakada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Charge Transfer through DNA Nanoscaled Assembly Programmable with DNA Building Blocks, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 103(48), 18072-18076 (2006).
- 5) T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, High Yield Generation of Long-Lived Charge-Separated State in Diphenylacetylene-Modified DNA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(1), 120-122 (2006).
- 6) T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Rapid Long-Distance Hole Transfer through a Consecutive Adenine Sequence, *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, 128(34), 11012-11013 (2006).
- 7) K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Consecutive adenine sequence are potential targets in photosensitized DNA damage, *Chem. Biol.*, 12(9), 1049-1054 (2005).
- 8) M. Endo, N. C. Seeman, and **T. Majima**, DNA Tube Structures Controlled by a Four-Way Branched DNA Connector, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(37), 6074-6077 (2005).
- 9) K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and **T. Majima**, Kinetics of Transient End-to-End Contact of Single-Stranded DNAs, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(38), 13232-13237 (2005).

## 著書

Kawai, K. and **Majima, T.**, "Spectroscopic Investigation of Oxidative Hole Transfer in DNA" in "Charge Transfer in DNA", ed by Hans-Achim Wagenknecht, Wiley-VCH, Weinheim, 117-132 (2005).

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mec/index.html>