

平成 17 年 3 月 日

氏名 榎田 啓



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	かした ひろむ	生年月日
	榎田 啓	
所属機関名	東京大学工学系研究科化学生命工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学年	博士課程1年	
研究題目	DNA-色素コンジュゲーションを用いた新規色素超分子の開発	
指導教官の所属・氏名	東京大学先端科学技術研究センター 小官山 真	

## I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

私は DNA と色素のコンジュゲーションにより、天然の DNA が持つハイブリダイゼーション能力を利用し、高度に配向した様々な色素会合体をボトムアップ的に調製することに成功した。

## 1. アンチパラレル型に配向した色素 H 会合体の調製

アベシックサイトとメチルレッド色素を交互に配列させた互いに相補的な DNA-色素コンジュゲートを設計・合成し、これをハイブリダイズさせることで色素がらせん軸方向にアンチパラレル配向で積層した会合体を調製した (図 1A)。メチルレッド自身の会合力は低いが、DNA のハイブリダイゼーション能力を活用することで、“強制的”に会合させることが可能になる。実際、NMR による構造解析から、設計どおり、塩基対間にインターカレートした色素同士が互いにスタックしていることを明らかにした。ハイブリダイズに伴う吸収スペクトルを観察したところ、単量体と比較して短波長シフトし先鋭化することを見出した。このスペクトル変化は H 会合体 (色素平面に対して垂直方向にスタックした会合体) に特徴的であるが、すでに述べたようにメチルレッド自身の会合力は低く単量体の自己会合による H 会合体はこれまで報告されていなかった。しかし今回 DNA のハイブリダイゼーション能力を活用することで、初めてメチルレッド H 会合体を調製することが出来た。またハイブリダイゼーションは可逆的であり、二重鎖が解離する融解温度以上ではメチルレッド H 会合体が単量体へと変化する。つまり色素分子の会合状態を、DNA を活用することで可逆的に制御できた。

## 2. アンチパラレル型ヘテロ会合体の調製

DNA を活用しなければ実現不可能な会合体が、図 1B に示すようなヘテロ H 会合体である。

DNA-色素コンジュゲートを用いればこれまで不可能だった異なる色素同士の交互積層も実現できた。興味深いことに異なる色素同士を積層させたヘテロ H 会合体でも異種色素同士の励起子相互作用が生じ、各色素のホモ会合体の H バンドとは異なる波長に新たな H バンドを生じることを見出した。これは従来の励起子理論では予想されていない新規なバンドであり、DNA を活用して初めて明らかにすることができた。

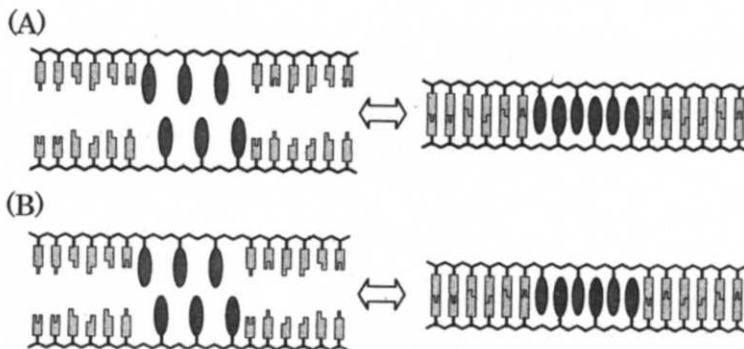


図 1. 色素会合体の構造 (A)ホモ会合体 (B)ヘテロ会合体

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

1. H. Kashida, H. Asanuma, M. Komiyama. Alternating hetero H aggregation of different dyes by interstrand stacking from two DNA-dye conjugates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 6522-6525
2. H. Kashida, H. Asanuma, M. Komiyama. Interstrand H-aggregation of cationic dyes for narrowing the absorption spectra and stabilizing the duplex. *Supramol. Chem.* 2004, *16*, 459-464

氏 名 榎田 啓

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

(口頭発表)

1. 榎田 啓・浅沼 浩之・小宮山 真「DNA を活用した色素会合体の調製」分子構造総合討論会 広島国際会議場、2004年9月
2. 榎田 啓・浅沼 浩之・小宮山 真「DNA のグループを活用した色素二量体の調製」第53回高分子討論会 北海道大学 2004年9月