

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」
 領域番号2601(平成26~30年度)



π造形科学 NEWS Vol. 38

光でDNAを観る

樺田 啓博士(名古屋大学)



浅沼研究室のみなさん(左端が樺田博士)

——樺田さんの現在の研究テーマは？

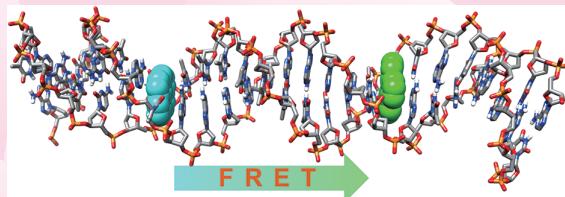
樺田 DNAの化学修飾を広く手がけています。このπ造形科学ではDNAを利用した蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)の解明やその利用について研究を行っています。

——FRETとは？

樺田 蛍光を発するドナーとその光を吸収するアクセプターが近接した際に、ドナーからアクセプターにエネルギーが移動する現象です。そのエネルギー移動効率が両者の距離に依存することから、古くから“分子のさし”として利用されてきました。

——DNA骨格はどのように用いられるのでしょうか？

樺田 FRETのエネルギー移動効率は距離だけではなく分子の向き(配向)にも大きく依存するのですが、これまで精密に分子の配向を制御する手法がなかったために、配向依存性は利用されてきました。一方で、DNAは硬い二重らせん構造を形成し、約10塩基対ごとに一回転するという周期的な構造をもっています。従って、DNAの塩基対の代わりにドナーとアクセプターをDNAに導入すれば両者の配向を厳密に制御できるのではないかと考えました。



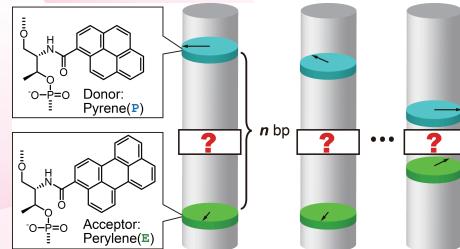
——他の分析手段と比べて、この方法の特徴は？

樺田 X線結晶構造解析やNMRに比べ、FRETを利用した手法は測定は短時間ですし、極めて少ないサンプル量で解析することが可能です。現状ではこの手法でどこまで精密な構造解析が可能か試している段階です。

——応用も進めていますか？

樺田 DNAが紫外線などで損傷し、修復される際にNickやGap

というDNA二重鎖の切れ目が形成されます。これらの構造や柔軟性を明らかに出来れば、DNA修復酵素による認識メカニズムの解明につながると考えています。すでにDNAの配列設計を工夫し、解析に成功しています(*Nucleic Acids Res.* 2017, 45, e105)。



——今後解明したい事柄は？

樺田 FRETを利用し、核酸と小分子との相互作用について研究したいですね。生体内の新たな現象解明や、核酸医薬の開発につながるのではないかと期待しています。

——今後、π造形領域でやってみたいことは？

樺田 開発したFRET系を利用した、高効率な光捕集系を作りたいと考えています。具体的には蛍光色素をDNAに導入して、色素間の配向や距離を厳密に制御することによって、高効率にエネルギーが移動するシステムです。また、π造形領域には合成や物性評価の一流の研究者が集まっていると感じます。我々の開発した手法を利用すれば、簡便にDNAに色素を導入することができますので、是非とも共同研究して新たな機能をもったDNAを開発したいと考えています。

——DNAという材料には、まだ多くの可能性がありそうですね。

樺田 DNAは二重らせんを形成するというとてもユニークな性質をもっていますが、一方で化学的な機能に乏しいという材料としての問題点があります。我々はDNAを化学的に改変することで、蛍光や光応答性など天然のDNAが持たないような機能をもった新しい“DNA”をつくりたいと思っています。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして
 π 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。
<http://pi-figuration.jp>

高分子の真の力を引き出す

桑原 純平博士(筑波大学)



桑原 純平博士

——桑原さんの研究テーマは？

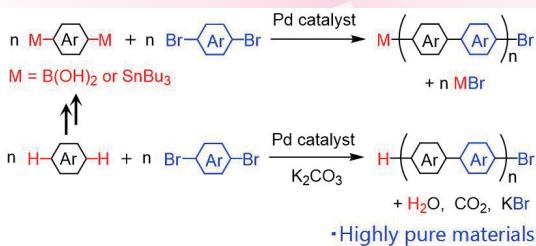
桑原 いくつかありますが、C-H結合活性化反応を活かした π 共役高分子の合成法の開発が大きなテーマになっています。

——具体的にはどのような化合物でしょうか？

桑原 2種の芳香族化合物を交互に共重合させた高分子がターゲットです。この形の高分子を作る場合、一方のモノマーを過剰に加えるといったことはできませんので、選択性と転換率をできる限り100%に近づける必要があります。

——これをどのような手法で実現されたのでしょうか？

桑原 最初はFagnouらの報告した条件を用いて、テトラフルオロベンゼンとジプロモフルオレン誘導体を重縮合させることに成功しました。従来のクロスカッピング反応を用いた方法に比べ、原料が入手容易で低成本ですし、スズなどの副生物が出ないというメリットがあります。



——工業的には非常にメリットが大きそうですね。

桑原 ただこれは、他人の反応をそのまま高分子合成に適用しただけではないかとの批判もいただきました。やはり、求められる構造の高分子を、末端に余計な官能基を残さず、高純度で高分子量のものを作り出さねば評価はされないと思い、研究に取り組みました。

——どのような化合物を？

桑原 チオフェン誘導体をモノマーとして用いた重合反応を検討し、触媒にリン配位子を用いない系の開発に成功しました。鈴木-宮浦カップリングを用いる従来法より高純度で、共役高分子

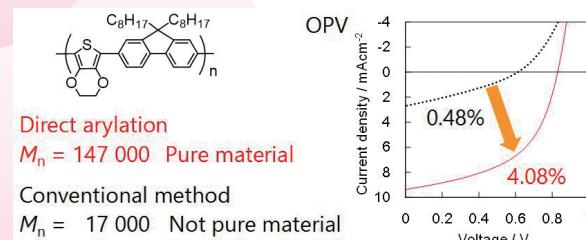
としては極めて高い分子量($M_n=147000$)のものが得られています。

——高純度はわかりますが、高分子量なのはなぜですか？

桑原 クロスカッピングによる方法では、どうしてもホウ素やスズが脱落する副反応が起こり、そこで成長が止まってしまいます。しかし我々の方法では、C-H結合が安定なので、成長点が失われにくいためと考えています。これは我々も想定していなかったメリットでした。

——応用展開もされていますか？

桑原 やはり実際のデバイスを作って性能を測らなければということで、太陽電池を作製したところ、従来法では変換効率が0.5%程度だったものが、我々の手法では4%にまで向上していました。分子式で描けば同じでも、分子量、純度、末端官能基の有無といった違いが、大きな差に結びついています。



——これだけメリットがあると、企業からも反応がありそうです。

桑原 つくばの地の利を活かし、地元にある企業と共同研究を進めています。企業の方の要求は厳しいですが、期待に応えられるよう努力しています。

——今回 π 造形に参加されましたか、共同研究の予定は？

桑原 実はメンバーの山本洋平さんがすぐ隣の研究室ですので、すでに共同研究が進んでいます。またこれと全く別に、三成分連結反応を活かした含窒素カーボンナノリングの合成にも取り組みたいと思っており、こちらでもメンバーと協力できればと思っています。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>