

熱安定な分子スイッチによる DNA 高次構造の光制御

(広島大工¹・広島大院先進理工²・名大院工³) ○鶴田 爽太¹・今任 景一²・奥田 大登¹・兼田 直輝²・村山 恵司³・大山 陽介²

Photocontrol of higher-order structures of DNA using thermally bistable molecular photoswitches (¹*School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ³*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Sota Tsuruda,¹ Keiichi Imato,² Hiroto Okuda,¹ Naoki Kaneda,² Keiji Murayama,³ Yousuke Ooyama²

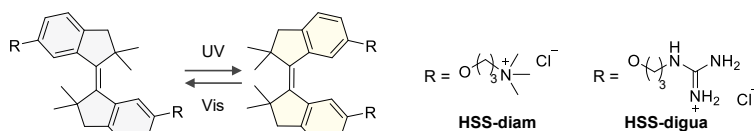
DNA is a precisely designable nanomaterial that forms higher-order structures, including double helix, based on its primary sequence and exhibits structure-derived functions. In recent years, reversible control of these higher-order structures using photoresponsive molecular switches has attracted significant attention. However, most previous studies have relied on thermally unstable azobenzene (AB) photoswitches, limiting precise structural control.

In this study, we investigated the photocontrol of DNA higher-order structures using a new thermally stable photoswitch, sterically hindered stiff stilbene (HSS), which also undergoes large structural changes comparable to those of AB. An HSS derivative bearing ammonium salts at both ends (**HSS-diam**) changed the melting temperature (T_m) of DNA (GTTACGTAAC) upon photoisomerization in HEPES buffer solution, whereas an HSS derivative bearing guanidinium salts at both ends (**HSS-digua**) drastically induced drastic changes in solubility between dissolution and aggregation upon photoisomerization.

Keywords : Molecular Switch; Photoisomerization; DNA; Melting Temperature; Higher-Order Structure

DNA は一次構造の塩基配列に基づき二重らせんを含む高次構造を形成し、構造由来の機能を示す精密に設計可能なナノ材料である。近年、この高次構造を光応答性の分子スイッチにより可逆的に制御する研究が注目を集めている。しかし、熱不安定なアゾベンゼン (AB) が主に用いられ、精密に光制御できなかった。そこで本研究では、熱安定で AB 同様に大きな構造変化を示す新たな光応答性分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン (HSS)¹⁾を用いて、DNA の高次構造の光制御を検討した。

両末端にアンモニウム塩 (**HSS-diam**) およびグアニジニウム塩 (**HSS-digua**) を修飾した HSS を合成して、DNA (GTTACGTAAC) の HEPES 緩衝液に添加し、DNA 二本鎖の 50%が解離する融解温度 (T_m) の光異性化による変化を測定した。**HSS-diam** を添加した場合、光異性化により T_m が変化した一方、**HSS-digua** を添加した場合、光異性化により溶解性が大きく変わり (溶解↔凝集)、DNA 高次構造の光制御を達成した。



1) K. Imato, Y. Ooyama et al., *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 15762; *JACS Au* **2023**, 3, 2458; *Chem. Sci.* **2024**, 15, 20545.