

Ru 錯体とスチルベンによる三重項エネルギー移動を利用した DNA 二重鎖の光制御

(名大院工¹) ○寺田 啓人¹・浅沼 浩之¹・樫田 啓¹

Photocontrol of DNA duplex using triplet energy transfer from ruthenium complex to stilbene
(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Hiroyuki Terada,¹ Hiroyuki Asanuma,¹
Hiromu Kashida¹

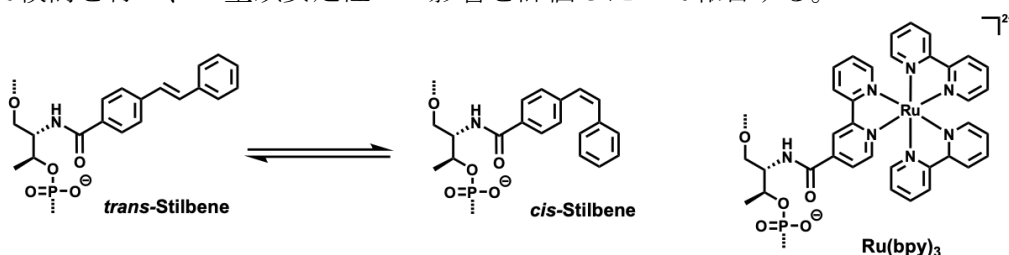
Photocontrol of DNA enables modulation of duplex stability without contamination, and it has been used for several applications such as gene-expression regulation. Our laboratory has reported DNA photocontrol based on azobenzene photoisomerization and photocycloaddition of stilbene derivatives. However, conventional systems often require cytotoxic UV light, which limits biological applications. In addition, they do not allow independent control of multiple photoswitches. Recently, we developed a site-specific DNA photocrosslinking method using visible light by exploiting triplet-triplet energy transfer (TTET) from ruthenium complex to stilbene. With visible-light activation and high site selectivity, this platform should expand DNA photocontrol strategies. In this study, we investigated DNA photocontrol using photoisomerization of stilbene mediated by ruthenium complex and evaluated its effect on duplex stability.

Keywords : Triplet energy transfer; DNA; Stilbene; Ru complex

DNA の光制御は、反応系を汚染することなく二重鎖安定性を制御できることから注目されており、遺伝子発現制御など様々な用途に利用されている。当研究室でも、これまでにアゾベンゼンの光異性化やスチルベン誘導体の光環化付加等の光化学反応を利用した DNA の光制御法を報告してきた^{1,2}。

しかしながら、従来の手法では細胞毒性をもつ紫外光を利用するため生体への応用が困難であり、また複数種類の光スイッチをそれぞれ独立に制御することは不可能であった。それに対し、当研究室では、Ru 錯体からスチルベンへの三重項-三重項エネルギー移動 (TTET) を利用することで部位特異的 DNA 光架橋法の開発に成功した³。本手法は可視光による励起が可能であり、高い位置選択性を持つため新たな DNA 光制御法への応用が期待できる。

本研究では、Ru 錯体によるスチルベン の光異性化を利用した DNA の光制御について検討を行い、二重鎖安定性への影響を評価したので報告する。



Scheme 1. Chemical structures of stilbene and Ru(bpy)₃ monomers.

- 1) Y. Kamiya, H. Asanuma, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1663
- 2) T. Doi, H. Kashida, H. Asanuma, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4430-4437
- 3) H. Kashida *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319516