

DNA の構造転移によるピレン集合体の配列制御

(兵庫県立大院工¹) ○大迫 龍太¹・吉岡 響¹・中村 光伸¹・高田 忠雄¹
 Controlling Pyrene Aggregates by DNA Structural Transitions (¹*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Ryota Osako,¹ Hibiki Yoshioka,¹ Mitsunobu Nakamura,¹ Tadao Takada¹

B-Z DNA transitions play a crucial role in biological systems and have attracted the interest of researchers for their applications in DNA nanotechnology. DNA and DNA analogs have also been used as templates to construct helical chromophore associations with π -interactions. In this work, the B- to Z-DNA transition-induced switching of pyrene in an aggregation manner was evaluated using DNAs with non-nucleosidic pyrene residues in the middle of d(CG) repeat sequences. Some of the pyrene-labeled DNAs was shown to exhibit inverted exciton coupled circular dichroism signals upon pyrene aggregation through a B-Z DNA transition. This observation indicates that the B- to Z-DNA transition switches the pyrene aggregation from right- to left-handed. The fluorescence of the pyrene-labeled DNA duplex also changed upon switching of the pyrene in an aggregation-based manner.

Keywords : Pyrene; DNA; Molecular Aggregate; B-Z Transition; Excimer

DNA は溶液中の分子環境に応じて右巻き二重鎖、三重鎖、四重鎖、左巻き二重鎖といった特異な高次構造を形成する。このような核酸の構造転移をうまく活用して、ナノ構造を可逆的に変換できる分子スイッチが構築できれば、生体分子センサー等への展開が期待できる。本研究では自己相補型のピレン修飾 DNA を合成し、溶液中の塩濃度により DNA 二重らせんの B-Z 転移を誘起して、それによるピレン集積体の構造変化を紫外・可視吸収、蛍光、円偏光二色性 (CD) スペクトルにより調べた。

いくつかのピレン修飾 DNA で B-Z 転移に伴い、ピレン集合体に起因する誘起 CD シグナルの反転が観察された。この結果は B-Z 転移によりピレン集合体の配列をスイッチできることを示している。さらにこれらの DNA ではピレンのモノマー蛍光だけでなくエキシマー蛍光も観察され、B-Z 転移によりそれらの蛍光強度が変化したことからピレンの配列変化を蛍光によっても識別できることが明らかになった。

P1: 5'-dCGC GCG **Py** CGC GCG-3'

P2: 5'-dCGC GCG **PyPy** CGC GCG-3'

P3: 5'-dCGC GCG **PyPyPy** CGC GCG-3'

P4: 5'-dCGC GCG **PyPyPyPy** CGC GCG-3'

