

アニオン性フタロシアニン-四重鎖 DNA 複合体の解析

(筑波大化学) ○小田原 佑典・百武 篤也・山本 泰彦

Characterization of Complexes between Anionic Phthalocyanine and G-quadruplex DNAs
(Department of Chemistry, University of Tsukuba) ○Yusuke Odahara, Atsuya Momotake,
Yasuhiko Yamamoto

We characterized the interaction of parallel G-quadruplex DNAs with Zn(II)phthalocyanine possessing four carboxylate groups as side chains (ZnTCPc). We found that ZnTCPc binds selectively, through a π - π stacking interaction, to the 3'-terminal G-quartet of a parallel-stranded G-quadruplex DNA ([d(TTAGGG)]₄) to form a 1:1 complex.

Keywords : G-quadruplex DNA; Anionic Phthalocyanine; π - π Stacking Interaction; Phthalocyanine Ring Current Effect; NMR

DNA 塩基配列 d(TTAGGGG)、d(TTAGGGGT)は、カリウムイオンなどのカチオン存在下で、4つのグアニン塩基が同一平面内で Hoogsteen 型水素結合を介して環状に連結した G-カルテット(Fig. 1A)を形成し、平行型四重鎖 DNA ([d(TTAGGGG)]₄、[d(TTAGGGGT)]₄)として存在する(D.Sen and W.Gilbert (1988))。本研究では、これら四重鎖 DNA と光増感剤として期待されているアニオン性亜鉛フタロシアニン誘導体 (本研究では、側鎖として4つのカルボキシ基をもつフタロシアニン誘導体 (ZnTCPc)を用いた、Fig. 1B)の相互作用を解析した。

まず、UV-Vis 測定により、ZnTCPc は結合定数 $0.75 \mu\text{M}^{-1}$ で [d(TTAGGGG)]₄に結合し、化学量論比 1:1 の複合体を形成することが明らかになった。一方、ZnTCPc は[d(TTAGGGGT)]₄には結合しないことが明らかになった。これは、ZnTCPc の側鎖の負電荷が[d(TTAGGGGT)]₄の G7 と T8 の間に存在するリン酸基の負電荷と静電反発するためであると考えられる。したがって、[d(TTAGGGG)]₄ への ZnTCPc の結合は、3'末端の G7 G-カルテットとフタロシアニン環との間の π - π スタッキング相互作用により起こることが明らかになった(Fig. 2)。

さらに、[d(TTAGGGG)]₄の G4-G7 のイミノプロトンに由来する NMR シグナルはいずれも、ZnTCPc の添加により高磁場シフトして観測されることが明らかとなり、ZnTCPc の結合により誘起されたシフト変化をフタロシアニンの環電流効果に基づいて解析した結果、ZnTCPc と G7 G-カルテットの距離は約 0.43 nm であると見積もられた。

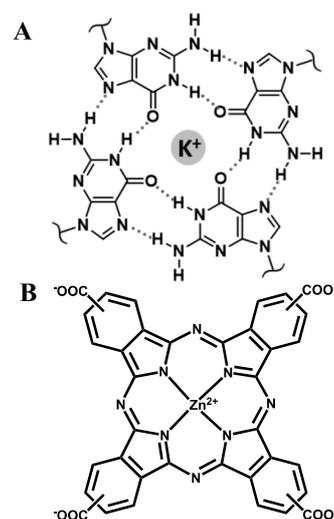


Fig. 1. Molecular structures of G-quartet (A) and ZnTCPc (B)

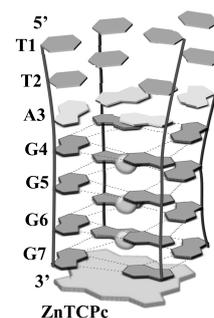


Fig. 2. Schematic diagram of a ZnTCPc-G-quadruplex DNA complex