

アニオン性亜鉛(II)フタロシアニンを用いた四重鎖 DNA の光開裂

(筑波大院化¹・筑波大化²) ○小田原 佑典¹・百武 篤也²・山本 泰彦²

Photo-decomposition of G-quadruplex DNAs with anionic Zn(II) phthalocyanine (¹Graduate School of Chemistry, University of Tsukuba, ²Department of chemistry, University of Tsukuba)

○Yusuke Odahara,¹ Atsuya Momotake,² Yasuhiko Yamamoto²

In this study, we investigated the photo-decomposition of a series of duplex and quadruplex DNAs using zinc(II) phthalocyanine (ZnTCPc) possessing four carboxylates as side chains. We found that quadruplex DNA, which binds to ZnTCPc through π - π stacking interactions, is selectively decomposed by photoirradiation. Duplex or quadruplex DNAs that do not bind to ZnTCPc were hardly photodegraded.

Keywords : G-quadruplex DNA; Anionic Zn(II)phthalocyanine; photo-decomposition; CD spectrum; NMR

グアニン豊富な DNA 塩基配列は、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、四重鎖 DNA として存在する (D.Sen and W.Gilbert (1988)). 本研究では、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 (ZnTCPc, Fig. 1B)による四重鎖 DNA、及び二重鎖 DNA の光分解を解析した。

まず、四重鎖 DNA の光分解反応を CD スペクトルにより追跡した。ZnTCPc と結合することができる四重鎖 DNA である塩基配列 d(TTAGGGG)₄ に対し、ZnTCPc の存在下、680 nm の光を照射すると、DNA の光分解が観測された。一方、ZnTCPc と相互作用しない DNA の光分解は見られなかった。このことから、四重鎖 DNA の光分解には、ZnTCPc との複合体の形成が重要であることが分かった。

次に、¹H NMR スペクトルによる四重鎖 DNA の光分解反応の追跡を試みた。CD スペクトルでの結果と同様に、ZnTCPc と結合する四重鎖 DNA の 680 nm の光照射による分解は見られたが、結合できない DNA は分解しなかった。[d(TTAGGGG)₄] の G-カルテットのイミノプロトンシグナルを解析したところ、光分解の進行に伴い、ZnTCPc との結合部位に近いイミノプロトンシグナルの強度が優先的に減少した。また ZnTCPc を光増感剤とした[d(TTAGGGG)₄] の光分解の反応サイクルを予想した (Fig. 2)。

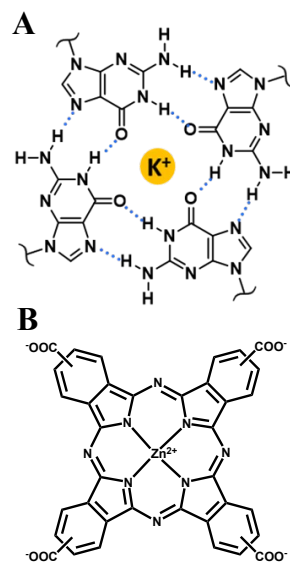


Fig. 1. Molecular structures of G-quartet(A) and ZnTCPc(B).

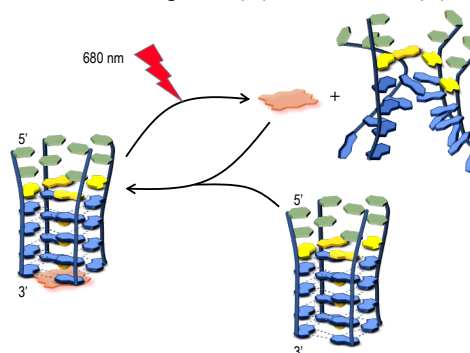


Fig. 2. Photo-decomposition cycle of [d(TTAGGGG)₄] with ZnTCPc.