

4 種の DNA 塩基を用いた蛍光核酸でみられる液滴気液界面での分子構造変化

(学習院大理) ○倉澤鷹・浅見祐也・河野淳也

Molecular structure change of fluorescent nucleic acids with different four bases on the air/water interface of droplet (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Taka Kurasawa, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

Peptide nucleic acid (PNA) is an artificial nucleic acid with a peptide backbone that selectively interacts with DNA/RNA, and is useful for a biomarker probing biological systems.¹⁾ PNA consists of a nucleic acid base (hydrophobic part) and a peptide chain (hydrophilic part), which adsorbs toward the air/water interface. However, the adsorption dynamics is not elucidated because appropriate measurement/analysis methods are hardly established. In this study, we synthesized a dye (5-carboxyfluorescein, 5FAM) attached PNAs, 5FAM-PNA(X) (X=A, T, G, C), and observed their adsorption dynamics on the droplet surface. Aqueous solutions of 5FAM-PNA(X) (130 μ M) were generated as a droplet (~ 60 μ m) and irradiated by a pulsed laser with a delay time from the generation. By controlling the delay time, their fluorescence spectra are recorded with a millisecond time-resolution. The fluorescence peak positions of all 5FAM-PNA(X) gradually redshifted with the delay time due to the fluorescent reabsorption enhanced by PNAs adsorbed on the droplet surface. The fluorescent redshift of 5FAM-PNA(G), on the other hand, is larger than the others, which results from a structural change induced by the adsorption. In the presentation, we will show the results of quantum chemistry calculations, which clarifies the structural changes of 5FAM-PNA(X) adsorbed on the droplet surface.

Keywords : *Fluorescent Nucleic Acid; Droplet; Dynamics; Adsorption; Interface*

ペプチド核酸(PNA)は DNA/RNA と選択的に相互作用できる人工核酸であり、近年バイオマーカーとしての応用が期待されている。¹⁾ PNA はペプチド鎖(親水部)と核酸塩基(疎水部)で構成されているため、疎水部が気液界面に向かうように吸着する。しかし、PNA がどのような時間スケールで気液界面に吸着するのかは十分に明らかになっていない。そこで本研究では、5-カルボキシフルオレセイン(5FAM)を4種のPNAにそれぞれ結合させた 5FAM-PNA(X) (X= A, T, G, C)の水溶液を液滴(~ 60 μ m)として射出し、励起レーザー光を照

射するまでの遅延時間を制御することで、ミリ秒時間分解蛍光スペクトルを測定した。その結果、4種の 5FAM-PNA(X)で観測される蛍光のピーク位置はいずれもミリ秒の時間スケールで長波長側にシフトすることが分かった(図 1)。これは、液滴界面で生じる蛍光が、5FAM-PNA(X)の吸着量の増加でより強く再吸収されることに起因している。一方、5FAM-PNA(G)は他の3種に比べて大きく長波長側にシフトすることが明らかになった。これは 5FAM-PNA(G)では吸着時に他の3種にはみられない特異な構造変化が生じている可能性を示唆している。発表では、量子化学計算の結果も踏まえて、吸着時に生じる 5FAM-PNA(X)の構造変化について考察する。

1) J. Wang, *Curr. Issues Mol. Biol.*, **1999**, 1, 117.

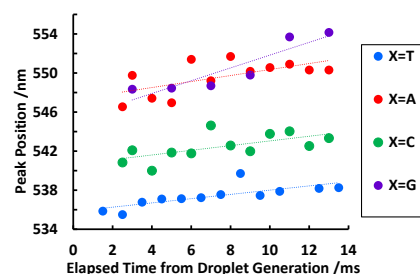


図 1. 5FAM-PNA(X)の蛍光ピーク位置の時間依存性.