

## Ru(II)錯体によるスチルベンの可視光二量化反応を利用した DNA 二重鎖の安定化

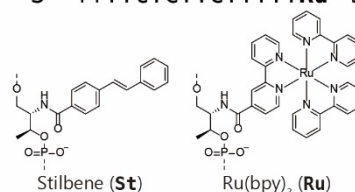
○東秀憲・浅沼浩之・榎田啓（名大院工）

**Stabilization of DNA duplex using photodimerization of stilbene by Ru(II) complex** (Graduate School of Engineering, Nagoya University) AZUMA, Hidenori; ASANUMA, Hiroyuki; KASHIDA, Hiromu

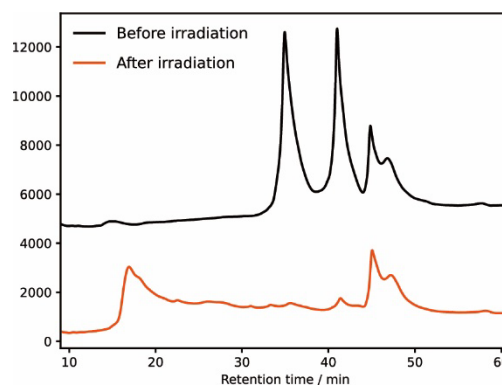
DNA や RNA 二重鎖の光架橋法は、簡便かつ反応系を汚染せずに二重鎖を安定化できることから化学や生化学における有用なツールである。これまでに我々は、DNA や RNA 二重鎖内において、D-threosinol リンカーを介して導入したスチルベン誘導体の[2+2]光環化付加反応が選択的に進行することを見出している<sup>1,2</sup>。しかしながら、紫外光を利用した光反応では、細胞損傷を起こすなど生体適合性に問題があった。そこで、本研究では Ru(II)錯体で stilbene の二量化反応を触媒することで、可視光によって DNA 二重鎖を光架橋し、安定化する新たな手法の開発を目指した。

相補的な位置に stilbene を 1 対導入した DNA 二重鎖に Ru(II)錯体導入 DNA を添加することで三重鎖を調製し、450 nm の可視光を照射した。可視光照射の前後における HPLC 分析を行った結果、光照射前では 2 つの stilbene 導入 DNA のピークが観察されたのに対し、光照射後ではこれらのピークが減少し新たに単一のピークの生成が観察された (Fig. 1)。また、可視光照射により DNA 二重鎖の融解温度が大幅に上昇した (Fig. 2)。MALDI-TOF-MS による質量分析の結果から、この生成物は stilbene の二量化によって架橋された二重鎖であることが確認された。この結果より、stilbene の二量化反応のみが進行し、他の副反応は起こっていないことが確認された。一方 Ru(II)錯体が存在しない場合や stilbene を 1 分子のみ導入した場合は、可視光を照射しても光架橋反応は進行しなかった。以上より、Ru(II)錯体による stilbene の二量化反応を利用することで、可視光により DNA 二重鎖を架橋し安定化する手法の開発に成功した。

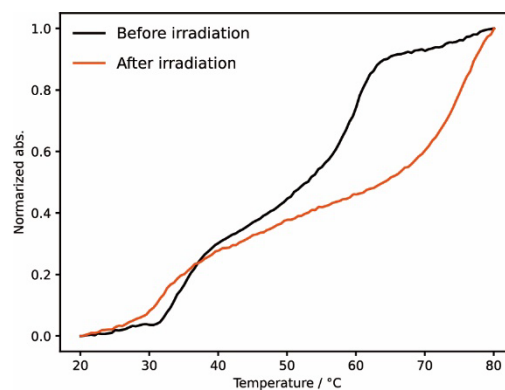
S<sub>1</sub> 5' - ACGTATTTTCTCTTCTTTTStGATGC - 3'  
S<sub>2</sub> 3' - TGCATAAAAGAGAAGAAAAAStCTACG - 5'  
R 3' - TTTTCTCTTCTTTTTRu - 5'



**Scheme 1.** Sequences of DNA. Chemical structures of stilbene and Ru(bpy)<sub>3</sub> are also shown.



**Figure 1.** HPLC profiles of DNA triplex before and after photoirradiation at 450 nm.



**Figure 2.** Melting curves of DNA triplex before and after photoirradiation at 450 nm.

- 1) H. Kashida, T. Doi, T. Sakakibara, T. Hayashi, H. Asanuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7960-7966
- 2) T. Doi, H. Kashida, H. Asanuma, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4430-4437