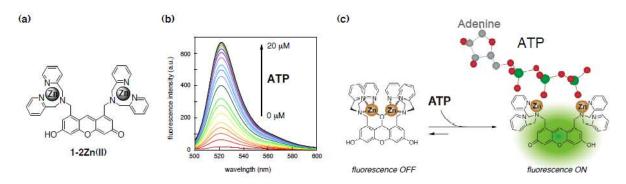
キサンテン型亜鉛錯体によるポリリン酸種選択的な蛍光 OFF-ON 型センシング

Selective Turn-on Fluorescence Sensing of Nucloeside Polyphosphates Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex

高嶋 一平¹、王子田 彰夫¹、浜地 格²(1 九大院薬、2 京大院工)

生体内には、多様なリン酸アニオン種が豊富に存在し、多くの生体機能に関与している。しかし、リン酸アニオン種を複雑な生体内条件下で特異的に蛍光センシング可能な小分子プローブの開発例はこれまでにほとんどなく、その開発が求められてきた。今回、我々は、キサンテンを蛍光団として有する 2,2'-dipicolylamine (Dpa) 二核亜鉛錯体の 1-2Zn(II)を新たにデザインした(図 a)。1-2Zn(II)は、中性水溶液中でほぼ無蛍光の状態にあるが、ATP などのポリリン酸種との相互作用に伴って著しい蛍光強度の上昇を示す OFF-ON 型蛍光プローブであることを見出した(図 b)。紫外可視吸収スペクトルや X 線結晶構造解析を用いた検討により、1-2Zn(II)は、水中において二核亜鉛に架橋配位した水分子がキサンテン 9 位と結合するため蛍光 OFF の状態にあるが、リン酸種との相互作用に伴って水分子との結合が解離することでキサンテン共役構造が回復し蛍光 ON 状態になるという、これまでに前例のない新しいセンシングメカニズムを持つことを明らかにした (図 c)。



我々はさらに 1-2Zn(II)の優れたセンシング機能を生体機能解析へと応用した。すなわち、1-2Zn(II)をセンサーとして用いて、糖転移酵素が触媒する糖鎖伸長反応のリアルタイムな蛍光モニターリング、さらには細胞内に存在する ATP 顆粒(ATP が局在化した細胞内小胞)を選択的に蛍光イメージングできることを明らかにした。これらの結果は、1-2Zn(II)の生体機能解析における有用性を示すものである。

参考文献

- 1) Turn-on Fluorescence Sensing of Nucloeside Polyphosphates Using a Xanthene-Based Zn(II) Complex Chemosensor, A. OJIDA, <u>I. TAKASHIMA</u>, T. KOHIRA, H. NONAKA, I. HAMACHI, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12095-12101 (2008).
- 2) Real-time Off/On-mode Fluorescence Assay for Enzyme Reactions Involving Nucleoside Polyphosphates by Use of a Xanthene ZnII–Dpa Chemosensor, T. KOHIRA, <u>I. TAKASHIMA</u>, H. NONAKA, A. OJIDA, I.

HAMACHI, Chem. Lett., 37, 1164-1165 (2008).

発表者

氏名 高嶋 一平 (博士課程一年)

所属 九州大学大学院 薬学研究院

生体分析化学分野 (王子田研究室)

