

様 式 F - 7 - 1

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成26年度）

1. 機関番号 

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名 基盤研究(C) 4. 補助事業期間 平成26年度～平成28年度

5. 課題番号 

2	6	4	1	0	0	9	4
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 非相補塩基対を用いたナノ微粒子の合成と位置制御

## 7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 5 0 8 0 5 4	ユアサ ジュンペイ 湯浅 順平	物質創成科学研究科	助教

## 8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

## 9. 研究実績の概要

本申請研究の目的はミスマッチDNAなどのテンプレートに利用してこれまで未踏領域であった0.5～数10nmの距離で分子をプログラミング配列する技術を確認することである。この目的を達成するために初年度はミスマッチDNA及び相補DNAにインターカレートするインターカレーション分子の開発を行った。このインターカレーション分子には金属イオンを集積させるために金属イオンとの結合部位を導入している。具体的な分子設計としては、代表的なインターカレーション分子のひとつであるカルバゾールを基盤として、金属イオンとの結合サイトを3箇所有する配位結合部位導入インターカレーション分子を合成した。合成はカップリング反応を用いてカルバゾールに金属イオン結合サイトを導入した。GPCによって精製単離し、<sup>1</sup>HNMRと質量分析により同定を行った。このインターカレーション分子に金属イオンとして亜鉛イオンを作用させると前駆体錯体である2:1錯体を与えることを、吸収、蛍光、<sup>1</sup>HNMRの精密滴定実験から明らかにした。この前駆体錯体は合計で4つの金属イオン結合サイトを有する。そのため、さらに過剰の亜鉛イオンを導入することでより複雑な組織構造を形成することがわかった。現在、この組織構造の同定をX線結晶構造解析及び質量分析から検討を行っている。さらにミスマッチDNAとの相互作用のために、前駆体錯体に適度な水溶性を与える分子設計を施すことを検討している。

## 10. キーワード

(1) DNA	(2) 超分子	(3) 配列	(4) 金属イオン
(5)	(6)	(7)	(8)

## 11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

研究目的を達成するために初年度はミスマッチDNA及び相補DNAにインターカレートするインターカレーション分子の開発を行った。このインターカレーション分子には金属イオンを集積させるために金属イオンとの結合部位を導入している。具体的な分子設計としては、代表的なインターカレーション分子のひとつであるカルバゾールを基盤として、金属イオンとの結合サイトを3箇所有する配位結合部位導入インターカレーション分子を合成した。合成はカップリング反応を用いてカルバゾールに金属イオン結合サイトを導入した。GPCによって精製単離し、<sup>1</sup>HNMRと質量分析により同定を行った。目的物の合成と単離、誘導体の合成ルートを開発することができたため、おおむね研究は順調に進展していると考えられる。また合成したインターカレーション分子と金属イオンとが予想通り錯体を形成することを各種分光法により明らかにしており、この点からもおおむね研究は順調に進展していると判断される。一方で、最終的にミスマッチDNAとの相互作用させるためには、インターカレーション分子が適度な水溶性を有していることが望ましいと考えられる。そのため当初の計画以上に研究が進展しているとは判断していない。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

申請計画の内容に従って迅速に研究を遂行する。当面の達成目標としてはインターカレーション分子に水溶性を付与することであり、そのための分子設計指針をすでに立案している。さらに水溶液中においては、金属イオンとインターカレーション分子との結合力が弱くなることが予想されるため、この点に関しても改良の必要性があると考えられる。従って今後は、金属イオン結合サイトにクラウンエーテルやカレックスアレーンなどの金属イオンとの結合力が比較的大きいマクロサイクル配位子の導入についても検討を行う予定である。その他の検討事項については下記に示す。

研究計画 ナノ粒子の担持：表面にアミノ基(-NH<sub>2</sub>)を有するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子(粒径3-5 nm程度)を合成する。このナノ粒子とミスマッチDNA/金属錯体複合体とを反応させ、アミド結合(-CONH-)を介してナノ粒子をミスマッチDNAに担持する。

研究計画 基盤への固定化：正の表面電荷を持った親水性グリッド(BioPlus Grids, SPI Supplies 社)にミスマッチDNAに固定する。負の電荷を持つDNAは正の表面電荷を持った親水性グリッドに固定化される。

研究計画 加熱処理、有機物の除去 (応用展開1)：加熱処理を行いテンプレートの有機物を除去することでナノ粒子の精密プログラミング配列を行なう(応用1)。ナノ粒子の配列は透過電子顕微鏡(TEM)によって観測する。得られたTEMイメージによるナノ粒子の配列パターンがミスマッチ配列パターンと一致することを確認する。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

当該年度の所要額はおおむね使用した。試薬代等が当初の予想より安く抑えられたので次年度使用額が生じた。

(使用計画)

次年度使用額は来年度以降の少額備品購入目的として使用される。

## 13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(2)件 うち査読付論文 計(2)件

著者名		論文標題			
Norie Inukai, Tsuyoshi Kawai, Junpei Yuasa		One-Step Versus Multistep Equilibrium of Carbazole-Bridged Dinuclear Zinc(II) Complex Formation: Metal-Assisted -Association and -Dissociation Processes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chemistry - A European Journal	有	20	2   0   1   4	15159-15168	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/chem.201403036					

著者名		論文標題			
Junpei Yuasa, Hiroshi Ueno, Tsuyoshi Kawai		Sign Reversal of a Large Circularly Polarized Luminescence Signal by the Twisting Motion of a Bidentate Ligand			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chemistry - A European Journal	有	20	2   0   1   4	8621-8627	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/chem.201402268					

(学会発表) 計(6)件 うち招待講演 計(3)件

発表者名		発表標題	
湯浅 順平		Ratiometric Luminescence Thermometry Based on Europium(III) Complexes	
学会等名	発表年月日	発表場所	
Asian Photochemistry Conference	2014年11月09日～2014年11月09日	トリヴァンドラム、インド	

発表者名	発表標題	
湯浅 順平	Development of Molecular Systems for Sing Switchable Circularly Polarized Light	
学会等名	発表年月日	発表場所
アジア国際シンポジウム(招待講演)	2015年03月28日～2015年03月28日	日大船橋キャンパス(千葉県、船橋市)

発表者名	発表標題	
湯浅 順平、犬飼章恵、河合 壯	2つのイミダゾール部位を有する架橋型配位子の段階的錯形成機構	
学会等名	発表年月日	発表場所
第26回配位化合物光化学討論会	2014年08月06日～2014年08月06日	首都大学東京(東京都八王子市)

発表者名	発表標題	
湯浅 順平・上野 紘史・河合 壯	ピビリジン部位の回転モードによる円偏光発光の回転方向制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
光化学討論会	2014年10月11日～2014年10月11日	北海道大学(北海道札幌市)

発表者名	発表標題	
湯浅 順平	金属イオンとの超分子形成によって誘起される配位子間の 相互作用	
学会等名	発表年月日	発表場所
分子研研究会(招待講演)	2015年03月16日～2015年03月16日	岡崎カンファレンスセンター(愛知県岡崎市)

発表者名	発表標題	
湯浅 順平	架橋型配位子の超分子形成を利用した金属イオンセンシング	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第95回年会(招待講演)	2015年03月28日～2015年03月28日	日大船橋キャンパス(千葉県、船橋市)

〔図書〕計(1)件

著者名	出版社		
湯浅 順平、河合 剛	朝倉書店		
書名【発行確定】	発行年	総ページ数	
発光の辞典/8.2.4インテリジェント蛍光プローブ	2015	6	

## 14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

--