

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：32403

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14695

研究課題名（和文）DNAを鋳型とした金属錯体集積体の構築と機能性フィルムへの応用

研究課題名（英文）Construction of metal complex assemblies using DNA-template and the application for functional films

研究代表者

仲谷 学（Nakaya, Manabu）

城西大学・理学部・助教

研究者番号：10822554

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、チミン(T)を導入したサレン型白金(II)錯体や亜鉛(II)錯体の合成を行い、アデニン(A)オリゴマーと複合化させ、A-T相互作用により錯体分子を配列させることに成功した。アデニン5分子からなるオリゴマー（A-5mer）では、構造安定性が低く、集積化できなかった。一方で、A-10merやA-15merでは、錯体分子数に応じた吸収スペクトル変化を示したため、定量的に配列していることが示唆された。すなわち、核酸塩基導入により、分子数を正確に制御した錯体分子集積化に成功した。今後は、資質との複合化により複合薄膜の作成へと展開していく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、分子性金属錯体の集積化は有機溶媒や錯体濃度、その他様々な条件に起因するため次元性・配向性の制御が困難であった。本手法は、核酸塩基の導入のみが分子集積制御の鍵となっており金属錯体種に寄らないことから、あらゆる錯体分子に対応した新しい錯体分子集積化法を確立することができる。また、鋳型となるDNA鎖は塩基配列を自在に組み替えることができ、複数の金属錯体に異なる核酸塩基を導入することで異種錯体の混合配列も可能となる。すなわち、異なる機能を持つ金属錯体の複合化による多機能性材料の開発も可能となり、新たな機能性ナノ物質化学を開拓することができる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we synthesized salen-type platinum(II) and zinc(II) complexes with thymine(T) substituent, and hybridized them with adenine(A) oligomers.

We successfully arranged the complex molecules by A-T interaction. Oligomers consisting of five adenine molecules (A-5mer) had low structural stability and could not be formed the interactions. On the other hand, A-10mer and A-15mer showed absorption spectral changes depending on the number of complex molecules, suggesting that they were quantitatively aligned through A-T interactions. In other words, the nucleobase incorporation succeeded in the accumulation of metal complex molecules with a precisely controlled number of molecules. In the future, we will produce the thin films by compositing of the metal complex-DNA assembly with lipids.

研究分野：錯体化学、無機化学、生物無機化学

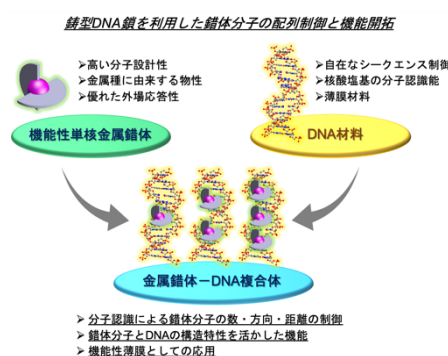
キーワード：金属錯体 DNA 自己集合 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

ナノ領域の化学は急速に発展し、機能性ナノ材料の開発を目指した分子や原子スケールでの構造制御や機能発現などの研究が盛んに行われている。中でも金属錯体は、有機配位子と金属種の組み合わせにより電子やスピンの基づく多彩な機能性を有することから、分子1つを素子と見なす分子素子の開発や、分子群の協同的な働きが示す双安定性を利用したスイッチング材料の開発など観点からもナノ材料への応用が注目されている。一方で、金属錯体などの分子性化合物はその優れた設計性にもかかわらず、分子間相互作用の制御が難しいために精密に配列制御されたナノスケール化の報告例は少ない。孤立系金属錯体では、逆ミセル法や金属ナノ粒子上への担持などによるナノ粒子作成は報告されているが、長距離秩序を持って分子を配列することは難しい。架橋配位子を用いた配位高分子では、溶液界面での錯形成により直接ナノシートを得るボトムアップ手法での金属錯体ナノシートの報告もあるが、得られる化合物の種類や機能性に限りあるのが現状である。金属錯体の物性・機能の研究は着実に発展しているが、分子デバイスへ展開するには錯体分子集積化における分子間相互作用の効果的な制御手法の確立が必須であり、新たな研究展開が待望されている。

2. 研究の目的

本研究では、任意の核酸塩基を置換基として導入した磁性錯体の合成を行い、相補的な核酸塩基から成るDNAポリマーを鋳型とした錯体分子の異方的な集積化および金属錯体-DNA複合フィルムの開発・機能開拓を目指す。また、金属錯体分子の配列制御において分子の数・方向・分子間距離を変調することで機能発現のメカニズムの解明・評価を行う。従来、機能性金属錯体は、主に有機配位子を設計・修飾することで分子配列制御および機能開拓が行われてきた。一部の配位高分子では、その異方性を活かした集積化やナノスケール化が行われてきたが、分子性錯体での集積化は有機溶媒や錯体濃度、その他様々な条件に起因するため次元性・配向性の制御が困難であった。本手法は、核酸塩基の導入のみが分子集積制御の鍵となっており金属錯体種に寄らないことから、あらゆる錯体分子に対応した新しい錯体分子集積化法を確立することができ、将来必要とされる金属錯体ナノ材料を得るための新しい設計指針を示すことができる極めて独創的な研究である。鋳型となるDNA鎖は塩基配列を自在に組み替えることができ、複数の金属錯体に異なる核酸塩基を導入することで異種錯体の混合配列も可能となる。すなわち、異なる機能を持つ金属錯体の複合化による多機能性材料の開発も可能となり、新たな機能性ナノ物質化学を開拓することができる。



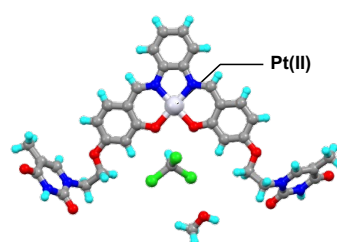
3. 研究の方法

アデニン(A)およびチミン(T)を導入したスピロクロソオーバー型コバルト(II)錯体や銅(II)二核風車型錯体を用いて鋳型チミン(T)鎖との複合化を行う。鋳型DNA鎖には、様々な長さ(10~100塩基)の核酸塩基オリゴマーを用いることで、複合分子数の精密な制御を検討する。複合化の評価にはUV-visおよびCDスペクトル測定を用いる。一本鎖DNAのみに観測される260nmのUVピークの消失および、DNA二重鎖の形成に伴ったCDピークを観測することで複合化の確認を行う。また、錯体分子の濃度を変えることによる滴定実験も行うことで、複合分子数の定量的な議論を行う。さらに、温度可変でのUVスペクトル測定(融解実験)を行うことで、二重鎖の開裂温度から複合体の熱安定性を議論する。熱安定性に加えて、pH変化および種々の有機溶媒添加条件においても同様に分光測定を行うことで、金属錯体-DNA複合体の外部環境変化への安定性を明らかにする。

4. 研究成果

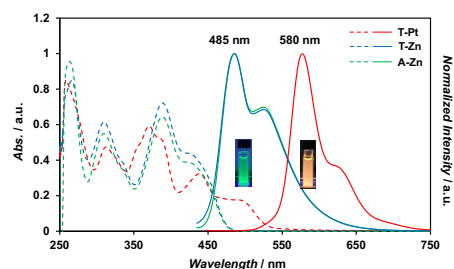
(1) 核酸塩基を導入した金属錯体の合成

核酸塩基(アデニンおよびチミン)を導入したサロフェン配位子を用いて亜鉛(II)および白金(II)錯体の合成を行った。溶液状態での物性測定に先立ち、結晶状態での分子集積状態を明らかにするため単結晶の作成を試みた。チミンを導入した白金錯体(以下、**T-Pt**)では、単結晶が得られ、X線構造回折測定により十分なデータが得られた(右図)。カウンターイオンが存在しないことからアルキル鎖を介して導入したチミンは脱プロトン化していないことが示唆される。



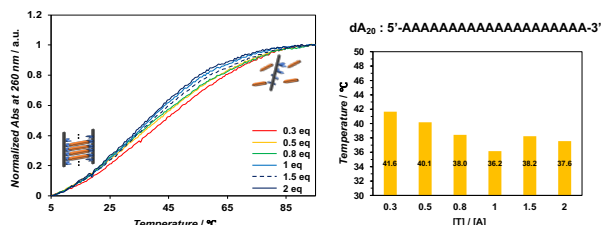
また、DMSO-H₂O混合溶媒中での紫外可視分光(UV-vis)および発光スペクトルを測定した

ところ、**T-Pt** の吸収スペクトルは、450–500 nm に MLCT 遷移に基づくピークとして観測された（右図）。発光スペクトルの発光極大波長は、580 nm に観測された。また、亜鉛錯体である A-Zn、T-Zn についても同様の測定を行ったところ、サロフェン型 Zn 錯体に見られる ILCT 由来の発光挙動が観測された。これらのことから、アルキル鎖を介して核酸塩基を導入しているため分光スペクトルは直接的に核酸塩基導入の影響を受けていないことがわかった。白金(II)錯体は白金中心の配列が光物性に大きく影響を与えるため、鋳型 DNA との複合化では、主に **T-Pt** を用いて実験を行った。



(2) 鋳型 DNA オリゴマーとの複合化

続いて、チミン部位を有する **T-Pt** と対となる任意の長さのアデニンオリゴマー（A-5mer, A-10mer, A-20mer）との複合化を検討し、分光学的性質の評価によって複合化の議論を行った。ここでは A-20mer との結果のみ示しているが（右図）、アデニンオリゴマーの濃度を一定とし、錯体分子濃度を変調させた吸収スペクトル測定では、錯体分子の割合が増えるにつれ 260nm の吸光度が減少した。これは一般的な DNA 二重鎖でも見られるように、核酸塩基のスタッキング効果は 260nm の吸光度の減少を与える。本複合化において、同様の現象が見られたことから、錯体分子と鋳型オリゴマーとが塩基対形成を介した相互作用をして規則的な配列化をすることで 260nm のピークが減少したと考えられる。一方、相互作用の熱安定性の指標となる融解温度（ T_m 値）が、2 当量以上の錯体分子添加後は系統的に減少した。まだ、らせん構造の二重鎖形成に由来する CD ピークも見られなかった。このことから、一般的ならせん構造を有する DNA 二重鎖のような集積状態ではなく、ラダー状の配列状態を形成していると考察した。本研究期間内では、複合状態での薄膜化までは至らなかったため、今後は薄膜化および機能開拓へと展開していく。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 5件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Iwai Yuudai, Nakaya Manabu, Tsuji Yuta, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki, Ohtani Ryo	4. 巻 -
2. 論文標題 Giant anisotropic thermal expansion of copper-cyanido flat layers with flexible copper nodes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4CC01232A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Izumiyama Naoki, Fujii Shun, Kato Kiichi, Tokunaga Ryuya, Hayami Shinya, Nakaya Manabu	4. 巻 53
2. 論文標題 Spin-crossover cobalt(<scp>ii</scp>) complexes exhibiting temperature- and concentration-dependent optical changes in solution	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9547 ~ 9553
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4DT00433G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Iwai Yuudai, Imamura Yuki, Nakaya Manabu, Inada Miki, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki, Ohtani Ryo	4. 巻 62
2. 論文標題 Janus-Type Mixed-Valent Copper?Cyanido Honeycomb Layers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 18707 ~ 18713
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.3c03100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusumoto Sotaro, Inaba Kazumasa, Suda Harutoshi, Nakaya Manabu, Tokunaga Ryuya, Thu?ry Pierre, Haruki Rie, Kanazawa Tomoki, Nozawa Shunsuke, Kim Yang, Hayami Shinya, Koide Yoshihiro	4. 巻 62
2. 論文標題 Cooperative Spin-State Switching and Vapochromism of Mononuclear Ni(II) Complexes by Pyridine Coordination/Decoordination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16222 ~ 16227
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.3c02776	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Shun, Yagi Hajime, Kawaguchi Tomohiro, Ishikawa Mitsuru, Izumiyama Naoki, Nakaya Manabu	4. 巻 52
2. 論文標題 pH-driven optical changes of platinum(<scp>ii</scp>) complexes having carboxy-appended salophen ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 10206 ~ 10212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT00956D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Yoshihiro, Kusumoto Sotaro, Sugimoto Akira, Nakaya Manabu, Hayami Shinya	4. 巻 23
2. 論文標題 Crystal Design for Tuning the Mechanical Flexibilities of M(salophen) Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 2013 ~ 2017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c01398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusumoto Sotaro, Oishi Karin, Nakaya Manabu, Suzuki Ryo, Tachibana Masaru, Kim Yang, Koide Yoshihiro, Hayami Shinya	4. 巻 24
2. 論文標題 Multi-faceted elastic flexibility of 1-naphthyl and 9-anthryl 2,2':6',2''-terpyridine crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 8303 ~ 8308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE01167K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Iwai Yuudai, Nakaya Manabu, Ohtsu Hiroyoshi, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Zero area thermal expansion of honeycomb layers <i>via</i> double distortion relaxation in (PPh₄)[Cu₂(CN)₃]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5880 ~ 5884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00878E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sugimoto Akira, Kusumoto Sotaro, Nakaya Manabu, Sekine Yoshihiro, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 24
2. 論文標題 Modulation of the elasticity of single crystal, 1-D metal dimethylglyoximate complexes <i>via</i> solid solution effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4656 ~ 4660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00402J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Zenno Hikaru, Sekine Yoshihiro, Nakaya Manabu, Akita Motoko, Kosumi Daisuke, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 28
2. 論文標題 A Ferroelectric Metallomesogen Exhibiting Field - Induced Slow Magnetic Relaxation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202103367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103367	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Manabu Nakaya, Naoki Izumiyama
2. 発表標題 Spin state changes of luminescent cobalt(II) complexes bearing bulky substituent in the solid state and solution
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤井駿、仲谷学
2. 発表標題 アデニンオリゴマーを鋳型とした選択的水素結合による白金(II)錯体の集積制御
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年

1．発表者名 Manabu Nakaya
2．発表標題 CO ₂ -induced spin state switching of a porous molecular crystalline cobalt(II) complex
3．学会等名 Post-PDSTM, 1st International Conference on Spin Transition (招待講演) (国際学会)
4．発表年 2023年

1．発表者名 Manabu Nakaya, Shun Fujii
2．発表標題 Acid- and base-induced reversible luminescence change of carboxy-appended platinum(II) complexes
3．学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 藤井駿、仲谷学
2．発表標題 核酸塩基を導入したシッフ塩基錯体の合成と光学特性評価
3．学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 藤井駿、仲谷学
2．発表標題 酸・塩基応答を示す発光性白金(II)錯体の合成
3．学会等名 錯体化学若手の会 夏の学校2023
4．発表年 2023年

1．発表者名 藤井駿、仲谷学
2．発表標題 カルボン酸置換基を有するサロフェン型白金(II)錯体の外部刺激に応答した発光特性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 泉山直輝，仲谷学
2．発表標題 溶液中で発光特性を示すスピנקロスオーバーコバルト二価錯体の合成
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 藤井駿，仲谷学
2．発表標題 水素結合型白金二価錯体の合成と発光特性
3．学会等名 錯体化学会第72回討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 泉山直輝，仲谷学
2．発表標題 動的な置換基を有するコバルト二価錯体の合成と磁気特性評価
3．学会等名 錯体化学会第72回討論会
4．発表年 2022年

1. 発表者名 藤井駿, 仲谷学, 泉山直輝
2. 発表標題 カルボン酸置換基を導入したサロフェン型Pt(II)錯体のpH応答性による発光特性の評価
3. 学会等名 錯体化学若手の会 夏の学校2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------