

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA”

DNA has a structural basis to array functionalized building blocks. We have investigated the synthesis of a series of artificial oligonucleotides, $d(5'-GH_nC-3')$ ($n = 1-5$), using hydroxypyridone nucleobases (**H**) as flat bidentate ligands (Fig. 1). Right-handed double helices of the oligonucleotides, $nCu^{2+} \cdot d(5'-GH_nC-3')_2$ ($n = 1-5$), were quantitatively formed through Cu^{2+} -mediated alternative base pairing ($H-Cu^{2+}-H$), where the Cu^{2+} ions incorporated into each duplex were aligned along the helix axes inside the duplexes with the $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ distance of $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. The Cu^{2+} ions were coupled ferromagnetically with one another through unpaired d electrons to form magnetic chains.

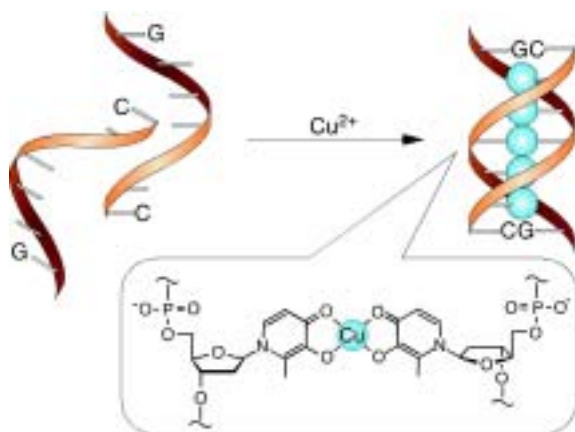


Fig. 1 Schematic representation of Cu^{2+} -mediated duplex formation between two artificial DNA strands in which hydroxypyridone nucleobases replace natural bases.

1-(1)-2) *Science*, **299**, 1212-1213 (2003)

(2) “Quantitative Formation of Sandwich-Shaped Trinuclear Silver(I) Complexes and Dynamic Nature of Their (*P*)↔(*M*) Flip Motion in Solution”

This study has been directed toward the flip motion of the helical structures of trinuclear Ag_3L_2 complexes with disk-shaped ligands bearing three coordination sites as shown in Fig. 2. The ligands possess three metal ligands and three *p*-tolyl groups attached to the central benzene ring,

where three *p*-tolyl groups are introduced so as to force the neighboring flat metal ligands out of the plane of the central aromatic ring. Such ligands would self-assemble to form sandwich-shaped architectures with appropriate metal ions favoring linear coordination geometry such as Ag^+ ions. For example, in the Ag_3L_2 complexes, all the exterior rings could possibly tilt toward the same direction and result in the formation of helical structures in the (*P*) and (*M*) forms, between which flip motion may take place and allow the ring rotation retaining coordination bonds. We found the quantitative formation of sandwich-shaped trinuclear Ag^+ complexes with two disk-shaped ligands bearing three thiazolyl (**1**) or 2-pyridyl groups (**2**) as the coordination sites. The helical structure of the resulting entity Ag_3L_2 was determined by single-crystal X-ray analysis, and variable-temperature 1H NMR measurements revealed that the dynamic behavior (i.e. (*P*)↔(*M*) flip motion) of these complexes is remarkably affected by the ring size of the ligands attached to the central benzene ring.

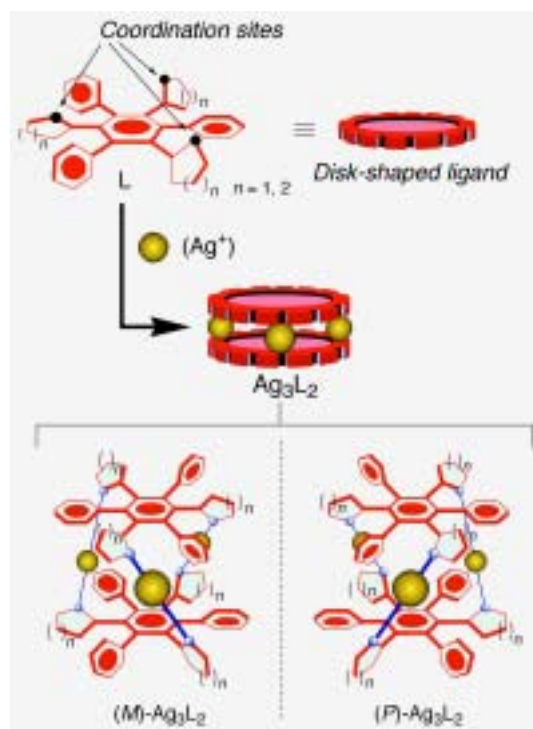


Fig. 2 Schematic representation of the formation of sandwich-shaped trinuclear Ag_3L_2 complexes using disk-shaped tridentate ligands.

1-(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5182-5185 (2003)

研究ハイライト

(1) “人工 DNA を用いた金属の自発的配列化”

DNA は、機能性ビルディングブロックを配列するための基本構造を有している。我々は、平面性の二座配位子であるヒドロキシピリドン型核酸塩基 (**H**) を用い、一連の人工オリゴヌクレオチド $d(5'-GH_nC-3')$ ($n = 1-5$) の合成研究を行った (図 1)。その結果、銅イオンが誘起する人工塩基対を介して、右巻き二重らせん $nCu^{2+} \cdot d(5'-GH_nC-3')_2$ ($n = 1-5$) が定量的に形成された。それぞれの二重鎖に取り込まれた銅イオンはらせん軸上に配列し、銅-銅間の距離は $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であった。銅イオン上のペアをつくらぬ d 電子はお互いに強磁性的に相互作用し、マグネット鎖を形成した。

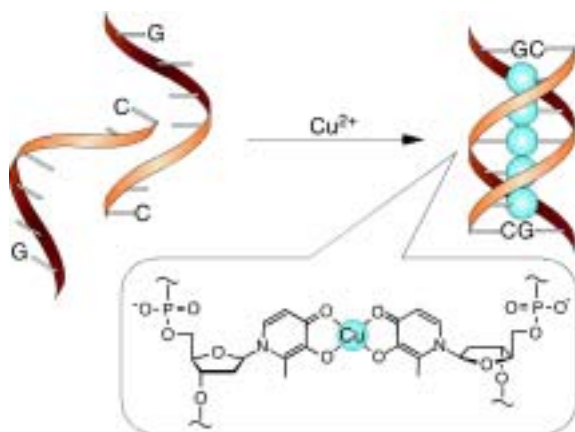


図 1 天然型核酸塩基がヒドロキシピリドン型核酸塩基に置き換わった 2 本の人工 DNA 鎖が、銅イオンにより二重鎖を形成する様子を表したスキーム。

1-(1)-2) *Science*, **299**, 1212-1213 (2003)

(2) “サンドイッチ型銀三核錯体の定量的合成、およびそれらの溶液中における (P) ⇌ (M) フリップ運動の動的挙動”

本研究は、図 2 に示すように、3 つの配位部位をもつディスク型配位子を含む、銀三核錯体 Ag_3L_2 のらせん構造のフリップ運動に関するものである。この配位子は、中央のベンゼン環に 3 つの金属配位子と 3 つの *p*-トリル基が結合している。これらの 3 つの *p*-トリル基は、隣接する 3 つの金属配位子平面が中央

のベンゼン環平面と平行にならないように導入されている。このような配位子は、銀イオンのような直線配位構造を好む金属イオンとともに自発的に集合し、サンドイッチ型錯体を形成することが期待される。例えば、 Ag_3L_2 錯体においては、周囲の環が同じ側に傾いた結果、(P) および (M) 型のらせん構造を生成しうる。実際、配位子として 3 つのチアゾリル基 (1) あるいは 2-ピリジル基 (2) を配位部位としても 2 種類のディスク型配位子は、サンドイッチ型をした銀三核錯体を生成することが見出された。これらのらせん構造は、 Ag_3L_2 錯体の X 線構造解析により確認された。また、温度可変 1H NMR により、(P) および (M) 型間のフリップ運動の動的性質は、中央のベンゼン環に結合する配位子のサイズに大

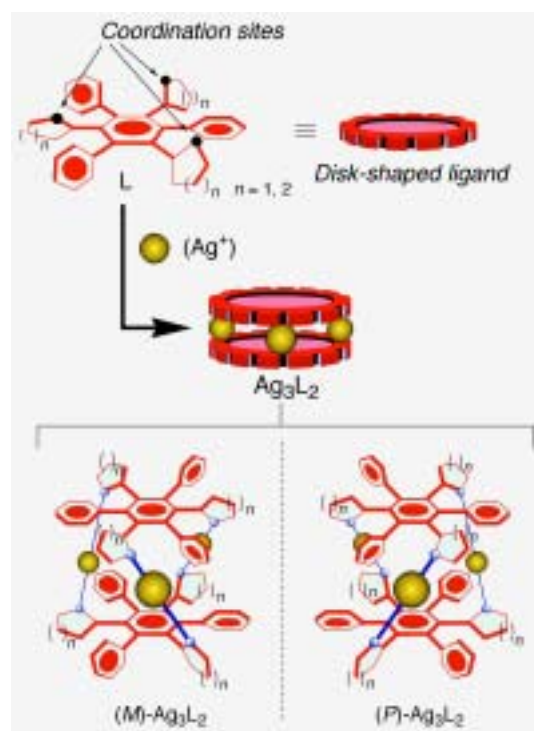


図 2 ディスク型配位子を用いたサンドイッチ型銀三核錯体の形成と (P) および (M) 型のらせん構造

きく影響されることがわかった。

1-(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5182-5185 (2003)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) J. Chiba, K. Tanaka, Y. Ohshiro, R. Miyake, S. Hiraoka, M. Shiro and M. Shionoya, "Artificial Nucleosides Possessing Metal Binding Sites at the 3'- and 5'-Positions of the Deoxyribose Moieties", *J. Org. Chem.*, **68**, 331-338 (2003).
- 2) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama and M. Shionoya, "A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA", *Science*, **299**, 1212-1213 (2003).
- 3) S. Hiraoka, K. Harano, T. Tanaka, M. Shiro and M. Shionoya, "Quantitative Formation of Sandwich-Shaped Trinuclear Silver(I) Complexes and Dynamic Nature of Their (*P*)[±] (*M*) Flip Motion in Solution", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5182-5185 (2003).
- 4) S. Aketani, K. Tanaka, K. Yamamoto, A. Ishihama, H. Cao, A. Tengeiji and M. Shionoya, "Role of a Nonnatural β -C-Nucleotide Unit in DNA as Template for DNA and RNA Synthesis and as Substrate for Nucleolytic Digestion", *Eur. J. Phram. Sci.*, **20**, 43-51 (2003).
- 5) K. Tanaka, Y. Yamada, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, Y. Takezawa, M. Yori, M. Shiro and M. Shionoya, "Artificial Metallo-DNA: Structural Control and Discrete Metal Assembly", *Nucleic Acids Research Supplement No. 3*, 121-122 (2003).
- 6) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama and M. Shionoya, "Artificial Metallo-DNA: Structural Control and Discrete Metal Arrays by Metal-Mediated Base Pairing", *Biomolecular Chemistry – A Bridge for the Future –*, 170-171 (2003).

2. 総説・解説

- 1) 塩谷光彦：「人工 DNA をつくる（分担執筆、監修：難波 進）」，ナノテクノロジーハンドブック 4 編，オーム社，2 章 (2003).

3. 著書

- 1) 塩谷光彦，平岡秀一：「イオン性液体- 開発の最前線と未来-」（分担執筆，監修：大野弘幸），シーエムシー出版，(2003)，pp 90-98.

4. その他

- 1) 毎日新聞，毎日新聞 Web ニュース，DIGITAL クリップ（2003 年 2 月 21 日）「DNA の中心に金属-東大グループ合成に初成功。ナノ電線開発に道」
- 2) 日刊工業新聞（2003 年 2 月 21 日）「銅イオンを並べた人工 DNA- 東大が合成に成功。ナノテクに応用」
- 3) nanotechweb.org/news, nanotech-now.com/news（2003 年 2 月 21 日）「DNA strings along metal atoms」
- 4) 時事通信関連：JIJI PRESS NEWS、BIGLOBE ニュース、LYCOS ニュース、Yahoo!ニュース、@nifty:NEWS（2003 年 2 月 21 日）「金属イオン並んだ人工 DNA 合成=ナノテクへの応用に期待- 東大」
- 5) 共同通信関連：FLASH24，室蘭民報，デーリー東北新聞，山形新聞，北日本新聞，北國新聞，福井新聞，茨城新聞，上毛新聞，山梨日日新聞，静岡新聞，岐阜新聞，山陰中央新報，徳島新聞，高知新聞，長崎新聞，宮崎日日新聞，南日本新聞（2003 年 2 月 21 日）「DNA の中に銅のひも- 東大，ナノテクに新技術」
- 6) 東奥日報，福井新聞，山陽新聞，熊本日新聞，琉球新報，goo ニュース，京都新聞 Web ニュース，くまにちコムニュース（2003 年 2 月 21 日）「DNA の中に銅イオンのひも-東大が初成功。ナノテクへの応用期待」

- 7) *Materials Today* (2003 年 2 月 21 日) 「Biomolecules organize nanomaterials」
- 8) Highlights in *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3204-3206 (2003). 「Metal-Mediated DNA Base Pairing and Metal Arrays in Artificial DNA: Towards New Nanodevices」
- 9) *OKAZAKI*, **7**, 2 (2003). 「人工 DNA 中に並べた磁石アレイ」
- 10) 朝日新聞 (2003 年 9 月 17 日) 「混ぜるだけでナノテク素材 : DNA 使って銅線開発」
- 11) *Technology Review* (2003 年 9 月 18 日) 「Artificial DNA stacks metal ions」
- 12) *The Latest Technology Research News* (2003 年 9 月 24 日) 「Artificial DNA stacks metal ions」