

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Direct conductance measurement of individual metallo-DNA duplexes”

DNA, which is one of the typical biopolymers, has great potentials for the application to nano-sized electric wires and devices. Therefore, various chemical modifications of the DNA structures have been developed. In contrast, we have constructed metallo-DNAs in which natural base-pairs are replaced with artificial metal base-pairs to realize optional programming for metal sequences within the DNA duplexes and triplexes. Herein we demonstrate the first direct charge transport measurement of individual metallo-DNA duplexes using single-molecule break junctions. As a result, we found that the metallo-DNAs showed similar conductance to natural DNAs. In addition, it was suggested that the conductance was enhanced by increase in the number of metal ions. In contrast, drastic decrease of the conductance was observed in the metal-free DNAs possessing a mismatch-like base-pair. Therefore, it is remarkable that the electrical properties of metallo-DNA-bridged devices can be efficiently switched on-and-off by sequentially alternating the treatments with EDTA and metal ions.

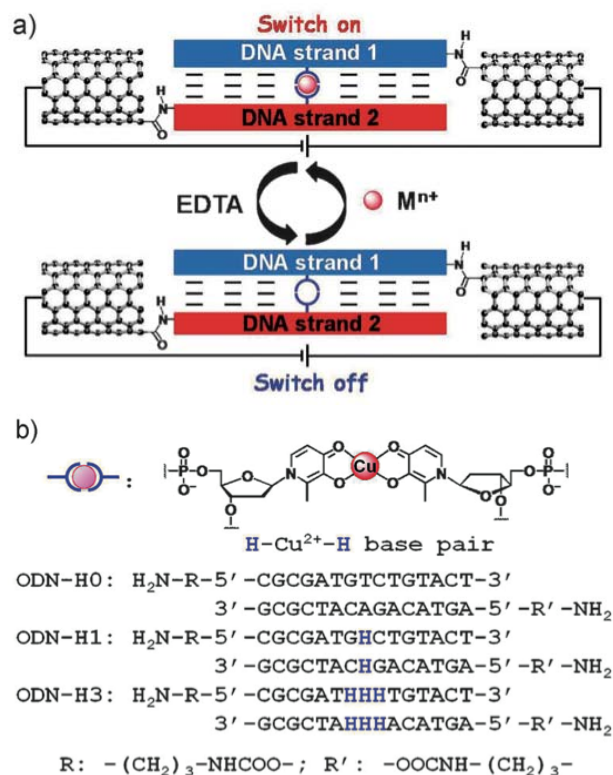


Fig. 1 (a) Schematic representation of the sensing process. (b) The molecular structure of the Cu²⁺-mediated base pair based on hydroxypyridone nucleobases (H) and the DNA sequences used in this study.

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8886 (2011)

(2) “Encapsulation versus aggregation of metal-organic cages controlled by guest size variation”

Dinuclear cationic nano-cages developed by us can encapsulate several anionic guest molecules efficiently through electrostatic interaction. Herein we found that the binding mode of anionic guest molecules (inside vs outside) was varied with the size and the stoichiometry of the guest molecules. For example, guest molecules possessing suitable size for inclusion within the cage could be encapsulated. In contrast, bigger guest molecules bound to outside of the cages to cause precipitation through connecting the cationic cages by anionic guest molecules from outside.

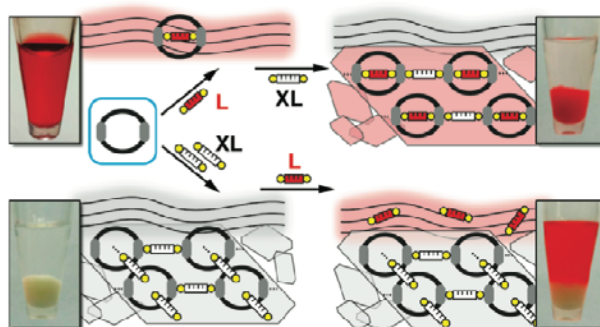
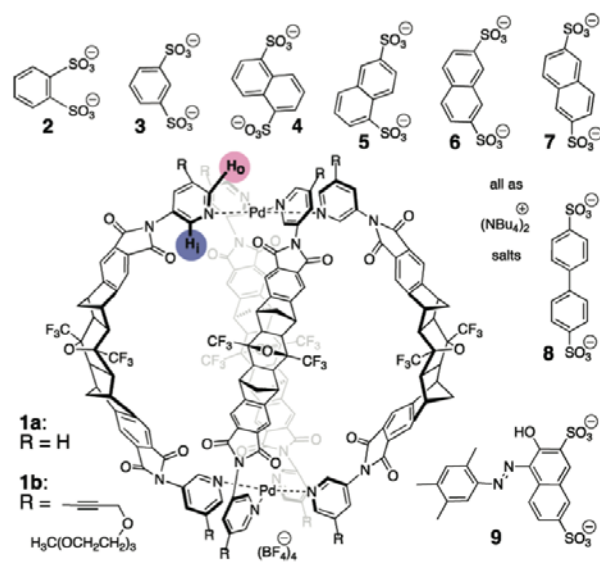


Fig. 2 The molecular structures of dinuclear palladium nano-cages **1a** and **1b**, and anionic guest molecules **2-9** used in this study, and schematic representation of aggregation behaviors depending on the size and order of the addition of guest compounds.

1.(1)-2) *Inorg. Chem.*, **50**, 4689 (2011)

研究ハイライト

(1) 金属錯体型 DNA の電気伝導度の直接測定

代表的な生体高分子の一つである DNA は、ナノサイズの電線やデバイスとしての利用が期待されていることから、これまでに様々な化学修飾が施されてきた。一方で我々は、天然の水素結合型塩基対を金属錯体型塩基対へと置換した金属錯体型人工 DNA を構築し、DNA 二重鎖・三重鎖を鋳型とした様々な金属イオンの配列プログラミングを達成してきた。そこで今回、金属錯体型人工 DNA をカーボンナノチューブナノギャップに共有結合的に接続することにより、電気伝導度の直接測定を行うことを試みた。その結果、金属錯体型人工 DNA 二重鎖は天然型 DNA と同様の伝導性を示し、金属イオンの数を増加すると伝導度が上昇する傾向が観測された。一方で金属イオンを加えない場合は、伝導性の著しい低下が見られた。このことから、金属イオンの添加・除去による電導性の制御など、金属錯体型人工 DNA のナノデバイスへの応用が期待される。

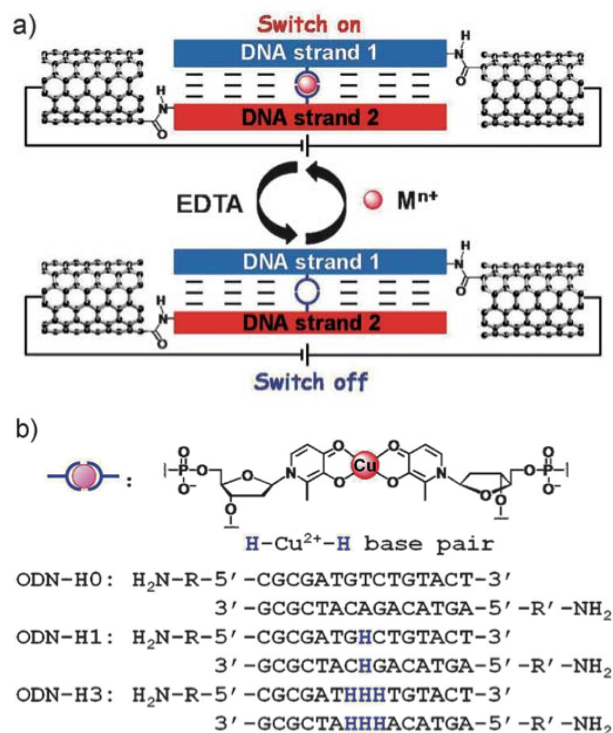


図1 (a)測定およびプロセス概略図, (b)銅(II)錯体型人工 DNA の化学構造式と用いた DNA 配列 (H: hydroxypyridone nucleobase)。

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8886 (2011)

(2) ゲスト分子サイズに応じた二核錯体型ナノケージの包接・凝集挙動

我々が開発した二核錯体型カチオン性ナノケージは、内部ナノ空間に静電相互作用によって様々なアニオン性ゲスト分子を効率的に取り込むことができる。今回、ゲスト分子のサイズや当量に応じて、添加ゲスト分子がナノケージの内側もしくは外側に結合することを見出した。例えば、サイズが内部空間に適合する場合には、ゲスト分子はナノケージ内孔に選択的に包接された。一方、サイズが大きいゲスト分子の場合にはケージ外部に結合し、その結果、ゲスト分子によってナノケージが架橋されることにより凝集が生じることが明らかとなった。

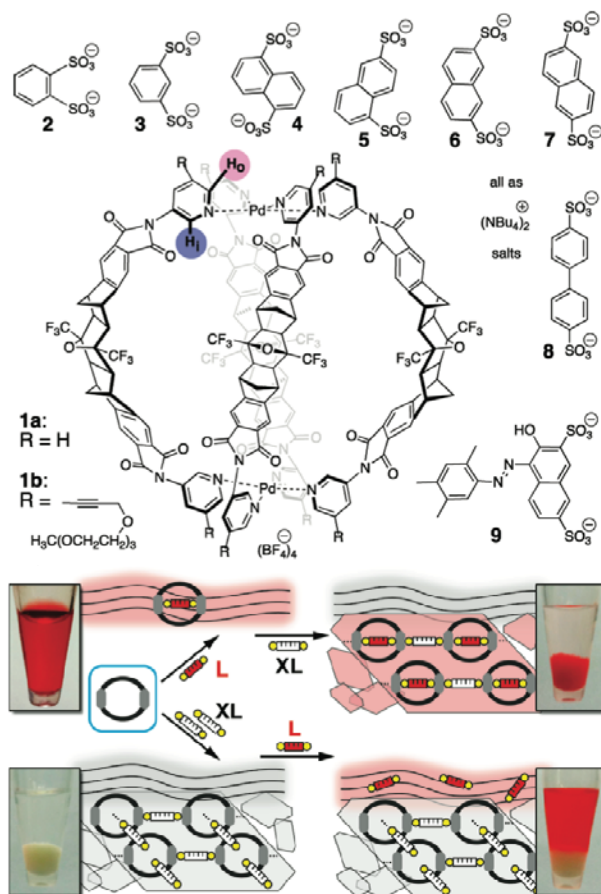


図2 二核パラジウム錯体型ナノケージ 1a, 1b および用いたゲスト分子 2-9 の化学構造式と、ゲスト分子のサイズと添加順に応じた凝集挙動の模式図。

1.(1)-2) *Inorg. Chem.*, **50**, 4689 (2011)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Tashiro, Y. Ogura, S. Tsuboyama, K. Tsuboyama and M. Shionoya, "Chiral Recognition of α -Amino Acids by an Optically Active (2*S*,5*S*,8*S*,11*S*)-2,5,8,11-Tetraethyl Cyclen Cobalt(III) Complex", *Inorg. Chem.*, **50**, 4-6 (2011).
- 2) G. H. Clever, W. Kawamura and M. Shionoya, "Encapsulation versus Aggregation of Metal–Organic Cages Controlled by Guest Size Variation", *Inorg. Chem.*, **50**, 4689-4691 (2011).
- 3) S. Liu, G. H. Clever, Y. Takezawa, M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo and M. Shionoya, "Direct Conductance Measurement of Individual Metallo-DNA Duplexes within Single-Molecule Break Junctions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8886-8890 (2011).

2. 総説・解説

- 1) E. Stulz, G. H. Clever, M. Shionoya and C. Mao (Eds.), "DNA in a Modern World", *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5633-5635 (2011).

3. 著書

4. その他