

## 平成 25 年度 傾斜的研究費（全学分） 研究報告書

## 【研究費区分】:

⑤国際共同研究支援枠

【研究代表者所属】: 都市環境学部・分子応用化学コース

【研究代表者氏名】: 久保由治

【研究代表者氏名フリガナ】: クボユウジ

【研究代表者職】: 教授

## 【国内研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・都市環境学部分子応用化学コース,久保由治,教授
- ・都市環境学部分子応用化学コース,西藪隆平,助教

## 【国外研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・ボーリンググリーン州立大学化学科,Pavel Anzenbacher, Jr.,准教授
- ・ボーリンググリーン州立大学化学科,南 豪,博士研究員
- ・ボーリンググリーン州立大学化学科,Nina A. Esipenko,博士課程学生

【研究課題名】: 超分子センサーアレイによる PCR リアルタイム定量モニタリング法の開発

## 【研究実績の概要（600～800 字程度で記入。図、グラフ等の使用も可。）】

本研究では、ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)において DNA が伸長する際にピロリン酸イオンが副生成物として生成することに着目し、その検出を目的としてピロリン酸イオンと結合できる配位亜鉛共役型フェニルボロン酸の合成が首都大学東京で実施された。得られた配位亜鉛共役型フェニルボロン酸はカテコール系蛍光色素である *m*-カルボキシフェニルフルオロンとボロン酸エステル結合を介して超分子複合体を形成する。当該複合体はピロリン酸イオンと結合親和性をもち、そのイオンとの錯体形成にともなって、*m*-カルボキシフェニルフルオロンが遊離した。その結合交換は蛍光増大を導き、ピロリン酸イオンの検出を可能にした。当該分子系を組み込んだ超分子センサーアレイが共同研究先の Pavel Anzenbacher, Jr.,グループ（ボーリンググリーン州立大学（アメリカ合衆国・オハイオ州））で構築され、線形判別法にもとづくケモメトリック解析をおこなったところ、ヌクレオチドを含む種々のリン酸イオン類からピロリン酸イオンを判別できることが見出された。これらの結果のもと、当該分子系存在下において PCR がおこなわれ、当該分子系による選択的なピロリン酸イオンの蛍光検出にもとづいた DNA 増幅のリアルタイムモニタリングが達成された。以上の結果から、分子センサーを用いる当該手法が、従来の生物発光型 Pyrosequencing 法に替わる新しい PCR リアルモニタリング法として適用できるものとして期待される。現在、その定量解析性に関する詳細を調べている。

## 【学会発表（発表題目、発表大会名、年月を記入）】

- ・ Y. Kubo, Boronate Microparticles: Preparation, Characterization, and Functionalization, Invited lecture at Bowling Green State University (USA), April 9, 2013. （招待講演）

- Y. Kubo, Boronate microparticles: preparation, characterization, and functionalization, Third Biannual Conference on Catalysis and Sensing for the Environment (CASE), Texas, USA, April 13, 2013. (招待講演)
- R. Nishiyabu and Yuji Kubo, Dansyl-containing Boronate Hydrogel Film as Fluorescent Chemosensor for Copper(II) Ion in Water, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry (ISACS10), Kyoto, June 20, 2013.
- R. Nishiyabu and Y. Kubo, Self-Assembled boronates Microparticles: Preparation, Characterization, and Functionalization, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry (ISACS10), Kyoto, June 20, 2013.
- N. A. Esipenko, T. Minami, Y. Kubo, Y. Sugino, R. Nishiyabu, and P. Anzenbacher, Jr., Real-Time Quantitative Monitoring of PCR by a Simple Supramolecular Sensor, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry (ISACS10), Kyoto, June 20, 2013.
- R. Nishiyabu and Y. Kubo, A boronate self-assemble with embedded Au nanoparticles: preparation, characterization, and the catalytic activity, 15th Asian Chemical Congress 2013, August 21, 2013. (依頼口頭発表)
- 久保由治・江口大地・松本亜早紀・須田優紀江・西藪隆平・紫垣晃一郎・金子昌巖, 有機デバイスへの適用を指向したチオフェン共役型ボロンジベンゾピロメテン系色素の合成と物性, 発表番号: 2A05, 第24回基礎有機化学論会, 学習院大学目白キャンパス, 2013年9月6日.
- 杉野康行・藤原成香・西藪隆平・久保由治, ボロネートマイクロ粒子の界面機能化に基づく白色発光ケモセンサーの開発, 発表番号: 1P043, 第24回基礎有機化学論会, 学習院大学目白キャンパス, 2013年9月5日.
- 神谷夕夏・西藪隆平・久保由治, ボロネートゲルフィルム型センサーアレイの構築, 発表番号: 2P087, 第24回基礎有機化学論会, 学習院大学目白キャンパス, 2013年9月6日.
- 近藤拓弥・大塚薫・西藪隆平・久保由治, 蛍光性ベンゾジアザボロールキャピタンドの配座制御とゲスト応答特性, 発表番号: 2P105, 第24回基礎有機化学論会, 学習院大学目白キャンパス, 2013年9月6日.
- Yuji Kubo, Boronate self-assembles; from sensor ensembles to microparticles, Chemonostics: Chemical receptors in the development of simple diagnostic devices, Bath, UK, November 28, 2013. (招待講演)
- 杉野康行・藤原成香・西藪隆平・久保由治, ボロネートマイクロ粒子の界面機能化に基づく白色発光ケモセンサー, 発表番号: O-14, 第40回有機典型元素化学討論会, 近畿大学, 2013年12月5日.
- 松本亜早希・柳生悠衣・西藪隆平・久保由治, ピナコールボリル基を有するボロンジベンゾピロメテン系色素の合成と化学刺激応答性, 発表番号: 1E6-36, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014年3月27日.
- 神谷夕夏・杉野康行・善積貴也・西藪隆平・久保由治, 蛍光色素をグラフトさせたボロネートマイクロ粒子の合成と性質, 発表番号: 2C6-50, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014年3月28日.
- 小澤歩未・杉野康行・西藪隆平・久保由治, AIE型ボロネートナノ粒子の調整と物性評価, 発表番号: 2C6-49, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014年3月28日.
- 坂口貴紀・南豪・Esipenko Nina・西藪隆平・久保由治・Anzenbacher Jr Pavel, 超分子センサーアレイにもとづくピロリン酸イオンセンシング, 発表番号: 3A6-56, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学 東

山キャンパス, 2014 年 3 月 29 日.

- ・ 杉野康行・清水藍・西藪隆平・久保由治, テトラフェニルエチレンを成分とするボロネートナノロッドの調製とマルチカラー発光, 発表番号: 4A5-37, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 30 日.
- ・ 藤原成香・西藪隆平・久保由治, パラジウム担持型ボロネートマイクロ粒子の合成とその触媒機能, 発表番号: 4A5-35, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 30 日.
- ・ 須田優紀江・磯崎あゆ美・西藪隆平・久保由治, ボロンジベンゾピロメテン系色素をコアとするチオフェン dendrimer の合成, 4A5-41, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 30 日.
- ・ 松本亜早希・江口大地・西藪隆平・薬師寺秀典・紫垣晃一郎・金子昌巖・久保由治, バタフライ形状をもつボロンジベンゾピロメテン系 DSSC 用色素の合成, 発表番号: 4A5-42, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 30 日.

【論文発表又は著書発行 (発表題目, 著者, 発表誌又は出版社, 年月を記入)】

- ・ S. Ozawa, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Nanospherical aggregation of isothiuronium-terminated amphiphilic polythiophene: Preparation and vapor-phase detection of volatile organic compounds, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2014**, *14*, 6624–6631.
- ・ Y. Kubo, D. Eguchi, A. Matsumoto, R. Nishiyabu, H. Yakushiji, K. Shigaki and M. Kaneko, Boron-dibenzopyrromethene-based organic dyes for application in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 5204–5211.
- ・ R. Nishiyabu, Y. Sugino, and Y. Kubo, White light emitting boronate microparticles for potential use as reusable bright chemosensors in water, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 9869–9871.
- ・ K. Otsuka, T. Kondo, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Solvent-manipulated guest binding and signaling of a fluorescent resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaboryl D- $\pi$ -A conjugation flaps, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 5782–5787.
- ・ S. D. Bull, M. G. Davidson, J. M. H. van den Elsen, J. S. Fossey, A. T. A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, and T. D. James, Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 312–326.

【科学研究費補助金への応募状況, 採択状況】

- ・ 平成 25 年度研究代表・基盤研究 (B) 「含ホウ素自律組織体を協働性担体とする金ナノクラスター触媒の開発」, 研究代表者久保由治, 採択 5,700 千円
- ・ 平成 25 年度研究代表・挑戦的萌芽研究 「近赤外吸収色素内包型チオフェン dendrimer による革新的太陽電池用光捕集増感剤開発」, 研究代表者久保由治, 採択 1,300 千円
- ・ 平成 26 年度研究・挑戦的萌芽研究 「有機系太陽電池への適用を指向した近赤外光増感アップコンバージョン分子系の創製」, 研究代表者久保由治, 交付内定 1,200 千円

【国等の提案公募型研究費，企業からの受託研究費・共同研究費の獲得状況】

- ・企業共同研究費：1,000 千円

【その他社会貢献】

[公的審議会・委員会等の公的貢献，生涯学習支援・普及啓発，国際貢献・国際交流等]

- ・日本学術振興会書面審査委員

【研究成果による特許等の工業所有権の出願・取得状況】

(工業所有権の名称，発明者，権利者，工業所有権の種類・番号，出願年月日，取得年月日)

- ・久保由治・金子昌巖・薬師寺秀典・紫垣晃一郎，新規化合物及びそれを含む光電変換素子，特願 2014-22658，2014 年 2 月 7 日.
- ・久保由治・紫垣晃一郎・金子昌巖，新規化合物及びそれを用いた光電変換素子，PCT/JP2014/55243，2014 年 3 月 3 日.
- ・久保由治・西藪隆平・酒井亮・海寶篤志・萬ヶ谷康弘，パラジウム粒子を有機高分子に担持した複合体，特願 2014-47843，2014 年 3 月 11 日.

【研究分担額】

(研究代表者・分担者名，所属，金額 (円))

- ・なし