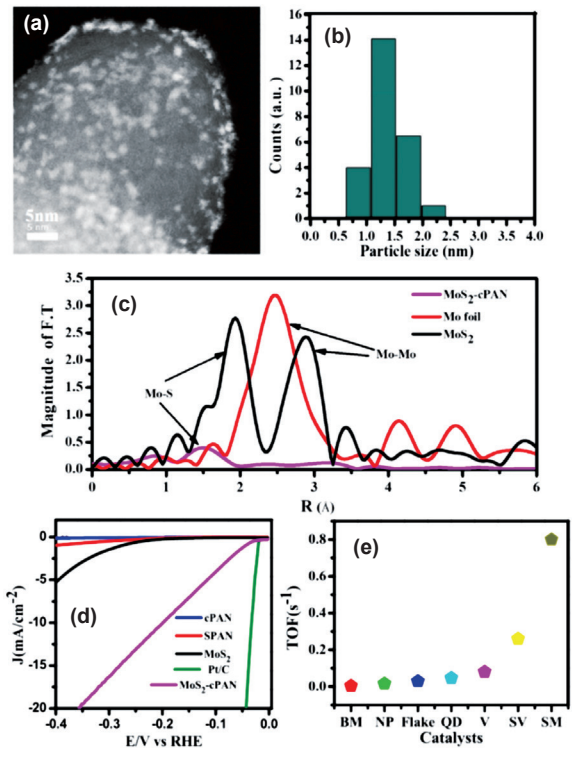
應用碳化聚丙烯腈上固定化硫化鉬單分子於氫氣析出反應

台灣科技大學化學工程系黃炳照教授研究團隊設計在碳化聚丙烯腈 (carbonized PAN, cPAN) 分子上固定化硫化鉬單分子的電催化劑 (MoS_2-cPAN)，它具有大量的活性位置，並保有對氫氣析出反應的高位置活性。首先，通過 SPAN 與鋰金屬的電化學反應，在 cPAN 分子表面上形成 Li_2S-cPAN。利用鋰在 SPAN 上的特殊鍵結型態，接著利用物種間 (鋰與鉬) 的電位差，使 Li_2S-cPAN 與鉬離子反應後形成的 cPAN 分子表面上固定化的硫化鉬單分子。從研究結果來看，TEM 影像估計單分子硫化鉬尺寸約為 1.31 nm (圖 (a) 及 (b))，而被固定化的硫化鉬單分子在 EXAFS 光譜上顯示明顯的鉬 - 硫鍵結，但沒有金屬 - 金屬鍵結 (圖 (c))。另外，從硫化鉬單分子的低配位數和最大化利用率，使得 MoS_2-cPAN 在氫氣析出反應上，以高 100 倍的交換電流密度 (J) 和 TOF 明顯優於塊材硫化鉬 (圖 (d) 及 (e))。此研究使用 TLS BL24A1 與 BL07A1 光束線。



⊙ (a) MoS_2-cPAN 的 TEM 影像
(b) MoS_2 分子尺寸分佈。
(c) MoS_2-cPAN 的傅立葉轉換延伸 X 光吸收微細結構的結果。
(d) MoS_2-cPAN 在氫氣析出反應的活性。
(e) 文獻中各種奈米結構硫化鉬觸媒的 TOF 比較，其中 BM 為塊材、NP 奈米粒、Flake 片狀、QD 量子點、V 或 SV 為具硫空隙的硫化鉬、SM 為單分子硫化鉬 (本研究開發的觸媒)。

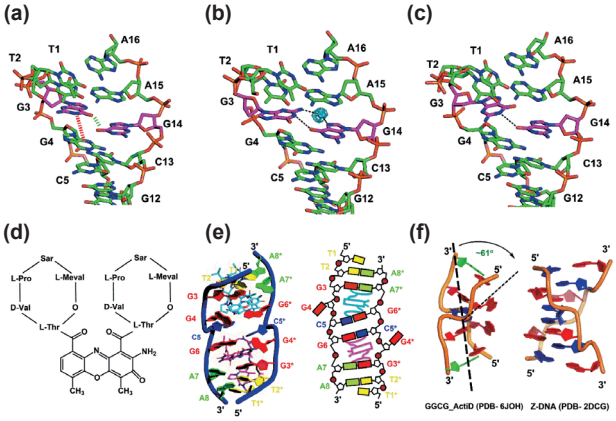
參考文獻：

T. S. Zeleke, M.-C. Tsai, M. A. Weret, C.-J. Huang, M. K. Birhanu, T.-C. Liu, C.-P. Huang, Y.-L. Soo, Y.-W. Yang, W.-N. Su*, and B.-J. Hwang*, "Immobilized Single Molecular Molybdenum Disulfide on Carbonized Polyacrylonitrile for Hydrogen Evolution Reaction", ACS Nano **13**, 6720 (2019).

新的結構特徵為開發辨認錯配 DNA 藥物提供新策略 - 右手旋 Z 型 DNA 的新發現

一般而言，DNA 雙螺旋結構會經由對位核苷酸上的 Watson-Crick 鹼基對維持穩定性。然而，有時這些鹼基對會受到其他因素的影響，譬如輻射傷害、化學誘變劑或是體內鹼基修復機制的失效，進而造成 DNA 重組形成錯誤的配位方式，稱為錯配位鹼基對 (mismatched base pairing)，這也是一些基因性疾病 (如 : 癌症的演進) 背後的主因。值得慶幸的是，若能找到適當的小分子配體 (ligand)，具有辨認錯配位鹼基對的能力，對於治療相關疾病有其應用價值。目前為止已有上百個小分子配體與 DNA 的複合物結構被解出，這些結構資訊上的發現，能為複雜的疾病生物學與治療策略提供許多有用的資訊與見解。

中興大學基因體暨生物資訊學研究所侯明宏教授研究團隊發現一種前所未見的 DNA 結構，稱為右旋 Z 型 DNA 構型，其結構具有非常明顯的主鏈扭曲 (Zig-zag) 特徵。起初，研究人員發現 DNA 上兩個 G:G 錯配位鹼基的新型構型，因為這些位於錯配位點上的鳥嘌呤熱點形成新的幾何結構，使得整體 DNA 結構趨於不穩定。此外，研究團隊進一步利用已知的 DNA 嵌入劑 - 放射菌素 D (Actinomycin D) 來辨認此 G:G 錯配位，其中該小分子配體能造成核酸序列重組。最終發現該小分子配體能促使其熱點 DNA 形成右手旋 Z 型 DNA 構型，此構型的 DNA 主鏈方向和旋轉角度與廣為人知的左手旋 Z 型 DNA 完全相反，而後者的結構由中央研究院王惠鈞院士的研究團隊於 1979 年發現。這項研究成果提出了一個新的觀點，即錯配 DNA 的柔軟可變性，透過小分子配體識別後可能產生完全新型的結構，而此結構特徵在未來開發新型 DNA 結合藥物上將有很大的貢獻。此研究使用 TPS 05A1 和日本 SPring-8 SP44XU 光束線。



⊙ (a-c) G:G 錯配配位鹼基能呈現不同的幾何構型。
(d) 放射菌素 D 的化學結構式。
(e) 小分子配體放射菌素 D-G:G 錯配 DNA 複合物的晶體結構與鍵結形式圖。
(f) 本研究發現的右手旋 Z 型 DNA (PDB ID: 6JOH) 與標準的左手旋 Z 型 DNA (PDB ID: 2DCG) 結構之比較。

參考文獻：

R. Satange, C.-Y. Chuang, S. Neidle, and M.-H. Hou*, "Polymorphic G:G Mismatches Act as Hotspots for Inducing Right-handed Z DNA by DNA Intercalation", Nucleic Acids Res. **47**, 8899 (2019).