

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Quantitative Dynamic Interconversion between Ag(I)-Mediated Capsule and Cage Complexes Accompanying Guest Encapsulation/Release”

We have established a quantitative interconversion between two Ag^I-containing molecular architectures, a capsule-shaped [Ag₄1₄]⁴⁺ and a cage-shaped [Ag₆1₄]⁶⁺ complexes (Fig. 1). These two complexes are formed in a self-assembled way from tris-monodentate ligands **1** and Ag^I by changing the ratios of **1** to Ag^I with or without guest molecules. Indeed, the [Ag₄1₄]⁴⁺ capsule complex can accommodate a neutral molecule such as adamantane in the inner space with high affinity, whereas, as soon as the capsule complex is converted into the cage-shaped counterpart, [Ag₆1₄]⁶⁺, the included molecule is immediately released outside. An X-ray analysis has determined the [Ag₄1₄]⁴⁺ capsule structure in which an adamantane molecule is trapped inside. Furthermore, the encapsulation and release of the guest molecule can

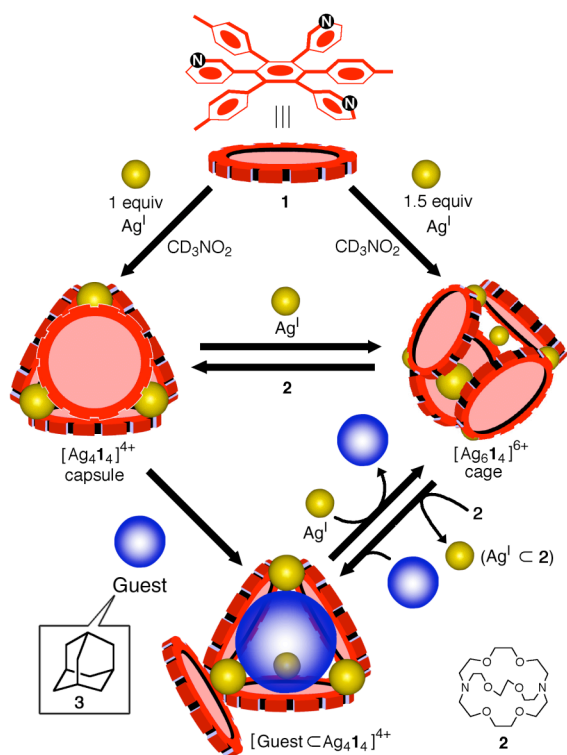


Fig. 1 Schematic representation of the interconversion between an [Ag₄1₄]⁴⁺ capsule and an [Ag₆1₄]⁶⁺ cage complexes by changing the ratios of Ag^I to ligand **1**.

be dynamically controlled by the quantitative Ag^I-mediated capsule \rightleftharpoons cage interconversion.

1-(1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2727-2731 (2005)

(2) “Heterogeneous Assembly of Silver(I) and Calcium(II) Ions Accompanying a Dimer Formation of *cyclo*(L-Ala-L-Met)₃”

Heterogeneous assembly of two different types of metal ions, transition and alkaline earth metal ions, has been accomplished by the use of cyclic hexapeptides with metal coordination sites at both amino acid side chains and the carbonyl groups on the cyclic framework. A cyclic hexapeptide having a repeating L-Ala-L-Met sequence, *cyclo*(L-Ala-L-Met)₃ (**1**), quantitatively forms a tetranuclear complex (**2**) with three Ag⁺ and one Ca²⁺ ions in a dimeric structure (Fig. 2).

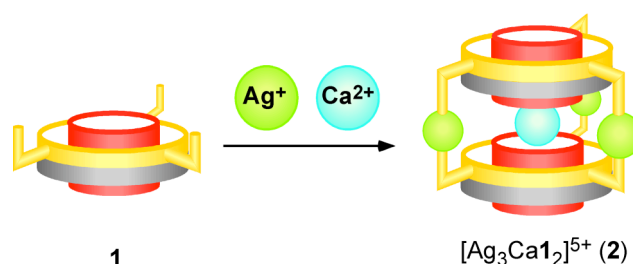


Fig. 2 A scheme for the formation of a tetranuclear complex (**2**) from *cyclo*(L-Ala-L-Met)₃ (**1**), three Ag⁺ (green), and Ca²⁺ (pale blue) ions.

Complexation between Ag⁺ ions and the thioether groups reinforces the encapsulation of Ca²⁺ ions into the cavity formed by the six carbonyl oxygens in the dimeric structure. Sr²⁺ and Ba²⁺ ions also form dimeric structures with the aid of Ag⁺ ions only when excess amounts of these metal ions are added. Other alkaline earth metal ions such as Mg²⁺, alkaline metal ions and La³⁺ ion with an ionic radius similar to Ca²⁺ and Na⁺, do not form dimer complexes under the same conditions.

1-(1)-2) *Chem. Commun.*, 1484-1486 (2005)

生物無機化学研究室

研究ハイライト

(1) “ゲスト分子の包接と放出を伴う、銀(I)を介するカプセル型およびかご型錯体間と定量的動的相互変換”

Ag(I)イオンから作られる二つの分子構造体、カプセル型 $[Ag_4L_4]^{4+}$ およびかご形 $[Ag_6L_4]^{6+}$ 錯体間における定量的な相互変換を達成した(図1)。これら二種類の錯体はディスク状三座配位子 **1** および Ag(I)イオンから自己集合により形成し、ゲスト分子の有無に関わらず、**1** と Ag(I)イオンの比を変化させることによりそれぞれ作り分けることができる。事実、 $[Ag_4L_4]^{4+}$ カプセル錯体は中性の有機分子に対して高い親和性を示し、内部得空間に取り込むことができる一方、カプセル錯体をかご形 $[Ag_6L_4]^{6+}$ 錯体に変換すると、ゲスト分子は速やかに外部へ放出される。また、単結晶 X 線構造解析により、一分子のアダマンタンがカプセル型 $[Ag_4L_4]^{4+}$ 錯体の内部空間に包摂されていることが明らかとなった。さらに、ゲスト分子の取り込みと放出は Ag(I)カプセル型およ

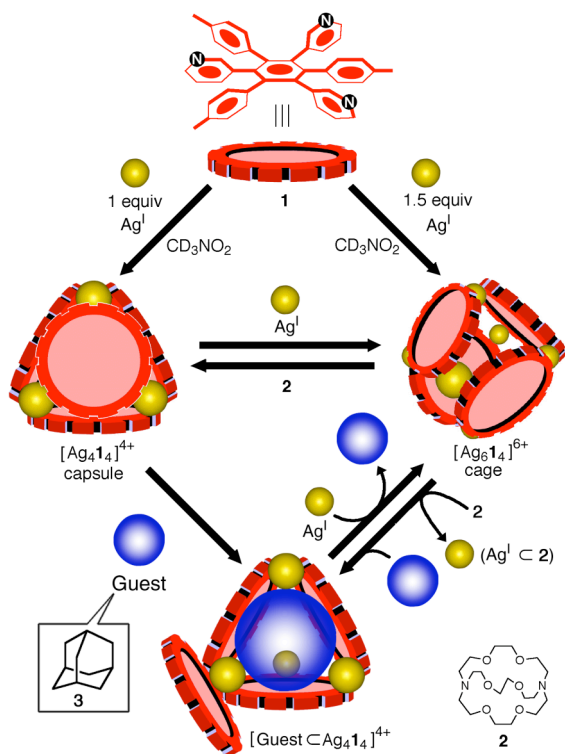


図1 Ag(I)イオンから作られる二つの分子構造体、カプセル型 $[Ag_4L_4]^{4+}$ およびかご形 $[Ag_6L_4]^{6+}$ 錯体間の定量的な相互変換スキーム

びかご形錯体間における定量的な相互変換により動的のコントロールできることも明らかとなった。

1-(1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2727-2731 (2005)

(2) “Cyclo(L-Ala-L-Met)₃の二量化を伴う銀(I)とカルシウム(II)イオンのヘテロ集積化”

アミノ酸側鎖の金属配位部位と環状に配列したカルボニル基をもつ環状ヘキサペプチドを用いて、二つの異なるタイプの金属イオン(遷移金属イオンとアルカリ土類イオン)のヘテロ集積化に成功した。L-Ala-L-Metの繰り返し配列をもつ環状ヘキサペプチド *cyclo(L-Ala-L-Met)₃* (**1**)は、三つの銀(I)と一つのカルシウム(II)イオンを含む四核錯体(**2**)を二量体の形で定量的に与えた(図2)。

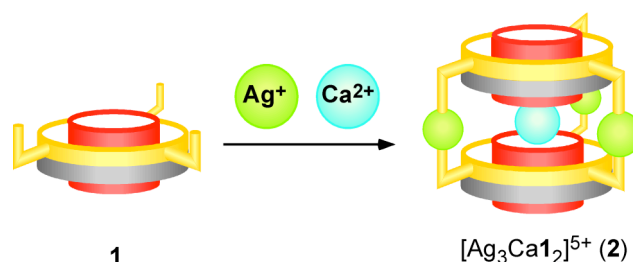


図2 *Cyclo(L-Ala-L-Met)₃* (**1**)、三つの銀(I)(緑色)およびカルシウム(II)イオン(淡青色)からなる四核錯体(**2**)の合成スキーム

銀(I)イオンとチオエーテル基の錯体形成は、二量体中の六つのカルボニル基により形成される内孔とカルシウム(II)イオンの相互作用を強くする。ストロンチウム(II)やバリウム(II)イオンも、同様に銀(I)イオンとともに同様の二量体を形成するが、過剰量を加える必要がある。アルカリ土類イオンでもマグネシウム(II)イオンの場合や、アルカリイオン、カルシウム(II)イオンやナトリウムイオンとイオン半径がほぼ等しいランタン(III)イオンは、同条件下においていずれも二量体を形成しなかった。

1-(1)-2) *Chem. Commun.*, 1484-1486 (2005)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Okada, K. Tanaka, M. Shiro and M. Shionoya, "Heterogeneous Assembly of Silver(I) and Calcium(II) Ions Accompanying a Dimer Formation of *cyclo*(L-Ala-L-Met)₃", *Chem. Commun.* 1484-1486 (2005).
- 2) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, "Quantitative Dynamic Interconversion between Ag(I)-Mediated Capsule and Cage Complexes Accompanying Guest Encapsulation/Release", *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2727-2731 (2005).
- 3) H. Kakuda, T. Hasegawa, T. Tanaka, K. Tanaka and M. Shionoya, "Analysis of Hydrogen-Terminated Si(111) Surface by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* **415**, 172-175 (2005).
- 4) M. Shionoya, "Supramolecular Metal Arrays and Meal-mediated Motions: Artificial Metallo-DNA and Peptides, Molecular Ball Bearings and Containers", *Micro Total Analysis Systems*, **1**, 37-40 (2005).

2. 総説・解説

- 1) 塩谷光彦：「人工 DNA を用いて金属イオンを並べる」, 化学と教育, **53**, No. 1, 4-7 (2005).
- 2) 塩谷光彦：「人工 DNA を用いた精密金属配列」, 高分子, **54**, No. 2, 67-69 (2005).
- 3) 塩谷光彦：「世界最小の金属錯体型分子ボールベアリング」, 化学と工業, Vol. 58-6, 698-700 (2005).
- 4) 塩谷光彦：「人工 DNA を鋳型とする精密金属集積」, 機能材料, **25**, No. 9, 23-27 (2005).

3. 著書

- 1) 田中健太郎：「DNA の中に金属イオンを並べる」(分担執筆), 図解 高分子新素材のすべて, 国武豊喜 監修, 工業調査会, 192-195 (2005).
- 2) 田中健太郎：「高分子化合物」(分担執筆), 理科年表, 国立天文台編, 丸善, 第 79 冊 (平成 18 年版), 物 176 (522)-物 177 (523) (2005).
- 3) 田中健太郎：「石油製品の比重と沸点」(分担執筆), 理科年表, 国立天文台編, 丸善, 第 79 冊 (平成 18 年版), 物 177 (523) (2005).

4. その他

- 1) Bionics (News Review, 2005 年 3 月 1 日) 「世界最小のボールベアリングと DNA コンピュータ」
- 2) 日経ナノビジネス (日本経済新聞社) (No. 9, p8-9, 2005 年 3 月 14 日) 「金属を選択的に捕捉する機能性分子を合成 ナノ構造を設計する手がかりに」
- 3) 日経ナノビジネス (日本経済新聞社) (No. 11, p11, 2005 年 4 月 11 日) 「円盤型分子でナノサイズの“鳥かご” 作製 銀の個数で有機分子の出し入れを自在に制御」
- 4) 神戸新聞 (2005 年 5 月 15 日) 「未来を拓くナノバイオの発想 - DNA から DNB へ/デザイナブルナノバイオテクノロジー」