

Annual Research Highlights

(1) “A molecular Magnus’ salt formed in a supramolecular coordination nanocage”

We previously reported the formation of M_2L_4 -type supramolecular nanocages ($M = Pd(II)$ or $Pt(II)$) with their molecular recognitions. Here we revealed that the platinum nanocage, Pt_2L_4 , encapsulated both cationic and anionic platinum guest complexes simultaneously to form a quintuple stacked structure of $Pt(II)$ ions in the cavity. Note that the resulting host-guest structure can be regarded as a molecular Magnus’ salt that is a fragment structure of the functional coordination polymer. The specific properties and functions of the discrete platinum wire are expected.

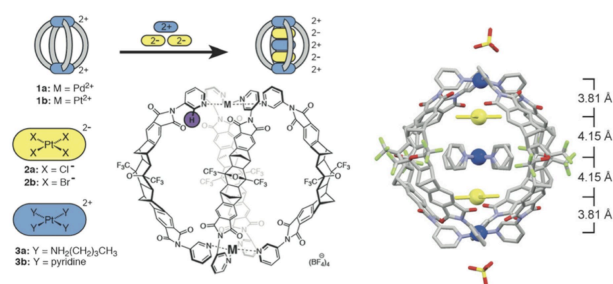


Fig. 1 Chemical structures of M_2L_4 -type supramolecular nanocages and cationic and anionic platinum guest complexes (left) and a crystal structure of the molecular Magnus’ salt formed in the host-guest complex (right).

1.(1)-9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2606 (2012)

(2) “A coordination-driven peptide foldamer”

Inspired by natural peptides that fold into several secondary structures through intramolecular hydrogen bonds, we herein designed synthetic oxime-peptides that are capable of folding through metal coordination. Upon mixing a tetrapeptide with a $Pd(II)$ salt in an organic solvent, dinuclear $Pd(II)$ complex of the oxime-peptide was quantitatively formed through multipoint metal coordination on the peptide backbone. In addition, the formation of a double-hairpin type secondary structure was unambiguously confirmed by single-crystal X-ray diffraction and several NMR measurements.

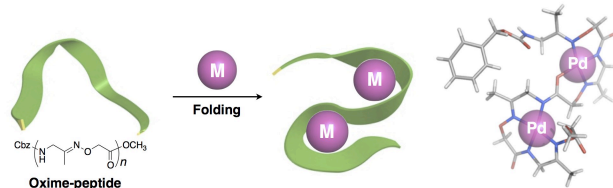


Fig. 2 Schematic representation of a coordination-driven peptide foldamer and chemical structures of oxime-peptides (left) and a crystal structure of the double-hairpin type dinuclear $Pd(II)$ complex of the tetrapeptide (right).

1.(1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13123 (2012)

(3) “Precise molecular arrangement on the pore surface of a Metal-Macrocycle Framework (MMF) possessing multiple molecular binding pockets”

Recently, several porous crystals such as metal-organic framework (MOF) and porous coordination polymer (PCP) attract much attention as functional crystalline materials. Here we demonstrated the construction of a novel porous crystal, metal-macrocycle framework (MMF), through complexation of a macrocyclic ligand with three equivalents of $PdCl_2$ salt. The resulting crystal, MMF, assembled from four structural isomers of trinuclear $Pd(II)$ macrocyclic complexes through hydrogen bonding can provide ten kinds of multiple binding pockets derived from four isomers and their interstitial voids as enantiomers on the pore surface. We also revealed that the pore surface of the MMF could arrange several guest molecules site-selectively upon soaking the crystals in the guest solution. Notably, the simultaneous arrangement of two different guest molecules, *m*- and *p*-dibromobenzene isomers, was also achieved. Furthermore, we also demonstrated the diastereo-selective arrangement of chiral guest molecules on the pore surface. The excellent molecular arrangement in the crystal of MMF would be developed to a design of unique reactions in the pore that are comparable to elaborate enzymatic reactions.

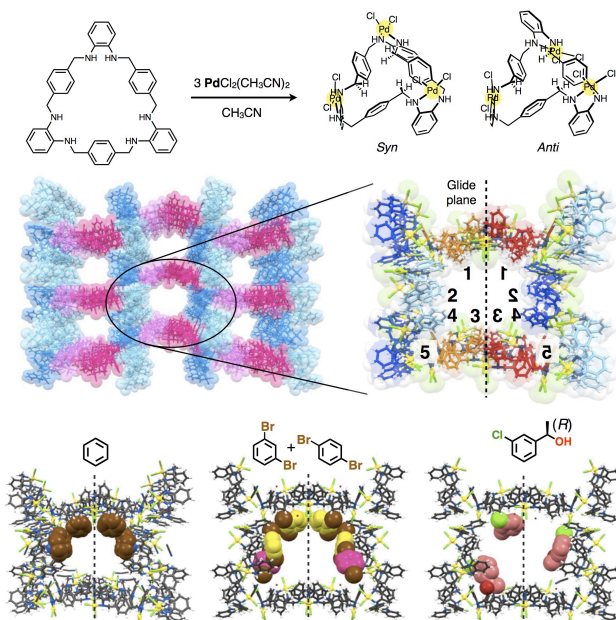


Fig. 3 Schematic representation of the complexation of a macrocyclic ligand with three equivalents of $PdCl_2$ salts to form (P/M) -*Syn*- and (P/M) -*Anti*-isomers of trinuclear $Pd(II)$ macrocyclic complexes and crystal structures of the resulting porous crystal, MMF (upper) and crystal structures of several molecular arrangements on the pore surface of MMF (bottom).

1.(1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2461 (2012)

1.(1)-2) *Supramol. Chem.*, **24**, 867 (2012)

研究ハイライト

(1) 超分子錯体ナノケージを活用した分子性マグナス塩の合成

我々は先に、両極点に Pd(II)もしくは Pt(II)イオンを配置した M_2L_4 型超分子ナノケージ(M = Pd(II), Pt(II))の合成とその分子包接能について報告した。今回、ゲスト分子としてカチオン性およびアニオン性白金錯体を同時に用いたところ、これらがケージ内に共包接されることにより、空孔内で白金イオンが五重にスタックした包接構造が定量的に得られることを明らかにした。得られた構造は、配位高分子の一つであるマグナス塩の部分構造を切り出した分子性マグナス塩であり、特異な物性に興味を持たれる。

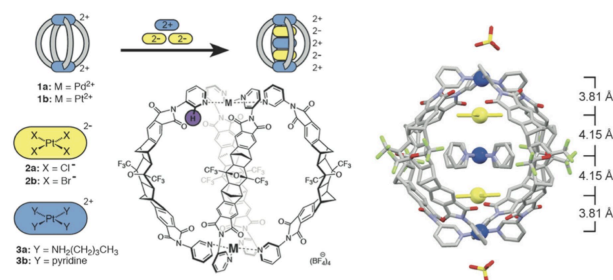


図1 M_2L_4 型超分子ナノケージおよびカチオン性、アニオン性白金ゲスト錯体の化学構造式(左図)と、包接錯体内に形成された分子性マグナス塩の結晶構造(右図)。

1.(1)-9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2606 (2012)

(2) 金属配位駆動型ペプチドフォルダマーの構築

分子内水素結合を駆動力として種々の二次構造へとフォールディングする天然ペプチドを範として、水素結合の代わりに金属配位結合によってフォールディングする人工オキシムペプチドを設計・合成した。テトラペプチドと Pd(II)塩を有機溶媒中で混合したところ、ペプチド主鎖での多点金属配位を介して二核 Pd(II)錯体が定量的に得られ、ダブルヘアピン型二次構造が一義的に形成されることが単結晶 X 線回折および各種 NMR 測定より明らかとなった。

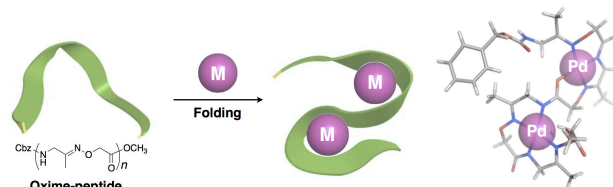


図2 金属配位駆動型ペプチドフォルダマーの模式図およびオキシムペプチドの化学構造式(左図)と、ダブルヘアピン型 Pd(II)二核ペプチド錯体の結晶構造(右図)。

1.(1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13123 (2012)

(3) マルチ分子認識ポケットを備えた結晶性ナノチャンネル Metal-Macrocycle Framework (MMF) の細孔表面における精密分子配列

近年、Metal-organic framework (MOF)や Porous coordination polymer (PCP)などの多孔性配位高分子が機能性結晶材料として多大な注目を集めている。今回、三つの *o*-フェニレンジアミン部位を有する大環状配位子が PdCl₂塩と錯体形成することにより、ナノサイズの細孔を有する多孔性結晶 Metal-macrocycle framework (MMF)が得られることを明らかにした。MMF は、大環状三核 Pd(II)錯体の四種類の構造異性体が水素結合などを介して自己集合することにより形成されており、結晶内の細孔には四種異性体や錯体間隙に由来する十種類の異なる分子認識ポケットが鏡像異性体対として存在している。そこで、得られた MMF の結晶をゲスト分子の溶液に浸漬したところ、細孔壁面にゲスト分子が位置選択的に配列することが単結晶 X 線回折より明らかとなった。また、マルチ認識ポケットを活かして *m*-, *p*-ジブロモベンゼン異性体の同時配列化を実現した。さらに、光学活性なゲスト分子がジアステレオ選択的に配列することも見出した。今後は、MMF の優れた分子配列能を基盤として、酵素反応に匹敵する高度な反応場設計などへの展開を目指す。

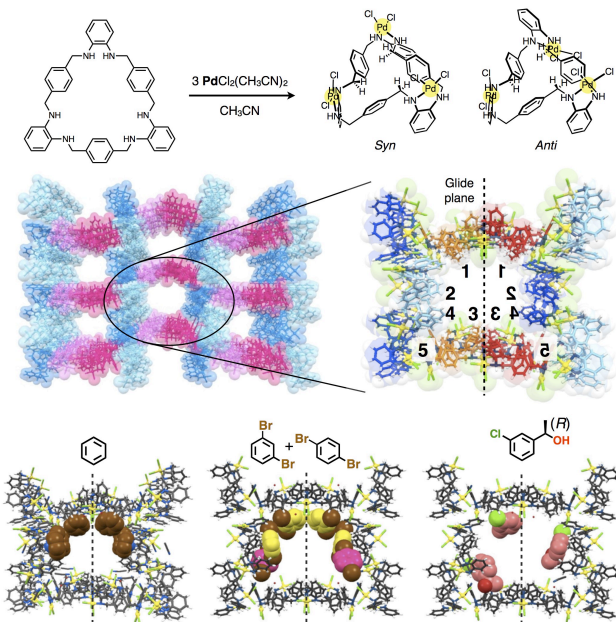


図3 大環状三核 Pd(II)錯体の形成反応と、得られる多孔性結晶 MMF の結晶構造(上図)。MMF 細孔表面における各種分子配列の結晶構造(下図)。

1.(1)-7) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2461 (2012)

1.(1)-2) *Supramol. Chem.*, **24**, 867 (2012)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Tashiro, K. Matsuoka, A. Minoda, M. Shionoya, "Metallo-Foldamers with Backbone-Coordinative Oxime-Peptides: Control of Secondary Structures", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 13123-13127 (2012).
- 2) R. Kubota, S. Tashiro, T. Umeki, M. Shionoya, "Non-Covalent Surface Modification of Metal-Macrocyclic Framework with Mono-Substituted Benzenes", *Supramol. Chem.*, **24**, 867-877 (2012).
- 3) M. Han, J. Hey, W. Kawamura, D. Stalke, M. Shionoya, G. H. Clever, "An Inclusion Complex of Hexamolybdate inside a Supramolecular Cage and its Structural Conversion", *Inorg. Chem.*, **51**, 9574-9576 (2012).
- 4) I. Fujisawa, N. Harima, K. Takagi, S. Hiraoka, M. Shionoya, K. Murayama, I. Kazutaka, K. Shinichi, R. Kato, K. Aoki, "Proline Recognition through C-H \cdots π Interaction within Crystal Structures of DL-Proline-Calix[4]pyrogallolarene Molecular Complexes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1037-1039 (2012).
- 5) R. Miyake, M. Shionoya, "Reversible Structural Switch in the Nano-Cavity of Crystalline Metallo-Macrocycles with Smooth Ligand Exchange by Non-Coordinating Guest Stimuli", *Chem. Commun.*, **48**, 7553-7555 (2012). (Front Cover)
- 6) S. Tashiro, S. Hashida, M. Shionoya, "A Ternary Charge-Transfer Complex composed of Cyclotrimeratrylene (CTV) and a Polyoxometalate (POM) with Quinone as an Electronic Modulator", *Chem. Asian J.*, **7**, 1180-1184 (2012).
- 7) S. Tashiro, R. Kubota, M. Shionoya, "Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Supramolecular Nano-Channel Surfaces with Shape Sorting Capability", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2461-2464 (2012).
- 8) M. Kuritani, S. Tashiro, M. Shionoya, "Heterodinuclear Metal Arrangement in a Flat Macrocyclic Framework with Two Chemically-Equivalent Metal Chelating Sites", *Inorg. Chem.*, **51**, 1508-1515 (2012).
- 9) G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, "Stacked Platinum Complexes of the Magnus' Salt Type Inside a Coordination Cage", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 2606-2609 (2012). (Inside Cover & Hot Paper)

2. 総説・解説

- 1) Y. Takezawa, M. Shionoya, "Metal-Mediated DNA Base Pairing: Alternatives to Hydrogen-Bonded Watson-Crick Base Pairs", *Acc. Chem. Res.*, **45**, 2066-2076 (2012).
- 2) 田代省平、窪田亮、塩谷光彦, "積み上げてつくる多孔性結晶 -孤立空間と中空空間のインターフェースを制御する-", *化学*, **67**, 64-65 (2012).

3. 著書

- 1) G. H. Clever, M. Shionoya: "Alternative DNA Base Pairing through Metal Coordination" in "Interplay between Metal Ions and Nucleic Acids", Vol. 10 of Metal Ions in Life Sciences, edited by A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel (Springer Science + Business Media B.V., Dordrecht, 2012), pp. 264-294.
- 2) 山下正廣、塩谷光彦、石川直人 訳: "ハウス無機化学(上・下)", James E. House 著, 東京化学同人, 2012.