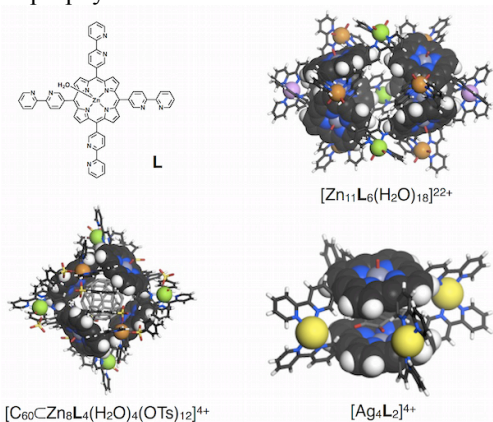


# BIOINORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Supramolecular metal complexes based on a Zn-porphyrin Ligand”

Metallo-porphyrins have metal- and/or ligand-centered photochemical and redox properties, and a number of excellent examples have been reported on the conduction of functional self-assembled molecular systems. We designed a  $C_4$ -symmetrical Zn-porphyrin ligand (**L**) possessing four bpy groups directly attached to the *meso* positions of the central Zn-porphyrin ring. Three kinds of metallo-supramolecular cages were successfully constructed from the ligand **L** and metal ions. Each supramolecular metal complex has a unique guest recognition ability depending on the shape, size and environment of their inner space. These self-assembled motifs would provide an important clue for constructing other tetrakis(bipyridyl)-porphyrin ligands having an alternative transition metal at the porphyrin center for catalytic reactions in a confined space surrounded by metallo-porphyrins.



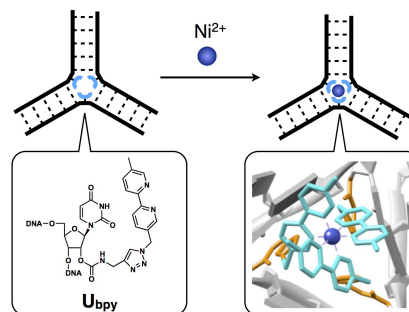
**Fig. 1** Crystal structures of supramolecular metal complexes composed of the Zn-porphyrin ligand (**L**).

- 1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18790 (2013)  
 1.(1)-2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12096 (2013)  
 1.(1)-9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 720 (2013)  
 2.-2) *Chem. Lett.*, **42**, 328 (2013)

### (2) “Stabilization of a DNA three-way junction structure by metal-coordination”

We previously reported the metal-mediated stabilization of DNA duplexes and the self-assembly of DNA triplexes utilizing ligand-modified artificial DNA strands. This study aimed at the metal-assisted stabilization of a DNA three-way junction structure, which is an essential motif of DNA nanoarchitectures. An artificial DNA three-way junction possessing three bipyridine (bpy)-modified uridines (**U<sub>bpy</sub>**) at the core was subjected to melting analysis in the presence of transition metal ions. The results showed that the addition of one equivalent of  $Ni^{2+}$  ions enhanced the thermal stability of

the three-way junction. The stabilization was attributed to a crosslink among three DNA strands through the formation of a  $Ni(bpy)_3^{2+}$  complex at the junction point as evidenced by the UV spectral changes. Furthermore, CD spectroscopy indicated the predominant formation of the *A*-isomer that could be a result of the chiral DNA environment. The metallo-DNA junction will have future applications to DNA nanotechnology.

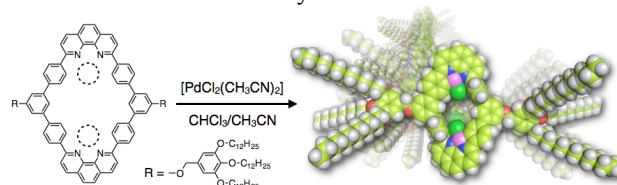


**Fig. 2** Stabilization of a DNA three-way junction structure by metal-coordination.

- 1.(1)-8) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1212 (2013)

### (3) “Formation of metallo-nanofibers formed by self-assembly of macrocyclic metal complexes”

We have previously developed a diamond-shaped macrocyclic ligand capable of binding two metal ions selectively in the cavity. In order to give self-association property to the macrocycle, here we newly synthesized a macrocyclic ligand possessing six long alkyl chains at the periphery. As expected, the new macrocycle formed nanofibers with diameters of 5-6 nm and lengths of several  $\mu m$  in cyclohexane as confirmed by atomic force microscope and several spectroscopic measurements. In addition, macrocyclic dinuclear  $Pd^{II}$  complexes synthesized by complexation with a  $Pd^{II}$  salt also formed similar nanofibers. Notably, energy dispersive X-ray spectroscopic analyses on electron microscope suggest that  $Pd^{II}$  ions are accumulated in the nanofibers. Such a self-assembly mode of metal macrocycles would provide an excellent tool to metal arrangement-based properties such as electric conductivity.



**Fig. 3** Formation of a metallo-nanofiber composed of dinuclear  $Pd^{II}$  complexes.

- 1.(1)-6) *Chem. Asian J.*, **8**, 1368 (2013)

研究ハイライト

(1) 亜鉛ポルフィリン配位子を用いた超分子金属錯体の構築

ポルフィリンはその骨格や金属中心に由来する光化学や酸化還元反応と特徴を示すことから、自己集合を用いた機能性分子の構築に関する多くの優れた例が報告されてきた。今回我々はポルフィリンのメソ位に四つのピリピリジル基を導入したC<sub>4</sub>対称性の亜鉛ポルフィリン配位子 **L** を設計し、種々の金属イオンとの錯体形成による超分子金属錯体の形成を試みた。その結果、金属塩と錯形成条件を適切に選択することにより、三種のかご型超分子金属錯体の構築に成功した。構築した金属錯体型超分子はそれぞれ特有の大きさ、形状、環境の内部空間を有しており、これらを反映した特徴的なゲスト認識能を示した。配位子のポルフィリン中心に他の遷移金属を用いることで、金属ポルフィリンに囲まれた特異な内部空間における触媒的反応への展開が期待される。

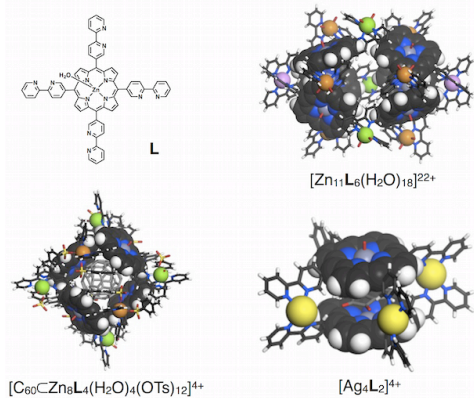


図 1 配位子 **L** より構築されるかご型超分子の結晶構造。

- 1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18790 (2013)
- 1.(1)-2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12096 (2013)
- 1.(1)-9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 720 (2013)
- 2.-2) *Chem. Lett.*, **42**, 328 (2013)

(2) 金属錯体形成による人工 DNA 三叉路の安定化

先に我々は、金属配位子を核酸塩基部位に導入した人工 DNA を用いて、金属錯体形成に基づく DNA 二重鎖の安定化や三重鎖構造の誘起を報告した。本研究では、新たに三叉路型分岐構造に着目し、金属錯体形成による人工 DNA 三叉路の安定化を行った。

ピリピリジン配位子(bpy)を修飾したウリジン(**U<sub>bpy</sub>**)を、三叉路構造の中心部に 3 個導入し、各種遷移金属イオンの存在下、融解実験により熱的安定性を評価した。その結果、1 当量の Ni<sup>2+</sup>イオンの添加により分岐部分で Ni(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>錯体が形成し、3 本の DNA 鎖のクロスリンクにより安定性が上昇することを見

出した。UV 吸収スペクトルも Ni(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>錯体の形成を支持し、円二色性スペクトルから Ni 錯体が 1 体に偏っており DNA のキラルな環境を反映していることが示された。DNA 分岐構造は DNA ナノ構造体の重要なビルディングブロックであり、DNA ナノテクノロジー分野への応用が期待される。

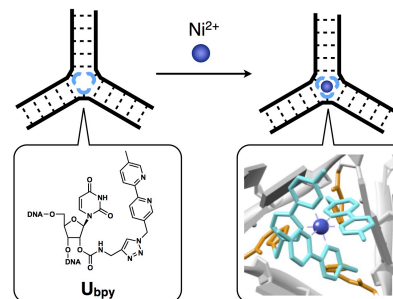


図 2 金属錯体形成による人工 DNA 三叉路の安定化。

- 1.(1)-8) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1212 (2013)

(3) 大環状金属錯体の集積化によるメタロナノファイバーの構築

先に我々は、孔内に二つの金属イオンを選択的に包接できる菱形大環状配位子を設計・合成した。今回、この菱形大環状配位子の外周部に対して 6 本の長鎖アルキル基を導入することにより、自己集積能を付与した大環状配位子を新たに合成した。得られた大環状配位子をシクロヘキサンに溶解したところ、直径 5-6 nm、長さ数 μm のナノファイバー構造が形成することを原子間力顕微鏡や各種スペクトル測定より明らかにした。加えて、大環状配位子にパラジウム塩を反応させると大環状二核 Pd 錯体が形成したが、この錯体も同様のナノファイバー構造を形成することが示唆された。さらに、電子顕微鏡観察におけるエネルギー分散型 X 線分析により、Pd 錯体から成るナノファイバーにはパラジウムイオンが集積していることが明らかとなった。このような環状金属錯体の集積化は、金属配列構造に基づく電気伝導性などの様々な物性発現へと展開できる。

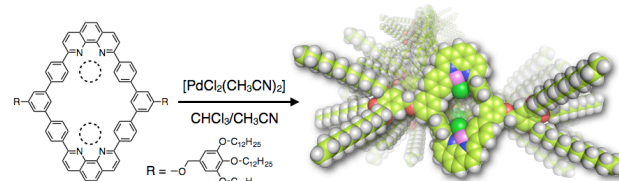


図 3 二核 Pd 錯体型メタロナノファイバーの形成。

- 1.(1)-6) *Chem. Asian J.*, **8**, 1368 (2013)

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) T. Nakamura, H. Ube, R. Miyake, M. Shionoya, "A C<sub>60</sub>-Templated Tetrameric Porphyrin Barrel Complex via Zinc-Mediated Self-Assembly Utilizing Labile Capping Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18790–18793 (2013).
- 2) T. Nakamura, H. Ube, M. Shionoya, "Silver-Mediated Formation of a Cofacial Porphyrin Dimer with High Intercalation Ability of Aromatic Molecules" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 12096–12100 (2013).
- 3) S. Tashiro, R. Kubota, M. Kawagoe, M. Shionoya, "Palladium- or Proton-induced Submicro Spherical Aggregation of Macrocyclic Amphiphiles in Aqueous Solution", *Dalton Trans.*, **42**, 15915–15918 (2013).
- 4) B. M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz, "Fluorinated and Trifluoromethylated Corannulenes", *Chem. Eur. J.*, **19**, 13872–13880 (2013).
- 5) S. Tashiro, J. Tanihira, M. Yamada, M. Shionoya, "Discrete and Polymeric, Mono- and Dinuclear Silver Complexes of a Macrocyclic Tetraoxime Ligand with Ag<sup>I</sup>-Ag<sup>I</sup> Interactions", *Sensors*, **13**, 5671–5685 (2013).
- 6) M. Kuritani, S. Tashiro, M. Shionoya, "Organic and Organometallic Nanofibers formed by Supramolecular Assembly of Diamond-Shaped Macrocyclic Ligands and Pd<sup>II</sup> Complexes", *Chem. Asian J.*, **8**, 1368–1371 (2013). (Front Cover)
- 7) M. Yamada, S. Tashiro, R. Miyake, M. Shionoya, "Cyclopalladated Complex of Corannulene with a Pyridine Pendant and Its Columnar Self-Assembly", *Dalton Trans.* **42**, 3300–3303 (2013).
- 8) J.-L. H. A. Duprey, Y. Takezawa, M. Shionoya, "Metal Locked DNA Three-Way Junction", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 1212–1216 (2013).
- 9) T. Nakamura, H. Ube, M. Shiro, M. Shionoya, "A Self-Assembled Multiporphyrin Cage Complex through Three Different Zn(II) Center Formation under Well-Balanced Aqueous Conditions", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 720–723 (2013).

### 2. 総説・解説

- 1) S. Tashiro, M. Shionoya, "Stimuli-Responsive Synthetic Metallopeptides", *Chem. Lett.*, **42**, 456–462 (2013).
- 2) T. Nakamura, H. Ube, M. Shionoya, "Elaborate Metallosupramolecular Architectures through Desymmetrization Self-Assembly of Symmetric Building Blocks", *Chem. Lett.*, **42**, 328–334 (2013).

### 3. 著書

- 1) G. H. Clever, M. Shionoya "Artificial DNA directed toward Synthetic Metallo-Foldamers" in "Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics", edited by G. Maayan, M. Albrecht (Wiley, Chichester, 2013), Chapter 9, pp. 303–332.
- 2) Y. Takezawa, M. Shionoya, "DNA Inspired Self-Assembled Metal Arrays" in "Biomimetics Bioinspired Materials, Mechanics, and Dynamics", Vol. 1 of Handbook of Biomimetics and Bioinspiration, edited by E. Jabbari, D.-H. Kim, L. P. Lee, A. Ghaemmaghami, A. Khademhosseini, (World Scientific Publishing, Singapore, 2013) pp. 217–245.