

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Development of bifacial nucleobase that forms hydrogen-bonded and metal-mediated DNA base pairs”

A novel bifacial ligand-bearing nucleobase, 5-hydroxyuracil (U^{OH}), which forms both a hydrogen-bonded base pair ($U^{OH}-A$) and a metal-mediated base pair ($U^{OH}-M-U^{OH}$), has been developed. The $U^{OH}-M-U^{OH}$ base pairs were quantitatively formed in the presence of lanthanide ions such as Gd^{III} when $U^{OH}-U^{OH}$ pairs were consecutively incorporated into DNA duplexes. This result established metal-mediated duplex stabilization as well as DNA-templated assembly of lanthanide ions. In addition, a duplex possessing $U^{OH}-A$ base pairs was destabilized by addition of Gd^{III} ions. This observation suggests that the hybridization behaviors of the U^{OH} -containing DNA strands are altered by metal complexation. Thus, the U^{OH} nucleobase with a bifacial base-pairing property holds great promise as a component for metal-responsive functional nucleic acids.

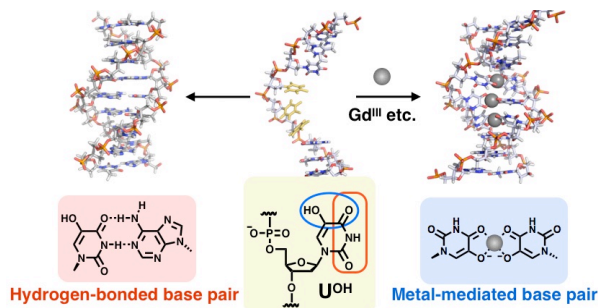


Fig. 1 Hydrogen-bonded base pairing and metal-mediated artificial base pairing of 5-hydroxyuracil base (U^{OH}). Other possible coordinating ligands on the Gd^{III} are not shown for clarity.

1.(1)-1) *Chem. Eur. J.*, **21**, 14713–14716 (2015).

(2) “Molecular recognition of ruthenocene based on metal-to-metal dative bonding”

Ruthenocene, which has a Ru(II) ion sandwiched by two cyclopentadienyl anions, is one of the typical organometallic compounds, and is known to exhibit characteristic redox behavior and reactivity. Here we developed a Ag(I) complex of 2,9-bis(9-anthracenyl)-1,10-phenanthroline as a new host molecule for the effective recognition of ruthenocene. It was found that this host compound formed a 1:1 host-guest complex with ruthenocene in CH_2Cl_2 , and its binding constant was estimated to be over $10^4 M^{-1}$. The molecular structure of the complex was also revealed by single-crystal X-ray diffraction analysis, and the resultant structure possessing a Ag(I)–Ru(II) dative bond with the distance of 2.782 Å indicated that this silver(I) complex served as an excellent host compound for ruthenocene.

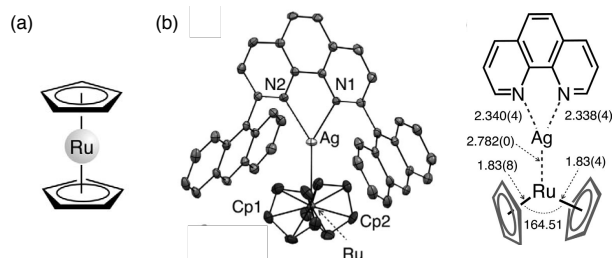


Fig. 2 (a) Chemical structure of ruthenocene. (b) Crystal structure of the host-guest complex.

1.(1)-2) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**, 2056–2059 (2015).

(3) “Iridium-catalyzed carbon-carbon bond cleavage reaction on a corannulene skeleton”

Carbon clusters such as fullerenes and carbon nanotubes have recently attracted much attention, and selective and efficient carbon-carbon bond cleavage or formation reactions are essential to modify their structures as designed. Here we revealed that a carbon-carbon bond in a derivative of corannulene, which is the partial structure of fullerenes, was site-selectively cleaved by a reaction with Ir(III) chloride in ethylene glycol at 250 °C under microwave irradiation to produce a benzo[ghi]fluoranthene skeleton. Several experiments also suggested that 2-pyridyl group in the compound served as a binding site for an active iridium species to site-selectively and efficiently cleave the carbon-carbon bond of the corannulene skeleton. Furthermore, the relief of the nonplanar strain in the corannulene skeleton was also essential for this reaction. Therefore this reaction would be applied to carbon-carbon cleavage of other curved nano-carbons such as fullerenes and carbon nanotubes as a new tool to effectively modify the carbon clusters.

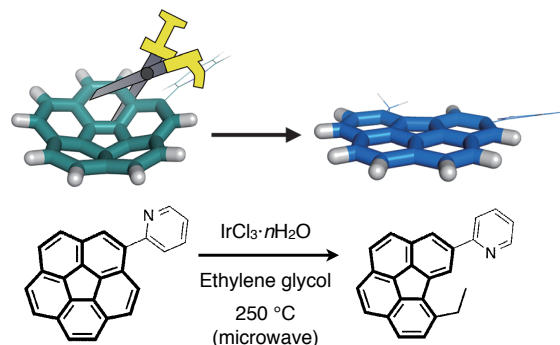


Fig. 3 Reaction scheme of the carbon-carbon bond cleavage of a corannulene skeleton.

1.(1)-3) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5351–5354 (2015).

2.(2)-2) *化学*, **70**, No. 8, 34–38 (2015).

研究ハイライト

(1) 水素結合型塩基対および金属錯体型塩基対の双方を形成する Bifacial 核酸塩基の開発

DNA 二重鎖中で、水素結合を介した Watson-Crick 様塩基対と、金属配位結合を介した金属錯体型人工塩基対の双方を形成する bifacial 核酸塩基を開発した。5-ヒドロキシウラシル塩基(U^{OH})は、天然のアデニン塩基(A)と水素結合型塩基対 $\text{U}^{\text{OH}}\text{-A}$ を形成する。さらに、4 位のカルボニル基と 5 位の水酸基が二座配位子となり、 Gd^{III} などの希土類金属イオン存在下で、金属錯体型塩基対 $\text{U}^{\text{OH}}\text{-M-U}^{\text{OH}}$ を形成することを見出した。これにより金属イオンによる DNA 二重鎖の安定化や、DNA 鎖を鋳型とした希土類金属イオンの集積化が可能となった。 $\text{U}^{\text{OH}}\text{-A}$ 塩基対を含む二重鎖では、 Gd^{III} の添加により熱的安定性が減少した。このことは、 U^{OH} 塩基を含む DNA 鎖の会合挙動を金属錯体形成により制御できることを示しており、金属イオンに応答する機能性核酸への応用が期待される。

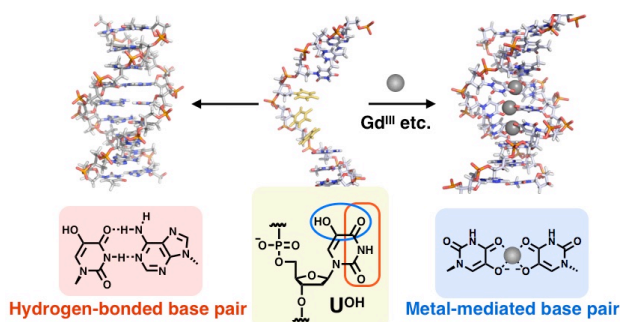


図 1 5-ヒドロキシウラシル(U^{OH})が形成する水素結合型塩基対と金属錯体型人工塩基対。図では、 Gd^{III} イオンに配位している可能性のある他の分子を省略している。

1.(1)-1) *Chem. Eur. J.*, **21**, 14713–14716 (2015).

(2) 供与型金属-金属間結合に基づくルテノセン分子の特異的認識

ルテノセンはルテニウム原子に 2 つのシクロペンタジエニル環が結合したサンドイッチ型の有機金属化合物であり、特徴的な酸化還元挙動や反応性を示す興味深い分子である。我々は、供与型ルテニウム-銀間結合に着目し、ルテノセンを効率的に認識できる新たなホスト分子として 2,9-ビス(9-アントラセニル)-1,10-フェナントロリン銀(I)錯体を開発した。この銀(I)錯体とルテノセンを塩化メチレン中で混合したところ、1:1 ホストゲスト複合体が形成され、その結合定数は 10^4 M^{-1} 以上であることが示唆された。さらに単結晶 X 線回折測定を行ったところ、ホストの Ag(I) とルテノセンの Ru(II) 原子が結合を形成してい

ることが明らかとなり (原子間距離 2.782 Å)、この銀(I)錯体がルテノセンの優れたホストとして機能することが示された。

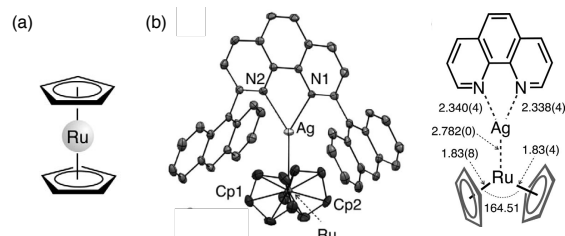


図 2 (a) ルテノセンの化学構造式。(b) ホストゲスト複合体の結晶構造。

1.(1)-2) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**, 2056–2059 (2015).

(3) イリジウム触媒を用いたコラニユレン骨格の位置選択的炭素-炭素結合切断反応の開発

フラーレンやカーボンナノチューブなどの炭素クラスターを自在に成型するには、これらの分子の炭素-炭素結合を選択的かつ高効率に切断および結合していく必要がある。今回、フラーレンの部分構造であるコラニユレンの誘導体と塩化イリジウム(III)をエチレングリコール中、250 °C でマイクロ波加熱したところ、コラニユレン骨格の一箇所の炭素-炭素結合が切断および還元され、ベンゾ[ghi]フルオランテン骨格が選択的に形成されることが明らかとなった。種々の実験からこの反応メカニズムを検討したところ、コラニユレン誘導体が有する 2-ピリジル基が活性イリジウム種の結合部位として機能することで、位置選択的かつ高効率な炭素-炭素切断反応が実現されたと考えられる。さらにいくつかの対照実験によって、湾曲したコラニユレン骨格の歪みエネルギーの解消が、本反応の進行に寄与していることが示唆された。本反応は、コラニユレン誘導体に限らず同様の湾曲構造を有するフラーレンやカーボンナノチューブにも適用できることが期待される。

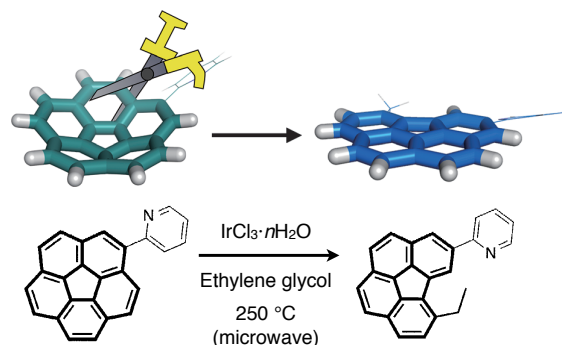


図 3 コラニユレン骨格の炭素結合切断反応スキーム。

1.(1)-3) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5351–5354 (2015).

2.(2)-2) *化学*, **70**, No. 8, 34–38 (2015).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Y. Takezawa, K. Nishiyama, T. Mashima, M. Katahira, M. Shionoya, “Bifacial Base-pairing Behaviors of 5-Hydroxyuracil DNA Bases through Hydrogen Bonding and Metal Coordination”, *Chem. Eur. J.*, **21**, 14713–14716 (2015).
- 2) K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, “Host-Guest Interactions by Metal-to-Metal Dative Bonding: Recognition of Ruthenocene by a Metallo-Host”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**, 2056–2059 (2015).
- 3) S. Tashiro, M. Yamada, M. Shionoya, “Iridium-Catalyzed Reductive Carbon–Carbon Bond Cleavage Reaction on a Curved Pyridylcorannulene Skeleton”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5351–5354 (2015).

2. 総説・解説

- 1) 窪田亮、田代省平、塩谷光彦「ナノ空間での分子吸着の瞬間を捉えた！ —X線回折測定を用いた分子吸着過程のスナップショット観察」*化学*, **70**, No. 3, 23–27 (2015).
- 2) 田代省平、山田美穂子、塩谷光彦「コラニユレン骨格がイリジウムで切れた！ —錯体化学研究から誕生した新しい触媒反応」*化学*, **70**, No. 8, 34–38 (2015).

3. 著書

- 1) Y. Takezawa, J.-L. H. A. Duprey, M. Shionoya, “Metal-Aided Construction of Unusual DNA Structural Motifs” In *DNA in Supramolecular Chemistry and Nanotechnology*, E. Stulz, G. H. Clever Eds, John Wiley & Sons, Inc. (2015), pp65–75.