

Annual Research Highlights

(1) "Pt^{II}-centered molecular gear with reversible clutch function"

Metal ions can serve as a center of molecular motions due to their coordination geometry, reversible bonding nature and external stimuli responsiveness. Such essential features of metal ions have been utilized for metal-mediated molecular machines with the ability to motion switch via metalation/demetallation or coordination number variation at the metal center; however, motion switching based on the change in coordination geometry remain largely unexplored. Herein, we report a Pt^{II}-centered molecular gear that demonstrates control of rotor engagement and disengagement based on photo- and thermally driven *cis*–*trans* isomerization at the Pt^{II} center (Fig. 1). This molecular rotary motion transmitter has been constructed from two coordinating azaphospha-triptycene rotators and one Pt^{II} ion as a stator. Isomerization between an engaged *cis*-form and a disengaged *trans*-form is reversibly driven by ultraviolet irradiation and heating. Such a photo- and thermally driven motional interconversion between engaged/disengaged states on a metal ion would provide a selector switch for more complex interlocking systems.

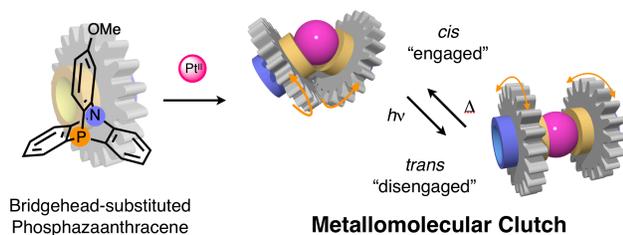


Fig. 1 Schematic representation of a Pt^{II}-centered molecular gear. This molecular gear has two azaphospha-triptycene rotators coordinating to the central Pt^{II} ion as a stator. Isomerization between an engaged *cis*-form and a disengaged *trans*-form are reversibly driven by ultraviolet irradiation at 360 nm and heating.

1.(1)-1) *Nat. Commun.*, **8**, 14296 (2017).

(1) "Cyclic peptide composed of biphenyl-cored ζ -amino acids"

Aiming at spatially arranging several proteinogenic α -amino acids on a cyclic scaffold, we have developed a rigid cyclic hexapeptide comprising biphenyl-cored ζ -amino acids and proteinogenic α -amino acids (Fig. 2). The resulting structure was characterized by NMR spectroscopy and mass spectrometry, and its conformation in solution was also elucidated by circular dichroism (CD) and theoretical calculation. Furthermore, the cyclic peptide became soluble in water by hydrolyzing three methyl ester groups at the periphery of the cyclic skeleton. This

α/ζ -cyclic peptide is therefore expected to serve as artificial enzymes based on the arrangement of several functionalities on the cyclic scaffold.

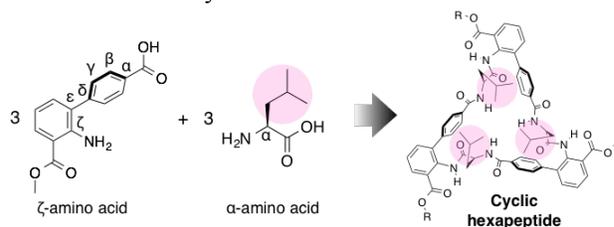


Fig. 2 Construction of cyclic hexapeptides composed of biphenyl-cored ζ -amino acids and proteinogenic α -amino acids

1.(1)-2) *Chem. Asian J.*, **12**, 1087–1094 (2017).

(3) "A hexad triptycene gear molecule"

Designing synthetic molecules capable of motion transmission with high structural correlation is a challenge in the development of molecular machines. Molecular gearing is an integral structural motif in such molecules that can transmit or convert rotational motions. However, only a few examples of triple or quadruple gearing systems have been reported to date.

This paper describes the synthesis of a circularly arranged sextuple triptycene gear molecule, hexakis(10-dodecyloxy-9-triptycyl)ethynylbenzene, via the trimerization of the corresponding triyne with a cobalt catalyst (Fig. 3). The six triptycene gears are closely engaged with each other as confirmed by single crystal X-ray structure analysis, and their motion in solution was established by NMR spectroscopy. Notably, when one bulky RuCp* complex was attached to one triptycene gear, the whole movement of the six gears was highly restricted via their mechanical engagement. Development of such a multigear molecule would provide a structural basis for molecular motion transmission systems with a switching function.

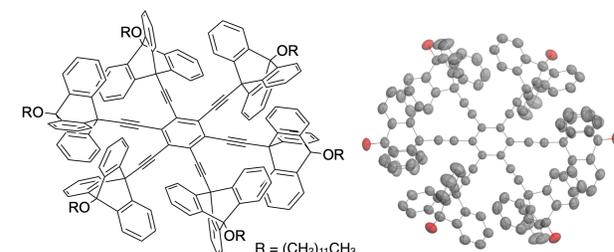


Fig. 3 Chemical structure (left) and ORTEP diagram (Right, 50% probability) of the hexad triptycene gear molecule. Dodecyl side chains (R: (CH₂)₁₁CH₃) are omitted for clarity in the ORTEP diagram.

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1214–11221 (2017).

研究ハイライト

(1) 光と熱によって可逆的に変換する白金錯体型分子ギア

金属イオンは金属特有の配位構造や結合の可逆性、外部刺激への応答性により、分子運動素子の開発にあたり中心的な役割を果たしうる。従来の金属イオンを用いたこのような重要な機能は、金属イオンの脱着または金属中心での配位数の変化などが一般的であった。今回我々は Pt^{II} 中心での光および熱異性化によりギア状分子の噛み合いを制御できる分子ギアシステムの開発に成功した (図 1)。この分子ギアは Pt^{II} イオン固定子にと二つのアザホスファトリプチセン回転子および二つの塩化物イオンより構成され、回転子は橋頭位のリン上で Pt^{II} イオンに配位する。得られる錯体型分子ギアは配位子間の相対位置によりギアが噛み合った *cis* 体とギア同士が独立した *trans* 体を形成し、この二つの状態は紫外線照射と加熱によって可逆的に制御できる。このような金属中心の異性化による分子運動の変換・制御は、より複雑な分子機械の構築に向けて新たな手法を提供するものである。

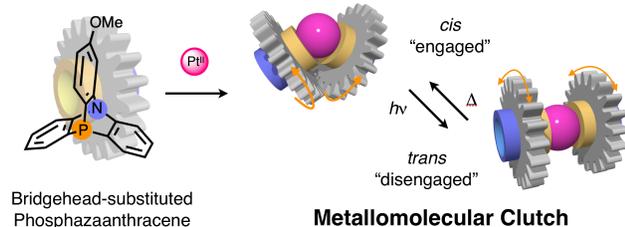


図 1 光と熱によって可逆的に変換する白金錯体型分子ギア。固定子である Pt^{II} イオンと二つのアザホスファトリプチセン回転子、および塩化物イオンより構築される。cis 体と trans 体の異性化は 360 nm の紫外線照射と加熱によって引き起こされ、ギアの噛み合いが可逆的に制御できる。

1.(1)-1) *Nat. Commun.*, **8**, 14296 (2017).

(2) ビフェニル型ζ-アミノ酸からなる環状ペプチド

様々なアミノ酸側鎖を自在に空間配置できる環状鑄型構造の開発を目的として、剛直な骨格をもつビフェニル型ζ-アミノ酸を新規に設計し、これと天然α-アミノ酸を組み合わせた環状ヘキサペプチドの合成法を確立した (図 2)。得られた構造は NMR と質量分析測定から同定し、円二色性スペクトル測定と理論計算に基づいて溶液中での立体配座を推定した。さらに、環外周部に配置した三箇所のメチルエステル部位を加水分解することにより、得られた環状ヘキサペプチドに水溶性を付与することに成功した。

今後は、環状ヘキサペプチドを鑄型として種々のアミノ酸側鎖を自在に配置することにより、人工酵素の開発へと展開することを目指す。

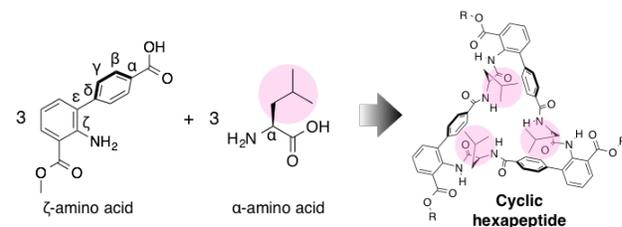


図 2 ビフェニル型ζ-アミノ酸と天然α-アミノ酸からなる環状ヘキサペプチドの構築。

1.(1)-2) *Chem. Asian J.*, **12**, 1087–1094 (2017).

(3) 6 個のトリプチセンギアを配列した分子回転子の合成と制御

効率的な運動伝達が可能な合成分子の設計は、分子機械の開発における課題の一つである。分子ギアは回転運動を連続的に伝達または変換できる、重要な分子機械の構造モチーフであるが、従来の報告では 3 個以上のギア状分子を効果的に配列し、その運動を制御した例はわずかであった。

今回我々はベンゼン環の周囲に 6 個のトリプチセンを環状に配置した分子回転子、ヘキサキス (10-ドデシルオキシシ-9-トリプチシル) エチニルベンゼンの合成に成功した。この分子回転子是对應するトリインに対しコバルト触媒を用いた三量化により効率的に合成可能である。6 個のトリプチセンギアは単結晶 X 線構造解析で確認されるように互いに密接にかみ合っており、溶液中での回転挙動を VT-NMR により解析した。さらに、RuCp*錯体を一つのトリプチセンギアに配位させると、六つのギアの全体的な動きが、機械的な噛み合いによって制限されることが明らかとなった。

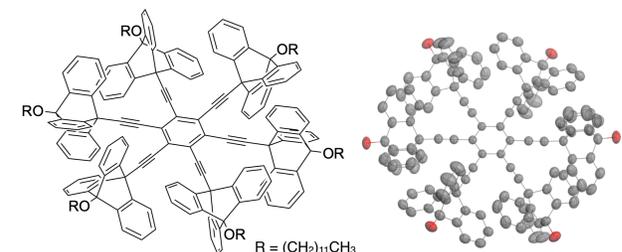


図 3 ベンゼン環の周囲にトリプチセンを配置した分子ギアシステムの化学構造(左)と ORTEP ダイアグラム(右)。

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1214–11221 (2017).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, “Metal-centred Azaphosphatriptycene Gear with a Photo- and Thermally Driven Mechanical Switching Function based on Coordination Isomerism”, *Nat. Commun.*, **8**, 14296 (2017).
- 2) S. Tashiro, M. Chiba, M. Shionoya, “Arrangement of Proteinogenic α -Amino Acids on a Cyclic Peptide comprising Alternate Biphenyl-Cored ζ -Amino Acids”, *Chem. Asian J.*, **12**, 1087–1094 (2017).
- 3) M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, S. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, H. Nishihara, “Multi-functional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11214–11221 (2017).
- 4) H. Ube, R. Yamada, J. Ishida, H. Sato, M. Shiro, M. Shionoya, “A Circularly Arranged Sextupled Triptycene Gear Molecule”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16470–16473 (2017).

2. 総説・解説

- 1) 塩谷光彦：「2016年ノーベル化学賞を受賞した J.-P.ソバージュ教授に聞く-基礎研究が新たな研究領域を拓く」, *現代化学*, **551**, 38–41 (2017).
- 2) Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, “Artificial DNA Base Pairing Mediated by Diverse Metal Ions” *Chem. Lett.*, **46**, 622–633 (2017).
- 3) L.-J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, “Chiral Metallosupramolecular Architectures” *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 2555–2576 (2017).
- 4) 塩谷光彦：「ノーベル賞化学者の紹介」, CSJ カレントレビュー26 分子マシンの科学 分子の動きとその機能を見る Part I 4 章.
- 5) 宇部仁士、塩谷光彦：「トリプチセンを基盤とする金属錯体型分子ギアシステム」, CSJ カレントレビュー26 分子マシンの科学 分子の動きとその機能を見る, Part II 17 章.

3. 著書

- 1) 塩谷光彦 訳：「レーダー生物無機化学」 Dieter Rehder 著 東京化学同人
- 2) Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, “Self-Assemblies Based on Metal-Mediated Artificial Nucleobase Pairing” in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier Ltd., pp.259–293 (2017).

4. その他

- 1) 東京大学理学部プレスリリース (2017年2月6日)「光と熱で動きが切り替わる白金錯体型ギア分子」
- 2) 日本経済新聞電子版ニュース (2017年2月8日)「東大、光と熱で動きが切り替わる白金錯体型ギア分子を発見」
- 3) 日経産業新聞 (2017年2月15日)「分子規模の機械、熱・光で操作、東大」
- 4) Research Highlight in *Nature* (2017年10月31日)「A six-speed molecular gearbox」