

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Heterotopic Assembridge of Two Different Disk-Shaped Ligands through Trinuclear Silver(I) Complexation: Ligand Exchange-Driven Molecular Motion”

The sandwich-shaped heterotopic trinuclear Ag^+ complex $\text{Ag}_3\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}$ was exclusively formed from two different tris(thiazolyl) and hexa(thiazolyl) disk-shaped ligands, **1** and **2**, with the aid of three Ag^+ ions. The variable-temperature ^1H NMR study on its complexation behavior revealed that metal-ligand exchanges between the two neighboring thiazolyl nitrogen donors of **2** take place at the three Ag^+ centers in concert. ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger for the exchange process were calculated to be $50.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $-26.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, and its energy barrier at 298 K was estimated to be $58.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Each concerted metal-ligand exchange leads to an intramolecular 60° -rotational motion ($(P) \rightleftharpoons (M)$ conversion) between the two disk-shaped ligands.

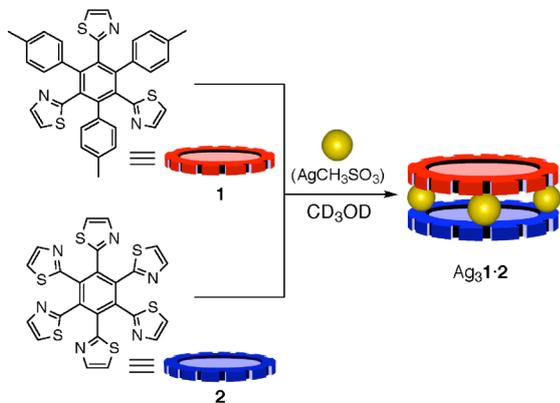


Fig. 1 Schematic representation of the formation of heterotopic sandwich-shaped $\text{Ag}_3\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}$ complex consisting of disk-shaped ligands, **1** and **2**, and three Ag^+ ions.

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1214-1218 (2004)

(2) “A Molecular Ball Bearing Mediated by Multi-Ligand Exchange in Concert”

Molecular thrust ball bearings were constructed from two different disk-shaped ligands, a tris-monodentate and a hexa-monodentate ligands, and three Ag^+ ions as bearings and balls, respectively. A 60° rotational motion contains a three-point ligand exchange

and a flip motion, and their sequential motions enable a full rotation. The nano-sized molecular ball bearings presented herein are smallest, and they can rotate spontaneously at the maximum rotation rate of ca. 8,000 rps at 298 K.

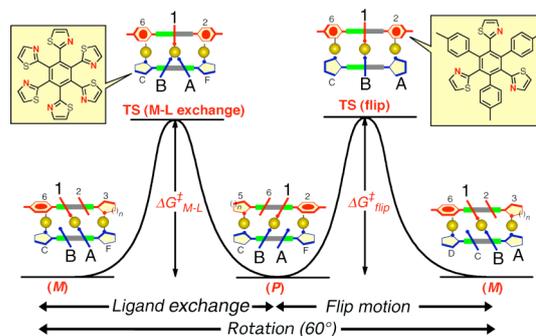


Fig. 2 A plausible rotation mechanism of the sandwich-shaped Ag^+ complex with the aid of the metal-ligand (M-L) exchange and the flip motion.

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3814-3818 (2004)

(3) “Artificial Metallo-DNA: A Bio-Inspired Approach to Metal Array Programming”

Replacing DNA bases by alternative ones would provide powerful tools for programming molecular arrays in a pre-designed manner. In this study, a series of metallo-oligonucleotides, $n\text{Cu}^{2+}\cdot\text{d}(5'-\text{GH}_n\text{C}-3')$ ($n = 1-5$), were synthesized using hydroxypyridone nucleobases (**H**). The incorporated Cu^{2+} ions ($n = 2-5$) are aligned along the helix axes inside the right-handed duplexes with a $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ distance of $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. The electron spins on adjacent Cu^{2+} centers couple ferromagnetically attaining the highest spin states. We are now taking an approach to heterogeneous metal arrays using more than two kinds of artificial nucleosides.

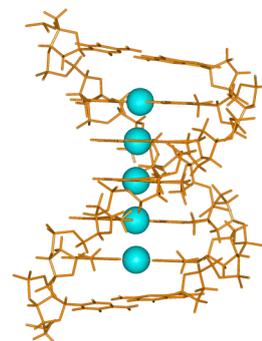


Fig. 3 A proposed structure of $5\text{Cu}^{2+}\cdot\text{d}(5'-\text{GH}_5\text{C}-3')$.

1.(1)-4) *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **8**, 592-597 (2004)

生物無機化学研究室

研究ハイライト

(1) “銀(I)三核錯体形成を介する二種のディスク状配位子のヘテロ会合：配位子交換が駆動する分子運動”

三つのチアゾリル基と六つのチアゾリル基を有する二種類のディスク状配位子と三つの銀イオンから、ヘテロな会合によりサンドイッチ型銀三核錯体 $\text{Ag}_3\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}$ が定量的に生成した。この錯体の温度可変 $^1\text{H NMR}$ 測定の結果、三つの銀イオンは配位子 **2** の隣り合う二つのチアゾリル基間で協同的に配位子交換を行うことが明らかとなった。配位子交換のエンタルピーおよびエントロピー変化はそれぞれ 50.5 kJ mol^{-1} および $-26.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ と算出され、298 Kにおけるエネルギー障壁は 58.5 kJ mol^{-1} と見積もられた。協同的な配位子交換により、上下二つのディスク状配位子間の相対的な 60° の回転 ((P), (M) 体間の相互変換) が達成される。

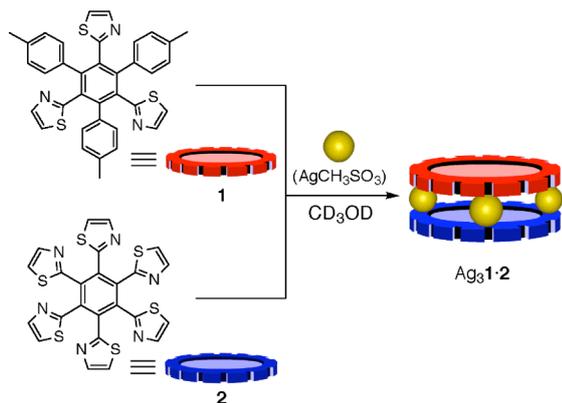


図 1 三つのチアゾリル基と六つのチアゾリル基を有する二種類のディスク状配位子と三つの銀イオンから形成される分子ボールベアリング。

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1214-1218 (2004)

(2) “多点の協奏的配位子交換が駆動する分子ボールベアリング”

三つの銀イオンとディスク状三座および六座配位子がそれぞれボールとベアリングとして働く、分子レベルのスラストボールベアリングが構築された。この分子の回転運動は三つの金属イオン中心でおこる配位子交換とフリップ運動から構成され、これらの運動の連続により 360° の自由回転が達成される。本研究で示された分子ボールベアリングは熱

エネルギーで自発的に回転運動しており、その回転速度は298 Kにおいて最大毎秒8,000回転である。

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3814-3818 (2004)

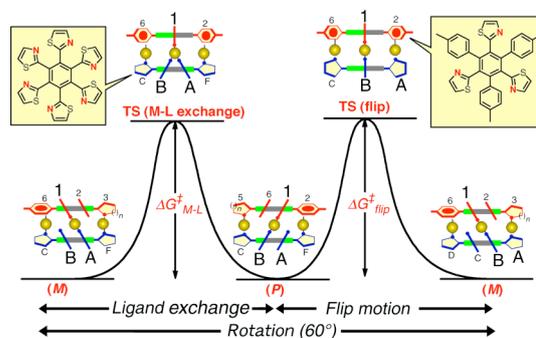


図 2 分子ボールベアリングの回転メカニズムの推定図。配位子交換反応と配位子交換を伴わないフリップ運動の組合せによる。

(3) “人工金属DNA：金属配列プログラミングへのバイオインスパイアードアプローチ”

DNA の核酸塩基を人工塩基に置換する方法は、事前にデザインが可能な分子配列プログラミング法を提供する。本研究では、一連のメタロオリゴヌクレオチド $n\text{Cu}^{2+}\cdot\text{d}(5'\text{-GH}_n\text{C-3}')_2$ ($n = 1-5$) をヒドロキシピリドン核酸塩基(H)を用いて合成した。銅イオンは右巻き二重鎖のらせん軸上に配列され、銅-銅間の距離はおよそ $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ と見積もられた。銅イオン上には強磁性的な相互作用がみられ、銅イオンの数に応じてスピン量子数が系統的に変化した。現在、二種類以上の核酸塩基を用いてヘテロな金属配列にアプローチしている。

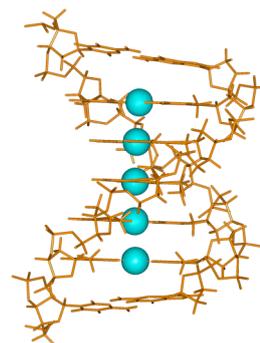


図 3 $5\text{Cu}^{2+}\cdot\text{d}(5'\text{-GH}_5\text{C-3}')_2$ の推定構造。

1.(1)-4) *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **8**, 592-597 (2004)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Hiraoka, M. Shiro and M. Shionoya, "Heterotopic Assemblage of Two Different Disk-Shaped Ligands through Trinuclear Silver(I) Complexation: Ligand Exchange-Driven Molecular Motion", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1214-1218 (2004).
- 2) S. Hirota, H. Okumura, S. Arie, K. Tanaka, M. Shionoya, T. Takabe, N. Funasaki and Y. Watanabe, "Interaction of Plastocyanin with Oligopeptides. Effect of Lysine Distribution within the Peptide", *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 849-855 (2004).
- 3) S. Hiraoka, K. Hirata and M. Shionoya, "A Molecular Ball Bearing Mediated by Multi-Ligand Exchange in Concert", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3814-3818 (2004).
- 4) M. Shionoya and K. Tanaka, "Artificial Metallo-DNA: A Bio-Inspired Approach to Metal Array Programming", *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **8**, 592-597 (2004).
- 5) M. Shionoya, "Artificial Metallo-DNA towards Discrete Metal Arrays", *Organometallic and Coordination Clusters and Polymers: Synthesis and Applications*, **209**, 41-50 (2004).
- 6) M. Shionoya, "Artificial DNA through Metal-Mediated Base Pairing: Structural Control and Discrete Metal Assembly", *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, **3**, 45-55 (2004).

2. 総説・解説

- 1) 田中健太郎, 塩谷光彦:「金属錯体型人工 DNA : DNA 構造制御と金属錯体のナノ集積化」, 有機合成化学協会誌, **62**, 508-513 (2004).
- 2) 塩谷光彦, 田中健太郎:「金属錯体型人工 DNA: DNA を使って金属イオンを並べる」, 蛋白質 核酸 酵素, **49**, 1438-1443 (2004).
- 3) 塩谷光彦:「原子・分子の配列と動的機能をデザインする」, 現代化学, **403**, 24-29 (2004).
- 4) 塩谷光彦, 平岡秀一:「金属錯体で動く分子をつくる」, 化学, **59**, 70-71 (2004).
- 5) 塩谷光彦:「金属錯体型人工 DNA- 高次構造安定化と金属集積化- 」, ファルマシア, **40**, 1001-1005 (2004).

3. 著書

- 1) 平岡秀一, 塩谷光彦:「金属錯体 遷移金属クラスター」(分担執筆), 実験化学講座第 5 版, 日本化学会編, 丸善, **22**, 427-436 (2004).
- 2) 平岡秀一, 塩谷光彦:「イオン液体」(分担執筆), 化学便覧基礎編 I (改訂 5 版), 日本化学会編, 丸善, I-781 (2004).

4. その他

- 1) "Molecular merry-go-round", *Nature (the News and Views)*, **427**, 597 (2004). (*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1214-1218 (2004) に関する紹介記事)
- 2) 化学工業日報 (2004 年 7 月 5 日)「東大グループ, 世界最小の分子ボールベアリングを開発, 1.4 nm 径」