

BIOINORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Simultaneous arrangement of multiple functional molecules in a porous molecular crystal”

We have previously reported that a porous molecular crystal self-assembled from macrocyclic trinuclear Pd^{II} complexes can arrange various guest molecules on pore surfaces of the crystal. In this research, we revealed that three kinds of functional molecules such as tetrathiafulvalene (TTF), ferrocene, and fluorene derivatives were simultaneously arranged in the pore as determined by single-crystal X-ray diffraction (XRD) analyses. In the molecular arrangements, cooperative and competitive manners were observed due to the intermolecular interactions among guest molecules in the pore. This finding would lead to the development of enzyme-like reaction fields and conductive crystals based on the site-selective precise arrangement of various functional molecules in the pore.

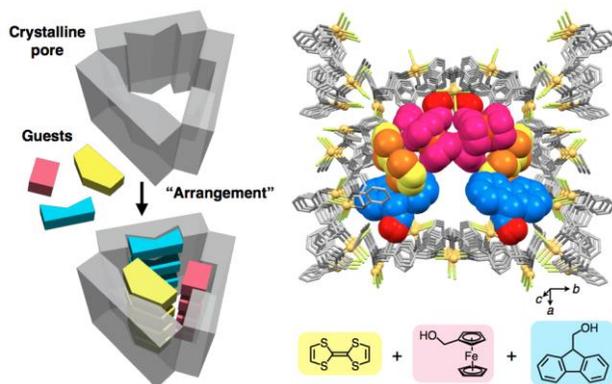


Fig. 1 Simultaneous arrangement of TTF, ferrocene, and fluorene derivatives in the porous molecular crystal.

1.(1)-2) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 8310–8315 (2014)
2.-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 643–654 (2014)

(2) “Single-crystal XRD snapshot observation of a molecular arrangement process in the porous crystal”

Molecular arrangement on a solid surface is a typical process of self-organization, and uncovering the mechanism of molecular arrangement is therefore expected to give not only important insight for basic science but also design guidelines for catalysts and molecular adsorbents. In this research, we utilized the porous molecular crystal as a place for visualizing the arrangement process of an aromatic molecule on the pore surface by a successive single-crystal XRD measurement. The first XRD just after the uptake of the guest molecules indicated no guest binding on a side pocket of the pore surface. Then the crystal was warmed to $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to slowly go forward the molecular arrangement process, and each step was monitored by XRD measurements. As the result, the guest was transiently bound at a neighboring void of

the side pocket, and then accommodated in the side pocket as a steady state. This snapshot observation of such a stepwise arrangement process in a porous crystal is the first example, and this insight has high impact on both phenomenon and analytical methodology.

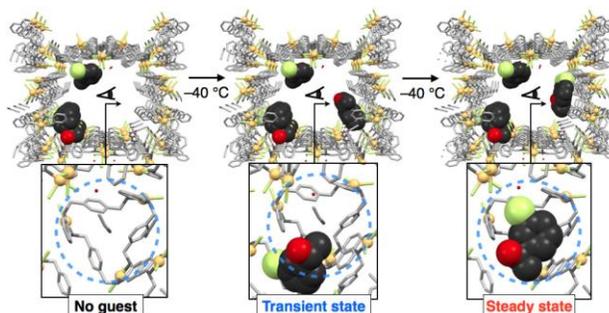


Fig. 2 XRD-based snapshot analysis of the stepwise molecular arrangement on the side pocket of the crystalline pore.

1.(1)-4) *Nat. Chem.*, **6**, 913–918 (2014)

(3) “Construction of a novel host-guest system driven by multipoint Ag- π interactions in a disilver cyclophane”

In this research, we developed a disilver cyclophane as a host molecule to effectively encapsulate several aromatic compounds through multipoint Ag- π interactions in the macrocyclic cavity composed of four anthracene moieties and two phenanthroline-Ag^I sites. For instance, a single-crystal XRD analysis revealed that [2.2]paracyclophane was encapsulated in the cavity, and its binding constant was estimated to be over 10^9 M^{-1} . Moreover, the encapsulation of a typical organometallic compound, ferrocene, altered the redox potential of the ferrocene molecule bound in the disilver cyclophane. These results demonstrated that the multiple Ag- π interactions would serve as a versatile tool in a host-guest-type molecular recognition.

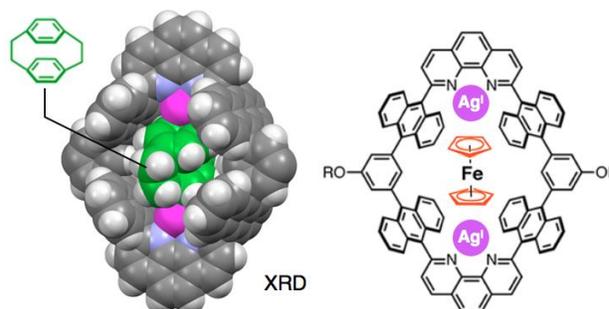


Fig. 3 Encapsulation of [2.2]paracyclophane and ferrocene molecules in the disilver cyclophane.

1.(1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17946–17949 (2014)

研究ハイライト

(1) 多孔性分子結晶の細孔内における異種機能性分子の同時配列化

先に我々は、環状パラジウム三核錯体の自己組織化によって得られる多孔性分子結晶の細孔壁面において、様々なゲスト分子を位置選択的に配列化できることを明らかにした。本研究では、テトラチアフルバレン (TTF) やフェロセン、フルオレン誘導体といった三種類の機能性分子が、MMF 細孔内に位置選択的に同時配列することを単結晶 X線回折測定などにより明らかにした。様々な組み合わせの同時配列化において協同効果や競争効果が観測され、配列したゲスト分子間にも様々な相互作用が存在することが確認された。今回の知見に基づいて様々な機能性分子を位置選択的に空間配置することにより、酵素様触媒反応場や導電性結晶などの機能性結晶材料の開発へと展開できる可能性を秘めている。

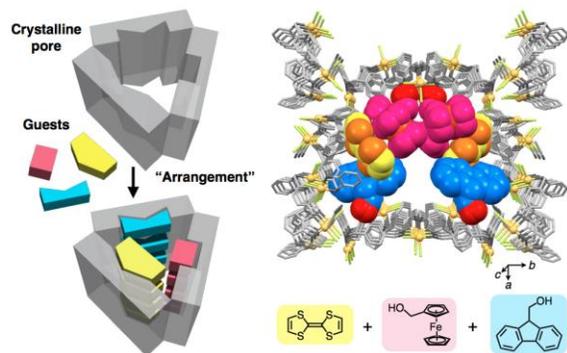


図1 多孔性分子結晶の細孔内における TTF、フェロセンおよびフルオレン誘導体の同時配列化。

1.(1)-2) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 8310–8315 (2014)
2.-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 643–654 (2014)

(2) 多孔性結晶細孔内における分子配列過程の単結晶 X線スナップショット観察

固体表面に分子が吸着・配列する過程は代表的な自己組織化現象の一つであり、本過程のメカニズムを明らかにすることは基礎科学に重要な知見を与えるだけでなく、触媒や分子吸着材の設計に有用な指針を与えることが期待される。本研究では、先に述べた多孔性分子結晶を分子吸着・配列の観察場として活用することにより、細孔壁面に芳香族分子が配列する過程について単結晶 X線回折測定を用いて可視化することに成功した。芳香族ゲスト分子が細孔内に満たされた直後に単結晶 X線回折測定を行ったところ、細孔側面の分子認識ポケットにはゲスト分子は配列していなかった。続いて-40度で分子配列を緩やかに進行させながら、配列過程を X線回折測定

によって経時追跡した結果、ゲスト分子は細孔壁面の認識ポケットのすぐ隣に過渡的に並び間違えたのち、認識ポケット内に並び直すという段階的な配列過程を経由することが明らかとなった。このような自己組織化過程を単結晶 X線回折によってスナップショット観察した前例はなく、現象論と方法論の両面から高いインパクトを示した。

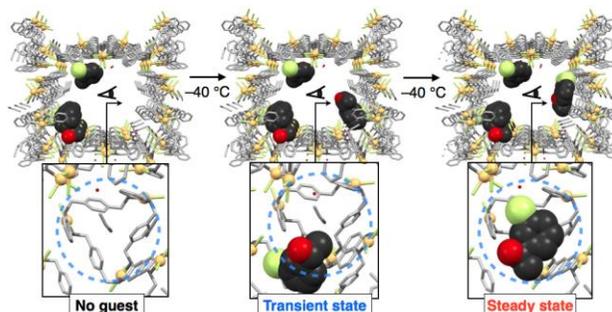


図2 多孔性分子結晶の細孔壁面における段階的分子配列過程の単結晶 X線スナップショット観察。

1.(1)-4) *Nat. Chem.*, **6**, 913–918 (2014)

(3) 銀二核シクロファン錯体の多点 Ag- π 相互作用を駆動力とした新たなホスト-ゲスト系の構築

四つのアントラセンと二つのフェナントロリンを組み込んだシクロファンの内孔壁面を二つの銀イオンで化学修飾することにより、多点 Ag- π 相互作用を介して様々な芳香族化合物を効率的に包接できる銀二核シクロファン錯体を構築した。例えば[2.2]パラシクロファンはゲスト分子として内孔に包接されることが単結晶 X線回折測定より確認されたが、この分子認識は溶液中で 10^9 M^{-1} 以上の結合定数を示す。また、代表的な有機金属化合物であるフェロセンは、銀二核シクロファン錯体に包接されることによって酸化還元電位が変化することが見出された。これらの結果は、多点 Ag- π 相互作用がホスト-ゲスト型分子認識の結合モチーフとして特徴的かつ有用であることを実証した。

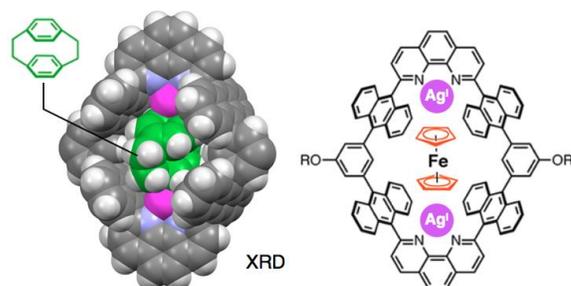


図3 銀二核シクロファン錯体による[2.2]パラシクロファンおよびフェロセンの包接。

1.(1)-5) *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17946–17949 (2014)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) R. Miyake, M. Shionoya, “Concerted Ligand Exchange and the Roles of Counter Anions in the Reversible Structural Switching of Crystalline Peptide Metallo-Macrocycles”, *Inorg. Chem.*, **53**, 5717–5723 (2014).
- 2) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, “Simultaneous Arrangement of up to Three Different Molecules on the Pore Surface of a Metal–Macrocyclic Framework: Cooperation and Competition”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 8310–8315 (2014).
- 3) M. Yamada, K. Ohkubo, M. Shionoya, S. Fukuzumi, “Photoinduced Electron Transfer in a Charge-Transfer Complex Formed between Corannulene and $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ by Concave-Convex π - π Interactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13240–13248 (2014).
- 4) R. Kubota, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, “*In Situ* X-ray Snapshot Analysis of Transient Molecular Adsorption in a Crystalline Channel”, *Nat. Chem.*, **6**, 913–918 (2014).
- 5) K. Omoto, S. Tashiro, M. Kuritani, M. Shionoya, “Multipoint Recognition of Ditung Aromatic Guest Molecules via Ag- π Interactions within a Dimetal Macrocyclic”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17946–17949 (2014).

2. 総説・解説

- 1) E. M. Nolan, M. Shionoya (Eds), “Bioinorganic Chemistry: Recent Advances in Bioinorganic Chemistry”, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, Vol.19 (2014).
- 2) S. Tashiro, M. Shionoya, “Cavity-Assembled Porous Solids (CAPSs) for Nanospace-Specific Functions”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 643–654 (2014).

3. 著書

- 1) Y. Takezawa, M. Shionoya: “DNA Inspired Self-Assembled Metal Arrays” in “Bioinspired Materials, Vol. 1 of Handbook of Biomimetics and Bioinspiration”, edited by E. J. D.-H. Kim, L. P. Lee, A. Ghaemmaghami, A. Khademhosseini (World Scientific Publishing, Singapore, 2014), pp. 217–245.

4. その他

- 1) 日刊工業新聞 (2014年9月3日) 「多孔性結晶内の分子吸着 直接観察に成功」
- 2) 日経産業新聞 (2014年9月12日) 「多孔質触媒の分子吸着 X線で様子を解析」