

トリペプチド配位子を用いた Cu(II)-Ni(II)環状配列の選択的形成とその反強磁性的相互作用

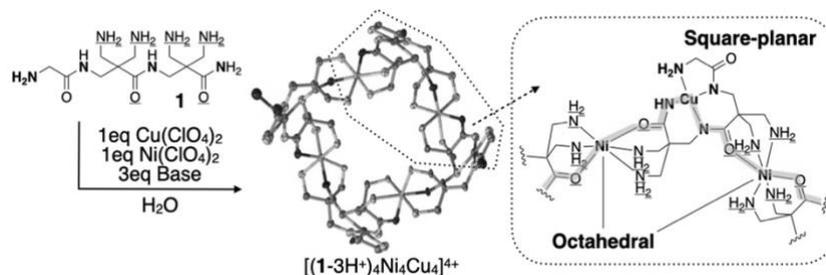
(お茶大院¹・東大院²・中大³・分子研⁴) ○菅沼 瑛里¹・木村 舜^{2,4}・森 寛敏^{3,4}・岡林 潤²・草本 哲郎⁴・三宅 亮介¹

Selective formation of cyclic Cu(II)-Ni(II) arrangement showing effective antiferromagnetic spin coupling by using a tripeptide ligand (¹*Ochanomizu University*, ²*The University of Tokyo*, ³*Chuo University*, ⁴*Institute for Molecular Science*) ○Eri Suganuma,¹ Shun Kimura,^{2,4} Mori Hirotohi,^{3,4} Jun Okabayashi,² Tetsuro Kusamoto,⁴ Ryosuke Miyake¹

Herein, we report a selective formation of a complex possessing cyclic Cu(II)-Ni(II) arrangement by using a flexible tripeptide **1** (Fig.).²⁾ The cyclic heterometallic complex was obtained as a purple crystal from equiv mixture of **1**, Cu (II), and Ni (II) ions in basic water solution. Single crystal X-ray structural analysis and XAFS measurement revealed that the cyclic complex is formed with 4 square planar Cu (II) centers and 4 octahedral Ni (II) centers, which is connected through the amide groups in cyclic manner. This cyclic complex was obtained even if the ratio of Cu(II) and Ni(II) ions in the solution is different from 1. The SQUID measurement indicated an efficient antiferromagnetic interaction between the metal centers. *Keywords* : heterometallic complex; peptide; metal-metal interaction; cyclic array

ペプチドはデザイン性が高く、異種金属イオンを配列しその相互作用を制御するための鋳型として適している。最近我々は、アミノ酸側鎖と主鎖に異なる金属配位部位を持つトリペプチド配位子 **1** を用いることでアミド基を介して連結し、4 配位と 6 配位の金属中心に環状の相互作用を創出できることを報告した¹⁾。今回、**1** を用いて 4 配位 Cu(II) 中心と 6 配位 Ni(II) 中心の環状配列を持つヘテロ金属錯体 ($[(1-3H^+)_4Ni_4Cu_4]^{4+}$) の選択的合成に成功したので報告する²⁾ (図)。

塩基存在下、**1** と Cu(II), Ni(II) イオンを 1:1:1 の比率で混合することで紫色針状結晶を得た。単結晶 X 線結晶構造解析と X 線吸収分光測定から、4 配位の Cu(II) と 6 配位の Ni(II) を持つ環状錯体であることがわかった。この結晶は Cu(II) と Ni(II) イオンの混合比がずれていても選択的に合成できた。また、SQUID 測定から Cu(II) と Ni(II) の間に効率的な反強磁性相互作用が働くことも明らかにした。



図：今回合成した Cu(II)-Ni(II)環状配列を持つ金属錯体

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675.

2) R. Miyake, E. Suganuma, S. Kimura, H. Mori, J. Okabayashi, T. Kusamoto, *Angew. Chem. Int. Ed. in press.*