

柔軟な大環状錯体へのキラリティ導入を志向したトリペプチド配位子の合成とその錯体形成挙動

(お茶の水女子大学) ○田中頌子・安東章・佐藤優衣・三宅亮介

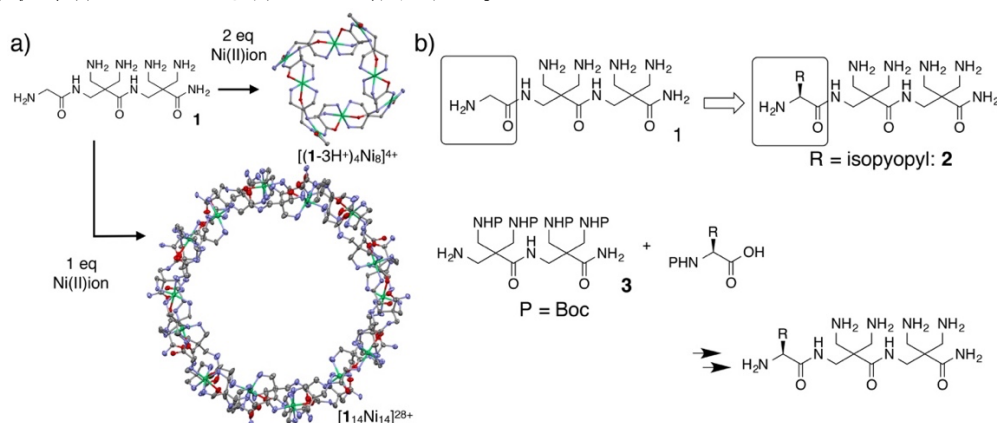
Synthesis and metal coordination behaviors of chiral tripeptide ligands towards introducing chirality into flexible macrocyclic complexes (*Ochanomizu University*) ○Shoko Tanaka, Akira Ando, Yui Sato, Ryosuke Miyake

Previously, we reported that a flexible achiral tripeptide **1** form various cyclic complexes including giant complexes and complexes providing cyclic metal-metal interactions.¹⁾ Herein, we report the synthesis of chiral flexible tripeptides towards introducing chirality to these achiral complexes. In the presentation, we discuss the coordination behavior of the chiral tripeptides.

Keywords : Flexible Tripeptide; Chirality; Macrocyclic Complexes

最近、我々は、柔軟なトリペプチド配位子 **1** が形成条件により、巨大環状錯体 ($[\mathbf{1}_{14}\text{Ni}_{14}]^{28+}$) や環状金属イオン間相互作用を持つ 8 核環状錯体 ($[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$) など、種々の大環状錯体を形成することを報告した。¹⁾ 本研究では、これら大環状錯体へのキラリティ導入を目指し、キラルなトリペプチド配位子を新たに設計・合成し、その錯体合成を行ったので報告する。

今回、**1** の N 末端側のグリシンを側鎖にイソプロピル基を持つ L-バリンに置き換えたキラルなトリペプチド配位子 **2** を設計した。**2** は **1** の合成中間体であるジペプチド **3** と Boc-Val-OH を縮合し、その後 TFA による脱保護、イオン交換を経て合成した (収率 51%)。8 核環状錯体の合成と同条件 (配位子に対して塩基を 3 当量と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を 2 当量) で、**2** の錯体形成を検討した結果、橙色の結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により 8 核環状錯体と同様の骨格が確認できたことから、大環状錯体に対するキラリティの導入に成功した。発表ではその他のキラルなトリペプチドの合成やその大環状錯体についても合わせて報告する。



図：トリペプチド **1** の大環状錯体(a)とキラルなトリペプチドの設計と合成(b)

1) Miyake, R.; Ando, A.; Ueno, M.; Muraoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679.