

ペプチド錯体の環状金属イオン配列におけるキラリティ制御

(お茶大院理¹・東北大院理²) 田中 頌子¹・王 珂云²・岸本 直樹²・○三宅 亮介²
Control of chirality on cyclic metal arrangement in metal complexes of peptides (¹*Ochanomizu University*, ²*Tohoku University*) Shoko Tanaka,¹ Keyun Wang,² Naoki Kishimoto,² ○Ryosuke Miyake¹

Previously, we reported the formation of cyclic metal complexes by using an achiral tripeptide **1**, in which a cyclic metal arrangement is formed with square planer metal center and octahedral metal center that connected through amide groups¹⁾. These peptide cyclic complexes are also suitable for selective formation of heterometallic array²⁾. In this study, we report the induction and control of chirality on the cyclic metal arrangement by using chiral tripeptides or chiral counter anions.

Keywords : Metal-metal interactions; Chirality; Peptides

我々はこれまでに、人工のアキラルなトリペプチド配位子 **1** を用いて、4 配位金属中心と 6 配位金属中心がアミド基を介して連結した金属イオン配列をもつ環状 Ni(II) 錯体の合成に成功した¹⁾。さらに、4 配位中心を Cu(II)イオンへ置換した異種金属イオン配列の選択的形成も報告した²⁾。平面 4 配位中心の配位不飽和サイトが触媒や分子認識などに利用できるため、これら環状金属イオン配列にキラリティが導入できれば、将来的に様々な機能展開が期待できる。そこで、本研究では、ペプチド配位子もしくはカウンターアニオンのキラリティにより、環状配列へのキラリティ導入と制御に成功したので報告する (図 a)。

トリペプチド配位子 **1** の N 末端側のグリシンをキラルなアミノ酸に変更して環状 Ni(II)錯体を合成し、その CD スペクトルを測定した。平面 4 配位中心の吸収領域にコットン効果が観測され、アミノ酸側鎖の種類によってその正負が逆転した(図 b)。このことから、側鎖官能基によりキラリティ制御ができることがわかった。また、ペプチド配位子ではなくアニオンにキラリティを導入した場合、CD スペクトル形状が大きく異なり、金属イオン配列に誘起するキラリティが違うことも示唆された。本発表では、これら金属中心のキラリティの詳細についても議論する。

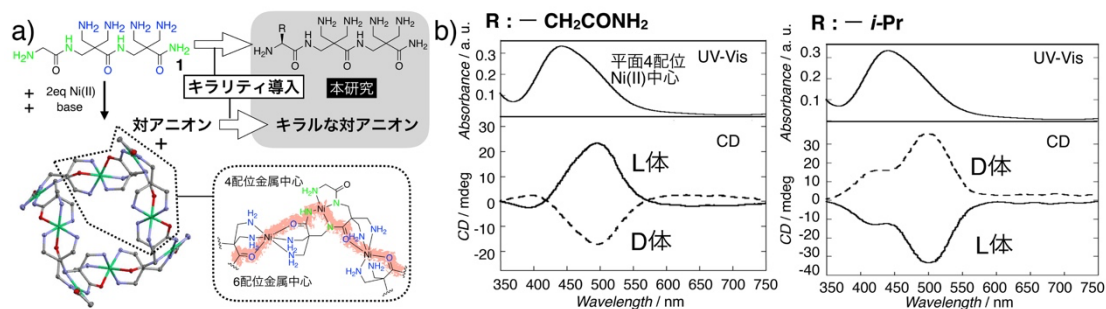


図 トリペプチド**1**の環状錯体の構造と本研究で目指すキラリティ導入の概念図(a)とトリペプチド配位子に導入するアミノ酸側鎖の違いによるCDスペクトルの変化(b: [Ni(II)錯体] = 0.9 mM)

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.*, **2021**, *60*, 5179.