## 配座数可変型キラル配位子の効率的合成と Co(II)錯体の動的構造 変換

(阪市大院理) ○服部 謙一・三枝 栄子・篠田 哲史・三宅 弘之

Efficient Synthesis of a Chiral Ligand with Variable Coordination Number and Its Co(II) Complex with Dynamic Structural Conversion Property (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University*) OKenichi Hattori, Eiko Mieda, Satoshi Shinoda, Hiroyuki Miyake

Structural conversion of chiral molecules depending on an external stimulus is interesting for development of functional switching molecules. We previously reported that a helical structure of a Co(II) complex with a chiral ligand  $H_2L1$  having two methoxybenzene units at both terminals of ethylene-bridged bis {N-methyl-(S)-alanine} was contracted upon organic base and was inverted upon nitrate anion. In this report, we describe an efficient synthesis of a chiral ligand  $H_2L2$  which has two Boc-protected amino group at both terminals of  $H_2L1$ , and structural switching of Co(II)- $H_2L2$  complex depending on external stimuli.

H<sub>2</sub>L2 ligand was efficiently synthesized. Formation of Co(II)-H<sub>2</sub>L2 complex was confirmed by several spectroscopic measurements. Addition of organic base or nitrate anion switched the structure of Co(II)-H<sub>2</sub>L2 complex to contracted form or opposite helical form. *Keywords: Metal Complex; Chirality; Helicity; Switching; External Stimulus* 

外部刺激に応答したキラル分子の構造変換は機能性スイッチング分子の開発に重要である。先に我々はエチレン架橋ビス(S)-アラニンの両末端にメトキシベンゼンを有するキラル配位子 ( $H_2$ L1) の Co(II)錯体がらせん構造を形成し、その構造が有機塩基によって折りたたまれ、さらに  $NO_3$ -によってらせん反転することを報告した  $^{1)}$ 。本報では  $H_2$ L1 に Boc 保護したアミノ基を導入したキラル配位子  $H_2$ L2 の効率的な合成と Co(II)- $H_2$ L2 錯体の調製および外部刺激に応答した構造変換について述べる (図 1)。

配位子  $H_2L2$  は N-carbobenzoxy-(S)-alanine から効率良く合成することができた。 Co(II)- $H_2L2$  錯体の生成は種々のスペクトル測定から確認し、 $\Lambda$  型のみが存在することが明らかになった。また塩基や  $NO_3$ -の添加により Co(II)- $H_2L2$  錯体も折りたたみ構造への変換やらせん反転が可能であった。

図 1. Co(II)-H<sub>2</sub>L の動的構造変換

1) J. Gregoliński, H. Miyake et al., Inorg. Chem., 2016, 55, 633-643.