

柔軟なペプチド巨大環状錯体の結晶ナノ空間へのカウンターアニオンを用いたキラリティ導入

(お茶大理) ○菊池 明日香・三宅 亮介

Introducing Chirality into the Crystalline Nano-Cavity of Giant Cyclic Ni(II) Complexes of a Flexible Peptide Using Counter-Anions

(Ochanomizu University) ○Asuka Kikuchi, Ryosuke Miyake

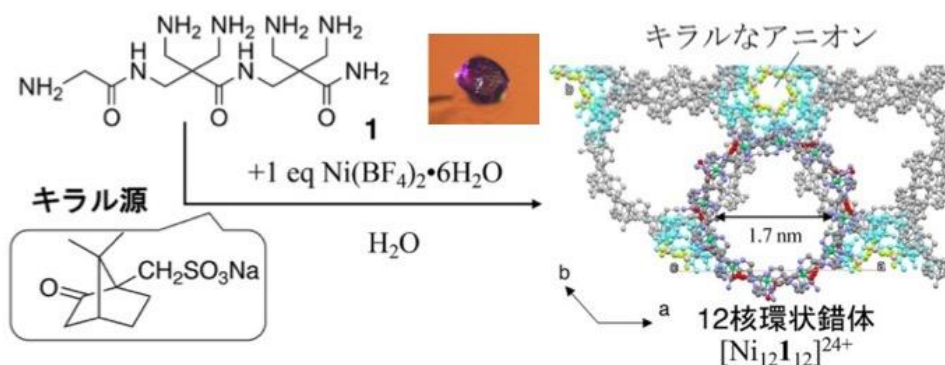
We previously reported the formation of giant cyclic Ni(II) complexes from an achiral flexible tripeptide. Herein, we report introducing chirality into the crystalline nano-cavity of these giant complexes. By using sodium D-camphor-10-sulfonic acid for replacing counter anions during the formation of the complexes, we succeeded in obtaining crystals of the giant cyclic complexes encapsulating the chiral anion.

Keywords : Flexible Giant Cavity, Cyclic Complex of Peptide, Chiral Anion, Crystalline Cavity

当研究室では、以前、柔軟なトリペプチド **1** から 3 種類の巨大 Ni(II)環状錯体が形成することを報告した¹⁾。これらの巨大環状錯体は、直径が 2 nm に迫る巨大空間を持つ。今回、アキラルな **1** から形成したこれらの巨大空間へキラリティを導入することを目指した。カチオン性の骨格を持つ巨大環状錯体に一部キラルなカウンターアニオンを用いることで、その結晶ナノ空間にキラリティを導入できたので報告する。

今回、キラルなカウンターアニオン源として D-10-カンファースルホン酸ナトリウムを共存させて、巨大環状錯体の結晶形成を行った。得られた結晶を X 線構造解析した結果、巨大環状錯体の結晶構造中にキラルなアニオンが取り込まれていることが確認できた。3 種類の巨大環状錯体全てで環状錯体あたり 1 つ以上のキラルなカンファースルホン酸イオンを内包した結晶を得ることに成功した(図)。

例えば、12 核環状錯体 ($[\text{Ni}_{12}\text{1}_{12}]^{24+}$) の結晶では、キラルなアニオンが存在することで、キラルなアニオンの非存在時とはパッキング構造がスライドしており、環状骨格の周りにキラルなアニオンが集積した空間を有していた。



図：キラルなアニオン（カンファースルホン酸イオン）を含むトリペプチド **1** の巨大環状錯体結晶（12 核環状錯体 ($[\text{Ni}_{12}\text{1}_{12}]^{24+}$) の BF_4 塩）

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 22, 8675–8679.