

熊谷研究助成表彰報告書

(令和 5 年度 助成分)

令和 7 年 6 月 2 5 日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

お茶の水女子大学

所属学部学科・所属部課室・役職

基幹研究院・自然科学系・准教授

氏名 三宅 亮介

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

多様なキラル金属中心設計が可能なペプチド金属錯体による触媒システムへの展開

研究期間：令和 6 年 4 月～令和 7 年 3 月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

3. 成果の概要

研究代表者らは、これまでに柔軟なペプチド配位子が、八面体 6 配位金属中心と交互に環状に並んだ平面 4 配位金属中心を持つ 8 核環状金属錯体を形成することを報告していた。この錯体では、トリペプチド配位子にキラルなアミノ酸を導入する、もしくは金属錯体のカウンターアニオンをキラルにすることで、キラルな平面 4 配位金属中心をデザイン・制御できた。例えば、同じ L-アミノ酸をトリペプチドの N 末端に導入した場合でも、アミノ酸の種類により様々な正負の異なる CD スペクトルを示した。また、ペプチドの構造柔軟性に起因して、温度や溶媒、濃度などの条件により CD スペクトルの正負が逆転するなど、環境因子などをトリガーとしたキラル構造の変換もできた。そこで、本研究では、このトリペプチド 8 核環状金属錯体（図 1）を用いて、添加分子や環境因子により触媒反応のキラリティ制御が可能なシステムへての展開を目指し、（１）環状錯体の環境応答性の詳細な解明と（２）環状錯体の平面 4 配位金属中心のみを持つ単核錯体による触媒能の検討を行った。

（１）の平面 4 配位金属中心のキラリティの環境に応答した変化の解明については、設計指針につながる知見を得ることができた。

まず、バリンを N 末端に持つキラルなトリペプチドについて、平面 4 配位中心のみを持つ単核錯体の合成を行った。

単核錯体の合成に向けて八面体 6 配位金属中心の配位部位に保護基を持つトリペプチドを 2 種類合成し、それぞれ単核の Ni(II) 錯体、Cu(II) 錯体、Pd(II) 錯体を合成した。Ni(II) 錯体、Cu(II) 錯体では、平面 4 配位中心に特有の吸収を示すことと、質量分析が一致することから同定した。また、Pd(II) 錯体は質量分析から同定した。

続いて、平面 4 配位金属中心のキラル構造に与える環状骨格の影響を調べるため、Ni(II) 錯体と Cu(II) 錯体の CD スペクトルを測定し、環状 8 核環状錯体と比較した。平面 4 配位金属中心 1 つあたりの CD 強度は、単核錯体の方が大きく、環化することでキラル構造が抑制されることがわかった。また、温度に対する CD 強度変化は、単核錯体では温度が高いほど単調に増加したのに対して、環状錯体ではある温度で変化が収束していた。これらの結果は、環状構造により金属中心間に協同性が働くことを示唆しており、今後の機能開拓に向けて重要な知見を得ることに成功した。

また、単核錯体で、保護基を変えた 2 種類の CD スペクトルを比較すると、特に温度依存性に大きな違いが観測された。嵩高い保護基である Boc 基を導入した方が、Ac 基を導入した場合に比べて温度による CD 強度変化が小さかった。このことから、嵩高い置換基により構造変化が抑制できることが確認できた。これは環境応答性の設計指針を示唆する結果であることに加え、観測されたキラル構造変化が、トリペプチド配位子の柔軟な骨格の変化によりもたらされていることを強く示唆する結果でもある。

（２）については、平面 4 配位中心がゆるく配位することでキラル触媒として働く反応の報告例を用いて検討した。Pd(II) 中心を利用した反応例があったので、Pd(II) 単核錯体により検討を行った。単核錯体の単離精製が難しかったため、合成時の錯体溶液をそのまま用いて反応の検討を行ったが、現在のところ、うまく反応が進行する条件を見いだせていない。

今後は、やはり単離方法を確立して検討を行う必要があると考えており、現在も様々な精製手法を毛能している。一方で、キラルな 8 核環状金属錯体（平面 4 配位 Ni(II) 中心および、Cu(II) 中心を持つもの）であれば、結晶として単離できるため、こちらを用いてキラル触媒としての検討することも念頭において、継続して検討を行っている。

4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

学会発表

（１）「柔軟なペプチドを利用した環状金属イオン配列のキラリティとその環境応答性」

○金澤愛佳・長谷川遥香・三宅亮介

第 21 回ホスト・ゲスト超分子化学シンポジウム（京都大学）令和 6 年 5 月

『柔軟なキラルペプチドを鋳型とした金属イオン配列が示す環境応答性における環状多核化の影響』

○岡村佳苗・金澤愛佳・三宅亮介

日本化学会第 105 春季年会（関西大学）令和 7 年 3 月

論文は準備中

