

3C11

コバロキシム錯体の結晶相キラリティー反転の機構

(東工大院理工) ○関根あき子、仁多見 剛、竹岡 啓、植草 秀裕、大橋 裕二

【序】キラルなアルキル基がコバルト原子に結合したコバロキシム錯体結晶に可視光を照射することにより、結晶相を保ったままラセミ化する反応が知られているが、(1-シアノエチル) (ピペリジン) コバロキシム錯体のラセミ体の単結晶に可視光を照射すると、結晶格子を保ったままR体リッチな結晶へと変化する¹⁾。この結晶相反応では、旋光度を持たない反応物結晶が、光照射後には旋光度を持つ生成物結晶へ変化する一種の“キラル化”であるため興味深い。単結晶X線解析の結果、結晶中で半数の分子がラセミ化反応を起こすことに起因する現象であることがわかった。ところが、最近、キラルな(S)-エトキシカルボニルエチル基を置換基とするコバロキシム錯体の結晶に、可視光を照射すると分子のキラリティーが反転して逆の絶対配置をとるような興味深い新しい反応が観測されたので報告する。

【実験】((S)-エトキシカルボニルエチル) ((S)-シクロヘキシルエチルアミン) コバロキシム錯体を合成し、塩化メチレン溶液から結晶化し、単結晶を得た。まず、光照射前の単結晶を迅速X線回折装置 (Rigaku, R-AXIS RAPID) を用いて-50℃で3次元回折データを収集し、単結晶X線結晶解析を行なった。次にキセノンランプ (San-ei, Super Bright 152S) +ロングパスフィルター (Toshiba, R64) を用いて錯体の単結晶に可視光を24時間照射し、この単結晶を再び迅速X線回折装置 (Rigaku, R-AXIS RAPID) にのせて、測定を行なった。また、対掌体である((R)-エトキシカルボニルエチル) ((S)-シクロヘキシルエチルアミン) コバロキシム錯体、ラセミ体の((R,S)-エトキシカルボニルエチル) ((S)-シクロヘキシルエチルアミン) コバロキシム錯体についても結晶を作成し、同様に光反応を試み、最終生成物のキラリティーが一致するかどうか確かめた。

【結果と考察】光照射前後の(エトキシカルボニルエチル) ((S)-シクロヘキシルエチルアミン) コバロキシム錯体の分子構造を図1に示す。光照射前の結晶はキラルな空間群 $P2_12_12_1$ を持ち、独立1分子であった。光照射前後で相転移や空間群の変化は観測されなかった。格子定数に変化は見られたものの、光照射後も同様の空間群をもち、単結晶状態を保っていた。光照射前には反応基であるエトキシカルボニル基はR:S=0:100だったが、光照射後にはR:S=82:18の乱れた構造に

なっていることがわかった。これは、エトキシカルボニルエチル基がS体からR体へキラリティー反転を起こしたことを意味している。対掌体であるR体結晶に光照射した場合もラセミ体結晶に光照射した場合も、反応終点はR:S=82:18であった。このようなキラリティー反転のメカニズムを調べるために、光照射前後の構造について、反応基の周りの反応空間の形状と体積を計算した。S体の結晶では、光照射前には反応空間は非対称で左右の体積比率は38:61であったのに対し、光照射後の最終生成物結晶では反応空間は左右対称な形となっており、反応空間の左右の体積比が51:49とほぼ同じになっていた。同様にR体結晶(左:右=47:53)および、ラセミ体結晶(左:右=46:54)の光反応でも、最終生成物結晶では反応空間の左右の体積比が51:49と同じ比率になった。したがって、結晶のキラリティー反転反応は、反応基の周りの反応空間の左右の体積が同じになるまで進行し、その点が終点であることが明らかになった。

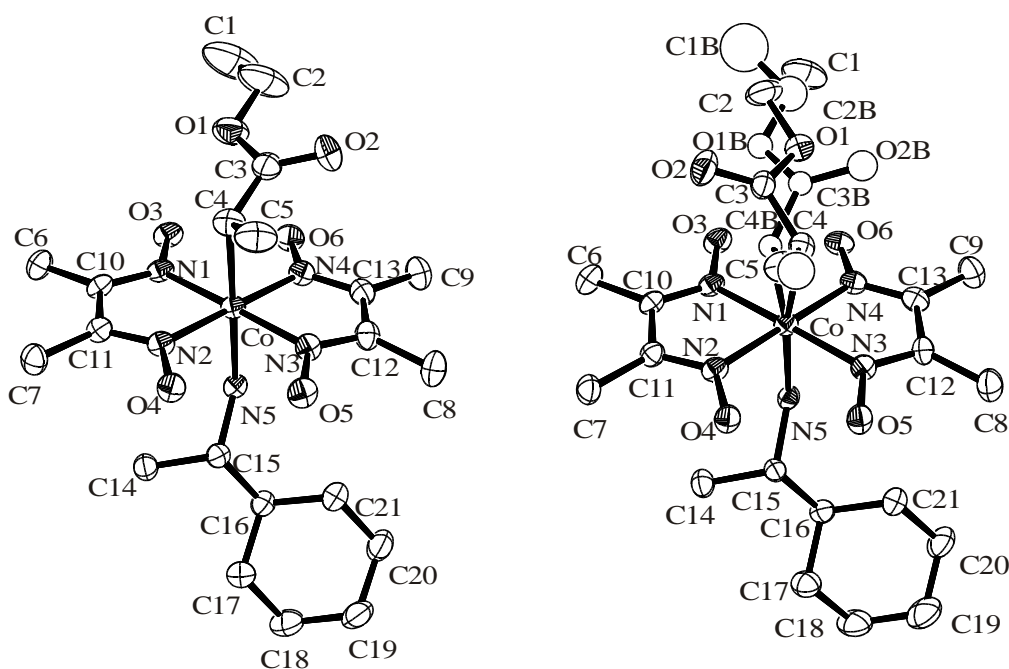


図1. 光照射前(左)と光照射後(右)の分子構造

(1) Y. T. Osano et al., *Nature*, 1991, **352**, 510; T. Nemoto et al., *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 1971.