

## コバロキシム結晶における光誘起キラリティースイッチングの光学観察

(東工大院理工\*, UCB\*\*, ERATO-JST\*\*\*)

池田勝佳\*\*, Y. R. Shen\*\*, 植草秀裕\*, 大橋裕二\*, 腰原伸也\*,\*\*\*

【序】キラリティーが生体内で果たしている役割の重要性は広く知られており、キラリティーを外場制御できれば不斉合成や生体分子の機能制御などにおいて新しい試みが可能になると期待される。しかし不斉炭素を持つ中心性キラリティーが反転するためには化学結合が一度切れる必要がある。ビタミン B12 のモデル化合物であるコバロキシム錯体は光照射によってアルキル配位子と中心金属イオン間の結合が切れる光反応性を示すため、アルキル配位子のキラリティーが光照射で切り替わることが可能である。この光誘起スイッチングは結晶相においても進行可能な場合があり、X線構造解析による検討で結晶内の反応空間の重要性が指摘されてきた。<sup>1</sup> したがって結晶相反応では隣接分子間の相互作用が反応性に大きく影響することが期待され、そのダイナミクスに興味を持たれる。今回、円二色性や和周波発生法といった各種の光学的な手法により光誘起キラリティースイッチングを結晶相において観察することに成功したので報告する。

【実験】実験に用いた結晶は、[エトキシカルボニルエチル][シクロヘキシルエチルアミン]コバロキシム錯体結晶、同じ錯体分子の偽多形水和物結晶、光変化するアルキル部位がより単純な構造である[シアノエチル][1-フェニルエチルアミン]コバロキシム結晶の3種類である。3種類のうち、エトキシカルボニルエチル系の非水和結晶のみがキラリティー反転と呼ばれる現象(*S*-結晶に光を当てると*R*リッチな結晶に変化)<sup>2</sup>を示し、他の2つの結晶ではラセミ化を示すことが知られている。円二色性(CD)測定は、溶液のスペクトルはメタノール溶液で、固体のスペクトルは結晶の異方性と散乱の影響を避けるためにKBr法とヌジヨール法にて行った。和周波発生法(SFG)による測定では、モードロックYAGのピコ秒レーザーあるいはTi:Sapphireフェムト秒レーザーにOPG/OPA波長可変システムを組み合わせ、可視光領域とIR振動領域の両方において単結晶および薄膜の測定を行った。

【結果と考察】図1にエトキシカルボニルエチル系の溶液と2つの結晶系のCDスペクトルを示す。溶液CDではコバルトのd-d遷移の位置にブロードなCDピークを示し、このピークはアルキル基のキラリティーによってその符号を変えた。一方、結晶CDでは同じ分子からなる2つの結晶系が異なるスペクトルを示した。特に非水和物結晶では溶液CDに見られないピークを示し、しかもその符号はアルキル基のキラリティーに無関係であった。このピークは必ず正負2つのピークの対になっており、2つの

ピークを中心位置はアルキル基 - コバルト間の LMCT バンドに相当することから、その起源はエキシトンカップリングによるコットン効果と考えられる。結晶構造の点からも非水和物結晶のみが強いエキシトンカップリング効果を示すことは妥当である。これに対し、d-d バンドに起因する CD ピークは結晶相においてもアルキル基のキラリティーを反映していた。

IR 領域での光学スペクトルはさらに特徴的な結果を示した。吸収スペクトルはキラリティーを直接反映しないので、通常 IR スペクトルはキラリティーによって変化しないが、キラリティーが反転する非水和物結晶では顕著なスペクトルの違いが見られた。この結果は結晶内の環境が *S* と *R* のキラリティーに対して等価でないことを示している。他の2つの結晶ではスペクトルに差がなく、この違いが光照射キラリティースイッチングにおける挙動の違いと関連していると思われる。すなわち、結晶内で *S* と *R* の安定性に違いがない結晶構造ではエントロピーが、違いの大きい結晶構造ではエンタルピーが安定なキラリティー比を決める主要因になっていると考えられる。図2は非水和物結晶の光照射前後における IR - SFG 測定の結果を示す。SFG スペクトルではより選択的にキラル炭素周りの情報を得ることが出来ることわかる。

以上のように、光学的手法により結晶相における光誘起キラリティースイッチングを観察することに成功した。そこで、光照射時間に対するキラリティー変化の様子を観察したところ、隣接分子間で相互作用が働いていると思われる挙動を示すことが分かった。<sup>3</sup> 当日はこの結晶内での協同効果などについても詳しく報告する予定である。

### 【参考文献】

- (1) Y. Ohashi, "Chiral Photochemistry" Eds. by Y. Ramathurthy and Y. Inoue, (Marcel Dekker: NY, 2004) Chap.14.
- (2) T. Nitami, H. Uekusa and Y. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., to be submitted
- (3) K. Ikeda, W. Liu, Y.R. Shen, H. Uekusa, Y. Ohashi, and S. Koshihara, J. Chem. Phys. 122, 141103 (2005)

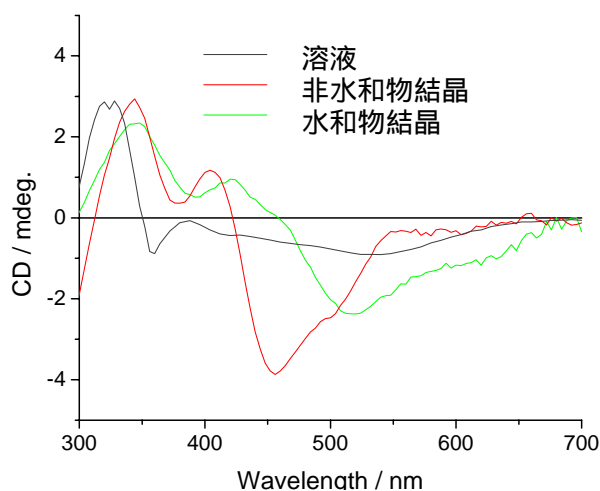


図 1: エトキシカルボニルエチル系の CD スペクトル

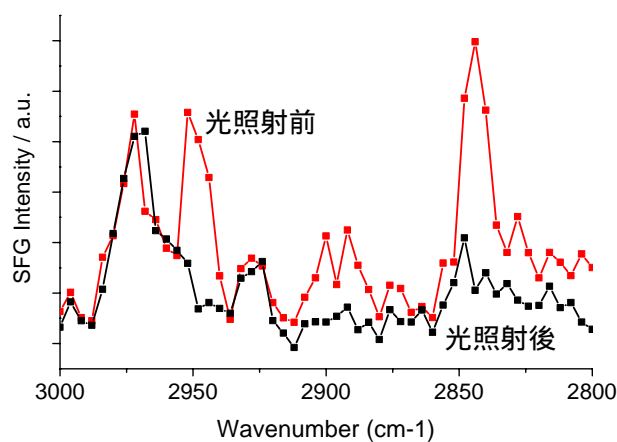


図 2: 光照射による SFG スペクトルの変化