

平成21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550010
 研究課題名（和文） 動的X線結晶構造解析によるコバルト錯体の結晶相キラリティー反転機構の解明
 研究課題名（英文） Mechanism of Crystalline-State Chirality Inversion Reaction by Dynamical X-ray Crystal Structure Analysis
 研究代表者
 関根 あき子 (SEKINE AKIKO)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：40226650

研究成果の概要：

動的X線結晶構造解析をし、反応空間を定量的に見積もることにより、コバルト錯体の結晶相キラリティー反転反応の機構は、結晶中の反応空間の非対称性に起因するものであることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000 円	630,000 円	2,730,000 円
2008年度	800,000 円	240,000 円	1,040,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000 円	870,000 円	3,770,000 円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：キラリティー反転、結晶相反応、コバルト錯体、X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

分子集合体の興味深いマクロな性質や現象は多々知られており、実用化されているものも数多いが、その理由やメカニズムは解明されていないものばかりである。この解明が難しい理由は分子集合体においてミクロな分子の世界でどのような変化が起こっているのか直接観測できないためである。したが

って、このような問題について、動的X線結晶構造解析により分子の構造変化を3次元で直接観察することにより物性や反応メカニズムを解明することは、大変重要である。

ところで、キラリティーは、生命現象を理解する上で重要な鍵であり、キラリティーに関する研究は長年のビックテーマである。しかし、このビックテーマは重要であるにもか

かわらず、しかも長年に亘って多くの研究者によって研究されているにもかかわらず、経験的な結果の蓄積はあっても、未だにその理由については未解明のままである。キラリティーは、気体、液体状態より分子間相互作用が密で自由度の少ない固体状態の方がずっと識別されやすく、生じやすいと考えられる。そこで、本研究課題のように結晶での研究が、キラリティーの生成および反転現象のメカニズムの解明に適しており、有効であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、単結晶を保持したまま反応させる結晶相反応を用いることによって、キラリティー反転現象の終始および途中を任意の段階で3次元構造の変化を直接観察でき、これにより直接キラリティー反転反応のメカニズムを証明することを目的としている。

(S)-1-エトキシカルボニルエチル-(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体の結晶は照射によりキラリティー反転を起こすという珍しい現象が観測される。この場合、キララルな(S)-1-エトキシカルボニルエチル基は、反転して(R)-1-エトキシカルボニルエチル基に100%変化することではなく、S:Rの比が18:82という中途半端な値で収斂する。この錯体のジアステレオマーである(R)-1-エトキシカルボニルエチル-(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体についても同様に、R:Sの比が82:18で収斂する。この理由を定量的に明らかにし、キラリティー反転反応機構を解明することを目的とする。また、この錯体結晶では多形結晶が見つかっており、この結晶ではキラリティー反転を示さない。結晶構造の比較から、この理由も明らかにする。

3. 研究の方法

<単結晶の作製>

まず、(S)-1-エトキシカルボニルエチル(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体

を合成するにあたって、分別結晶化可能な軸配位子塩基((S)-1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン)を用いて合成をし、分別結晶法により、キララルなS体の錯体結晶を作る。その後、軸配位子交換法により(S)-シクロヘキシルアミン軸配位子塩基に置き換え、(S)-1-エトキシカルボニルエチル(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体を得る。次に再結晶法によりこの単結晶を作製する。この際、良好な単結晶を得るために、結晶化の条件を様々に変えて試す。

<光反応>

一般的には単結晶の反応は、反応の進行とともに結晶が崩壊したり結晶性が劣化したりする。本研究課題では、照射後のX線結晶構造解析を(再結晶し直したりすることなくそのまま)行なうことに重要な意味があるので、単結晶の結晶性を損なわずに反応を進行させる条件を見つける必要がある。したがって、良好な単結晶が得られた後は、単結晶を保持しながら反応させるのに有効な波長等の条件を実際実験することにより検討する。まずは、(S)-1-エトキシカルボニルエチル(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体のUV吸収スペクトルを測定し、どの波長を効果的に吸収するか予備的情報を得た上で、実際の照射をキセノン光とバンドパスフィルターを用いることによって波長選択を試し、最も単結晶を壊さずに反応収率をあげる波長を見つける。しかし、吸収波長を使用すると、バルク中まで光が透らずに単結晶の表面だけに反応が起こって単結晶が崩壊したり単結晶性が悪くなるという問題が生じる可能性がある。その場合の対策としては、吸収の大きい波長よりもむしろ吸収端付近の波長を選択して光を照射することによって、収率は下がるが単結晶の表面だけでなくバルクの中まで均一照射することになり、結晶性を保持でき解決できると考えられる。

<動的X線結晶構造解析>

最初に、照射前の3次元X線回折データを収集し、X線結晶構造解析を行なう。次に同じ単結晶を用いて、波長選択したキセノン

光を照射しながら、同時にX線も照射して3次元X線回折データを収集する。データの精度を上げるために、測定は低温で行い、全空間の3次元回折データを収集する。

X線回折データは、同一結晶を用いて、反応前、反応途中、反応後の数段階において測定する。

X線結晶構造解析は、直接法で行ない、構造の精密化はプログラムSHELXL97(Sheldrick, 1997)を用いて行なう。得られたデータは反応前の初期構造と反応後の構造との重ね合わせのデータであるので、精密に構造解析を行ない、disorder解析を進める。

X線結晶構造解析の結果より、3次元構造の変化を直接見るとともに、反応基や反応基周辺の原子に特に注目して、反応途中においてどのような動き、変化が見られるか解析する。さらに、反応基の周りの反応空間CAVITYについて、当研究室のプログラムCAVITYを用いて計算し、結晶場での環境を形や体積の点から考察する。特に置換基のコンホメーション変化や反応基の周りの空間の対称性、非対称性について考察し、キラリティー反転との関係を議論し、メカニズムを解明する。

4. 研究成果

動的X線結晶構造解析により、(S)-1-エトキシカルボニルエチル-(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体の単結晶の任意の段階における構造解析に成功した。(S)-1-エトキシカルボニルエチル基は、光照射により、エトキシカルボニルエチル基全体が反転することによって反応し、立体配置を変えていることが明らかとなった。反応基であるエトキシカルボニルエチル基の周りの反応空間をプログラムCAVITYにより計算したところ、光照射によりキラリティー反転を起こす理由は、反応基である(S)-1-エトキシカルボニルエチル基の周りの反応空間CAVITYの非対称性に起因していることが明らかになった。そして、R:Sの比が0:100から

82:18に変化し収斂する理由は、S体のときにエトキシカルボニルエチル基の周りの反応空間が38:61の左右の比だったものが、反応後のR:S=82:18の時に反応空間の左右の体積が51:49とほぼ等しくなり、非対称でなくなるからであることがわかった。この錯体のジアステレオマーである(R)-1-エトキシカルボニルエチル-(S)-シクロヘキシルアミンコバロキシム錯体についても、同様に調べたところ、R:Sの比が100:0から82:18に変化し収斂する理由も同じであることが明らかになった。さらに、R:S=50:50のラセミ体の結晶に光照射しても、R:S=82:18に収斂し、この時も反応空間の左右の体積が等しくなる対称のところまで反応が終了していることがわかった。

一方、1水和物の多形の結晶においてはキラリティー反転が起こらず、ラセミ化反応を起こす理由については、上記の結晶では、エトキシカルボニル基の周りの反応空間CAVITYは 43.0\AA^3 であり、十分大きい空間があるため全体が反転する反応であったのに対し、多形結晶においては反応空間が 23.5\AA^3 と狭いために上記のような動きができず、メチル基のみが反転する反応が起こったためだと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 0件)

[図書] (計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計 0件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関根 あき子 (SEKINE AKIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40226650

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし