

キラル塩基を配位子とする δ -シアノブチルコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応と結晶構造

(東京科学大理) ○榎本 あかり・関根 あき子・植草 秀裕

Crystalline-state photoisomerization and crystal structures of δ -cyanobutyl cobaloxime complexes with chiral base ligands (*Department of Chemistry, School of Science, Institute of Science Tokyo*)○Akari Enomoto, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

When δ -cyanobutylcobaloxime complex crystals are irradiated with visible light, the complexes isomerize to γ -cyanobutylcobaloxime complexes having a chiral carbon on the alkyl group in the crystalline-state. If this complex has a chiral base as a ligand, a chiral space is formed around the δ -cyanobutyl group in the crystal, and only one alkyl group with chirality is expected to be formed after isomerization.

In this study, three new δ -cyanobutylcobaloxime complexes with chiral bases were synthesized and the crystals obtained: (R)-(+)-Phenylethylamine (complex **1**), (R)-1-Phenyl-2-(p-tolyl)ethylamine (complex **2**) and (S)-(-)-Phenylethylamine (complex **3**). Each crystal was irradiated with visible light, and the complexes exhibited different reactivities and the asymmetric reaction was achieved for complexes **1** and **2**. The factors contributing to these reactions are discussed by comparing crystal structures.

Keywords : X-ray crystallography; cobaloxime complexes; crystalline-state photoisomerization; asymmetric reaction

δ -シアノブチルコバロキシム錯体結晶に可視光照射を行うと、アルキル基に不斉炭素を持つ γ -シアノブチルコバロキシム錯体へと結晶相異性化が進行する。この錯体がキラルな塩基を配位子に持つと、結晶内の δ -シアノブチル基周囲に不斉な空間が形成され異性化後に一方の不斉を持つアルキル基のみが生成する不斉反応が期待される。

本研究では、新規に3種のキラル塩基 R-(+)-Phenylethylamine (錯体 **1**)、(R)-1-Phenyl-2-(p-tolyl)ethylamine (錯体 **2**)、(S)-(-)-Phenylethylamine (錯体 **3**) をそれぞれ配位させた δ -シアノブチルコバロキシム錯体 **1**, **2**, **3** を合成し、結晶を作製した。

錯体 **1**, **2**, **3** の X 線結晶構造解析の結果、空間群はそれぞれ $P2_12_12_1$, $P2_1$, $P2_1$ となり、いずれもキラルな空間群の結晶が得られた。これらの結晶に可視光 ($\lambda > 620\text{nm}$) 照射したところ、錯体 **1** 結晶では 60 時間照射後に (R)- γ -シアノ基に 16.8% 異性化し、不斉収率 100% を達成した (図 1)。また、錯体 **2** 結晶でも 12 時間照射後、(S)- γ -シアノブチル基に異性化した。一方、錯体 **3** の結晶では、可視光を 120 時間照射しても異性化は起こらなかった。これらの結晶相異性化における不斉反応の要因について、結晶構造の詳細な比較により考察する。

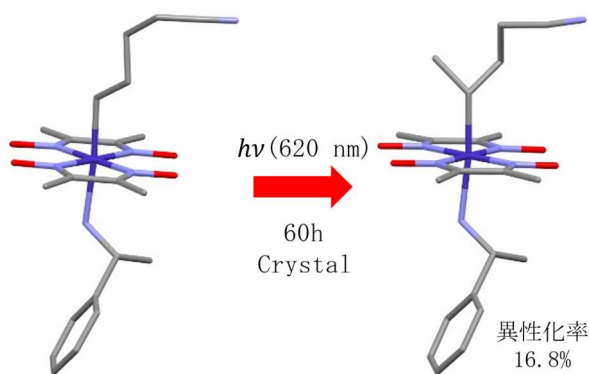


図 1. 錯体 **1** の結晶相 δ - γ 光異性化反応