

CsCuCl₃の光学分割における結晶化温度の影響Effect of Crystallization Temperature on Optical Resolution of CsCuCl₃熊本大先端¹ 〇猪股 雄介¹Kumamoto Univ.¹

E-mail: inomata@kumamoto-u.ac.jp

キラリティーは右手・左手の関係にあり、互いに重ね合わさらない (鏡像) 関係を指す。有機分子には多くのキラル化合物が存在するが、無機化合物でもキラルな物質が存在する。不斉有機分子では合成化学的手法や様々な光学分割法により純粋なエナンチオマーを得られるが、無機結晶ではキラルな無機化合物を得る方法論が確立されていない。三塩化銅セシウム (CsCuCl₃) は 150°C 以下で協力的 Jahn-Teller 効果により、*P*₆₁22 および *P*₆₅22 の空間群に属する右手系・左手系の結晶構造をもつキラルな無機結晶として知られる。一方、室温での水溶液蒸発法では右手ドメイン・左手ドメインが混ざったラセミ双晶として得られるため、ホモキラルな結晶を得る光学分割手法が望まれている。本研究では、結晶化温度が CsCuCl₃ の光学分割に与える影響を検討した。

CsCuCl₃ の単結晶は量論比の CuCl₂ と CsCl を含む水溶液から溶媒蒸発法によって得た。結晶のキラリティーは単結晶 XRD 測定から Flack parameter (*x*) によって評価した。35°C での結晶化では CsCuCl₃ はラセミ双晶として得られたが、結晶化温度が 80°C のときホモキラルな右手系 (*P*₆₁22)・左手系 (*P*₆₅22) CsCuCl₃ の単結晶が得られ、自発的にキラル結晶として結晶化する現象である自然分晶が起こることがわかった (Fig. 1a, b)。様々な結晶化温度で CsCuCl₃ を結晶化させたところ、65°C 以上の温度域で CsCuCl₃ が自然分晶することがわかり、有機結晶でしか観測されていなかった結晶化温度に依存した自然分晶挙動を無機結晶で初めて確認した (Fig. 1c)。さらに種々の有機溶媒を添加して混合溶媒中で CsCuCl₃ の結晶化をおこなったところ、35°C においてもホモキラルな CsCuCl₃ の単結晶が得られることがわかった。結晶化温度と結晶化溶媒がキラル無機結晶の光学分割に重要なパラメータであることがわかった。

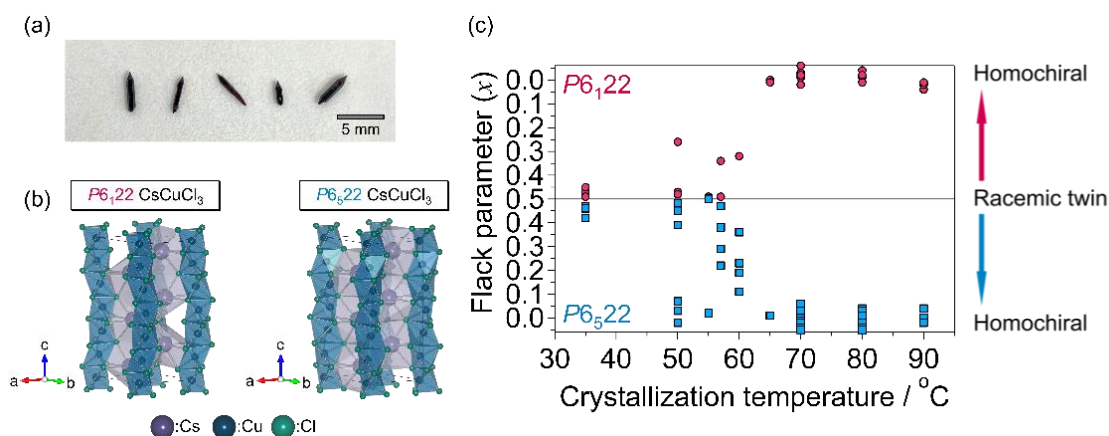


Figure 1. (a) Single crystals of CsCuCl₃ obtained by slow evaporation from aqueous solution at 80°C. (b) Crystal structures of right-handed CsCuCl₃ (space group: *P*₆₁22) and left-handed CsCuCl₃ (space group: *P*₆₅22). (c) Relationship between crystallization temperature of CsCuCl₃ and the Flack parameters (*x*) for *P*₆₁22 (upper half) and *P*₆₅22 (bottom half).