

25. コバロキシム錯体の合成と光固相反応

はじめに:

化学反応と言えば、溶液中または気相での反応が思い浮かぶかもしれないが、近年、固相での反応が注目されるようになった。固相では分子が規則正しく並んでいるので(結晶中の分子配列を思い出してほしい)、分子同士が反応する際の反応部位や分子の動きが規制される。このように立体的に規制された反応場で反応が起こるので、固相中の反応は溶液中の反応とはかなり異なったものとなる。例えば、固相で α -オキシアミドが β -ラクタムに環化する反応では、不斉炭素を持たない分子から一方の対象体のみが効率よく生成することが知られている。

本実験では、固相反応の1つとして β -シアノエチルコバロキシム錯体の光異性化反応を取り上げ、2種類の錯体を合成してそれぞれ光反応を観察する。コバロキシム錯体はビタミンB₁₂のモデル化合物として、また水素化触媒として有名な有機金属錯体で、軸方向のシアノエチル基との間にCo—C結合を持っている。この錯体の結晶相反応は1977年に大橋らによりラセミ化反応が見出され、1985年には β — α 固相反応も知られるようになった。

下図に示すように、 β -シアノエチルコバロキシム錯体は固相に光を照射することにより α -シアノエチルコバロキシム錯体へと異性化することが知られている。この反応は固相特有であり、溶液では起こらない。しかも α 体から β 体への逆反応は知られていない。

