

論文の内容の要旨

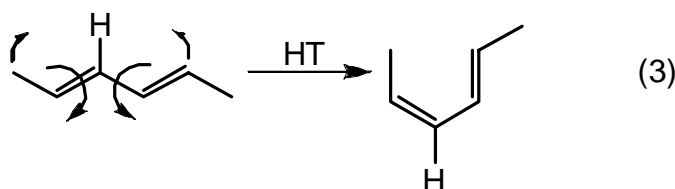
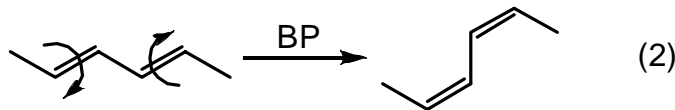
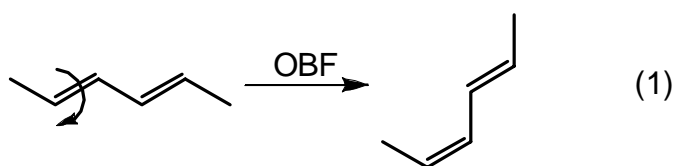
結晶相シス - トランス光異性化反応の X 線解析による追跡

原川 真由子

【序】

オレフィンの cis-trans 光異性化反応は、化学的にも生化学的にも極めて重要な反応の一つである。その反応は、溶液中では非常に起こりやすいのに対して、結晶中では起こりにくいとされている。その主な原因は光異性化反応は分子構造の大きな変化を伴い、そのような過程は、原子・分子が密に詰まっている結晶中では阻害されると考えられているからである。

Cis-trans 光異性化反応に伴う分子構造の変化の大きさは、その機構によって異なる。その反応機構としては、次の3つが知られている。第1は、異性化する二重結合のまわりに分子の半分が 180 度回転するもので、One Bond Flip (OBF) と呼ばれている(式 (1))。Cis-trans 光異性化反応は、通常、この OBF によって進行するものと考えられている。第2は、Bicycle Pedal (BP) とよばれるもので(式 (2))、



ロドプシンのレチナールの光異性化の機構として提案された。BP は、単結合で隔てられた 2 つの二重結合が同時に逆向きに回転して、結果として分子が自転車のペダルを漕ぐような運動を行うものである。この BP では 2 つの二重結合が同時に異性化することになるので、1 つの二重結合だけ

が異性化する場合には適用できず、一般にはあまり重要視されていない。第 3 は、Hula Twist (HT)とよばれ(式(3))、これもロドプシンのレチナールの異性化の機構として提案されたものである。この HT では、二重結合の異性化と同時に、隣の単結合も回転し、結果として分子の両側が横に滑るような動きとなり、反応に伴う分子構造の変化は比較的小さい。従って、HT は分子の動きが制限された場合に優先して起こると考えられている。タンパク質中だけでなく、低温ガラス溶液中でも HT によって光異性化反応が進行することを示した例が報告されている。

結晶中での光異性化反応はこれまでの研究例が非常に少ないために、その反応機構についてはほとんど明らかにされていない。結晶中はタンパク質中あるいは低温ガラス溶液中と同様に分子の動きが制限されているので、HT によって異性化反応が進行すると推定している研究報告例はあるものの、実験的な証拠はない。そこで本研究では、いくつかのオレフィン類について、その固相光異性化反応の機構を明らかにするために、結晶相で光異性化反応を行い、その反応に伴う分子構造の変化を X 線解析によって追跡した。その結果に基づいて結晶中での光異性化反応の機構を推定し、さらに、それぞれの化合物が結晶中で反応が進行するかどうかを決定する要因について考察した。

【結果と考察】

本研究では、オレフィン類として 2-(9-アントリルメチレン)-1-インダノン(1)、1,2-ジベンゾイルエチレン(2)およびそれらの誘導体を合成し、その光反応性を調べた。ここでは、代表例として、*cis*-1 と *trans*-2 についての結果を述べる。

(Z)-2-(9-アントリルメチレン)-1-インダノン(*cis*-1)

Cis-1 は、固体状態で光異性化反応が進行することが報告されている。そこで、*cis*-1 の単結晶に室温で光照射を行った。X 線結晶構造解析は光照射前後に室温で行い、一連の実験には同一の結晶を用いた。光照射後の差電子密度図には、インダノンのメチレン炭素原子の近くに一つだけ新しいピークが出現した。このピークの強度は光照射時間が長くなるにつれて増大した。これは、光照射によって生じた *trans* 体の酸素原子に帰属できた(図 1)。光反応生成物である *trans* 体の割合は、光照射 4, 8 時間後でそれぞれ 8.1(3), 17.3(3)%と決定できた。さらに光照射を続け、照射 28 時間後には、ほぼ 100% *trans* 体へ異性化したことがわかった。

Cis-1 の光異性化反応は、OBF によって進行する場合と、HT によって進行する場合とで、生成する *trans*-1 の *cis*-1 に対する相対的な配置が異なる。観測された

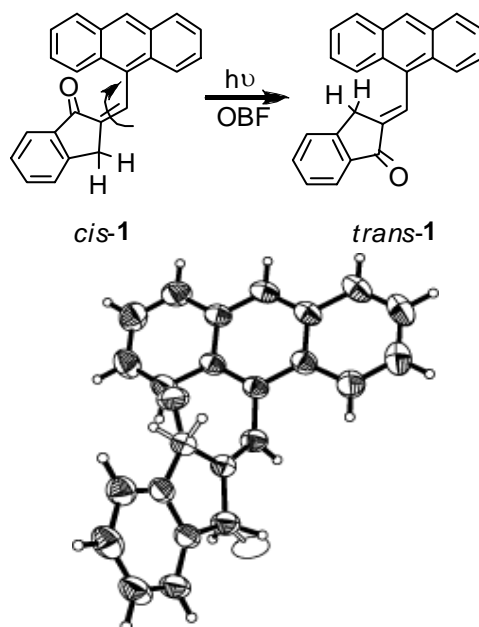


図 1 *Cis*-1 の結晶構造(室温). 光照射 8 時間後、*Trans* 体の原子は白抜きで表示。

trans-1 の分子構造はエチレン結合のまわりでインダノン環部分が OBF によって 180 度回転したものと一致する。従って、この結晶中での光異性化反応は HT ではなく、OBF によって進行したものと解釈できる。

反応後の結晶中に共存している両異性体の構造は、メチレン水素原子と酸素原子以外の全ての原子が完全に重なり合っている。つまり、*cis*-1 の結晶格子中に生じた *trans*-1 は、もとの結晶格子にきちんと収まる。このことが、この反応が OBF で容易に進行する原因の 1 つとなっているといえる。

(E)-1,2-ジベンゾイルエチレン(*trans*-2)

Trans-2 も固体状態で光異性化反応が進行することがいくつかの論文で報告されている。しかしながら、その反応機構はまだ明らかとなっていない。また、この反応は結晶の転位あるいは結晶相再構成などを伴うために、単結晶を保っては進行しないと報告されている。実際に、*trans*-2 の単結晶に長時間光照射を行った後では、結晶が劣化してしまい、結晶解析を行うことはできなかった。そこで、反応が十分に進行していない初期の段階で結晶解析を行い、結晶中に発生した極く少量の生成物の構造を推定した。このとき、光反応は室温で行ったが、より精度の高いデータを得るために測定は 90 K で行い、その少量の生成物の検出を試みた。光照射後の結晶の 90 K での差電子密度図に、反応生成物に由来する有意なピークが観測できた(図 2)。これらのピークは、2 つの異なる配向の *cis*-2 の酸素原子と炭素原子に割り当てることができた。

Trans-2 の光異性化反応においても、OBF と HT では生成する *cis*-2 の配座が異なる。ここで観測された *cis*-2 の配座は、HT では説明できないものである。

これに対して、OBF ならば、観測された配座をうまく説明することができる。しかし、過去の報告では、*trans*-2 の結晶構造のエネルギー計算の結果から OBF の可能性は否定されている。すなわち、分子のまわりの空間が小さすぎて、たとえまわりの分子が協同的に動いたとしても、分子の半分が二重結合のまわりに回転することはできないとされている。

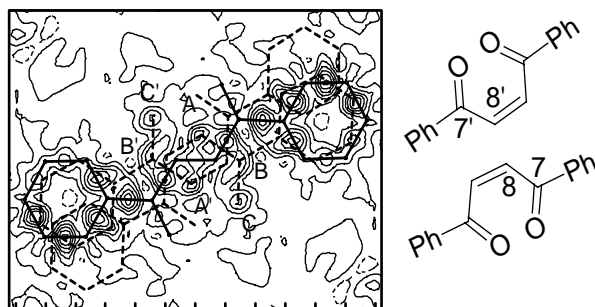
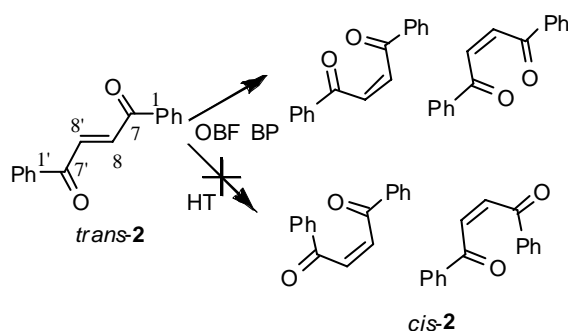


図 2 *Trans*-2 の差電子密度図(90 K)。光照射 8 時間後。点線が生成した *cis* 体。

この異性化が OBF によるものではないとすると、BP によるものと考えられる。すなわち、中央の二重結合(C8'-C8)と一つ隔てた単結合(C7-C1)が同時に逆向きに回転すれば、自転車のペダルを漕ぐような動きで *cis* 体へと異性化することが可能である。C8-C8' と C7'-C1' が回転すれば、観測されたもう一つの配向の *cis* 体が生成する。しかし、生成する分子の構造



は、いずれも OBF から生成するものと同一である。したがって、観測した分子構造からだけでは、OBF と BP のいずれによって進行したのかを区別することはできない。しかし、BP ではベンゼン環が回転しなくて済むので、結晶中では OBF より起こりやすいと考えられる。

【まとめ】

本研究では、単結晶中でオレフィンの cis-trans 光異性化反応を行い、いくつかの化合物において、その経過を X 線結晶構造解析によって追跡することに成功した。その結果、単結晶中の cis-trans 光異性化反応は、OBF あるいは BP で進行していることがわかり、HT によって進行していることを示す証拠は得られなかった。いずれの化合物においても、結晶中での異性化反応は、分子の形状変化が常に小さくなるように反応していることがわかった。