

XAFS 測定による $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 溶液乾固物— NaNO_3 —ガラス原料の加熱反応観察

Heating reaction observation of dried $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ solution— NaNO_3 —Glass frit by XAFS measurement

永井崇之¹、小林秀和¹、岡本芳浩²、秋山大輔³、佐藤修彰³

1 JAEA 核サ研、2 JAEA 原科研、3 東北大多元研

ガラス固化プロセスは、使用済核燃料再処理工程から発生する高レベル放射性廃液とガラス原料を熔融混合してガラス固化体を製造する。廃液に含まれるルテニウム(Ru)等の白金族元素は、熔融ガラス中で RuO_2 等の白金族化合物として析出するため、当該プロセス環境における白金族元素の化学挙動を解明する研究を進めている。これまでに硝酸ルテニウム($\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$) 溶液乾固物、硝酸ナトリウム(NaNO_3) 及びガラス原料を加熱し、ルテニウム酸ナトリウムを経て、 RuO_2 がガラス中に生成析出することを確認している。

本研究は、ルテニウム酸ナトリウムを経て RuO_2 生成に至る各温度の Ru 原子価を、XAFS 測定によりその場観察する目的で実施した。

まず、 400°C で調製した Ru 含有 NaNO_3 、 120°C で処理した $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 溶液乾固物及び RuO_2 粉末の Ru-K 吸収端を室温測定した。得られた XANES スペクトルから、Ru 含有 NaNO_3 中の Ru 原子価は $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 溶液乾固物より RuO_2 の4価状態に近く、廃液中の Ru は硝酸溶液の水分蒸発後、硝酸塩の化学形態において4価状態まで酸化されると考えられる。

次に、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 溶液乾固物、 NaNO_3 及びガラス原料の混合粉末に水を滴下したペースト試料を、ホットサーモカップル(HTC)装置の測定子にセットし、 500 、 700 、 900 、 1100°C と段階的に昇温し、多素子検出器を用いて蛍光法で測定した。その結果、図1に示すように 500°C から 700°C へ昇温すると、高エネルギー側へ吸収端がシフトし、その後 900°C まで変化せず、 1100°C でさらに高エネルギー側へシフトすることを確認した。 1100°C 加熱後は RuO_2 の4価状態となるため、 700°C で4価のルテニウム酸ナトリウム(Na_2RuO_3) が生成し、 1100°C までの昇温過程で5価状態に近付いたものと推定する。

今後、HTC 装置内のガス雰囲気を制御し、Ru 原子価の昇温過程における変化を詳細に評価する予定である。

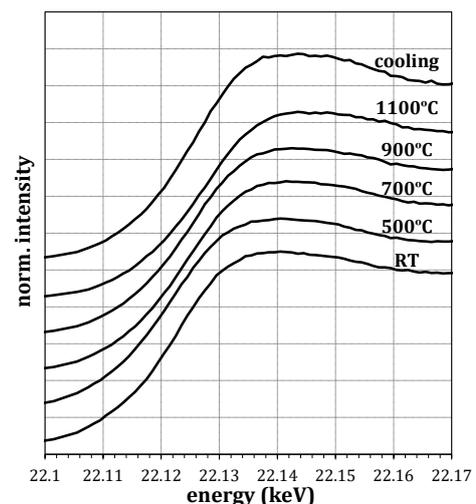


図1 昇温による Ru-K 吸収端の XANES スペクトル

粉末未知結晶構造解析による医薬品原薬カルバゾクロム スルホン酸ナトリウム塩の脱水・水和転移挙動の解明 Dehydration/Hydration Processes of Carbazochrome Sodium Sulfonate Crystals Investigated by SDPD

江上晶子、植草秀裕(東工大院理工)

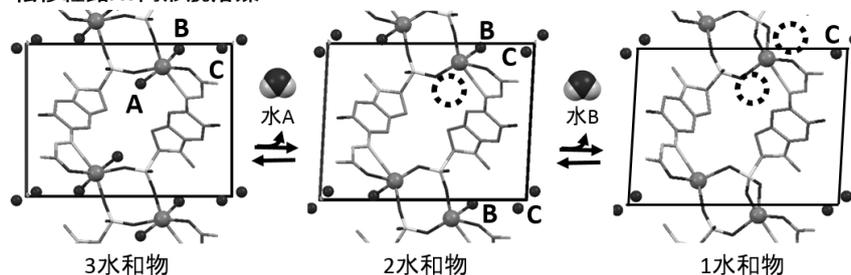
医薬品原薬結晶の脱水転移による結晶構造の変化は、安定性や溶解度などの医薬品として重要な物性の変化をもたらすが、転移過程で単結晶が崩壊し粉末結晶となるため、粉末未知結晶構造解析法が有力な構造解析手法となる。カルバゾクロムスルホン酸ナトリウム 3 水和物は止血剤として用いられているが、湿度調整と有機蒸気曝露の二種の経路で脱水転移を起こす。これらの結晶構造変化を、PF BL-4B2 にて高分解能粉末 X 線回折データを測定し、実空間法による未知結晶構造解析を行うことで解明した。

3 水和物は相対湿度 3% という低湿度条件で 2.5, 2, 1 水和物、無水和物 form I へと経時的に転移し、これらの相は容易に水和転移を起こす。(転移経路 A)。構造解析の結果、どの構造も分子同士が Na カチオンを通してポリマー状に繋がっており、分子配列が非常に類似している同形脱溶媒を示した。

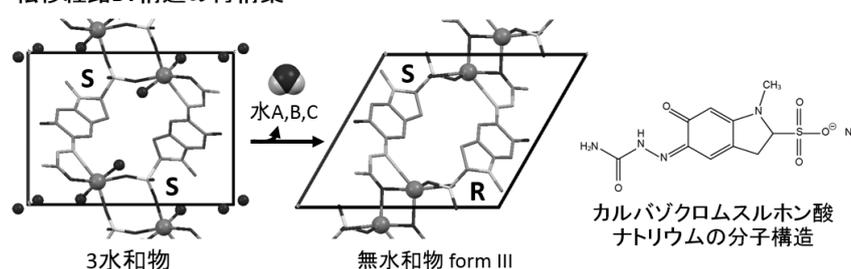
また、3 水和物はメタノール蒸気に曝露すると無水和物 form III へと転移した(転移経路 B)。構造解析の結果、転移によりキラルな空間群を持つ反転双晶相(空間群 $P2_1$)からラセミ相(空間群 $P-1$)へと結晶構造の大きな再構築が起こった。無水和物 form III は 3 水和物と結晶構造が大きく異なるため、水和転移が起こりにくく、30°C、RH75%条件で 2 週間安定であった。

以上から、本化合物には 2 種の脱水経路が存在し、構造の類似性が脱水後の相の安定性に関わっているといえる。

転移経路A: 同形脱溶媒



転移経路B: 構造の再構築



橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体における 結晶相フォトクロミズム、結晶多形および相転移挙動

Crystalline briggehead disubstituted dibenzobarrelene: polymorphs, phase transition, and photochromism

○青木慶介、細谷孝明
茨城大院理工

ジベンゾバレレン誘導体 **1a** (図1) は固相において淡黄色からピンク色へ、**1a** の橋頭部の Me 基を Ac 基に置換した誘導体では淡黄色から緑色へのフォトクロミズムが報告されている^[1]。結晶相では **1a** への紫外光照射により Norrish Type II 反応の中間体ビラジカルと考えられる構造が観察されている^[2]。一方で、エチレン架橋部($R_1-C=C-R_1$)を PhCO 基から MeCO₂ 基に置換した誘導体 **1b** でも同様の結果が観察されている^[3]。本研究ではジベンゾバレレンのフォトクロミズム挙動における、エチレン架橋部及び橋頭部置換基の影響を明らかにすることを目的とし、エチレン架橋部を EtCO₂ 基とした誘導体 **1c** の結晶相を観察した。

1c の単結晶は、紫外光照射により無色からピンク色への色変化を確認した。また、再結晶溶媒を変えることで二種類の多形結晶を得た。トルエンとジクロロメタンで結晶化した多形 α 体では、-138°C 付近で常温相での格子定数と比べ2倍の格子(α_2 体)と3倍の格子(α_3 体)が現れ、さらに冷却すると α_2 体のみになることがわかった。一方、トルエンのみで結晶化した多形 β 体では、-147°C 付近で3倍格子(β_3 体)、-151°C 付近で β_3 体および2倍格子(β_2 体)、それ以下で β_2 体のみとなった。 α_2 体と β_2 体の格子定数は同等だが、温度の昇降による α 体と β 体間の行き来は確認できなかった。そこでジベンゾバレレンのエチレン架橋部と橋頭部炭素原子から構成される面(図1 網掛け)に注目したところ、二つの独立分子同士からなる二面角は α_2 体と β_2 体で 0.5° 程度の差で同じ α 体同士では 0.1° 程度であり、多形間での差が見られた。この差で低温相では α_2 体と β_2 体を区別できるが大差がなく、急激な温度の昇降や光反応で小さな構造変化を与えることで、行き来の可能性を追及を行う予定。

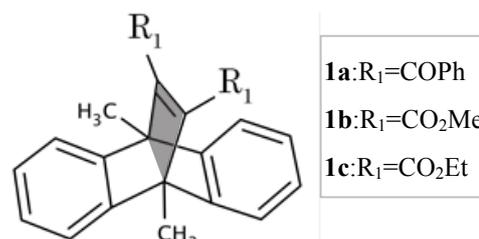


図1 ジベンゾバレレン誘導体

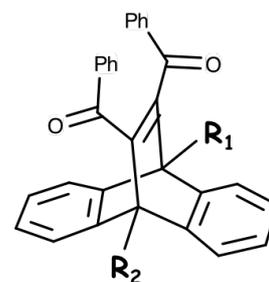
[1] Meledathu C. Sajimon, et al J. Am. Chem. 2007, 129, 9439-9445 [2] Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., 8, 031014(2015). [3] private comm.

含フッ素置換基導入によるジベンゾバレレン誘導体の 結晶相における光反応の制御の試み

Crystalline state photochromism of dibenzobarrelenes: control of reaction mechanism by introduction of alkyl fluorides

中村裕樹、岡部志帆巳、細谷孝明 (茨大院理工)

ジベンゾバレレン誘導体は固体・溶液中でフォトクロミズムを起こし、溶液中で光を照射することでジ- π -メタン転位、トリ- π -メタン転位、[2+2]光環付加反応、Norrish Type II 反応などの様々な反応が同時に起きることが報告されている^[1]。これまでの本研究室での先行研究で結晶相反応において橋頭部置換基(R_1, R_2)と反応様式の関連性に注目し、**1a, 1b**(**図 1**)のフォトクロミズムの X 線回折による直接観察の結果から、どちらも架橋部のベンゾイル基のカルボニル酸素が橋頭部アルキル基の水素を引き抜いて始まる Norrish Type II 反応が示唆されている^[2]。さらに、**1a** においてはトリ- π -メタン転位反応中間体も確認され^[3]、着色体の化学種の構造が特定できなかった。そこで、ジベンゾバレレンのフォトクロミズムの反応機構、特に色と着色体の構造を明らかにすることを目的とし、Norrish Type II 反応による水素引き抜きが起きえないような置換基を導入した誘導体に対して結晶相において光反応させることを試みた。まず、**1a** では橋頭部のメチル基の水素が架橋部のカルボニル酸素に引き抜かれることで Norrish Type II 反応が起こるため、メチル基を水素原子に置換した **1c** を合成した。**1c** に光照射を行なったところ Norrish Type II 反応は起こらず、ジ- π -メタン転位反応による反応生成物であるジベンゾセミブルバレンのみ生成することを IR、NMR 及び単結晶 X 線回折測定により確認した。さらに、**1b, 1c** で架橋部のカルボニル基酸素に引き抜かれそうな橋頭部の水素をフッ素に置換することにより Norrish Type II 反応ではない反応生成物への光異性化を期待し、**1b** のアントラセン部位の 9,10 位のメチル基水素をフッ素に置換した **1d**、さらに **1c** の 9 位のアセチル基水素をフッ素に置換した **1e** の合成をおこない、結晶相フォトクロミズムの X 線回折による直接観察を試みた。本発表では、IR 等の分光法の結果も踏まえて報告する。



	R_1	R_2
1a	CH ₃	COCH ₃
1b	CH ₃	CH ₃
1c	H	COCH ₃
1d	CF ₃	CF ₃
1e	H	COCF ₃

図 1

[1] Danaboyina Ramaiah *et al.*, Chem. Soc. Rev., **34**, 48–57(2005)

[2] Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., **8**, 031014 (2015).

[3] Hiroki Abe, private comm.

***o*-アニスアルデヒド誘導体の 結晶相フォトクロミズム: 単結晶 X 線回折によるその場観察** Crystalline-state photochromism of *o*-anisaldehyde derivatives: challenge to *in situ* observation by X-rays

安原良輔、細谷孝明
茨城大工

o-アニスアルデヒド誘導体は、固相中で光照射されると、ホルミル酸素によるメチル基の γ 水素引き抜き後に、Norrish Type II 反応中間体として光エノールを生成することで、フォトクロミズムを起こすことが報告されている⁽¹⁾。オルト位のメチル基側へ酸素原子が向いたホルミル基が光エノール化する際に、ビラジカル中間体になる過程でホルミル基が (*E*)、(*Z*) の異なる配座をとり、(*E*) の配向を示した時に反対側のオルト位のメキシ基と水素結合した場合に寿命が飛躍的に長くなることが分光学的研究から示唆されている⁽²⁾。着色体の構造としてこの *E* 体 (メキシ基と水素結合) が提唱されているが、ホルミル基エノール体の *Z-E* 配座変換は回転を伴うため、空間が制約される固相反応においてどのように起こっているかについては、X 線回折によって光反応による構造変化を三次元的に観察する必要があるが、過去に結晶学的観点からの研究はほとんどなく、着色体の構造を直接観察した例もない。そこで本研究は、単結晶状態を維持させたままフォトクロミズム反応を起こすことで着色体の構造、とくにエノール体とその配座の直接観察を行い、反応機構の解明を目的とした。*o*-アニスアルデヒド誘導体として、5-bromo-3-formyl-2-methoxy-4,6-dimethylpyridine **1** の単結晶を X 線回折計に乗せ、光照射 (365nm 付近) 前後の結晶構造解析を行った。光照射に伴い、結晶は無色から褐色に色変化を起こし、結晶性の劣化も目立たなかったことから、結晶相でフォトクロミズムを起こすことに成功した。光照射後の構造解析の結果からは、(*E*)-エノール体 **2** の生成を観察することができなかった。また、可視紫外吸収分光法では **1** の結晶は 320nm に極大吸収をもち、光を照射することで 500nm に新しく吸収をもつことがわかった。さらに、赤外分光法を用いて測定したところホルミル酸素におけるカルボニルの伸縮振動 (1690cm^{-1} 付近) のピークが減衰していく様子が見えた。一方で、増大すると考えられる OH 基の伸縮振動のピークは確認できなかった。

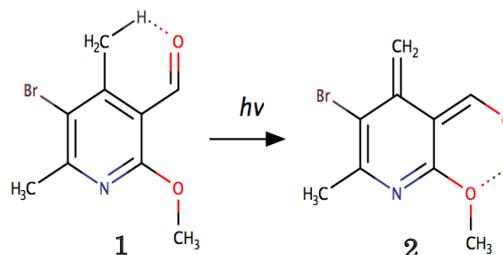


図 1

(1) T. K. Sarkar, *et al.*, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 6909.

(2) J. Narasimha Moorthy, *et al.*, *Org. Lett.* 2001, 3, 1579.

縮小 π 電子系ドナーの電子状態の解明 Electronic structure of reduced π -electron donors

和知敦史、新崎洋一、西川浩之
茨城大学大学院理工学研究科

分子性導体の主要分子であるテトラチアフルバレン(TTF)誘導体(図 1)は、酸化状態になることで芳香族性を示すことから良い電子供与体(ドナー)として知られている。TTF 誘導体は主に分子平面に垂直な π 軌道の相互作用により積層したカラム構造をとるため、低次元性を示す物質であり、低温で絶縁化する。分子性導体における従来の分子設計指針は、 π 平面を拡張することで低温での絶縁体転移を抑制し、安定な金属状態を実現させるものであった。しかし、これら拡張 π 系ドナーからは超伝導が見出されていない。その原因は、 π 電子系を拡張したことにより、系の電子相関が弱められたためであると考えられる。超伝導を発現する分子設計指針として、当研究室では、ドナー分子の π 電子系を縮小し、系の電子相関を強めた縮小 π 電子系ドナーの開発とその物性研究を行っている。

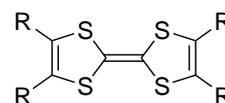
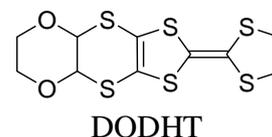
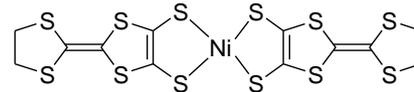


図 1. TTF 誘導体

縮小 π 電子系ドナーである DODHT(図 2 上)では、八面体型アニオンを用いたラジカル塩を中心に圧力下で超伝導が見出されている。これらのラジカル塩の常圧における絶縁体相がアニオンの大きさにより異なることを放射光を用いた X 線回折実験を行うことにより既に明らかにしている[1]。縮小 π 電子系ドナーを配位子に持つ Ni 錯体 $[\text{Ni}(\text{dhdt})_2]$ (図 2 下)は対アニオンを持たない単一成分伝導体である。単一成分伝導体は、分子内の電荷移動相互作用により電気伝導性が発現する。この Ni 錯体においても、常圧での伝導特性は半導体的挙動を示す。この Ni 錯体は電気的には中性状態で単離されるが、主に電気伝導を担う π 系配位子の酸化状態および中心金属イオンの価数を見積もることができていない。そのため、放射光を用いた酸化数の決定が求められる。



DODHT



$[\text{Ni}(\text{dhdt})_2]$

図 2. 縮小 π 電子系ドナー

当日は、DODHT のラジカル塩および $[\text{Ni}(\text{dhdt})_2]$ の電子状態について発表する。

[1] 新崎 et al, 第 6 回分子科学討論会, 2P-038

ジベンゾバレレン誘導体の結晶相フォトクロミズムの反応様式および着色における橋頭部置換基の影響

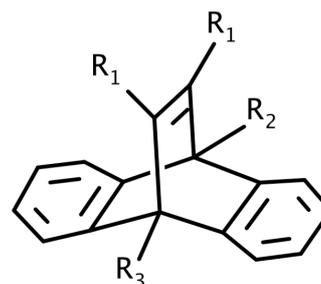
Reaction mechanism & coloration for crystalline-state photochromism of dibenzobarrelenes: effect of the bridgehead substituent groups.

弓野翔瑛, 細谷孝明
茨城大工

ジベンゾバレレン誘導体は溶液中でトリ- π -メタン転位反応、ジ- π -メタン転位反応、[2+2]環化付加反応と様々な光反応を起こすことが報告されている^[1]。また、結晶相においてもエチレン架橋部や橋頭部の置換基の違いによりトリ- π -メタン転位反応、Norrish Type II 反応、ジ- π -メタン転位反応^[2]を起こすことが本研究室のこれまでの研究で分かってきた。例えば、エチレン架橋部/橋頭部が-COPh/-Me,-Ac の 1a、-COPh/-Me,-Me の 1b、-COOMe/-Me,-Me の 1c は結晶相でフォトクロミズムを起こし、1a は暗緑色に着色し、X線構造解析よりトリ- π -メタン転位反応の中間体と思われるビラジカル体が観察され^[3]、1b、1c はピンク色、Norrish Type II 反応の中間体と思われるビラジカル体が観察された^{[4]、[5]}。本研究では、-COOMe/-Me,-Ac の 1d を合成し、結晶相フォトクロミズムをX線回折測定により直接観察することで、橋頭部置換基がそのフォトクロミズム様式(着色および反応機構)に及ぼす影響を解明することを目的とした。

Diels-Alder 反応により 1d を合成し、アセトンで再結晶化させた。1d の単結晶に 300~330nm 付近の紫外光を照射することで、結晶性を劣化させずに淡黄色から暗緑色へのフォトクロミズムに成功した。さらに、1d の単結晶をゴニオメーターにマウントさせ、紫外光を照射しながらX線回折測定を行った。構造解析の結果、トリ- π -メタン転位反応中間体と思われるビラジカル体は観察できなかった。

	架橋部	橋頭部	
	R ₁	R ₂	R ₃
1a	COPh	Me	Ac
1b	COPh	Me	Me
1c	COOMe	Me	Me
1d	COOMe	Me	Ac



[1] Danaboyina Ramaiah et al, Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 48-57, [2] 中村裕樹 2016 年度結晶学会年会、[3] 細谷孝明 2013 年度結晶学会年会、[4] S.Okabe and T.Hosoya, JP Conf. Proc. 8, 031014 (2015)、[5] 金賀麻衣 2015 年度結晶学会年会

光増感剤 BODIPY を配位したコバロキシム錯体の 結晶相光異性化反応

Crystalline-state photoisomerization of cobaloxime complex assisted by BODIPY photosensitizer.

榎本隼、細谷孝明、石塚裕太
茨城大工

有機コバルト錯体であるコバロキシムは、その単結晶に可視光を照射することで、結晶状態を保ったままアルキル基が異性化反応を起こす⁽¹⁾。一方で、近年、蛍光色素である BODIPY を配位させたコバロキシムが水素発生触媒として働くと注目されている⁽²⁾。この反応過程で、BODIPY からコバルトに電子が移動することが報告されているが、その反応機構の詳細は解明されていない。本研究では、BODIPY-コバロキシムの光異性化反応において、BODIPY からの電子供与が及ぼす影響を解明することを目的とする。

3-cp-py-コバロキシム 1 を合成、塩基を BODIPY α へ置換することで BODIPY1-コバロキシム 2 を合成した。IR 測定を用いて 2 への光照射実験を行い、光学フィルター Y50 を用いて 2 の結晶に光を照射し、単結晶 X 線構造解析で光照射前後の構造を解析した。

IR による反応の追跡から、光学フィルター Y50 と PB0530-040 を用いたとき効率的な異性化を確認した。500nm 付近には BODIPY1 の強い吸収帯があり、この吸収帯が異性化に関与していると考えられる。光照射後の単結晶 X 線構造解析結果から、独立二分子構造のうち、片方の分子のみの異性化が確認でき、この原因は各シアノプロピル基周りの反応空間のうち、片方のみが異性化を許容した形をなしているからであると考えられる。現在は BODIPY1 の 2 位と 8 位の炭素にエチルがついた BODIPY2 の結晶化に成功し、可視紫外分光スペクトル測定により、同様に 500nm 付近に吸収帯を持つことが分かったので、BODIPY2-コバロキシムのアルキル基が同様の光異性化を起こすかを X 線結晶構造解析と IR 測定におけるシアノ基の伸縮振動のピークの変化によって観察することを試みている。

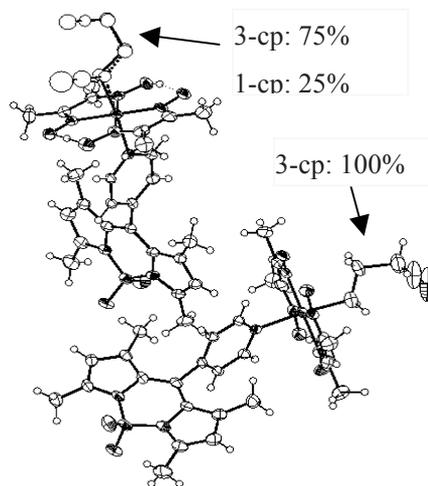


図 1 光照射後の 2 の分子構造。二つの独立分子のうち、左上の分子のみが反応(cp=シアノプロピル基)。

- (1) Yuji Ohashi et al., *Crystallogr. Rev.*, 2013, 19, 2-146
- (2) J. Bartelmess et al., *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4527-4534

RP 相 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ における熱膨張の異方性 Anisotropy of the Thermal Expansion of Ruddlesden-Popper Phases, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

(東工大) ○永峰翔太、日比野圭佑、川村圭司、藤井孝太郎、丹羽栄貴、
八島正知

熱膨張の等方性や異方性についての知見は材料開発にとって重要である。本研究では、Ruddlesden-Popper(RP)相のうち $n=2$ (一般式 $A_3B_2O_7$) である $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ の熱膨張の異方性とその構造的要因を研究した。 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ は固相反応法で合成した。高温中性子粉末回折で得られたデータを Rietveld 解析により結晶構造を精密化した (RIETAN-FP)。また、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた構造最適化を行い、最適化した構造について電子密度分布を計算した。300~1473 K の温度範囲において $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ は正方晶系 $I4/mmm$ の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造に属しており、構造相転移は見られなかった。精密化した格子定数 $a(T)$ と $c(T)$ から計算した熱膨張 $\Delta a/a_0 \equiv (a(T) - a(300)) / a(300)$ と $\Delta c/c_0 \equiv (c(T) - c(300)) / c(300)$ は絶対温度 T (K) と共に直線的に増加した (Fig.1)。 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ において c 軸の熱膨張係数(TEC)は a 軸の 1.067(2) 倍であり、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の比較的等方的な熱膨張が明らかとなった (Fig.1a)。一方、 $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ における c 軸の TEC は a 軸の 1.470(3) 倍であり異方的な熱膨張を示すことが明らかとなった (Fig.1b)。実験で決定した格子定数に基づき、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ の DFT 計算を行ったところ、 B -O 結合の強さにそれぞれ等方性と異方性が見られた。 B -O ($B=\text{Al}, \text{Ti}$) 結合軸上の最小電子密度 (MED) に注目すると、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の場合、 a 軸方向の Ti -O 結合 ($\text{MED} = 0.69 \text{ \AA}^{-3}$) は、 c 軸方向の Ti -O 結合 ($\text{MED} = 0.68 \text{ \AA}^{-3}$) と同程度であった。一方 $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ の場合、 a 軸方向の Al -O 結合 ($\text{MED} = 0.48 \text{ \AA}^{-3}$) は、 c 軸方向の Al -O 結合 ($\text{MED} = 0.40 \text{ \AA}^{-3}$) より高い MED であった。これは、 $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ において、 c 軸方向 Al -O 結合が a 軸方向のものより弱く、より熱膨張しやすいことを示している。そのため格子定数の TEC が異方性を示すと考えられる。

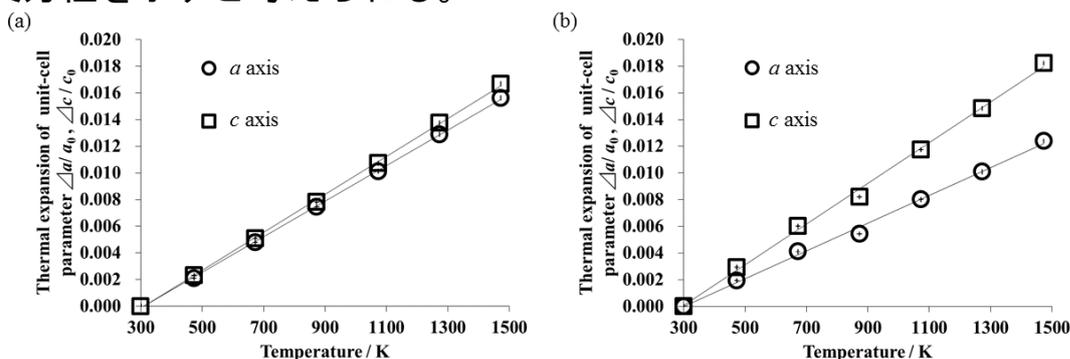


Fig.1. Thermal expansion of unit-cell parameters $\Delta a/a_0$ and $\Delta c/c_0$ of (a) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and (b) $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$.

光増感剤 BODIPY を配位した
4-シアノブチルコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応
Crystalline-state photoisomerization of 4-cyanobutyl
cobaloxime complex with BODIPY photosensitizer

○加藤佑希、細谷孝明
茨城大工

コバルトにジメチルグリオキシム、アルキル基、塩基が配位したコバロキシム錯体の単結晶に 600 nm 以上の光を照射すると、結晶状態を保ってアルキル基が異性化することが報告されている⁽¹⁾。一方、近年では蛍光色素の BODIPY (boron dipyrromethene) が配位したコバロキシム錯体が水素発生触媒として注目されている⁽²⁾。水素の発生は、光照射により BODIPY からコバルトに電子が移動し、水溶液中のプロトンが水素に還元される機構が提唱されているが、コバルトとプロトンの結合状態を含め、詳しい反応機構は解明されていない。そこで、BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応に対して BODIPY が与える影響を観察することで、BODIPY の電子供与のメカニズムを解明することを目的とした。本研究室におけるこれまでの研究では、アルキル基として 3-シアノプロピル基 (3-cp) が配位した BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応の X 線回折による直接観察に成功し、BODIPY による異性化反応の促進を明らかにした。本研究では、BODIPY による光異性化の促進は 3-cp 基に特異的な反応なのか、BODIPY-コバロキシム錯体において一般的なのかを明らかにするため、アルキル基を 4-シアノブチル基 (4-cb) に変え、結晶相光異性化を試みた。

4-cb-ピリジンコバロキシム錯体 (4-cb-py) の軸配位塩基のピリジンを BODIPY に置換して BODIPY-コバロキシム錯体 (4-cb-BODIPY) を合成した。この 4-cb-BODIPY の結晶を X 線構造解析すると、4-cb 基がジメチルグリオキシム平面に対し垂直にまっすぐ立っている分子 A、折れ曲がっている分子 B の独立二分子構造であった。それぞれの反応空間を比較すると分子 A では 3-cb 基へと異性化するための空間があるのに対し、分子 B では異性化を許容するための十分な空間がないという違いがあることがわかった。この 4-cb-BODIPY の結晶に、コバロキシムの異性化に作用する 640nm 以上の光、BODIPY に作用する 530nm 付近の光、両方に作用する 500nm 以上の光をそれぞれ照射して X 線構造解析した。また並行して、同じように試料 + KBr のディスクに光を照射して、IR 測定による光異性化反応の追跡を行った。本発表では、4-cb-py の光反応の結果も含めて報告を行う。

(1) Yuji Ohashi et al., *Crystallography Reviews*, 2013, Vol.19

(2) Juergen Bartelmess et al., *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 4527-4534