



多孔性金属錯体の光反応における構造変化の解明

日下 心平

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：光反応、多孔性金属錯体

1. 背景と研究目的

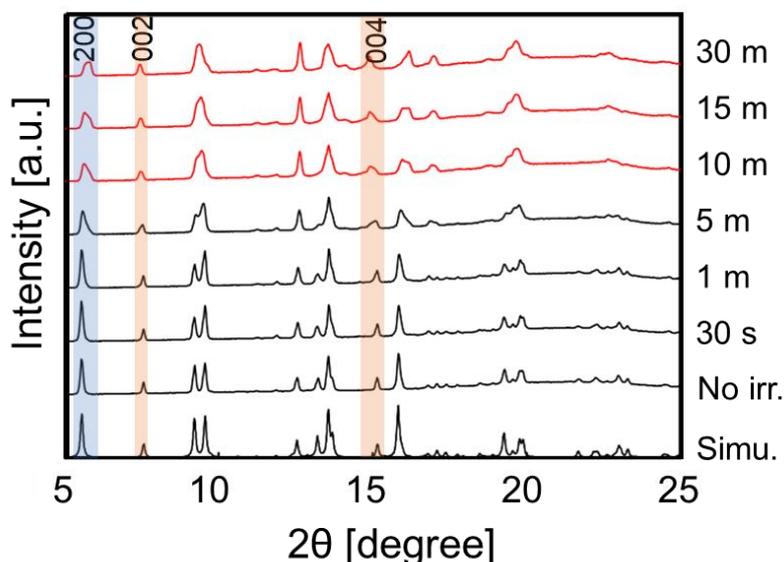
多孔性金属錯体は有機配位子と金属イオンの自己集合により得られる結晶性の固体であり、多様な構造が特徴である。近年、多孔性金属錯体を化学反応の場として利用する研究が盛んに行われている。本研究では、多孔性金属錯体に埋め込んだ有機分子の光環化反応に着目した。光環化反応は、反応基質が一定の距離にある時のみ進行することが知られている。最近、反応基質同士がこの距離よりずっと遠く離れているにも関わらず反応が進行する多孔性金属錯体を合成した。この反応においては、反応の進行と錯体の構造変化が共同的働くことで、特異な反応性を示したものと考えられるが、構造的な証拠は得られていない。そこで、粉末 X 線回折を用いて、光反応の進行に伴う構造変化を観察することで、光反応のメカニズムを明らかにすることを目的として実験を行った。

2. 実験内容

石英製 X 線回折キャピラリーに多孔性金属錯体粉末を詰め、アラルダイトを用いてキャピラリーを封じた。高圧水銀灯を用いてキャピラリーに光照射を行い、その後粉末 X 線回折測定を行った。回折測定時における累計光照射時間は 30 秒、1 分、5 分、10 分、15 分および 30 分とした。

3. 結果および考察

今回用いた多孔性金属錯体は内部に二重結合を有する配位子であるスチリルピリジンを含んでおり、二段階の反応の進行を示すことが分かっている。錯体に光照射を行うと、まずトランス-シス光異性化反応が進行し、5 分で反応の進行が停止する。続いて光環化二量化反応が急激に進行し、15 分から 30 分までに反応の進行が飽和する。ここで、測定した粉末 X 線パターンを下図に示す。異性化反応が進行する光照射時間 5 分までに、(200)面反射ピークが高角度側へ、(002)および(004)面反射ピークが低角度側へわずかに変化することが分かった。さらに、光照射時間 10 分以降は、照射時間の増加に従い、同様のピークシフトがより劇的に起こっていることが分かった。このことから、多孔性金属錯体内部でまず光異性化が進行し、反応部位同士が接近したため、光環化反応の進行が加速されたという反応メカニズムが推測された。



4. 参考文献

1. S. Kusaka, A. Kiyose, H. Sato, Y. Hijikata, A. Hori, Y. Ma, R. Matsuda. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15742.