



光反応により骨格が変化する多孔性金属錯体の構造解析

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，構造変化

1. 概要

特異的な光反応を示す多孔性金属錯体の反応メカニズムを明らかにすることを目的とし、照射後サンプルの X 線回折測定を行うことにより、光反応に伴う結晶構造の変化を追跡した。その結果、光反応の進行と構造変化に強い相関が観測された。

2. 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、多様な構造を有している。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¹。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が、最近、反応基質がそれよりずっと離れているにもかか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、錯体の構造変化が反応と協同的に進行することで、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。そこで本実験において、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。

3. 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。室温に設定した恒温水槽中において、高圧水銀灯を用いてキャピラリーに照射を行い、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照射時間は 30 秒、1 分、5 分、10 分、15 分および 30 分とした。

4. 結果および考察

今回用いた多孔性金属錯体は、二重結合を有する配位子であるスチリルピリジン²を有しており、照射によって光環化二量化反応が進行することが分かっている。照射時間 5 分までは反応の進行は緩やかだが、その後 15 分までに急激に反応が進行し、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 線パターンを図 1 に示す。異性化反応があまり進行しない照射時間 5 分以下までの間は粉末 X 線回折パターンにも大きな変化はなかった。一方、10 分の照射において、200 ピークが高角度側へ、002 および 004 ピークが低角度側へ変化することが分かった。反応の進行度と構造変化が一致することから、光反応の進行が錯体の構造変化と協同的に起こっていることが明らかとなった。

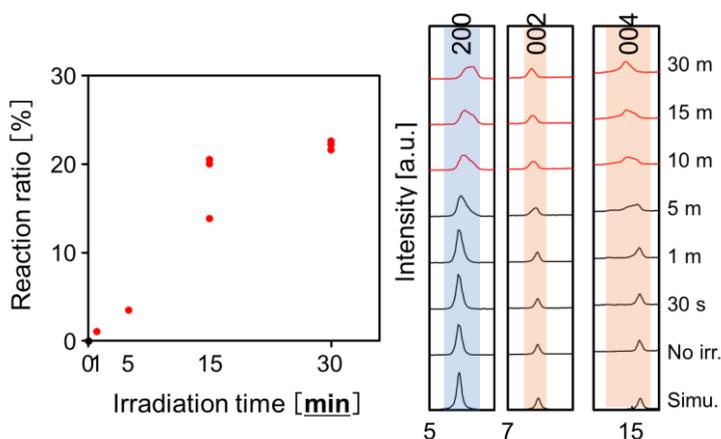


図 1. 照射による反応率と回折ピークの変化

反応の進行度と構造変化が一致することから、光反応の進行が錯体の構造変化と協同的に起こっていることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今回は室温での反応に注目したが、反応が遅くなる低温での反応-構造相関についても検討したい。

6. 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.