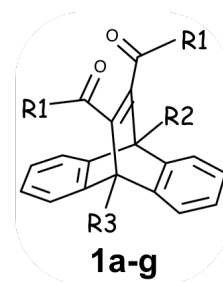


含フッ素置換基導入によるジベンゾバレレン誘導体の 結晶相における光反応の制御の試み Crystalline state photochromism of dibenzobarrelenes: control of reaction pathway by using alkyl fluorides substituents

中村裕樹、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]。これまでに我々は結晶相反応における橋頭部置換基(R₂, R₃)と反応様式の関連性に注目し、X線回折によるフォトクロミズムのその場観察の結果から、架橋部置換基(R₁)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 反応であることを明らかにした^[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ており^[3]、着色体の化学種が Norrish Type II 反応・トリ- π -メタン転位反応のどちらの中間体であるかが曖昧なままだった。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、その反応挙動を明らかにすることを試みた。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、**1c** の架橋部や橋頭部を置換することで起こる光異性化の変化を期待し、**1c** のアントラセン部位の 9 位のアセチル基水素をフッ素に置換した **1d** や、**1c** の架橋部をベンゾイル基からメトキシカルボニル基やエトキシカルボニル基に置換した **1e**、**1f** 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。



	R1	R2	R3
a	Ph	CH ₃	COCH ₃
b	Ph	CH ₃	CH ₃
c	Ph	H	COCH ₃
d	Ph	H	COCF ₃
e	MeO	H	COCH ₃
f	EtO	H	COCH ₃
g	Ph	H	CH ₃

[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.

光増感色素 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 with BODIPY photosensitizer

○加藤佑希、細谷孝明
茨城大院理工

コバルトにアルキル基が直接結合したコバロキシム錯体は、その単結晶に 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⁽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 (3cp) 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 3cp 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 (4cb)、2-シアノエチル基 (2ce) に変え、結晶相光異性化を試みることにした。

まず 4cb 基が配位した BODIPY-コバロキシム錯体 (4cb-BODIPY-Co) を合成した。この 4cb-BODIPY-Co の結晶を X 線構造解析すると、4cb 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 3cb 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 4cb-BODIPY-Co 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。並行して、試料 + KBr のディスクにも光を照射して、IR 測定による光異性化反応の追跡を行った。しかし単結晶、IR 測定のどちらでも光異性化を確認することはできなかった。そこで、今度はアルキル基を 2ce 基に変えた 2ce-BODIPY-Co を合成し、同様に光照射を行った。本発表では 2ce-BODIPY-Co への光照射実験の結果も含めて報告する。

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

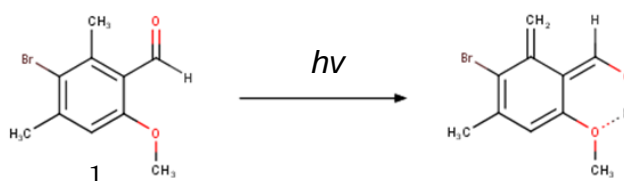
(2) Juergen Bartelmess *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 4527-4534

o-アニスアルデヒド誘導体のフォトクロミズムに伴う (E)-エノール体の直接観察への試み

Direct observation of (E)-enol accompanying photochromism of o-anisaldehyde derivatives

菊地純平、細谷孝明
茨城大工

O-アニスアルデヒドの誘導体 1 は固相中でフォトクロミズムを示し、紫外光の照射で無色から赤レンガ色となり、暗所に放置すると元の無色に戻る。



これまでの分光学的研究では、固相中において水素引き抜きによるビラジカル中間体が生成され、それから配座の異なるエノール体が生成されると報告されていた。一方で、赤レンガ色状態の固相中の構造が着色体の構造であるかどうかは明らかになっていない。そこで、本研究では 1 の単結晶状態を維持させたまま光照射して、単結晶 X 線構造解析で結晶中のフォトクロミズムを追跡した。X 線回折計上で 1 の単結晶にその場で紫外光照射をし、未照射状態および光照射を行った状態において単結晶 X 線回折測定を行った。しかし、光照射の前後で構造解析の結果に変化は見られず、構造の変化は観察されなかった。そこで、UV-Vis 測定および IR 測定において光照射前後でのスペクトルの変化を観察した。すると、UV-Vis 測定では、光照射前では吸収帯が見られなかった可視部である 500nm に新たな吸収帯が光照射後に見られ、赤色に着色していることがこのことから確認された。また、IR 測定においては照射前に存在した 1690 cm^{-1} 付近の C=O 基の伸縮バンドが照射時間とともに消失していることが確認された。一方で、エノール体の確認に必要な 3400 cm^{-1} 付近に現れる O-H 基の伸縮バンドの出現までは観察に至らなかった。発表では、これらのことから考えられる単結晶および多結晶における光反応についても議論する。

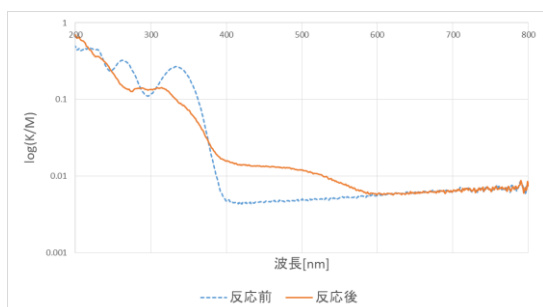


図 1. 光反応前後の UV-Vis スペクトルの変化

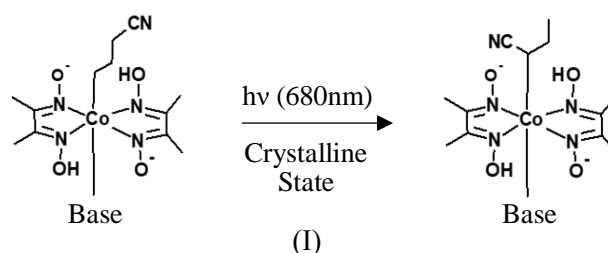


図 2. 光照射前後での IR スペクトルの変化

単結晶 X 線回折によるルテニウム錯体をもつ コバロキシム錯体の結晶相光異性化反応の直接観察 Direct observation of photoisomerization of polypyridyl ruthenium-cobaloxime complex in crystalline-state reaction by X-rays

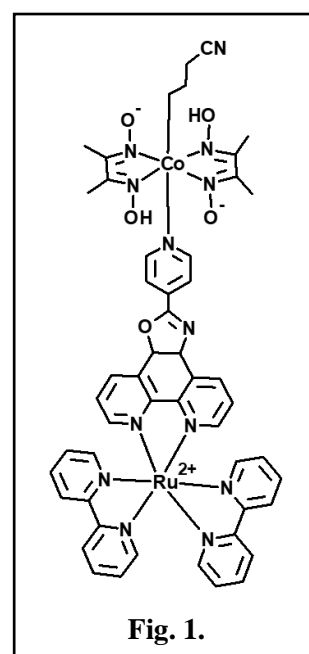
矢島未希、細谷孝明
茨城大工

有機コバルト錯体であるコバロキシム錯体に可視光を照射することで、結晶状態を保持したままアルキル基が異性化反応 (I) を起こす [1]。また近年、光増感錯体の一種であるルテニウム錯体 [2]、



BODIPY [3] が配位したコバロキシムは水素発生触媒として働くことが報告された。これは光増感錯体の吸収波長の光を照射することで光増感錯体からコバルトへの電子移動により反応が起こると考えられている。本研究の目的はルテニウムからコバルトへの電子移動を利用し、照射する波長を制御しながらアルキル基の異性化反応を X 線構造解析により直接観察することである。また、これまでに報告されている BODIPY、及びルテニウム錯体のコバルトへの電子的影響を比較し、異性化反応のメカニズム解明に迫る。

まず、目的物であるコバルト-ルテニウムの二核錯体を合成した (Fig. 1)。得られた単結晶に、コバロキシム錯体の異性化に作用する可視光、ルテニウム錯体を励起しコバルトへの電子移動を促す紫外光を照射した。光照射前、照射途中、照射後のそれぞれの段階において X 線構造解析、及び IR により異性化反応を追跡した。本発表では、これらの異性化の追跡、及びルテニウムからコバルトへの電子供与の影響について報告する。



[1] Ohhara, T. *et al. Acta Cryst.* 2000, **B56**, 245-253.

[2] Li, C. *et al. J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 2814-2819.

[3] Bartelmess, J. *et al. Inorg. Chem.* 2014, **53**, 4527-4534.

XAFS 測定によるホウケイ酸ガラス中のウラン原子価評価

Evaluation of uranium valence in borosilicate glasses by using XAFS measurement

永井崇之¹、岡本芳浩²、秋山大輔³、佐藤修彰³

1 JAEA 核サ研、2 JAEA 物質科学 C、3 東北大多元研

模擬高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス実験において、実廃液に含まれる微量のウランを、化学的・物理的な性質の類似性からランタニド元素で代替しているものの、ガラス中のウランの化学状態を把握し、ウランの代替元素を適切に選定する必要がある。また、今後の原子力施設の廃止措置により発生する放射性廃棄物の処理技術として、ガラス固化技術の適用が有望視されており、ガラス中のウラン化学状態を把握しておく必要がある。

本研究は、ガラス固化体製造のガラス原料であるホウケイ酸ガラスを対象に、ホウケイ酸ガラスに含まれるウランの化学状態を放射光 XAFS 測定により評価することを目的として実施した。

ウラン含有ガラス作製に供するウラン原料として、ウラン酸化物 (U_3O_8) と硝酸ナトリウム ($NaNO_3$) の混合物をアルゴン (Ar) ガスを掃気しながら $750^\circ C$ まで加熱し、重ウラン酸ナトリウム ($Na_2U_2O_7$) を合成した。ウラン含有ガラス試料は、シリカ (SiO_2) と酸化ホウ素 (B_2O_3) を予め熔融処理したガラス原料へ $Na_2U_2O_7$ を添加混合し、Ar-10% O_2 混合ガスを掃気しながら $1000^\circ C$ で 2h 加熱熔融した。ガラス原料の SiO_2/B_2O_3 モル比は 2~4 である。またウラン原料が全量熔融した $SiO_2/B_2O_3=4$ のガラス原料を対象に、Ar-10% H_2 混合ガスを掃気した条件でのウラン含有ガラス試料も作製した。

作製試料のウラン L_3 端を XAFS 測定し、XANES スペクトルからウラン原子価を評価した。合成した $Na_2U_2O_7$ 中のウランは 6 価であり、Ar-10% O_2 混合ガス中で作製したガラス試料のウランは SiO_2/B_2O_3 比の影響はなく、いずれも 6 価であることを確認した。一方、Ar-10% H_2 混合ガス中で作製したガラス試料のウランは還元され、試料内析出物は 4 価の UO_2 と推察される。今後、ウランを含有した模擬廃棄物ガラス試料を作製し、ガラス固化体中におけるウランの化学状態を検討する予定である。

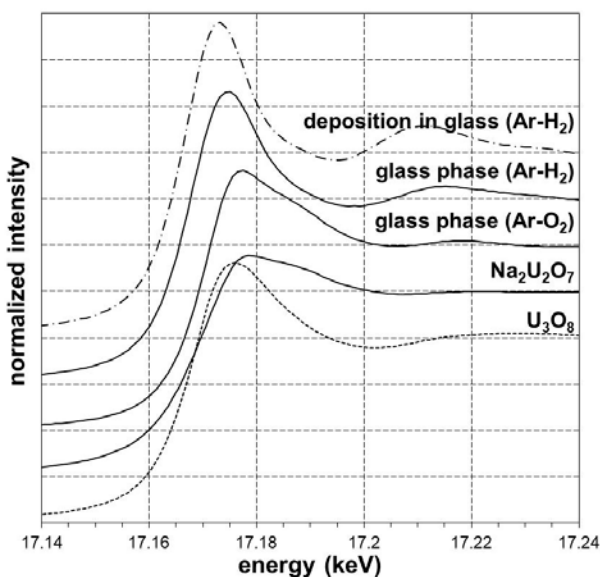


図1 ウラン含有ガラス等の U- L_3 端規格化 XANES スペクトル

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

茨城大院理工

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 へ置換することで 3-cp-BODIPY-コバロキシム 2 を合成した。2 から 3 種類の多形結晶 α β γ が得られた(β は溶媒和結晶の可能性あり)。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⁽³⁾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⁽⁴⁾を用いたとき効率的な異性化を確認した。このことから 2 は粉末状態では異性化を起こすことが分かった。500nm 付近には BODIPY 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 線構造解析の結果から、 α β γ ともに 3-cp 基の異性化反応は確認できなかったが、光照射によってアルキル基が乱れ、かつ BODIPY がコバロキシム平面に対して折れ曲がるのがわかり、これは先行研究とは異なる挙動であった。この原因は BODIPY が動いたことでアルキル基が空いた空間を埋めたのか、それともアルキル基が隣接する BODIPY を押しつけたのかが考えられる。そこで今後は BODIPY の屈曲が熱的なものか、光学的なものかを解明するために、2 の単結晶に熱を加え、加熱後の構造を確認したい。

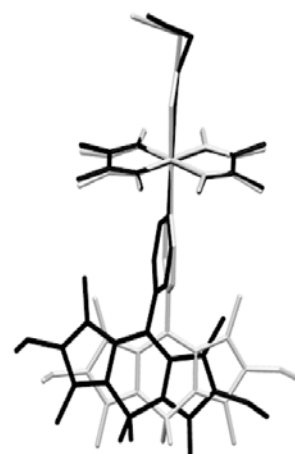


図 1 光照射前後の α 体
(照射前：白 照射後：黒)

(1) Y. Ohashi *et al.*, *Crystallogr. Rev.*, 2013, 19, 2-146.

(2) J. Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4527-4534.

(3) 500nm 以上を透過するシャープカットフィルター

(4) 530nm から 20nm 前後を透過するバンドパスフィルター

有機蒸気暴露により得られるキニーネ塩酸塩ジオキサン和物結晶の粉末 X 線結晶構造解析

Powder X-ray analysis of dioxane solvate crystal of Quinine Hydrochloride obtained by organic vapor exposure

野上眞、関根あき子、植草秀裕(東工大理)

医薬品原薬水和物結晶は、周囲の環境に応じて水分子や溶媒分子を脱着する擬似多形転移を起こす。このような転移により結晶の安定性や吸湿性、溶解性など重要な物性が変化するため、結晶周囲の環境変化による結晶転移メカニズムを結晶構造解析により明らかにすることは重要である。

マラリアの特効薬として古くから知られるキニーネ塩酸塩は、ジオキサンを溶媒とした再結晶により、キニーネ塩酸塩:ジオキサン:水=1:1:2の単結晶(Form I)をとることが単結晶構造解析により明らかになった。一方で、キニーネ塩酸塩二水和物の粉末結晶にジオキサン蒸気を暴露した場合は水分子を含まないジオキサン溶媒和物結晶(Form II)に転移した。この相は粉末結晶でしか得られないため、PF BL-4B2の検出器多連装型粉末回折計により高分解能粉末 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結晶構造を明らかにした。

熱分析 TGA の結果から、有機蒸気暴露によって得られる Form II 中にはキニーネ分子 1 つに対しジオキサン分子 0.5 個が含まれることが明らかになり、空間群 $C2$ からジオキサンは 2 回回転軸上に存在していた。構造決定の結果、ジオキサン分子は Form I 中で見られた最安定な chair 型ではなく twist-boat 型であった。結晶中のジオキサンは Form I ではチャネル状、Form II では孤立サイトに存在していた。

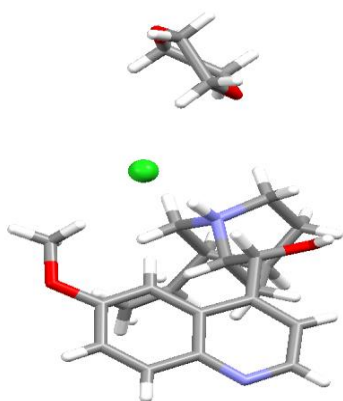


図 1. Form II の分子構造

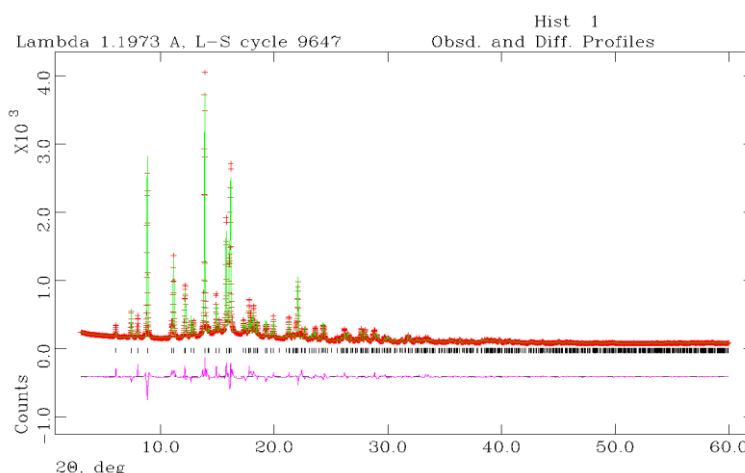


図 2. 回折パターン