

光増感色素 BODIPY を配位子にもつ コバロキシム錯体の包接結晶作成の試み

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

有機コバルト錯体であるコバロキシム錯体は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。また、近年蛍光色素発生触媒であるBODIPYを配位したコバロキシムが水素発生触媒として注目されている(図1)[1]。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という機構が提唱されているが、詳しい反応機構は解明されていない[2]。我々はこれまでに、BODIPYによる異性化反応の促進の有無、BODIPY平面の湾曲の要因の解明を目的として、アルキル基やBODIPY置換基を変えた誘導体の光反応の研究に取り組んできた。しかし、異なる誘導体では結晶中での振る舞いが多岐にわたり再現性が取れずにいた。本研究では、BODIPY-コバロキシムをゲストとした包接結晶を作成による反応の制御、また、水素結合を期待できるカルボン酸とアミンの共結晶を用いたBODIPY-コバロキシム錯体の反応の制御を行うことで、光照射に対する振る舞いの変化が化学的要因によるものか結晶学的要因によるものかの解明を目的としている。

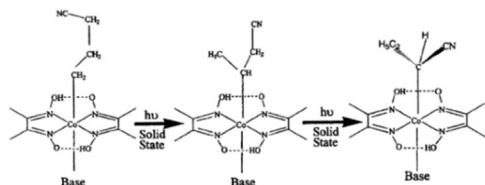


図 1 固体状態でのコバロキシム錯体の光異性化

■ 活動内容

1. ホスト化合物を用いた包接結晶の作成による制御

ホスト化合物として α 、 β -シクロデキストリン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)を、ゲスト化合物として①3-シアノプロピル-BODIPY-コバロキシム、②3-シアノプロピル-BODIPYジエチル-コバロキシム、③4-シアノブチル-BODIPY-コバロキシムを使用した(図2)。溶媒条件、再結晶条件を様々なパターンで行い結晶の生成を行った。

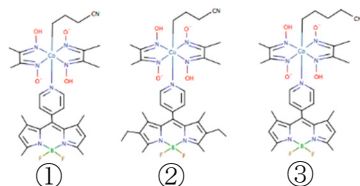


図 2 ゲスト化合物

2. 水素結合を用いた共結晶の作成による制御

酸を置換したBODIPY-コバロキシム錯体(図3)を合成し、塩基との共結晶の形成による疑似多型の作成を目指した。これによりゲストの分子構造を大きく変えることなく、ホストとなるカウンターの塩基を変えることで無数の結晶構造の作成が可能となる。

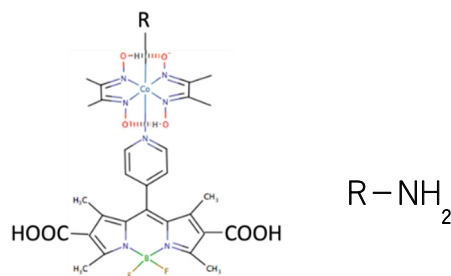


図 3 カルボン酸を置換した BODIPY-コバロキシムとカウンター塩基

3. 結果

3.1 ホスト化合物を用いた包接結晶の作成による制御

析出した結晶は単結晶X線構造解析の結果から、いずれも分晶、ホスト化合物単体、ゲスト化合物単体での析出と確認できた。ただしTEP、ゲスト②による良溶媒、貧溶媒に酢酸エチル、水を用いた液液拡散法で析出した結晶でのみIR測定、 ^1H NMR測定からゲスト②のピークが確認できた。この結果から微量のゲスト②を含んだ包接結晶が生成されたと考えられる。

3.2 水素結合を用いた共結晶の作成による制御

カルボン酸の置換したBODIPYの合成に取り組んだ。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

参考文献

- [1] Yuji. Ohashi *et al.*, *Crystallography reviews*, **2013**, Vol 19, 2-146
[2] J. Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4527-4534

代表発表者 戸嶋 涼(としま りょう)
所属 茨城大学大学院 理工学研究科
量子線科学専攻
問合せ先 〒316-8511 茨城県日立市中成沢町-4-12
茨城大学工学部物質科学工学科 細谷研究室
TEL: 0294-38-5051

■キーワード: (1) 結晶相光反応
(2) X線回折
(3) BODIPY-コバロキシム