

機関番号：24506

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350068

研究課題名 (和文) 光誘起異性化反応のX線結晶解析を基礎とした反応空間解析法の確立

研究課題名 (英文) X-ray structural study and crystal packing analysis of the crystalline state photo isomerization of an organo-dirhodium dithionite complex

研究代表者

鳥海 幸四郎 (TORIUMI KOSHIRO)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号：90124221

研究成果の概要 (和文)：ジチオナイト基が配位したロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応において、吸収帯の波長の光は結晶表面で吸収されて単結晶構造解析では見掛け上光異性化が観測されないが、吸収帯の裾野の光では異性化が観測されることが分かった。また、光照射の初期段階で一次相転移が起こること、この相転移に伴う構造変化は温度相転移と一致し、光異性化反応で生成する異性体に関係したエントロピー効果に由来することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：It has been revealed that the crystalline state photo isomerization reaction of the organo-dirhodium dithionite complex could be observed by X-ray crystal structure analyses when the crystal specimens were irradiated by the light not on the absorption maxima but on their skirts. Moreover, it was clarified that the first-order phase transition happened at the early stage of the light irradiation, and the structural change according to this phase transition is the same as that occurred at the temperature phase transition, and also the photo induced phase transition seems to be originated in the entropy effect related to the isomer generated with the photo isomerization reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,100,000	3,930,000	17,030,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：結晶相反応、光化学反応、X線構造解析、反応空間、ロジウム錯体、薄膜結晶、エピタキシャル結晶、表面構造解析

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

(1) ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応に関する研究

金属錯体等の低分子結晶を対象としたX線結晶構造解析は、2次元検出器やSPring-8などの高輝度X線源の利用、さらに解析ソフトの充実により飛躍的な進歩を遂げ、これまで不可能と考えられた数ミクロンレベルの極微小単結晶の解析が可能になりつつあるとともに、合成化学者等の利用が進んでいる。単結晶構造解析の新たなフロンティアとして、X線レーザー(XFEL)の利用、ナノサイズの微小単結晶の構造解析、光励起状態や光誘起反応活性種の構造解析、配位高分子中の包摂分子の構造解析などが対象となりつつある。特に、物質やエネルギーの貯蔵、輸送、変換等に関して注目されている多孔性高分子化合物においては、乱れた構造の解析は重要であり、結晶中の自由空間の構造的・電子的な柔軟性や圧力などを考慮した構造化学的計算法や精密構造解析法の開発が期待されている。

我々は、金沢大学の中井らが見出したジチオナイト基($\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$)を含むロジウム複核錯体の結晶相光誘起異性化反応について、中井らと共同でX線結晶解析法を用いて結晶相反応過程の解析を進めてきた。ジチオナイト基がRh-Rh金属結合にサイドオンしたロジウム複核錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ ($\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$) (**1**)の赤橙色結晶は、室温で可視光照射により結晶状態を保ったまま $\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2 \rightarrow \mu\text{-OSOSO}_2$ の光誘起異性化反応を起こして黄橙色結晶の $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-OSOSO}_2)]$ (**2**)にほぼ100%異性化すること、また光を遮断するともとの $\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$ に戻り、可逆反応系であることを報告した。さらに、光照射する温度やその後の温度条件を変えて解析したところ、光誘起異性化挙動は光照射する温度によって変化すること、異性化過程にはS-S結合の光解裂反応とRh-S結合回りでの SO_2 ユニットの熱的回転の2つの反応過程が関係していることが明らかになった。さらに Cp^* の代わりに Cp^{Et} ($\text{Cp}^{\text{Et}}=\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)が配位したロジウム複核錯体 $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (**3**)について、(**1**)と同形で光異性化反応を起こすが、反応に伴って結晶が崩壊しやすいこと、 $-\text{SO}_2$ 部位の回転方向が異なることが明らかになった。これは、 Cp^* と Cp^{Et} の違いがジチオナイト基近傍の結晶構造(反応空間)を変化させたためと予想された。さらに、予備的な解析から(**3**)では、構造異性体の生成比が照射光の強さによって変化することなど、興味深い問題を含んでいると考えられた。

このような研究成果を踏まえ、一連のロジウム錯体の光誘起異性化反応について、X線

構造解析法を用いた系統的な研究を行うことにより、多様な結晶中の反応空間での研究が可能となり、反応空間の構造的柔軟性や化学的圧力などの新しい概念の導入と構造科学計算への応用が推進できると考えられた。また、SPring-8を用いた極微小結晶構造解析法による結晶相反応の解析と相乗的な効果も期待された。

2. 研究の目的

(1) ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応に関する研究

一連の結晶相異性化反応の解析から、物質やエネルギーの貯蔵、輸送、変換に関して注目されている多孔性物質について、機能性分子を包摂する結晶内の自由空間の分子取り込みや結晶相反応の容易さ等に関して、構造的柔軟性や電子的相互作用の動的な視点を含めた構造科学的研究の確立が期待される。本研究では、結晶相光誘起異性化反応が観測されているジチオナイト基を含むロジウム複核錯体 $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ について、結晶相異性化反応に対する照射光の波長依存性、照射温度や結晶構造の違いによる光反応挙動の変化、光照射強度に対する異性化率等の変化などについて、主としてX線結晶解析法を用いて構造化学的な研究を進める。得られた構造データを基礎として反応空間の構造的柔軟性や電子的相互作用などの構造科学的研究の確立を目指す。

(2) 結晶表面層の単結晶構造解析の開発

結晶では溶液中とは異なり、分子と可視紫外領域の励起光との相互作用が大きく、励起光は結晶表面から数ミクロンまでしか透過しないことが多い。このため、バルク結晶を用いた単結晶X線構造解析では構造解析は困難である。これまでは、吸光度の小さな吸収帯の裾野の波長の光を照射して、結晶内部まで光を透過させ、X線結晶構造解析により光反応過程が決定されてきた。しかし、これでは励起光の波長や照射強度に依存した反応機構の変化などの研究は困難である。他方、機能性材料の薄膜化の研究や、多孔性材料への小分子の選択的吸収・貯蔵・放出に関する研究などが盛んであり、結晶表面・界面での小分子の移動や反応に関連した結晶表面層の精密構造解析を可能とする新たな構造解析手段の開発が必要と考えられる。本研究で実用化を目指す結晶表面層の単結晶構造解析法は、結晶表面・界面から数ミクロンまでの領域を対象として、その結晶構造を三次元的に解析するX線構造解析法である。この手法を用いることにより、光誘起結晶相反応においては、吸収帯の波長の光をそのまま照射

することにより、光化学反応の波長依存性や強度依存性の解析が可能となることが期待される。その他、界面近傍での小分子の吸収・放出に伴う結晶構造変化の観測や機能性材料開発における薄膜結晶の構造解析やその界面の構造解析も可能となると期待される。

3. 研究の方法

(1) ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応に関する研究

光照射に伴い結晶相で異性化反応するロジウム複核錯体 $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ の単結晶試料に、室温および低温で、照射する光の波長および強度を変化させて光照射を行い、光照射に伴う結晶構造の時間変化を単結晶 X 線構造解析を繰り返し行うことにより解析した。単結晶試料は、暗室中でジクロロメタン溶液から再結晶した試料を用いた。照射する光は、キセノンランプからの可視光を、熱線吸収フィルターおよび可視光領域の3種類のバンドパスフィルターを通した光を照射した。単結晶試料への光照射および X 線回折計を用いた反射強度測定は、すべて暗室中又は暗幕で遮光して行った。光強度は、試料位置に光学センサーを置いてパワーメータを用いて測定した。単結晶構造解析は Rigaku R-AXIS RAPID X 線回折計などを用いて行った。結晶構造解析には teXsan を用い、ジチオナイト基の酸素等の占有率を含めて SHELX-97 を用いて構造を精密化した。

(2) 結晶表面層の単結晶構造解析の開発

結晶表面層の単結晶構造解析法を確立するためには、結晶表面層のみの構造を選択的に解析できることを示す必要がある。このためには、結晶表面に構造の異なる単結晶薄膜が積層した試料を用いて、単結晶薄膜からの回折 X 線を分離して測定して単結晶構造解析を実現してみせる必要がある。本研究では、ハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体のエピタキシャル結晶を用いて、結晶表面層の単結晶構造解析法の確立をすすめた。実験に用いたエピタキシャル結晶は、ハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体の基板結晶上に、架橋ハロゲンのみが異なる同形の白金混合原子価錯体をエピタキシャル成長させたもので、結晶表面が十分に平滑で薄膜単結晶の厚さが 0.3 ミクロン程度のものを用いた。

結晶表面層の X 線構造解析は、結晶表面に X 線をすれすれの角度で入射することにより、X 線が物質によって吸収される効果を利用して、結晶内部まで入射 X 線が透過しない条件で、結晶表面からの回折 X 線を選択的に測定する方法である。この結晶表面層の単結晶 X 線構造解析法は、これまで実用化されておら

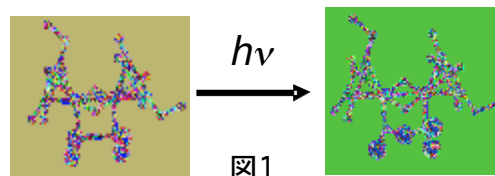
ず、結晶表面層の三次元構造を高精度に決定する方法としては有力な手段として期待される。しかし、結晶表面に対して X 線を $0.3^\circ \sim 1.0^\circ$ で入射するため、結晶表面の平滑さが実験上重要である。また、すれすれ入射の条件では結晶の広い面積に X 線が照射されるため、X 線マイクロビームの利用が必要であり、高輝度放射光の利用が不可欠になる。実験は、SPring-8 BL13XU の表面構造解析ビームラインの多軸回折計を用いて、4 ミクロン程度に集光した 8keV の X 線を用いて、回折 X 線強度を 2 次元検出器を用いて測定した。回折像の測定では、入射角を一定に保ちながら、結晶を結晶表面に垂直なベクトルの周りで回転させて、非対称反射の条件で反射強度を測定した。

4. 研究成果

(1) ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応に関する研究

① 光照射に伴う結晶相異性化反応と照射光の波長依存性について

$[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (3) の単結晶に室温でバンドパスフィルターを通したキセノン光を照射すると、図 1 のように、単結晶を保持したまま、ほぼ 100% 光異性化した。



結晶相異性化反応に対する照射光の波長依存性を検討するため、3 種類のバンドパスフィルター（中心波長 430 nm, 500 nm, 620 nm; 波長幅 40~60 nm）を使って、光照射時間と強度をかえて、光異性化率の変化を単結晶構造解析から明らかにした。この結果、結晶(3)の可視紫外吸収スペクトルの吸収帯に対応する 430 nm と 500 nm のバンドパスフィルターを用いた場合、結晶表面が劣化するのみで、結晶構造解析からは光誘起異性体の生成が確認できなかった。一方、吸収帯の裾野に対応する 620 nm のバンドパスフィルターを用いた場合、光照射強度が弱い場合でも光誘起異性体の生成が確認された。

中心波長が 430 nm と 500 nm のバンドパスフィルターでは、この領域の波長に対して結晶(3)の吸光度が大きく、照射光が結晶表面で吸収されてしまい、結晶内部までは光が通らず、結晶相光異性化反応が起こらないと考えられる。一方、中心波長が 620 nm のバンドパスフィルターでは、吸収帯の肩の部分に対応して吸光度は大きくないが、結晶内部まで光が透過するため、光異性化反応が結晶全体で

起こると考えられる。このため、中心波長 620 nm のバンドパスフィルターを用いて以下の光照射実験を行った。

②光照射の初期段階で起こる一次相転移について

$[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (3)は、光照射せずに室温で結晶解析すると、 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (1) ($P2_1/n$, $Z=4$)と類似した結晶構造をとるが、単位格子の体積は2倍で空間群 $P2_1$, $Z=8$ である。この結晶(3)に室温でバンドパスフィルターを通したキセノン光を照射したところ、光照射の初期段階で、単位格子が半分(1)と類似した結晶構造($P2_1/n$, $Z=4$)へ一次相転移した。このあと光照射を続けたところ、光異性化率が上昇するのみで、相転移は観測されなかった。一方、結晶(3)を光照射しないで 300K から 250K に冷却したところ、単位格子が半分になり、光誘起相転移後と同じ結晶構造へ一次相転移した。再度室温に戻して結晶構造解析したところ、もとの倍周期の構造へ戻ったことが確認され、この温度変化に伴う一次相転移は可逆であることが分かった。光誘起異性化反応と光誘起および温度相転移との関係を明らかにするために、光照射した結晶(3)について温度相転移が起こるかを確認した。この結果、光誘起相転移が起こるとその後では温度相転移は観測されないことが分かった。また、光誘起相転移が起こったときの光異性化率を結晶解析から見積もったところ約 4%であった。また、光誘起相転移した結晶を 60°C に3週間放置したところ、光異性化率はゼロに戻り、光照射前の倍周期の結晶構造へ戻ったことが確認された。以上の実験結果より、結晶(3)について光異性化率と温度に関して相図を描くと、図2のようになることが明らかとなった。

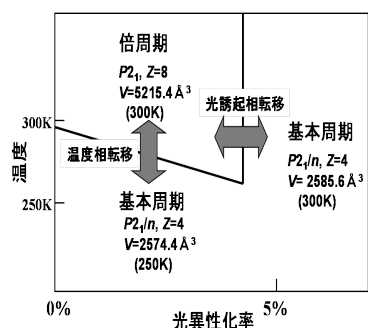


図2 光異性化反応と相転移の関係

以上の実験結果から、光誘起相転移には光照射により生成した光異性化分子が関係していると考えられる。すなわち、純物質中に不純物が増加した場合の、エントロピー由来の相転移として理解できることが明らかになった。

(2) エピタキシャル結晶を用いた結晶表面層の単結晶構造解析の開発

臭素架橋一次元白金混合原子価錯体を基板結晶として、塩素架橋一次元白金混合原子価錯体をエピタキシャル成長させることに成功した。薄膜単結晶の厚さは、生成条件で厚さを制御可能であるが、レーザー位相差顕微鏡を用いて測定したところ、薄いものでは 0.2 ミクロン程度であった。このエピタキシャル結晶を用いて、すれすれ入射の条件で X 線回折像を測定したところ、基板結晶のブラッグ反射とともに、表面薄膜単結晶からのブラッグ反射も測定することに成功した。反射点の形状は、基板結晶の形状とほぼ等しく、粉末パターンにみられるリング状の反射はほとんど観測されなかった。これより、エピタキシャル成長した薄膜結晶はほぼ単結晶に近いと判断できた。また、通常の対称反射の条件で、基板結晶と薄膜単結晶のブラッグ点の位置から結晶方位を求めたところ、両者の結晶方位はほぼ等しく、基板結晶の広い(001)面にエピタキシャル成長していることが明らかになった。一方、薄膜単結晶の薄い部分についてのレーザー顕微鏡観察から、エピタキシャル結晶成長の初期過程の部分が観察された。初期過程では島状に別々に基板上に成長するが、次第に基板平面にそって成長し、相互に融合して単結晶に成長すると思われる。

結晶表面に対する X 線の入射角を変化させると入射 X 線が結晶中に侵入する深さを制御することが可能であり、この方法により深さ分解能をもつ結晶表面層の単結晶構造解析が実現する。結晶表面に対する入射角を $0.3^\circ \sim 0.7^\circ$ の範囲で変化させて X 線回折像を測定して、基板結晶と薄膜単結晶からの回折 X 線の強度比を求めた。この結果、入射角を小さくするとともに、基板結晶からの回折 X 線強度に比べて薄膜単結晶からの強度が大きくなり、予想通りの傾向を示すことが明らかになった。これより、深さ分解能をもつ結晶表面層の単結晶構造解析の実用化が可能であることが示唆された。今後、試料表面の平滑性の向上と測定方法の改善により、結晶表面層の単結晶構造解析法の実用化が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H. Kitagawa, Y. Ozawa, and K. Toriumi, "Flexibility of cubane-like Cu_4I_4 framework: Temperature dependence of molecular

structure and luminescence thermochromism of $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ in two polymorphic crystalline state," *Chem. Commun.*, **46**, 6302-6304 (2010), 査読有.

- ② M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro, N. Ikeda, M. Okumura, and M. Kurmoo, "Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, $[\text{Ni}^{\text{III}}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}]_\infty$ (R = Et, *n*-Pr and *n*-Bu): Evidence of a Spin-Peierls Transition," *Inorg. Chem.*, **48**, 6680-6691 (2009), 査読有.
- ③ H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, and K. Isobe, "Photochromism of an Organorhodium Dithionite Complex in the Crystalline-State: Molecular Motion of Pentamethylcyclopentadienyl Ligands Coupled to Atom Rearrangement in a Dithionite Ligand," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17836-17845 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 7 件)

- ① H. Yamanaka, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, O. Sakata, "Development for accurate crystal-structure analysis of a surface-shallow layer by X-ray diffraction and its application to the epitaxial crystals of halogen-bridged platinum(II,IV) complexes," 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu, Hawaii (USA), Dec. 15-20 (2010). ID# 410, Dec 16.
- ② H. Yamanaka, D. Yamashita, A. Takazaki, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, and O. Sakata, "Development for X-ray crystal structure analysis of a surface-shallow layer and its application to the epitaxial crystals of halogen-bridged platinum(II,IV) complexes," The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010) (Busan, Korea, 2010), MS14-P12.
- ③ H. Yamanaka, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, and O. Sakata, "Epitaxial Growth of Halogen-Bridged Mixed-Valence Platinum Complexes and Structure Analysis by X-ray diffraction Method of Crystal Surface." 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA (Osaka, 2010.9) 1PI-68.
- ④ 藤原冨佳、鳥海幸四郎、橋本将一、金物浩史、小澤芳樹、満身稔、中井英隆、宮野洋佑、林宣仁、磯辺清、「結晶相異性化反応を示すロジウム複核錯体の光誘起相転移と温度相転移」、2009年度日本結晶学会年会(西宮、2009) PB-12.

- ⑤ 藤原冨佳、鳥海幸四郎、橋本将一、金物浩史、小澤芳樹、満身稔、中井英隆、宮野洋佑、林宣仁、磯辺清、「ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の光誘起及び熱相転移と光誘起異性化反応」、第59回錯体化学討論会(長崎、2009) 1PB-001.
- ⑥ 鳥海幸四郎、橋本将一、金物浩史、藤原冨佳、小澤芳樹、満身稔、中井英隆、宮野洋佑、林宣仁、磯辺清、「ジチオナイト基をもつロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応と光誘起相転移」、第58回錯体化学討論会(金沢、2008) 2PC-001.
- ⑦ K. Toriumi, S. Hashimoto, H. Kanamono, Y. Ozawa, M. Mitsumi, H. Nakai, Y. Miyano, Y. Hayashi, and K. Isobe, "Photo induced crystalline state isomerization reaction and phase transition in an Organo-Dirhodium Dithionite Complex," *21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography* (Osaka, Aug. 26, 2008) P08.03.02.

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

鳥海 幸四郎 (TORIUMI KOSHIRO)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号：90124221

(2)研究分担者

小澤 芳樹 (OZAWA YOSHIKI)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授
研究者番号：40204200

(3)連携研究者

()

研究者番号：