

Title	ニトロコバルト錯体の結晶内光異性化反応の条件
Sub Title	Conditions necessary for photochemical linkage isomerization of nitrocobalt complexes in crystalline state
Author	大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2018
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2017.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>ある種の物質に光(一般には可視光や紫外線)を当てると色が変わる。これをフォトクロミズムという。それは、光化学反応によって化合物の構造が変化するためである。その一例がCo(III)錯体のニトロ - ニトリト結合異性化反応である。すなわち, Co - NO₂の結合がCo - ONOに変わることで, Coの配位子場が変化して化合物の色が変わる。ただし, どのような場合でもそのような光異性化が起こるわけではなく, 共存配位子の電子的影響の他に, 固相中では周りを取り囲む分子による立体的制約も受ける。本研究では, ニトロコバルト(III)錯体の結晶中での光結合異性化における立体的条件を明らかにすることを目的として, (1)trans-[Co(acac)₂(NO₂)X-py]および(2)trans-[Co(salen)(NO₂)(X-py)] について, 光異性化反応の活性と結晶構造との関係を調べた。これらはいずれも八面体型六配位錯体であり, Coの周りの水平面内は二座配位子のアセチルアセトナート(acac)か, あるいは四座配位子のサリチリデンエチレンジアミナート(salen)で占められている。ニトロ配位した亜硝酸イオンは, 軸配位子のピリジン誘導体(X-py)とトランスの関係にある。それぞれの化合物の粉末についてKBrディスクを作り, それにXe光を照射して, その前後におけるIRスペクトルの変化から光異性化の有無を判定した。その結果は次の通りである。(1-a)X = none, 活性, (1-b)X = 4-Me, 活性, (1-c)X = 3-OH, 不活性。(2-a)X=none, 活性, (2-b)X=3-Me, 不活性, (2-c)X=4-Me, 不活性。また, 結晶構造は単結晶X線回折法によって決定した。そして, 結晶内におけるニトロ基周辺の反応空間の形や大きさを調べたところ, ニトロ基面内で回転してニトリト配位へ移行しうるだけの十分な空間がないと, 光不活性となることが明らかとなった。これは, 亜硝酸イオンのNやOの非結合電子対が分子面内方向に分布しており, ニトロからニトリト配位に変化する際に7配位中間状態を経由するという予測と符合する。</p> <p>Certain kind of nitrocobalt(III) complexes show photochromism even in the solid state as a result of nitro-to-nitrito linkage isomerism. It is known that the life-time of the less stable nitrito isomer is much affected by the electronic effect of the co-existing ligands. Second condition of the photoreactivity may be the steric effect by the circumstances around the NO₂ ligand in the crystal. In the present study the crystal structures of the following compounds have been determined by the single-crystal X-ray diffraction method to reveal the required condition of the photoreaction in the crystals. (1) trans-[Co(acac)₂(NO₂)X-py] (acac = acetylacetonate, X=none, 4-Me or 3-OH derivative of pyridine), (2) trans-[Co(salen)(NO₂)(X-py)] (salen = salicylidene ethylenediaminate, X=none, 3-Me or 4-Me). The reaction cavities of the NO₂ ligand defined based on the van der Waals radii of the surrounding atoms in the crystals have indicated that the sufficient space in the nitro plane is necessary for the photoreaction, suggesting that the linkage isomerism occurs via seven-coordinate transition state by rotating NO₂ in its plane, where the lone-pairs of the N and O atoms are arranged.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2017000001-20170014

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	文学部	職名	教授	補助額	200 (B) 千円
	氏名	大場 茂	氏名 (英語)	Shigeru Ohba		
研究課題 (日本語)						
ニトロコバルト錯体の結晶内光異性化反応の条件						
研究課題 (英訳)						
Conditions necessary for photochemical linkage isomerization of nitrocobalt complexes in crystalline state						
1. 研究成果実績の概要						
<p>ある種の物質に光(一般には可視光や紫外線)を当てると色が変わる。これをフォトクロミズムという。それは、光化学反応によって化合物の構造が変化するためである。その一例が Co(III)錯体のニトロ-ニトリト結合異性化反応である。すなわち、Co-NO₂ の結合が Co-ONO に変わること、Co の配位子場が変化して化合物の色が変わる。ただし、どのような場合でもそのような光異性化が起こるわけではなく、共存配位子の電子的影響の他に、固相中では周りを取り囲む分子による立体的制約も受ける。本研究では、ニトロコバルト(III)錯体の結晶中での光結合異性化における立体的条件を明らかにすることを目的として、(1) trans-[Co(acac)₂(NO₂)X-py] および (2) trans-[Co(salen)(NO₂)(X-py)] について、光異性化反応の活性と結晶構造との関係を調べた。これらはいずれも八面体型六配位錯体であり、Co の周りの水平面内は二座配位子のアセチルアセトナート(acac)か、あるいは四座配位子のサリチリデンエチレンジアミンナート(salen)で占められている。ニトロ配位した亜硝酸イオンは、軸配位子のピリジン誘導体(X-py)とトランスの関係にある。それぞれの化合物の粉末について KBr ディスクを作り、それに Xe 光を照射して、その前後における IR スペクトルの変化から光異性化の有無を判定した。その結果は次の通りである。(1-a) X = none、活性、(1-b) X = 4-Me、活性、(1-c) X = 3-OH、不活性。(2-a) X = none、活性、(2-b) X = 3-Me、不活性、(2-c) X = 4-Me、不活性。また、結晶構造は単結晶 X 線回折法によって決定した。そして、結晶内におけるニトロ基周辺の反応空間の形や大きさを調べたところ、ニトロ基面内で回転してニトリト配位へ移行しうるだけの十分な空間がないと、光不活性となることが明らかとなった。これは、亜硝酸イオンの N や O の非結合電子対が分子面内方向に分布しており、ニトロからニトリト配位に変化する際に 7 配位中間状態を経由するという予測と符合する。</p>						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
<p>Certain kind of nitrocobalt(III) complexes show photochromism even in the solid state as a result of nitro-to-nitrito linkage isomerism. It is known that the life-time of the less stable nitrito isomer is much affected by the electronic effect of the co-existing ligands. Second condition of the photoreactivity may be the steric effect by the circumstances around the NO₂ ligand in the crystal. In the present study the crystal structures of the following compounds have been determined by the single-crystal X-ray diffraction method to reveal the required condition of the photoreaction in the crystals. (1) trans-[Co(acac)₂(NO₂)X-py] (acac = acetylacetonate, X=none, 4-Me or 3-OH derivative of pyridine), (2) trans-[Co(salen)(NO₂)(X-py)] (salen = salicylidene ethylenediamine, X=none, 3-Me or 4-Me). The reaction cavities of the NO₂ ligand defined based on the van der Waals radii of the surrounding atoms in the crystals have indicated that the sufficient space in the nitro plane is necessary for the photoreaction, suggesting that the linkage isomerism occurs via seven-coordinate transition state by rotating NO₂ in its plane, where the lone-pairs of the N and O atoms are arranged.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
大場 茂	SHELXT による構造および空間群の決定	日本結晶学会誌	2017年12月			