

## 2A10

### *trans*-ビインデニリデンジオン誘導体の結晶相フォトクロミズムにおける協同効果と寿命

(東工大院理工\*・ 関西大化学生命工\*\*) ○関根あき子\*、有賀久美子\*、植草 秀裕\*、横山将史\*\*、田中耕一\*\*

【序】可逆的な色調の変化が光照射によって起こるフォトクロミズムは、光記憶媒体などへの応用研究も行なわれており、その物性とメカニズムに興味を持たれている。*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体は、可視・紫外光の照射により固体状態でのみ黄色から赤色へのフォトクロミズムを示すことが知られているが、その着色体の構造は明らかになっていなかった。発表者らは、着色結晶のその場X線構造解析により着色体の3次元構造を明らかにし、フォトクロミズムのメカニズムを解明することに成功した。その過程で着色体分子の寿命が大きく異なる擬似多形結晶を見いだしたため、本研究では、*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体の多形結晶について、着色体の構造とフォトクロミズムの寿命の関係を明らかにした。

【実験】6種の *trans*-ビインデニリデンジオン誘導体 (TBIDF 誘導体 : Fig.1) の結晶及びその疑似多形について $-100^{\circ}\text{C}$ にて単結晶X線回折測定を行ない、続いて常温で紫外光を6時間照射してフォトクロミズム反応を起こし、その後再度 $-100^{\circ}\text{C}$ にて単結晶X線回折測定を行なった。また、各結晶の着色体の半減期は、可視・紫外光測定により決定した。

(Table 1)

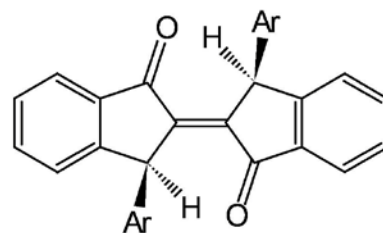


Fig.1 *trans*-ビインデニリデンジオン誘導体(Ar=4-F-Ph)

Table 1

| 結 晶                  | 半減期     |
|----------------------|---------|
| TBIDF                | 500h 以上 |
| TBIDF・トルエン           | 200h 以上 |
| TBIDF・1,4-ジオキサン 多形 A | 300h 以上 |
| TBIDF・1,4-ジオキサン 多形 B | 250h    |
| TBIDF・DMSO           | 15h     |
| TBIDF・シクロペンタン        | 7h      |

【結果と考察】 X線結晶構造解析の結果、6種類の結晶においていずれも、照射後の赤色結晶中には、TBIDF分子の片側が初期構造から構造変化した着色体構造が共通して観測され、初期構造と着色体が重ね合わさった乱れ構造として解析した(Fig.2)。6種の結晶のうち、TBIDFとTBIDF・トルエン結晶中の着色体の占有率はそれぞれ20.9%、38.7%と高収率であった。これまでと同様に、着色体の構造は、一方のインデニル環と4-F-Ph基が大きく傾き、C2がほぼ平面構造となっていた。これは、C2から近接するカルボニルへとプロトンが移動することによって、C2が $sp^3$ から $sp^2$ 混成の構造へと変化したためである。

一方、4-F-Ph基の傾きが大きく、初期構造と着色体の構造差が大きい結晶ほどフォトクロミズムの寿命が長くなるという一般的な相関関係が見られた。これは、構造差が大きいほど、元の構造に戻りにくいためだと考えられる。さらに、異常に長い寿命をもつTBIDFとTBIDF・トルエン結晶では、非対称単位に複数の独立分子を含んでいるが、そのうち一分子だけが分子構造変化を起こすことがわかった。すなわち、隣接分子が移動することで、着色体分子の構造を安定化するという協同効果により、フォトクロミズムが長寿命になると考えられる。

このように着色体の構造をその場観察することにより、TBIDF擬似多形結晶のフォトクロミズムは、着色体分子内の構造変化と、分子間の協同効果による安定化と二つの要因が働いていることが明らかになった。

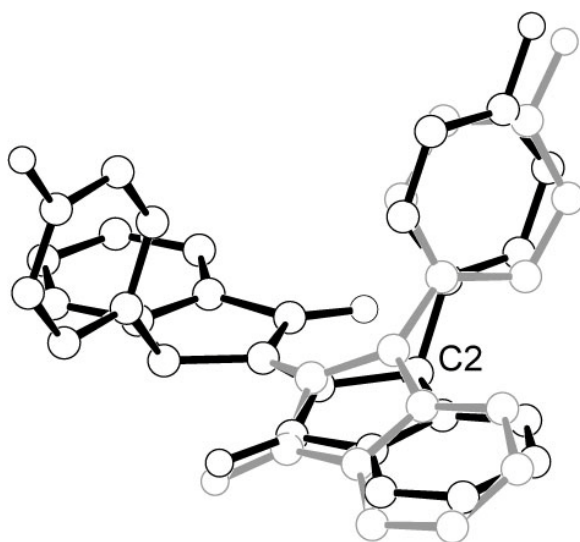


Fig2. 照射後のTBIDFの分子構造(黒:初期構造、灰色:着色体)