

サリチリデンアミノピリジン誘導体を軸配位子としたコバルト  
錯体の結晶構造とフォトクロミック反応性

(東工大院理工) ○関根あき子、伊奈沙也佳、上本紘平、植草秀裕

【序】フォトクロミック化合物は、近年光記憶媒体などへの応用研究が行なわれて注目されており、その物性とメカニズムに興味を持たれている。よく知られているフォトクロミック化合物の1つであるサリチリデンアニリン誘導体は、紫外光の照射により固体状態で黄色から赤橙色へのフォトクロミズムを示す。我々はこれまでに、サリチリデンアニリン誘導体結晶のフォトクロミック反応の要因や寿命の違いを3次元構造から直接明らかにしてきた。そこで、さらに本研究では、フォトクロミック化合物単体では困難であった反応性や反応速度の制御を、結晶中に共存させたコバロキシム錯体の結晶相反応により構造的に制御することを目指している。今回、フォトクロミック化合物としてサリチリデンアミノピリジン誘導体を取りあげ、結晶相光異性化反応をする $\beta$ -シアノエチルコバロキシム錯体に配位させた新規錯体を合成し、単結晶X線構造解析と光反応を行ったので、報告する。

【実験】( $\beta$ -cyanoethyl)(*N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-aminopyridine) cobaloxime を新規に合成し、ジエチルエーテルより再結晶して、溶媒を含まない結晶 **1** とジエチルエーテル溶媒を含む結晶 **2** の2種の擬似多形結晶を得た。両者について、 $-100^\circ\text{C}$ にて単結晶X線回折測定を行ない、3次元構造を決定した。また、紫外光を照射して紫外可視吸収スペクトルよりフォトクロミック反応性を調べ、可視光を照射して赤外吸収スペクトルより光異性化反応性を調べた。結晶 **1** について、フォトクロミック反応時における結晶環境を変化させるための異性化反応について可視光照射前後の単結晶X線結晶構造解析を行った。

【結果と考察】結晶 **1** は非対称単位中に1分子の錯体が存在しており、結晶 **2** には、非対称単位中に2分子の錯体及び溶媒であるジエチルエーテル1分子も含まれていた。結晶 **1** と結晶 **2** の結晶学データを Table1 に示す。

Table 1 Crystal data

	<b>1</b>	<b>2</b>
$a / \text{\AA}$	8.8424(5)	12.4914(18)
$b / \text{\AA}$	12.1719(6)	16.480(2)
$c / \text{\AA}$	16.6623(8)	19.481(2)
$\alpha / ^\circ$	109.0140(10)	69.184(2)
$\beta / ^\circ$	95.903(2)	89.726(3)
$\gamma / ^\circ$	103.593(2)	71.056(3)
$V / \text{\AA}^3$	1616.29(14)	3517.7(8)
空間群	P-1	P-1
Z	2	4
R	0.0550	0.0682

単体の *N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-aminopyridine(SAP)では二面角が  $41.8^\circ$  であるのに対し、今回の単結晶X線構造解析の結果、結晶 **1** ではコバルトに配位している SAP 部分の二面角は  $87.7^\circ$  と大きくなっているのが特徴的であり、フォトクロミズムを起こしやすいことが期待される。

一方、結晶 **2** では、SAP 部分の二面角は、 $37.8^\circ$  (分子A) と  $58.8^\circ$  (分子B) であった。また、分子Aは、配位している SAP の置換基である2つの *t*-ブチル基のうちの1つが乱れており、分子Bは、コバルトと結合している  $\beta$ -シアノエチル基が乱れていることが分かった (Fig. 1)。両者は、結晶内で隣接しており、この乱れの原因は結晶中での自由空間が大きいことに起因すると考えられる。Fig. 2 に **1** の結晶構造図を示す。

結晶 **1** について、光反応性を調べたところ、紫外光照射により錯体 **1** の色変化及びスペクトル変化が認められ、SAP 部分がフォトクロミズムを起こすことが示唆された。また、この錯体は、可視光照射によりコバルトに結合しているシアノエチル基の光異性化反応も進行することも IR スペクトル変化から明らかになった。さらに、光異性化後の結晶に紫外光を照射することにより引き続きフォトクロミズムも示すことが観測された。また、今回の新規錯体 **1** では、SAP 単体よりも熱退色速度が速いことが観測され、これは結晶中で SAP 部位が動きやすい環境になったためであると考えられる。

- 1) K. Johmoto et al., *Bull Chem. Soc. Jpn*, **82(1)**, 50-58 (2009).

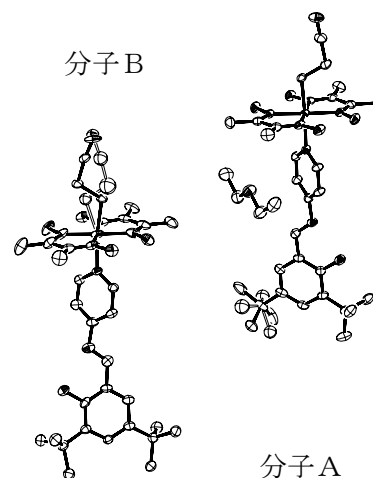


Fig.1 **2** の分子構造

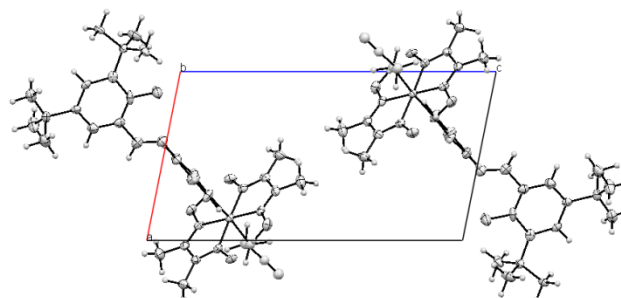


Fig.2 **1** の結晶構造