

光二重反応を用いたフォトクロミズムの制御

(東工大院理工) ○関根あき子、伊奈沙也佳、上本紘平、植草秀裕

Control of Photochromism in Dual Photoisomerization

(Tokyo Insitite of Tech.) Akiko Sekine, Sayaka Ina, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa

【序】フォトクロミック物質は、光によって色が可逆的に変化するため、調光材や光記憶媒体などへの応用が期待され、その物性とメカニズムに興味を持たれている。その代表的な化合物の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の enol 体から赤色の trans-keto 体へのフォトクロミズムを示す (Fig.1)。我々はこれまでに、サリチリデンアニリン(SA)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¹⁾。しかし、フォトクロミック反応性や着色体の寿命は初期状態の分子構造・結晶構造に依存しており、これを制御することまではできない。そこで、本研究では、単結晶を保持したまま異性化することが知られているコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応による結晶環境の変化を利用してフォトクロミズムを動的に制御することを目的とした。

【実験】Fig.2 に示す5種類のサリチリデンアミノピリジン誘導体を配位させた(β-cyanoethyl)-cobaloxime (Cob-SAP)誘導体を新規に合成し、その単結晶 X 線構造解析を行った。これらの誘導体の粉末結晶に紫外光を照射し UV-Vis スペクトル変化より着色体の寿命を調べた。また、cob 部位異性化後の結晶構造も明らかにするために、可視光照射後の単結晶 X 線構造解析も行った。

【結果と考察】合成した5種類の cob-SAP 誘導体の粉末結晶に紫外光を照射したところ、cob-Cl3SAP, cob-Br3SAP では色変化が見られなかったのに対し、cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-

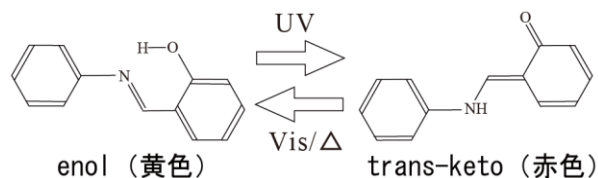
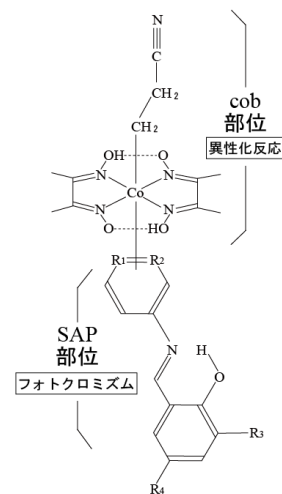


Fig.1 SA のフォトクロミズム



cob-Cl 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=Cl
cob-Br 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=Br
cob-tBu 3SAP	R1=C, R2=N, R3=tBu, R4=tBu
cob-tBu 4SAP	R1=N, R2=C, R3=tBu, R4=tBu
cob-5OMe 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=OMe

Fig.2 Cob-SAP 誘導体

5OMe3SAP では黄色から橙色への変色が確認でき、暗室に置くことで元の黄色に戻るフォトクロミズムを示した。単結晶 X 線構造解析の結果、cob-Cl3SAP, cob-Br3SAP は SAP 部位のサリチル環とピリジン環の間の二面角がそれぞれ $21.8(4)^\circ$, $18.1(3)^\circ$ という比較的小さな値であるのに対し、cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-5OMe3SAP では $47.8(2)^\circ$, $88.6(5)^\circ$, $32.50(9)^\circ$ という比較的大きな二面角を持つことがわかった。これは二面角が大きい時にフォトクロミズムを示すと言われている SA の性質と一致していた。一方、フォトクロミズムを示した 3 種類の錯体 cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-5OMe3SAP それぞれの錯体に可視光を照射したところ、単結晶状態を保持したまま cob 部位の $\beta - \alpha$ シアノエチル光異性化反応が進行していることが X 線結晶構造解析より明らかになった。このように、これらの cob-SAP 錯体は紫外光照射により SAP 部位のフォトクロミズムのみが起こり、可視光を照射により cob 部位の $\beta - \alpha$ 異性化反応のみが起こることがわかり、2 種の光反応の波長制御に成功した。

次に、cob 部位の光異性化の前後で SAP 部位の着色体 (trans-keto 体) の寿命が変化するかどうかを調べたところ、cob-tBu3SAP, cob-5OMe3SAP においては cob 部位の光異性化が進行すればするほど着色体の寿命は短くなり、cob-tBu4SAP では長くなることがわかった。この寿命の変化の理由を解明するために、結晶相光異性化反応を行い、光異性化前後の単結晶構造解析を行った。可視光照射による cob 部位の異性化前後の結晶構造を比較したところ、cob-tBu3SAP では cob 部位が異性化すると SAP 部位の NH と cob 部位のシアノエチル基の N との距離が 3.897 \AA から 4.018 \AA へと長くなっていた。これは、SAP 部位の周りの空間が広がり、SAP 部位の分子内回転により trans-keto 体から enol 体へと戻る退色反応が起こりやすくなったことを示しており、これにより寿命が短くなったと考えられる。(Fig.3)

cob-tBu4SAP や cob-5OMe3SAP の結果も併せて考察することにより、以下のことが明らかになった。cob 部位の光異性化により、結晶中の SAP 部位の分子内回転に関係する部位の結晶環境を変化させることによって、SAP 部位のフォトクロミズムにおける着色体の寿命を動的に制御することができた。

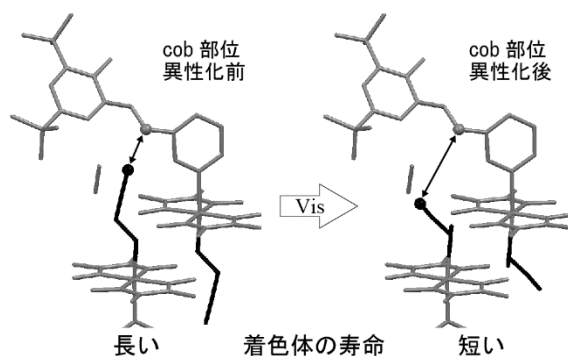


Fig.3 cob-tBu3SAP の結晶構造と着色体の寿命

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