

## カチオン性スピロピランを含む塩の光異性化と結晶構造

<sup>1</sup>市立山口東理大院工, <sup>2</sup>市立山口東理大工

○阿孫 壮大<sup>1</sup>, 竹林 潤一郎<sup>2</sup>, 舟浴 佑典<sup>2</sup>, 井口 眞<sup>2</sup>

### Crystal Structure and Photochromic Behavior of Salts Containing Cationic Spiropyran

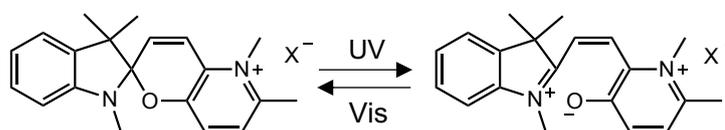
○Morihiro Ason<sup>1</sup>, Jun-ichiro Takebayashi<sup>2</sup>, Yusuke Funasako<sup>2</sup>, Makoto Inokuchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Engineering, Sanyo-Onoda City University,

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,

**【Abstract】** Spiroopyrans are photochromic molecules, and they usually show photochromism in solution. However, some salts containing spiroopyrans show crystalline-state photochromism. To elucidate the photochromic behavior of the salts containing cationic spiroopyran, ten salts with various anions were prepared and their crystal structures were determined. For these salts, the voids under the pyridinium ring were determined. The photochromism in the solid phase was quantitatively evaluated.

**【序】** 代表的なフォトクロミック分子であるスピロピランは、通常溶液中でのみ光異性化し、スピロピラン (SP) 型とメロシアニン (MC) 型の間で構造が変化する。一方、カチオン性スピロピランを含む塩[PSP]X



X = I\*, NO<sub>3</sub>, SCN\*, BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, OTf, CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>, FSA, BPh<sub>4</sub>\*

**Fig. 1.** Photoisomerization of [PSP]X used in this study.

Photochromic salts are indicated by asterisk.

には結晶状態でも光異性化を示すものがある。例えば、[PSP]I は SP 骨格から MC 骨格に光異性化する際に、インドリン環が 4.8° の面内移動、ピリジニウム環が 11.2° の面外移動を起こすことが知られている<sup>[1]</sup>。また、I 塩の単結晶 X 線構造解析から、カチオンのピリジニウム環の下部にアニオンが位置していることが知られており、異性化の際にはピリジニウム環の面外移動がより重要である。これまで当研究室では、アニオンサイズを系統的に変化させた[PSP]X 塩を合成し、光異性化との関連を明らかにしてきた<sup>[2]</sup>。本研究では、この系について、より詳細な知見を得るために、過去に報告したアニオンを含む合計 10 種類の塩 (Fig. 1) を合成し、単結晶 X 線構造解析から結晶中での集合状態を調べた。また、ピリジニウム環下部の空隙の大きさと、固相状態での光異性化の関係を考察した。

### 【実験】

文献に従って合成した[PSP]I を原料とし、対応するアニオンを含む金属塩とのメタセシス反応により目的の塩を得た。徐冷法、蒸発法、拡散法により単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。また、紫外光 (350 nm) 照射時の色変化と応答性を目視で観察した。

## 【結果・考察】

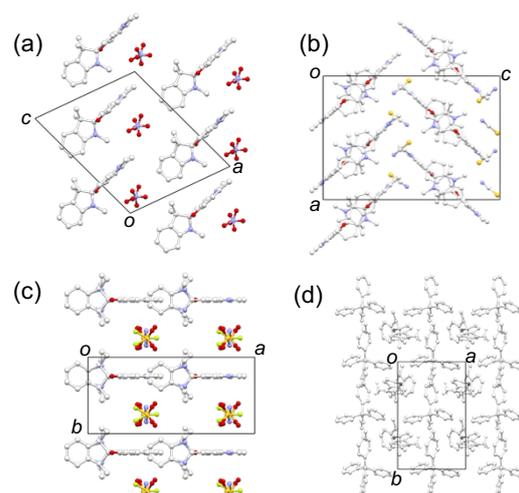
得られた 10 種の単結晶はいずれも黄色であった。溶液中では全ての塩がフォトクロミズムを示したが、結晶状態では  $X = \text{I}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{BPh}_4$  のみが紫外光によって黄色から紫色に変化した。つまり、フォトクロミズムの可否は、単純なアニオンサイズで決まっていなかったことが分かった。そこで、より詳細な構造的知見を得るため、単結晶 X 線構造解析を行った。X =  $\text{BPh}_4$  を除く全ての塩について、カチオンのピリジニウム環とアニオンが一軸方向に交互に積層した構造が見られた (Fig. 2)。X =  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  の空間群は  $P2_1/c$  であり、X =  $\text{SCN}$  は  $Pca2_1$ 、X =  $\text{FSA}$  は  $Pnma$  であった。その他の塩は、 $P2_1/n$

であった。また、ピリジニウム環と最接近アニオンとの距離 ( $\text{Py}_{\text{plane}}\text{-Anion}$ )に着目すると、 $3.2 \text{ \AA}$  程度より長い結晶がフォトクロミズムを示した。このことは、序で述べたように、スピロピランの光異性化には分子構造の変化が伴うため、結晶状態でのフォトクロミズムには、空間が必要であることを示唆している。

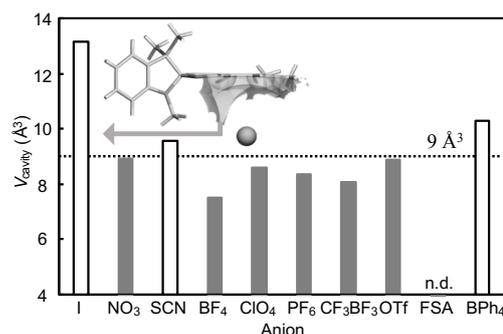
上述の結果を踏まえて、光異性化に最も寄与すると考えられるピリジニウム環下部の空隙に着目して、その体積 ( $V_{\text{cavity}}$ )を SV/Cavity プログラム<sup>[3]</sup>によって求めた (Fig. 3)。ここで、 $V_{\text{cavity}}$  は、ピリジニウム環の周囲の空間を隣接するアニオンと PSP 分子の各原子がファンデルワールス半径+  $1.2 \text{ \AA}$  の球で切り取った残りの空間の体積である。その結果、光異性化を示す  $X = \text{I}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{BPh}_4$  の  $V_{\text{cavity}}$  が  $9 \text{ \AA}^3$  よりも大きく、示さない塩は  $8.91 \text{ \AA}^3$  よりも小さいことが分かった。X =  $\text{FSA}$  は、アニオンの disorder が激しいため  $V_{\text{cavity}}$  は検討の対象外とした。以上のことから、結晶状態でのフォトクロミズムの閾値は  $9 \text{ \AA}^3$  付近であり、構造変化に必要な空隙をもつ塩が光異性化を示していることが明らかとなった。結晶中での光異性化はアニオンサイズには依存しておらず、ピリジニウム環下部の空隙の大きさが光異性化の指標となることを見出した。

## 【参考文献】

- [1] P. Naumov, P. Yu, K. Sakurai, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 5810–5814.
- [2] 竹林潤一郎、舟浴佑典、井口眞、日本化学会第 97 春季年会, 1PA-037 (2017).
- [3] Y. Ohashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5805.



**Fig. 2.** The packing diagram of [PSP]X. (a) X =  $\text{NO}_3$ , (b) X =  $\text{SCN}$ , (c) X =  $\text{FSA}$ , and (d) X =  $\text{BPh}_4$ .



**Fig. 3.** The void volumes under the pyridinium ring of [PSP]X.