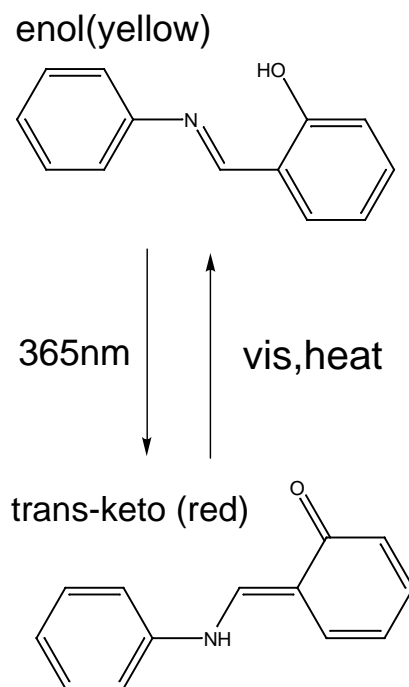


1A04 ホトクロミック化合物サリチリデンアニリン誘導体の3つの多形結晶とその物性

(東工大院理工) 上本紘平、植草秀裕、大橋裕二

【序】可逆的な色調の変化が光照射によって起こるホトクロミズムはCD-Rのような光記憶媒体などへの応用研究も行われており、その物性とメカニズムに興味を持たれている。サリチルアルデヒドとアニリンから合成されるサリチリデンアニリン誘導体(SA)には結晶相においてホトクロミズムを示すものが多くあり、紫外光照射により黄色から赤色への色調変化が見られる。この色調変化は分子内での水素移動、ペダルモーションを経て、*trans*-keto体になる光異性化反応であることが知られている。(scheme1) また、同一化合物におけるパッキングの違いやコンフォメーションの相違による多形結晶は古くから知られている現象であり、多形結晶間の物性の違いについては近年注目されている分野である。今回サリチリデンアニリン誘導体の多形結晶が3つ得られたのでその結晶構造・分子構造とホトクロミズムの相関を調べることを目的とした。



Scheme1 : SA のホトクロミズム

【実験】*N*-3,5,-*di-tert*-buthylsalicylidene-3-carboxyaniline を 3,5-*di-tert*-buthylsalicylaldehyde と *m*-calboxyaniline から合成し、結晶化を行った所、色と形の異なる3種類の多形結晶を得た。それぞれについて固体状態における紫外光照射前後のUVスペクトル、IRスペクトルを測定し、さらにX線構造解析を行い、ホトクロミズムと分子構造・結晶構造との関係を調べた。



図1 : 3種類の多形結晶(左から 形、形、形)

【結果と考察】3種類の多形結晶はそれぞれ常温において色と形が異なり、形は無色・針状、形は橙色・塊状、形は黄色・板状となっていた。紫外光照射前後におけるUVスペク

トル測定の結果、形と形はホトクロミズムを示し、形は示さないことがわかった(図1)。形が無色から赤に変わるのに対し形は黄色から赤に変わっていた。IRスペクトル測定においても形と形においてはホトクロミズムの水素移動によるN-H伸縮振動のピークが見られたが、形にはそのようなピークは見られなかった。X線構造解析の結果、3つの多形結晶はそれぞれ分子構造とパッキングパターンが異なっていた。それぞれの分子構造を以下に示す(図2)。

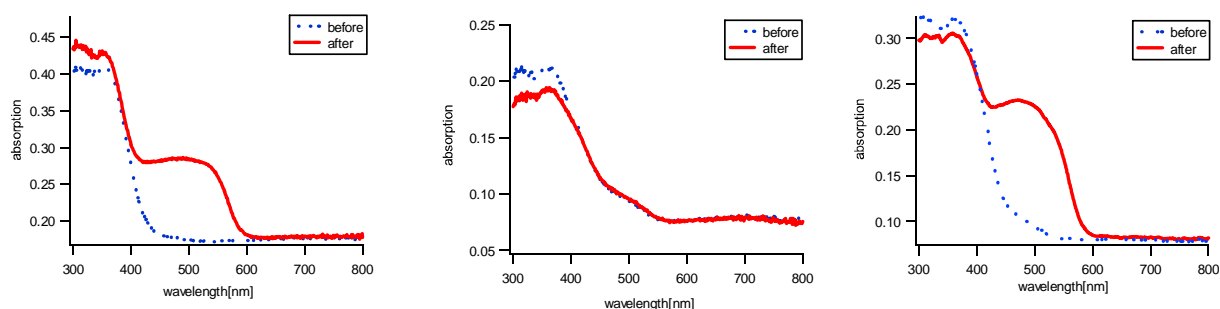


図1：多形結晶の紫外光前後のUVスペクトル(左から、形、形、形)

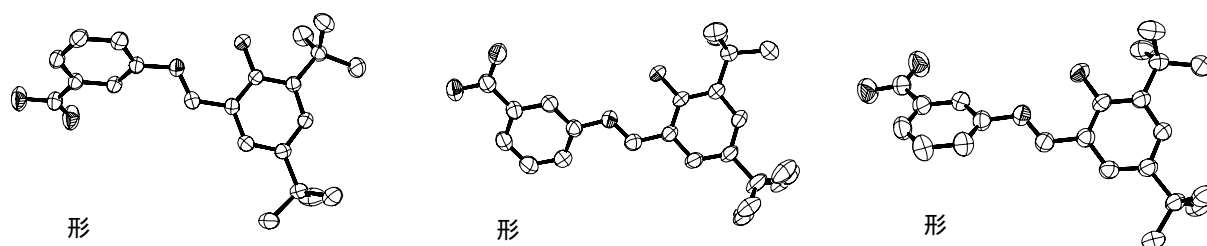


図2：多形結晶の分子構造

分子構造を比べるとSAの持つ二つのベンゼン環同士の二面角が $> 30^\circ$ となっていることがわかった(表1)。形と形の間にはホトクロミズムを示すか否かの境界が存在しており、二面角が 30° 付近よりも大きいものがホトクロミズムを発現する。これはこれまで行ってきたホトクロミズムと二面角の関係と一致しており、今回は同一化合物の分子構造の違いからこの関係を明確に示すことができた。

多形結晶			
二面角[deg]	60.95(4)	28.88(4)	37.35(6)
ホトクロミズム		×	

表1：多形結晶の二面角とホトクロミズムの関係

さらにIRスペクトルによる形、形の着色体の寿命測定を行ったところ、寿命と結晶構造との間に関係があることが明らかになった。