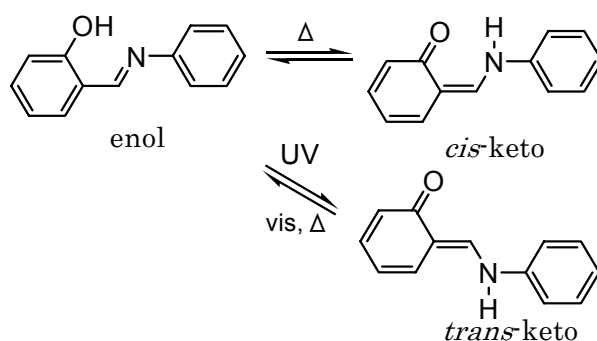


4D05

サリチリデンアニリンのイオン性錯体結晶化による構造・機能制御

(北大院理¹・北大創成²) ○久木野 愛¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹

【序】サリチリデンアニリン (SA) 誘導体の結晶は、可逆的な分子内水素移動による異性化でサーモクロミズムあるいはフォトクロミズムを示すことが知られている (Scheme 1)。どちらの挙動を示すかは SA のコンフォメーションとパッキングの違いに依存している。サーモクロミック結晶では分子は平面性であり、並進対称で積層するのが特徴である。一方、フォトクロミック結晶では分子は非平面性であり、ペダルモーションを許すために分子間距離が比較的開いているのが特徴である。これまで多くの SA 誘導体の結晶が知られているが、同一化合物が多形によってサーモクロミズムとフォトクロミズムを示す例はほとんどなく、単一成分のみで結晶構造およびクロミズムの挙動を制御することは困難である。クロミズム挙動は SA の結晶構造に依存するため、結晶の2成分化によって構造・機能の制御がより容易になると考えられる。本研究では SA をイオン性成分とし、対イオンの化学種を変えることで、SA 結晶のクロミズム制御を試みた。



Scheme 1 SA 結晶のクロミズム

【実験と結果】salicylaldehyde と 3-aminopyridine をメタノール中で加熱還流することにより、SA を合成した。この SA に iodoethane を過剰量加えることにより、カチオン性の SA⁺を作成した (Scheme 2)。この SA⁺に対し、種々のアニオンを用いて結晶化を試みたところ、Scheme 2 に示すような対アニオンで2成分結晶を得た。それぞれの結晶について X 線構造解析を行い、また、クロミズムの挙動について調べた。

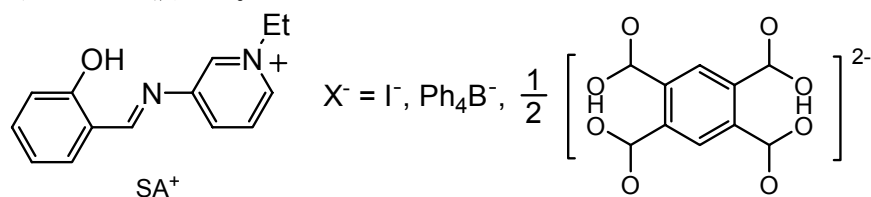
Scheme 2 SA⁺と対アニオン

Fig. 1 にヨウ化物イオンとの2成分結晶の ORTEP 図を示す。室温で黄色柱状結晶であった。平面性の SA⁺ i は ii と bc 面に平行な b 映進面に関係している。さらに iii, iv は、i, ii と b 軸方向の2回らせん軸の対称操作で関係している。これらの4つの分子はほぼ同じ Z 座標を持ち、a 軸方向にジグザグに積層していると見なせるが、ii と iii、i と iv の間には I⁻が位置している。この結晶はサーモクロミズムを示した。

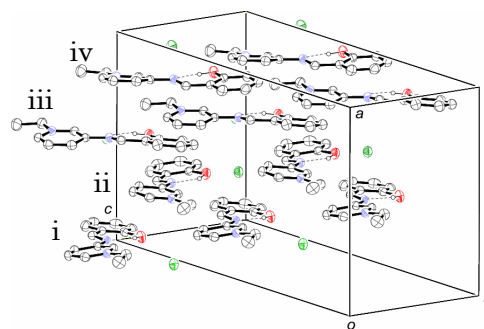


Fig. 1 ヨウ化物イオンとの2成分結晶

Fig. 2 に tetraphenylborate との 2 成分結晶の ORTEP 図を示す。室温で無色に近い淡黄色針状結晶であった。SA⁺と Ph₄B⁻の隙間に溶媒分子としてジクロロメタンが含まれている。SA⁺は 2 種類のコンフォメーション (二面角 21.8°・30.6°) で存在し、いずれも SA⁺はねじれた状態で Ph₄B⁻に取り囲まれていた。この結晶はフォトクロミズムを示した。

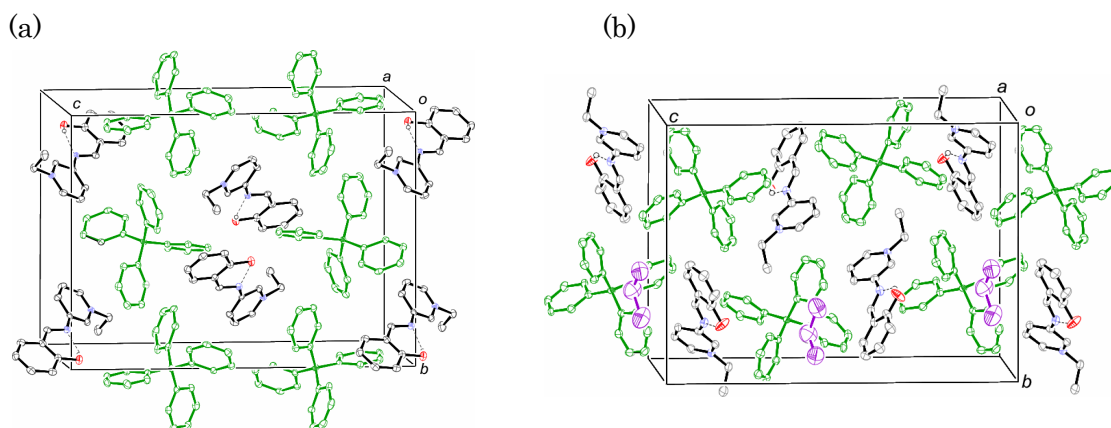


Fig. 2 tetraphenylborate との 2 成分結晶

(a) SA⁺(二面角 21.8°) の分子配列 (b) SA⁺(二面角 30.6°) の分子配列

Fig. 3 にピロメリト酸アニオンとの 2 成分結晶の ORTEP 図を示す。室温で淡黄色針状結晶であった。ピロメリト酸アニオンは -2 価のアニオンであり、隣り合った 2 つのカルボキシル基が 1 つのプロトンを共有して分子内水素結合を形成していた。SA⁺が上下からピロメリト酸アニオンを挟んでおり、この単位が *a+c* 軸方向へ一次元カラムを形成している。SA⁺のコンフォメーションはほぼ平面であるが、単純な並進対称による積層ではなかった。この結晶は、色の変化は顕著ではないが、サーモクロミック結晶と思われる。

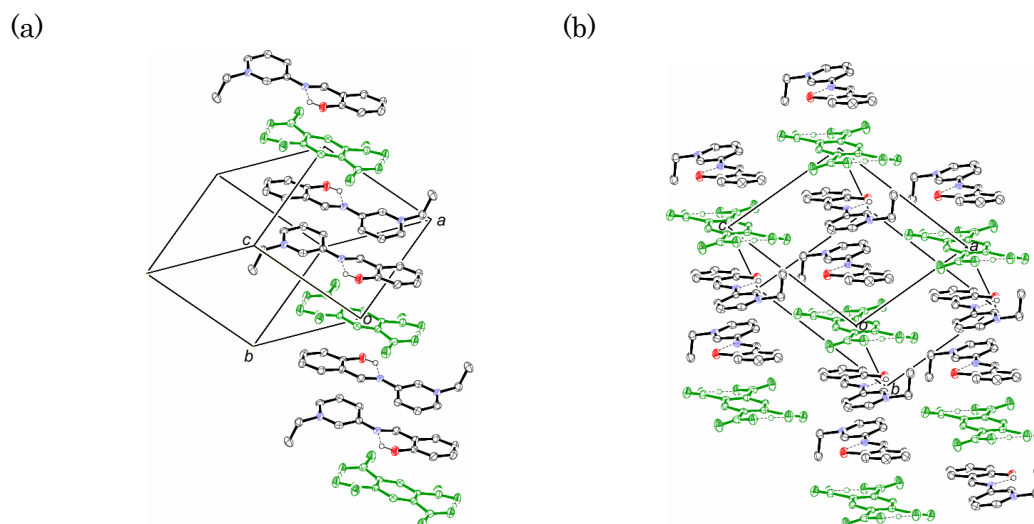


Fig. 3 ピロメリト酸アニオンとの 2 成分結晶

(a) *a+c* 軸方向への一次元カラム (b) 分子の長軸方向からの投影図

今回得られた 3 種の結晶から、アニオンの種類によって結晶構造やクロミズム挙動が異なることを確認した。現在、より系統的に制御条件を探るために、他のアニオンによる 2 成分結晶の作成を試みている。当日、これらの結果も含めて詳細を報告する予定である。