

*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体の結晶相ホトクロミズムと  
X線構造解析

(東工大院理工\*・関西大工\*\*) ○関根あき子\*、有賀久美子\*、植草 秀裕\*、  
宗野克哉\*\*、田中耕一\*\*

【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、光記憶媒体などへの応用研究も行なわれており、その物性とメカニズムに興味を持たれている。*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体は、可視・紫外光の照射により固体状態でのみ黄色から赤色へのホトクロミズムを示すことが知られているが、その着色体の構造は明らかになっていない。ホトクロミズムのメカニズムを解明するためには、まず着色体の構造を知ることが重要であると考えられる。そこで、本研究では、*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体の結晶について、着色体の構造をX線構造解析により直接観察して明らかにすること、結晶構造・分子構造とホトクロミズムの相関関係を調べることを目的とした。

【実験】*trans*-ビインデニリデンジオン誘導体(1)の結晶はホトクロミズムを示さず、結晶溶媒としてそれぞれcyclopentanone(2)、dichloromethane(3)を含む2つの擬似多形結晶はホトクロミズムを示すという興味深い違いが知られており<sup>1)</sup>、これら3種の単結晶を測定した。 $-100^{\circ}\text{C}$ において、(2)および(3)の単結晶について、X線回折強度データ測定を行い、その後常温にし、回折装置に載せたまま紫外光を6時間照射した。再び $-100^{\circ}\text{C}$ にして、光照射したまま単結晶X線回折測定を行なった。

【結果と考察】X線結晶構造解析の結果、(2)の着色体の構造を直接観察できた(Fig.1)。光照射後の赤色結晶中の分子構造は、初期構造と着色体が重ね合わさった乱れ構造として観測された。着色体は11.1%の占有率であった。光照射前後の分子構造を比較したところ、着色体では、一方のインデニル環と4-F-Ph基が大きく傾き、C2がほぼ平面構造となっていた。これは、C2から近接するカルボニルへとプロトンが移動することによって、C2が $\text{sp}^3$ から $\text{sp}^2$ 混成の構造へと変化したためと考えられる。また、IR測定の結果から、着色体ではプロトン移動によるOH基が生成していることが示唆された。したがって、ホトクロミズムのメカニズムはNorrish TypeIIの $\gamma$ 位水素引き抜きによる分子内水素移動反応であることが明らかになった。(Fig.2)

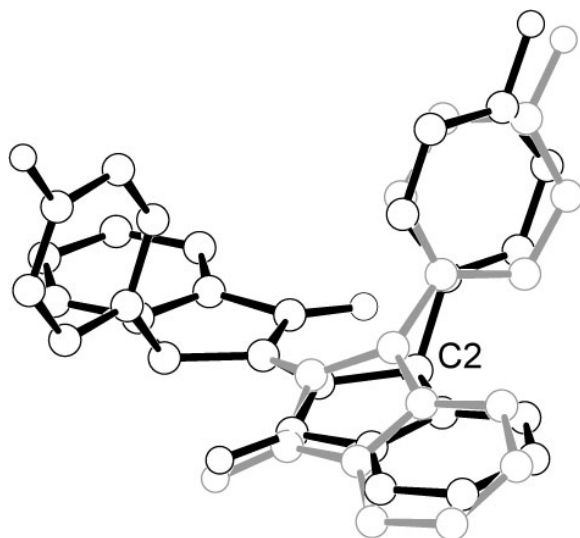


Fig 1. 照射後の(2)の分子構造 (黒：初期構造、灰色：着色体)

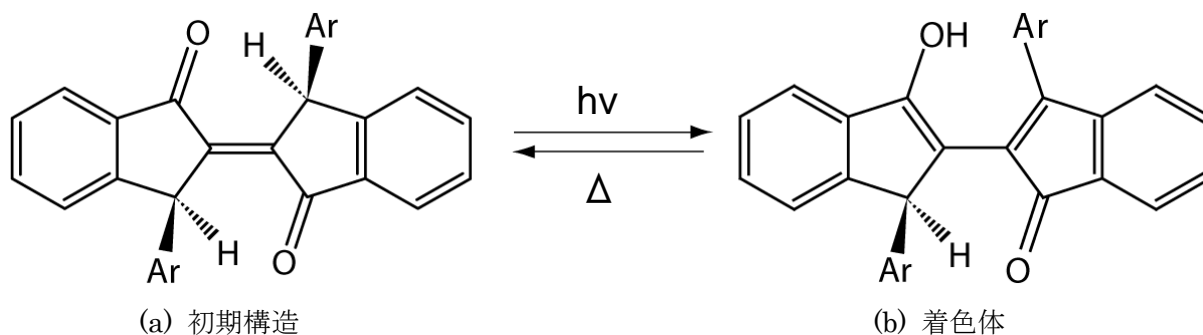


Fig. 2 trans-ビインデニリデンジオン誘導体のホトクロミズム(Ar = 4-F-Ph)

さらに、(1)(2)(3)の結晶構造を比較したところ、分子間の相互作用に有意な違いは見られなかったが、分子構造にはそれぞれコンホメーションの違いが見られた。光反応に伴い C2 を含むインデニル環と 4-F-Ph 基が結晶中で移動する必要があるが、ホトクロミズムを示す(2)(3)では、原子の移動距離が最小限に抑えられているのに対し、(1)では比較的大きな分子構造変化を経ないと着色体が生成しないことが分かった。従ってホトクロミズムの発現は、結晶中の分子周りの環境、つまりパッキングによる分子構造の違いや反応空間などに大きく依存することがわかった。