

混晶形成によるサリチリデンアニリン誘導体のフォトクロミズム発現

(東工大理) ○吉田 一輝・関根 あき子・植草 秀裕

The photochromism of salicylideneaniline derivatives by mixed crystal formation (*Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Itsuki Yoshida, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

Salicylideneaniline (SA) derivatives with non-planar molecular conformation show photo-induced reversible photochromism by UV light irradiation. However, SA derivatives used for mixed crystal formation have a planar molecular conformation and do not exhibit photochromism. The mixed crystal can be obtained by mixing and recrystallizing a planar SA derivative with an analogous non-planar template compound.

In this study, we synthesized both the SA derivative (SA-COOH) and the halogen template compound (BA-Cl), and then reported a novel BA-Cl : SA-COOH = 95 : 5 mixed crystal formation which showed white-yellow to orange photochromism. Powder X-ray diffraction was used for the determination of the mixed crystal formation, and the diffraction patterns of BA-Cl and the mixed crystal were almost identical while none of the peaks from SA-COOH was seen. Moreover, the mixed crystal induced photochromism because the SA molecule will have a non-planar molecule conformation when it is incorporated into the BA-Cl crystalline state. This phenomenon was also confirmed for other mixed crystal systems that used BA-Cl and halogenated SA-COOH derivatives.

Keywords : Organic Photochromic Compound; Salicylideneaniline Derivatives; Mixed Crystal Formation; Crystal Structure

サリチリデンアニリン(SA)は、結晶中で非平面型配座を取る時のみ、紫外光照射により黄色から赤色への可逆的な色変化現象(フォトクロミズム)を示す。この色変化は *enol-keto* 互変異性化および *cis-trans* 幾何異性化によるものである。

本研究では、フォトクロミズムを示さない平面型 SA 誘導体の配座を制御してクロミズムを活性な結晶を作成することを目的とし混晶(固溶体)形成を行った。SA と類似した分子構造である非平面型配座の BA-Cl を新規に合成しテンプレート結晶とした。BA-Cl とフォトクロミズムを示さない SA 誘導体 (SA-COOH) (Fig.1) からなる新規な混晶の XRD は、BA-Cl 結晶とほぼ一致し、不純物を含まない同形結晶となった (Fig.2)。この混晶は BA-Cl および SA-COOH が 95 : 5 の比率であり、紫外光により薄黄色から橙色へのフォトクロミズムを示した。これは混晶中の SA-COOH 分子がテンプレート結晶 BA-Cl 分子と少量置換することで、非平面型配座となったため、混晶形成により SA の配座を制御しフォトクロミズム発現に成功した。また混晶の単結晶 X 線構造解析では 2 つの成分分子が重なって乱れた構造が見られた。興味深いことに、BA-Cl テンプレート結晶は SA-COOH 分子のヒドロキシ基のオルト位にクロロ基やブ

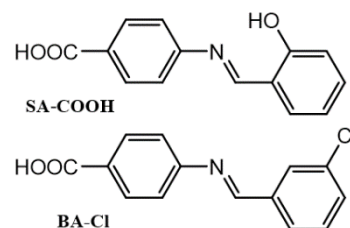


Fig.1 SA-COOH, BA-Cl の構造式

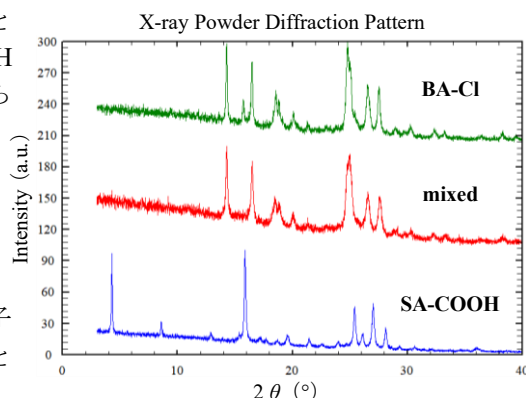


Fig.2 BA-Cl, 混晶, SA-COOH の粉末 XRD パターン

ロモ基を導入した平面型 SA 誘導体ともフォトクロミズムを示す混晶を形成した。