

N-サリチリデンアミノピリジン銅錯体結晶のフォトクロミック特性と外部刺激応答

(東工大理¹・分子研²) ○岸田 裕子¹・杉山 晴紀²・関根 あき子¹・植草 秀裕¹
 Photochromic Properties and External Stimulus Responses of *N*-Salicylideneaminopyridine Derivatives Copper Complex Crystals (¹*Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology*, ²*Institute for Molecular Science*) ○Yuko Kishida,¹ Haruki Sugiyama,² Akiko Sekine,¹ Hidehiro Uekusa¹

The new dinuclear complex of Cu(II) with *N*-3,5-di-*tert*-butylsalicylidene-3-aminopyridine, a derivative of *N*-salicylideneaminopyridine (SAP) exhibiting photochromism in the crystalline state, and Cl⁻ ligands were successfully synthesized. By crystal structure analysis, we found that Cu(II) had a distorted TBP-type 5-coordination with an N-Cu-N axis, and the Cu(II) interconnections, related by center of symmetry, were crosslinked by two Cl⁻. The crystal showed a reversible color change between brownish green and light green upon UV and visible light irradiation, so the complex had photochromic property attributed to SAP. The crystals were ground and became in an amorphous state, and the solvent acetone molecules in the crystals were desorbed. The solids were slightly yellowish, suggesting a change in the complex structure, and the photochromic property was reduced. The amorphous solids recovered its crystal structure by absorbing acetone molecules upon exposure to acetone vapor. Since the photochromic property of SAP is related to the conformation of the molecule, the crystal crushing might change the conformation of the SAP ligands.

Keywords : *Organic Photochromic Compound; Salicylideneaniline Derivative; Metal Complex; Crystal Structure*

結晶状態でフォトクロミズムを示す *N*-サリチリデンアミノピリジン (SAP) 誘導体 *N*-3,5-di-*tert*-butylsalicylidene-3-aminopyridine と Cl⁻を配位子とする新規 Cu(II)二核錯体 (図 1) の合成に成功した。結晶構造解析から、Cu(II)は N-Cu-N を軸とする歪んだ TBP 型配位で、対称心で関係付けられる Cu(II)間は 2 つの Cl⁻で架橋されていた。結晶は紫外、可視光照射で暗緑、黄緑色の可逆的色変化を示し、錯体は SAP 由来のフォトクロミック特性をもっていた。結晶を磨砕した固体はアモルファス状態で、結晶溶媒アセトン分子は脱離していた。黄色を帯びる色変化から、錯体構造の変化が示唆された。また、フォトクロミック特性は減少した。固体はアセトン蒸気暴露により、アセトン分子を吸収し磨砕前の結晶構造を回復した。つまり、この錯体は、磨砕と蒸気暴露で結晶相とアモルファス相の相互変換をし、フォトクロミック特性を変化させる興味深い性質をもつことが明らかとなった。SAP のフォトクロミック特性は分子の立体配座と関係することから、結晶の磨砕とアモルファス化により SAP 配位子の配座が変化したと推定される。

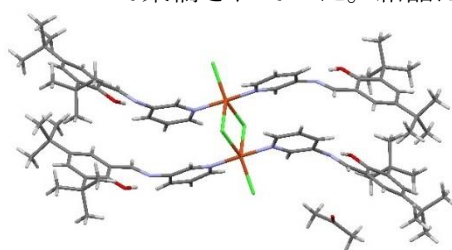


図 1. 錯体 $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{SAP})_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ の結晶構造