

令和 2 年 5 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05745

研究課題名(和文) 分子コンホメーション制御により多重クロミズムを実現する結晶設計

研究課題名(英文) Crystal Design for Multiple Chromism by Molecular Conformation Control

研究代表者

植草 秀裕 (Uekusa, Hidehiro)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：60242260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：複数の外部刺激により異なるクロミズムを示す、多重センサーとして期待される新しい結晶性物質を創製するため、結晶内の分子のコンホメーションに依存して異なったクロミズムを示す分子の探求と結晶設計を行った。サリチリデンアニリン類は結晶環境に依存して、様々な分子コンホメーションを示し、それにクロミズム特性がリンクする。まず、サリチリデンアニリン誘導体の共結晶を多数作成し、結晶中の多様なコンホメーションから、フォトクロミズムと構造との相関を導いた。次にサリチリデンアニリン誘導体の金属錯体を作成し、それが光、熱、圧力に対応して異なった色変化を示すマルチクロミズム結晶となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クロミズムは外部刺激により物質の色が可逆的に変化する現象であり、光記録情報媒体や外部刺激に対するセンサー物質として応用的にも重要である。現在、クロミズム物質の高度化が期待されている。その中で単一の刺激に反応するだけでなく、1つの化合物が複数の刺激に反応する新しい化合物の創製を行った。これを実用することができれば、製品に対する刺激の履歴を見るなど新しいクロミズムセンサーとなりうる。一方、クロミズムの原理について結晶構造を用いて詳細に明らかにすることは、今後の新しいクロミズムセンサー物質開発に寄与するところが多い。

研究成果の概要(英文)：In order to create new crystalline materials that show different chromism in response to multiple external stimuli and are expected to be used as multiple sensors, we have explored and designed new crystalline materials that show different chromism depending on the conformation of the molecules in the crystal. Salicylidene anilines exhibit a variety of molecular conformations, which are linked to chromic properties, depending on the crystalline environment. First, a number of co-crystals of salicylidene aniline derivatives were prepared, and a correlation between photochromism and structure was derived from the diverse conformations in the crystals. Next, metal complexes of salicylidene aniline derivatives were prepared and revealed to be multi-chromic crystals with different color changes in response to light, heat and pressure.

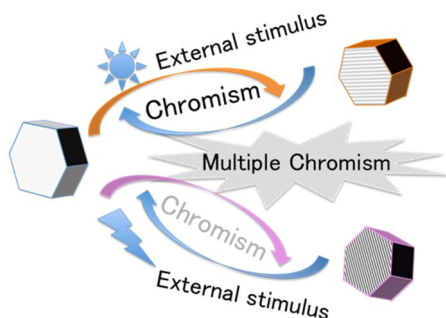
研究分野：化学結晶学

キーワード：フォトクロミズム サーモクロミズム サリチリデンアニリン 結晶構造解析 錯体形成

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

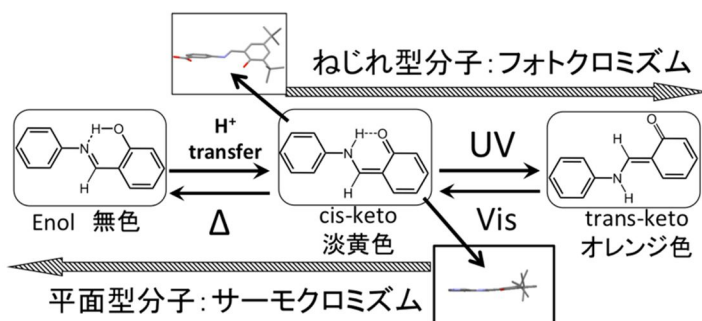
一般にクロミズムとは外部刺激により可逆的に色変化を示す現象をさす。紫外光・可視光照射による可逆的な色変化である「フォトクロミズム」、温度変化(加熱、冷却)による「サーモクロミズム」、ガスや蒸気による「バイボクロミズム」、機械刺激による「メカノクロミズム」など多種のクロミズムが知られている。これらは光情報記録物質(CD-R、DVD-Rなど)、光学ディスプレイなどの製造原理、また、光・熱・ガス・圧力センサーなどへの応用も行われている。応用が広いフォトクロミズムは、多種の分子が開発されているが、主に結合生成・開裂による色変化を利用し、クロミズム特性は分子の化学構造に依存する。つまり、一種類の分子からなる物質は特定のクロミズムのみを示す。



これに対して、クロミズムをさらに高度化する研究が期待されている。そこで、本研究では多重クロミズムを目指した。つまり一種類の分子のみを含む物質でありながら、複数の刺激により異なるクロミズムを示すという多重センサーの役割を持つ新しい物質を創製する。例えば、刺激の種類や刺激を受けた順番により異なる色調を発現すれば、物質に新しい付加価値を与える事が出来る。さらにこの多重性は、最初から多重性を持つ静的なケースと、外部刺激によりクロミズム特性が変化するという動的なケースが想定される。

このことから、目的とする多重クロミズム物質として、分子内プロトン移動、cis-trans 異性化という比較的障壁が低く、外部制御の可能性のあるメカニズムを持ち、柔軟な分子骨格を持つ、サリチリデンアニリンに注目した。

このことから、目的とする多重クロミズム物質として、分子内プロトン移動、cis-trans 異性化という比較的障壁が低く、外部制御の可能性のあるメカニズムを持ち、柔軟な分子骨格を持つ、サリチリデンアニリンに注目した。



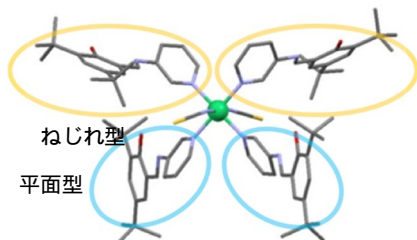
サリチリデンアニリンは低分子の有機分子であるが、結晶中の分子のコンホメーションに依存し、フォトクロミズムあるいはサーモクロミズムのどちらか一方を示すというユニークな性質を持つことが知られている。

結晶中で分子がねじれた非平面型の場合フォトクロミズムを示し、紫外光照射により淡黄色の cis-keto 型分子がオレンジ色～赤色の trans-keto 型に異性化する。一方、分子が平面型の場合サーモクロミズムを示し、冷却により同じく黄色の cis-keto 型分子が無色の enol 型分子となり、これは分子内プロトン移動による互変異性である。このようにクロミズムを特徴づける SA 分子のコンホメーションであるが、驚くべきことに結晶構造に依存して多様なコンホメーションをとる柔軟分子であることが分かっている。これを鍵となる分子として用いることが本研究の背景となる。

### 2. 研究の目的

本研究は、高度なクロミズム性能である、「多重クロミズム」物質の創製を目指し、サリチリデンアニリン誘導体のフォトクロミズム、サーモクロミズム特性を併せ持ち、さらにそれらの特性を構造により制御する。多重クロミズムのためには、ねじれ型と平面型の二種類の SA 分子

を結晶内に同居させる手法を検討する。最近の研究から、SA 分子が密集して多様なコンホメーションをとる錯体結晶を見出している。この錯体は、複数の配位子の一部がねじれ型、残りが平面型となり、前者の寄与でフォトクロミズム、後者の寄与でサーモクロミズムを示す、多重クロミズム結晶となる可能性が高い(図)。さらに SA 錯体は金属イオンの d-d 遷移による色調を合わせて持つことで、SA の無色・淡黄色・オレンジ色以外の多彩な色調を持つことが予想され興味深い。なお SA を配位子として用いるために SA にピリジン部位を導入したサリチリデンアミノピリジン誘導体(SAP)分子を合成し、金属イオンとして Co, Ni のような一般的な遷移金属元素を用いる設計方針である。このような結晶設計により、静的に分子



子周りの環境、そして SAP の分子コンホメーションを変え、フォトクロミズムを制御する点が特徴である。

### 3 . 研究の方法

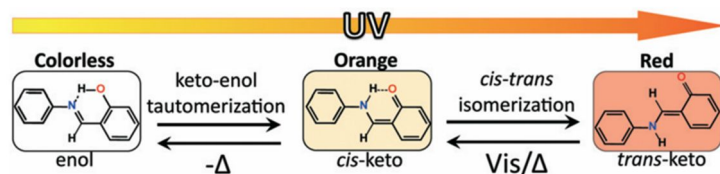
まず、新規サリチリデンアミノピリジン(SAP)化合物を合成し、クロミズム特性のスクリーニングを行う。クロミズム特性は紫外線照射前後の UV/Vis スペクトル比較により行う。さらにすべての化合物について X 線結晶構造解析を行い、結晶中の分子コンフォメーションとクロミズム特性の相関について調べる。これはサリチリデンアミノピリジン化合物の基本的なクロミズム物性・構造相関の初めての研究となる。次に、それを用いた多重クロミズム物質の創製として、これを配位子とする作成を合成する。錯体には、SAP 以外の配位子が配位することも視野に入れる。各種置換基を持つ SAP 分子を合成し、多種の金属イオンと組み合わせた錯体を合成する。錯体中の異なった SAP コンホメーションから多重クロミズムを実現する。高精度結晶構造解析から構造の定量的議論を行う。

### 4 . 研究成果

#### 「1」サリチリデンアミノピリジンのコンフォメーションと結晶クロミズムの相関

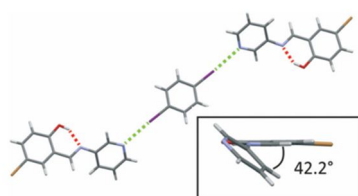
N-サリチリデンアミノピリジン(SAP)は、一般的な有機フォトクロミック化合物である N-サリチリデンアニリン(SA)の誘導体であり、紫外線を照射すると結晶が橙色から赤色に変化します。この結晶のフォトクロミック特性は結晶構造に依存することが重要である。本研究では、SAP 誘導体とその共結晶を合成し、その結晶構造を解析して、構造とフォトクロミック特性の関係を調べた。その結果、フォトクロミック特性は分子構造と結晶内の充填効率に密接に関係していることがわかった。一般に、二面体角が大きい結晶はフォトクロミックであり、二面体角が小さい結晶は非フォトクロミックであることがわかった。しかし、二面体角が大きい結晶でも、結晶構造の自由空間が小さいとフォトクロミックな性質を示さないことがわかった。この研究は、SAP 誘導体のフォトクロミック特性を解明するためには、構造因子の組み合わせが重要であることを示している。

N-サリチリデンアニリン(SA)はよく知られた有機フォトクロミック化合物であり、その結晶は紫外線照射によりオレンジ色から赤色へと変色し、その後、熱褪色や可視光照射によりオレンジ色に戻ることが知られている。フォトクロミック反応のメカニズムは、(1)紫外線照射による励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)による無色のエノール型からオレンジ色のシス-ケト型への変換、(2)シス-トランス異性化による赤色のトランス-ケト型への変換の2つのステップを伴うことが提案されている。



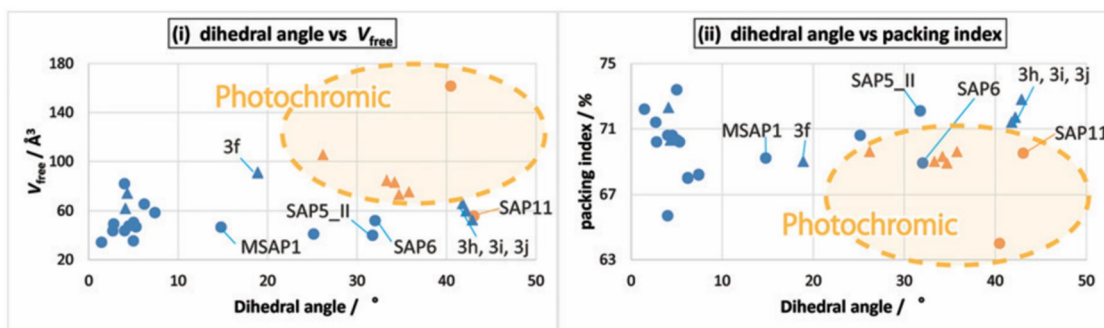
最近まで、SA の結晶のフォトクロミズムは SA の平面性の規則に従うものと考えられていたが、最近になっていくつかの例外が報告されている。シ

ス-トランス異性化に不可欠な結晶中の分子のねじれペダル運動が阻害されているため、フォトクロミズムを示すことは期待できない。このような結晶構造は「クローズドパック構造」と呼ばれている。一方、「開放構造」とは、結晶のパッキングがやや緩いためトランス-ケト型への異性化が可能な結晶構造を意味する。平均的な自由利用可能空間 ( $V_{\text{free}}$ ) が大きい結晶は開放構造を持ち、それゆえにフォトクロミズムを示すことになる。



本報告では、N-サリチリデン-3-アミノピリジン (SAP) の結晶構造とフォトクロミズムの関係を調べた。安息香酸誘導体や有機ヨード基を有する各種の SAP 誘導体とその共結晶の調製に成功し、その結晶構造を解析した結果、安息香酸誘導体や有機ヨード基を有する各種の SAP 誘導体の結晶構造を

決定した。この結晶構造を用いて、分子の二面体角、 $V_{\text{free}}$ 、ヒルシュフェルド表面の C-C 接触係数などの構造因子を決定し、比較することができました。さらに、単位格子内の SAP 分子の数を考慮せずに結晶内の充填率を評価するために、キタイゴロドスキーの充填指数 (%) を計算した。

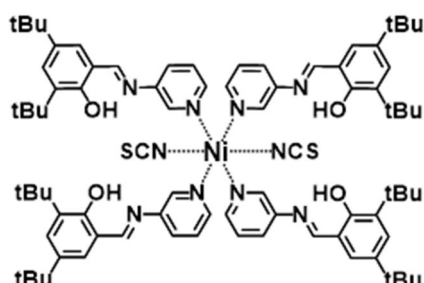
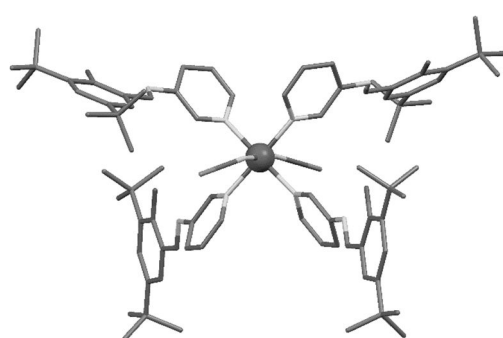
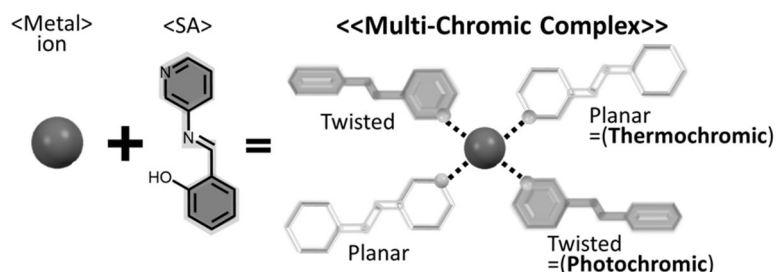


本研究では、SAP 誘導体の結晶及び共結晶について、フォトクロミズムといくつかの構造因子との関係を明らかにした。その結果、図に示すようにフォトクロミズムは分子の結合(二面体角)だけでなく、結晶のパッキング( $V_{\text{free}}$  とパッキング指数)にも関係していることが明らかになった。 $V_{\text{free}}$  とパッキング指数、すなわちオープンまたはクローズドパッキング構造は、分子内因子とされる分子コンフォメーションへの補償パラメータである分子間因子またはパッキング効果を表すので重要であり、この因子の組み合わせがフォトクロミズムに関係していることがわかった。因子のこの組み合わせは、フォトクロミックな挙動を説明するために有効であるが、二面体角の分類 (SA 平面性ルール) が支配的な構造因子であるように思われる。分子間因子のいずれかの側面が不完全であれば、異性化による SAP 分子の形状や配列の変化により、 $V_{\text{free}}$  やパッキング指数の値が変化する可能性がある。現時点では、これらの構造因子は初期結晶構造から計算されており、フォトクロミック反応そのものに関する構造情報は含まれていない。反応中の動的な結晶構造に関する情報を提供する分子間因子があれば、SA 誘導体の結晶構造とフォトクロミック特性との間のより重要な関係が明らかになると考えられる。

以上の研究成果を受けて、多重クロミズム錯体の研究を行ったので、以下に報告する。SA 及びその誘導体のクロミズムで発現する色は、SA 骨格の短い共役系に関連して、無色から赤

色の範囲に限られている。より広範囲な応用が期待でき、また新規物性の発現が期待される化合物として、SA 誘導体を配位子とした新規金属錯体を合成する戦略を採用した。錯体形成を行うことで、配位子分子に金属イオンを中心とした幾何的な制約が生じるため、分子間 スタックが阻害され、SA 分子はホトクロミック不活性な平面型 SA でなく、活性なねじれ型が優位に現れることが期待される。

本研究では、配位サイトを有する新規 SA 誘導体、サリチリデンアミノピリジン(SAP)を設計し、Ni に配位させることで SA クロミック Ni 錯体を合成し、単結晶 X 線解析によって分子構造・結晶構造を決定した。



SA 誘導体 3,5-tBu-3SAP 及びチオシアン酸イオンを配位子とした新規 Ni(II) 錯体  $[\text{Ni}(3,5\text{-tBu-3SAP})_4(\text{NCS})_2]$  (Ni-SAP) の結晶構造解析の結果、Ni(II)イオンを中心に4つのSAP分子がピリジン部分で配位しており、それぞれの配位SA分子が大きくねじれていた。Ni-SAPの結晶は緑色であり、SA誘導体として新規な色調であった。Ni-SAPのUV/visスペクトルでは、近紫外から可視光領域わたる強い1つの吸収ピーク[400nm]と可視光領域でのブロードで弱い2つの吸収ピーク[578 nm及び781 nm]が確認された。前者の強い吸収は配位子のSAP分子部分での光吸収( - \*)であり、後者のNi-SAPでのみ観察された可視光領域の弱い吸収は、d-d遷移( $T_{2g} \rightarrow E_g$ )と考えられる。以上から、Ni-SAPの結晶は、配位子SAPの吸収に加えNi(II)錯体のd-d遷移が加わり、緑色を示すことが明らかとなった。

Ni-SAPの結晶は、紫外光照射により緑色から赤色へ変化し、可視光照射による元の色へ戻るホトクロミズムを示した。配位子のSAP分子が紫外光により無色のenol体と黄色のcis-keto体が赤色のtrans-keto体へと異性化したことを示唆している。

Ni-SAP結晶を液体窒素で冷却すると、緑色から紫色へ変化し、新規色のサーモクロミズムを示した。結晶中の黄色のcis-keto体が、熱的に安定な無色enol体へと変化する、SA誘導体の互変異性によるサーモクロミズムと低温による錯体構造の歪みによるものと考えられる。

Ni-SAPは緑色の結晶であり、金属錯体のd軌道による光吸収を利用し、SA誘導体では見られない新規色を表現することに成功した。また、Ni-SAPは、配位したSAP分子の異性化に由来した、フォトクロミズム[緑色から赤色]およびサーモミズム[緑色から薄紫色]を示した

特に興味深いのは1つの錯体分子が2つの異なるクロミズムを示すマルチクロミック特性を示した点である。このような性質は、複数の種類の刺激を一つの物質で感知することができる多機能センサーなど、幅広い応用が期待される。

特に興味深いのは1つの錯体分子が2つの異なるクロミズムを示すマルチクロミック特性を示した点である。このような性質は、複数の種類の刺激を一つの物質で感知することができる多機能センサーなど、幅広い応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sekine Akiko, Tanaka Masato, Uekusa Hidehiro, Yasuda Nobuhiro	4. 巻 20
2. 論文標題 In situ control of photochromic behavior through dual photo-isomerization using cobaloxime complexes with a spiropyran derivative and 2-cyanoethyl ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 6061 ~ 6069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CE00982A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Haruki Sugiyama and Hidehiro Uekusa	4. 巻 20
2. 論文標題 Relationship between crystal structures and photochromic properties of N-salicylideneaminopyridine derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2144-2151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ce00003d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hidehiro Uekusa, Fumiaki Sano, Akiko Sekine
2. 発表標題 Crystal Engineering of scented inclusion crystal and its sustained-release property
3. 学会等名 AsCA 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hidehiro Uekusa
2. 発表標題 Crystal Structure Engineering of Pharmaceutical Crystal
3. 学会等名 the 44th Congress on Science and Technology of Thailand (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉山晴紀、関根あき子、植草秀裕
2. 発表標題 クロミック金属錯体の創成と固相反応を利用したその場物質変換
3. 学会等名 第26回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Haruki Sugiyama, Hidehiro Uekusa
2. 発表標題 Color tuning of an organic photochromic compound by metal complex formation
3. 学会等名 ISPAC meeting 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 K. Johmoto, H. Uekusa	4. 発行年 2018年
2. 出版社 De Gruyter	5. 総ページ数 17
3. 書名 Control of photochromism in N-salicylideneaniline by crystal engineering	

〔産業財産権〕

〔その他〕

植草研究室ホームページ <a href="http://www.chemistry.titech.ac.jp/~uekusa/">http://www.chemistry.titech.ac.jp/~uekusa/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----