

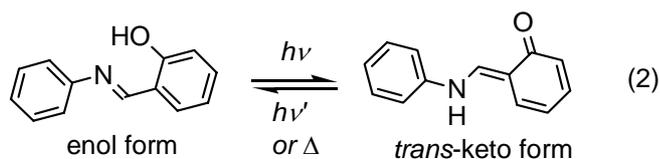
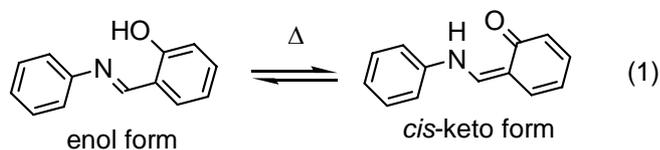
論文の内容の要旨

サリチリデンアニリン類のクロミズム

藤原宗賢

クロミズムとは物質の色が物理的刺激により可逆的に変化する現象の総称である。物理的刺激が、光ならばフォトクロミズム、温度の変化であればサーモクロミズムという。クロミズムは色変化という現象の面白さのために古くから多くの化学者の興味を引きつけてきた。また、機能性材料への応用の観点からも注目されている。本研究で取り上げたサリチリデンアニリン(SA)類は、サーモクロミズムとフォトクロミズムを示す代表的な化合物群の一つであり、そのクロミズムの発現機構については、古くから多くの研究がおこなわれている。ところが、よく調べてみると、これまでわかったとされていたクロミズムの機構には、再検討する必要があることがわかってきた。

SA 類のサーモクロミズムとフォトクロミズムについては、1960 年代に Cohen と Schmidt らが基本的な枠組みを打ち立て、それが今日まで受け入れられている。それによると、SA 類のサーモクロミズムは enol 体と cis-keto 体の互変異性平衡(式(1))の移動に起因する。一方、フォトクロミ



ズムは、光励起された enol 体から trans-keto 体が生成することに起因する(式(2))。また、ある結晶はサーモクロミズムとフォトクロミズムのどちらか一方しか示さず、両クロミズムは排他的であるとした。

筆者は本論文において、紫外可視吸収スペクトル、拡散反射スペクトル、蛍光スペクトルおよび X 線結晶解析の結果にもとづいて、SA 類のクロミズムの発現機構について、新たな解釈を提示する。

フォトクロミックサリチリデンアニリン類のクロミズム (第二章)

フォトクロミックな SA(1)の粉末(薄黄色)は 77 K に冷却すると、ほぼ無色に変化することを見出した(図 1)。拡散反射スペクトルを測定したところ[図 2(a)], 温度の低下とともに 380-540 nm の領域の反射率の増大が認められた。この

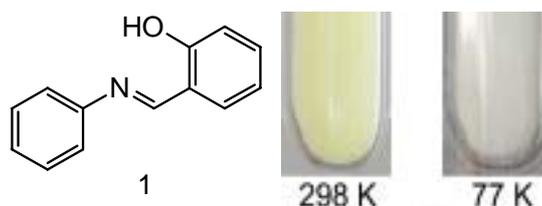


図 1 フォトクロミックな SA(1)の室温, 77 K の色

反射率の温度変化は観測された色変化に対応している。NaCl で希釈した試料の Kubelka-Munk スペクトルでは、*cis*-keto 体に帰属される吸収帯(B) ($\lambda_{\max}=443$ nm)が認められ、その強度が温度の低下とともに減少した[図 2(b)]。これより、フォトクロミックな 1 の結晶中には微量の *cis*-keto 体が混在し、これが温度の低下とともに減少することがわかった。この結果から、これまで黄色と信じられてきた enol 体は実は無色であることが明らかになった。また、フォトクロミックな SA 類は実はサーモクロミックでもあることがわかった。これまで、SA 類結晶のサーモクロミズムとフォトクロミズムは排他的であって、ある結晶はどちらか一方しか示さないと言われてきたが、そのような排他性は存在しないことが明らかになった。

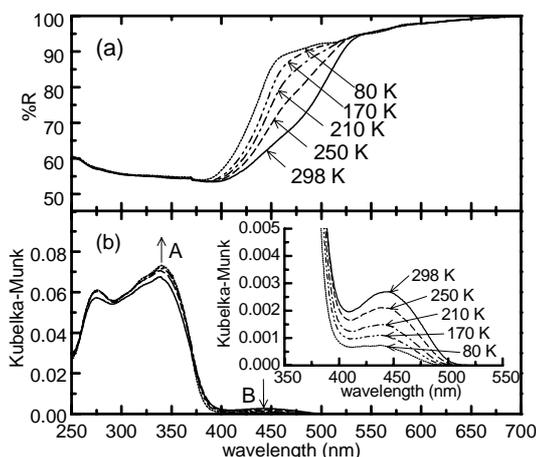
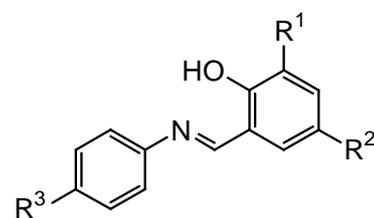


図 2. (a) サリチリデンアニリン(1)の温度変化拡散反射スペクトル. (b) 1(NaCl 希釈 0.1 wt %) の Kubelka-Munk 関数の温度変化.

サリチリデンアニリン類結晶の蛍光サーモクロミズム (第三章)

これまで、SA 類のサーモクロミズムは互変異性平衡(式 1)の移動が原因であるとされてきた。ところが、それによっては色変化が説明できない例が当研究室で見出された。3 の結晶中では、*cis*-keto 体が enol 体よりも多く存在し、温度の低下とともにその割合が増大することが X 線結晶解析により明らかにされている。紫外可視吸収スペクトルでは *cis*-keto 体の吸収帯の強度が、温度の低下とともに増大する。このため、温度の低下とともに赤みが増すと予想されるが、実際にはオレンジ色(室温)から黄色(77



- 3 $R^1=H, R^2=Cl, R^3=OH$
- 4 $R^1=R^3=H, R^2=Cl$
- 5 $R^1=R^3=H, R^2=Me$

K)に変化した。この色変化は, *cis-keto* 体の増加を考えただけでは説明できない。筆者は, この色変化が蛍光強度の温度変化を考えることによって初めて説明できることを見出した。

3 の粉末は黄緑色の蛍光を発し, その強度は温度の低下とともに著しく増大する(図 3)。蛍光量子収率は室温で 0.02, 80 K で 0.22 であった。したがって, 3 の粉末が低温で黄色を示すのは, 蛍光が吸収の効果を凌駕したためであると考えられる。すなわち, 3 ではプロトン互変異性平衡の移動は起きているが, 色変化を支配しているのは, 平衡の移動ではなく蛍光強度の変化であることがわかった。

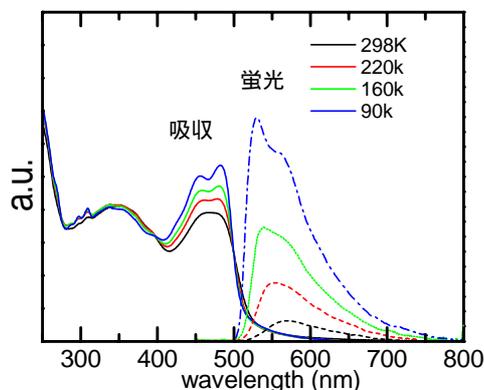
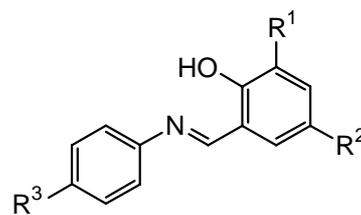


図 3 3 の結晶膜の吸収スペクトル(実線), 蛍光スペクトル(点線)

他のサーモクロミック SA 類である 4 と 5 の色変化も蛍光強度の変化に支配されていることがわかった。

ニトロサリチリデンアニリン類結晶のプロトン互変異性(第四章)

SA 類は孤立分子としては, *enol* 体が *cis-keto* 体よりもはるかに安定であり, 結晶中においても通常は, 平衡は *enol* 体に片寄っている。しかし, 分子間に水素結合が存在する場合には, それによって *cis-keto* 体が安定化されるために, 平衡は *cis-keto* 体に片寄る。これに対して, 筆者はニトロ置換体 6 の結晶中では, 分子間水素結合が存在しないにもかかわらず, *cis-keto* 体と *enol* 体がほぼ同程度の割合で存在していることを見出した。そこで, 今回, 7-9 について X 線結晶解析を行ったところ, いずれにおいても, 分子間水素結合が存在しないにもかかわらず *cis-keto* 体が約 30% も存在することがわかった。すなわち, これらのニトロ置換体の結晶においても *cis-keto* 体が著しく安定化されていることがわかった。



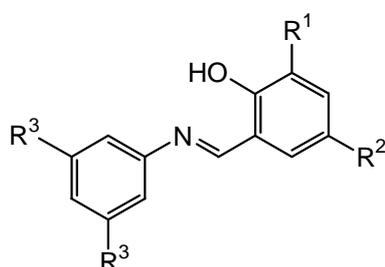
- 6 $R^1=NO_2, R^2=R^3=H$
- 7 $R^1=R^3=H, R^2=NO_2$
- 8 $R^1=H, R^2=NO_2, R^3=NEt_2$
- 9 $R^1=NO_2, R^2=H, R^3=NEt_2$

また, 結晶内に平衡が存在するにもかかわらず, *enol* 体と *cis-keto* 体の存在割合は温度を変えてもほとんど変化を示さなかった。これは温度の変化にともなって分子間相互作用が変化するため, *enol* 体と *cis-keto* 体の相対的安定性が変化するためであると考えられる。

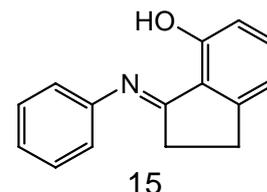
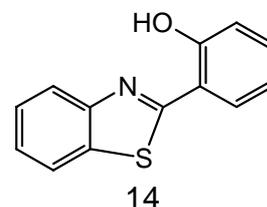
紫外可視吸収スペクトルから, DMSO 溶液中においても *enol* 体と *cis-keto* 体が混在していることがわかった。微結晶粉末の Kubelka-Munk スペクトルを測定したところ, DMSO 溶液のスペクトルとよく似た形状のスペクトルが得られた。このことは, これらの化合物の結晶中における互変異性平衡は, DMSO 中と同じような状態にあることを示しており, 結晶の中は DMSO 溶液中と同じように極性の大きい環境であると考えられる。このような極性の大きい結晶中では, 双極イオン構造の寄与の大きな *cis-keto* 体が, 結晶中の静電相互作用により安定化されることがわかった。

溶液中でのサリチリデンアニリン類のサーモクロミズム (第五章)

SA 類はこれまでサーモクロミズムは示さないとされていた。これに対して、筆者は修士課程で SA(1)は飽和炭化水素溶媒溶液中、低温でサーモクロミズムを示すことを見出した。すなわち、1の飽和炭化水素溶媒の紫外可視吸収スペクトルは、室温では enol 体に由来する吸収だけを示すのに対して、低温では *cis-keto* 体に由来する吸収を可視部に示した。このことは、プロトン互変異性平衡



- 10 R¹=*tert*-butyl, R²=R³=H
- 11 R¹=R²=*tert*-butyl, R³=H
- 12 R¹=H, R²=*tert*-butyl, R³=H
- 13 R¹=R²=H, R³=*tert*-butyl



[式(1)]が低温で *cis-keto* 体に片寄ったことを示している。この *cis-keto* 体の安定化は、低温で会合体が形成されることに起因すると考えられる。

筆者は、本研究において、いくつかのモデル化合物 (10-15) を合成して、それらの温度変化紫外可視吸収スペクトルを比較することにより、会合体が図 3 のような、*cis-keto* 体が結ばれた二量体であると推定した。この二量体では、N-Ph 結合の捻れた *cis-keto* 体が逆向きに向かい合い、分子間水素結合を形成している。2 つの分子のベンゼン環は、面と縁とが向かい合う形をとっている。このため、3 位に *tert*-ブチル基のような大きな置換基があると、それが向かいのベンゼン環とぶつかるので、二量体が形成されない(化合物 10, 11)。また、N-Ph 結合のねじれが制限され、分子全体が平面となっている化合物(14)では、隣接するベンゼン環どうしがぶつかってしまうために、二量体は形成できないと考えられる。この予想通り、10, 11, 14 においては *cis-keto* 体が観測されなかった。したがって、低温での会合体の構造は図 3 のような分子間水素結合により結ばれた二量体になっていると考えられる。また、二量体を形成すると、孤立分子と比較して enol 体と *cis-keto* 体のエネルギー差が減少することが量子力学計算からわかった。しかしながら、二量体形成だけでは enol 体と *cis-keto* 体のエネルギー差が逆転するまでには至らない。エネルギー差が逆転するほど *cis-keto* 体が安定化するには、二量体がさらに集まり、より高次の会合体を形成する必要があると考えられる。

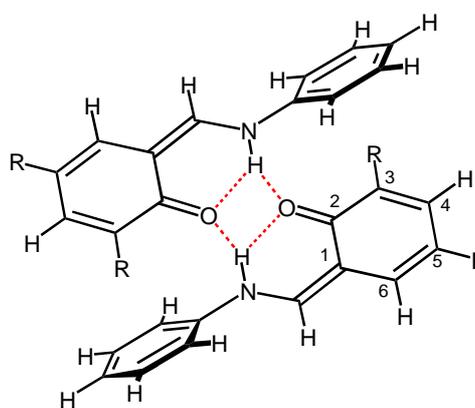


図 3 会合体の推定構造