

審 査 結 果 の 要 旨

論文提出者氏名 藤原 宗賢

本論文は、クロミズム（可逆的な色変化）を示す代表的な有機化合物群の一つであるサリチリデンアニリン(SA)類について、そのクロミズムの機構を解明したものである。全体は6章からなり、第1章では導入説明、第2～4章では結晶のサーモクロミズム、第5章では溶液のサーモクロミズムについて述べられ、第6章が結論となっている。

第1章では、SA類のサーモクロミズム（温度変化に伴う可逆的な色変化）およびフォトクロミズム（光による可逆的な色変化）について、これまでに知られている事実を簡潔にまとめるとともに、その機構についての従来説明を紹介している。そのうえで、従来受け入れられてきた説明が適用できない場合のあることを示し、本論文が一連の現象を統一的に説明する新しい考え方を提供するものであることを述べている。SA類のクロミズムは100年以上にわたって多くの研究が行われてきたテーマであり、本章はそれに対して独自の発想にもとづく新しい切り口を提示するものとなっている。

第2章では、フォトクロミックなSA類結晶がサーモクロミズムを示し、それがエノール体とケト体との間のプロトン互変異性平衡の移動に起因することが述べられている。従来、SA類結晶のフォトクロミズムとサーモクロミズムは排他的であって、ある結晶は両クロミズムのどちらか一方しか示さないとされてきたが、本章はそのような排他性は存在せず、フォトクロミックな結晶もサーモクロミックであることを、温度変化拡散反射スペクトル測定にもとづいて明確に示した。それとともに、すべてのSA類結晶はサーモクロミックであり、プロトン互変異性平衡はSA類結晶中ではつねに存在することが明らかになった。また、これまで黄色であると信じられていたエノール体はじつは無色であり、フォトクロミックなSA類の淡黄色はcis-ケト体によるものであることも示された。本章は、SA類のクロミズムについての従来定説を覆し、現象の正しい理解をもたらしたものとしよう。

第3章では、これまでによく知られている SA 類結晶のサーモクロミズムは、従来のようにプロトン互変異性平衡の移動に伴う光吸収の変化だけを考えたのでは説明できず、蛍光を考慮することによって初めて矛盾なく説明できることを述べている。従来、SA 類結晶のサーモクロミズムは、プロトン互変異性平衡の移動に伴う光吸収の変化によるものとされていた。ところが、実際に観測される色変化が光吸収の変化と明らかに矛盾する場合のあることを見いだした。拡散反射スペクトルと蛍光量子収率の温度変化から、SA 類結晶のサーモクロミズムは、従来サーモクロミックとされていた結晶では、光吸収ではなく蛍光に支配されていることが明らかになった。一方、フォトクロミックな SA 類結晶では、蛍光が弱く、その色変化は光吸収に支配されているが示された。この結果は、SA 類結晶のサーモクロミズムに関する従来の定説の誤りを正し、現象の本質を明らかにしたものと見える。

第4章では、ニトロ置換体結晶のプロトン互変異性について述べられている。SA 類は一般に孤立分子としてはエノール体が cis-ケト体よりもはるかに安定で、結晶中においても平衡は通常エノール体に片寄っている。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-ケト体が安定化されるため平衡は cis-ケト体に片寄る。これに対して、ニトロ置換体の結晶では、分子間水素結合がなくても cis-ケト体が著しく安定化されていることを X線結晶解析によって明らかにした。興味深いことに、エノール体と cis-ケト体の間に互変異性平衡が存在するにもかかわらず、その存在比が温度変化を示さないことがわかり、その原因は、温度の低下とともに分子間相互作用が増大し、両異性体の相対的安定性が変化することにあると論じられている。さらに、cis-ケト体の安定性は分子の置かれている環境により変化し、分子がたんに集まるだけでも安定化されるとの考え方を示している。この考え方は、ニトロサリチリデンアニリン類結晶に限らず、他の SA 類の結晶あるいは溶液中低温で cis-ケト体が安定化される現象にも適用できるものであり、プロトン互変異性を理解するための一般的な指針になりうるものである。

第5章では、溶液中の SA 類のサーモクロミズムについて述べられている。従来、SA 類は溶液中ではサーモクロミズムを示さないとされてきたが、飽和炭化水素溶媒中では一般にサーモクロミズムを示すことが本章によって明らかになった。すなわち、飽和炭化水素溶媒中では、互変異性平衡が、室温ではほぼ無色のエノール体に片寄っているのに対して、77 K では着色体である cis-ケト体に片寄ることを紫外可視吸収スペクトルから見出している。すなわち、温度の低下によって互変異性平衡の逆転が起こっている。これは、低温で会合体が形成され、そのなかで cis-ケト体が安定化されたものであるも

のと解釈された。いくつかのモデル化合物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、会合体は cis-ケト体 2 分子が分子間水素結合によって結ばれた二量体であると推定している。本章は、SA 類のサーモクロミズムに関する従来の定説を覆しただけでなく、プロトン互変異性平衡の逆転という一般的な課題に迫ろうとしている点からも注目に値する。

以上のように、本論文は、サリチリデンアニリン類のクロミズムについて、従来見過ごされていた新しい現象を発見し、それにもとづいてクロミズムの機構を統一的に理解する新しい枠組みを与えたものとして、高く評価できる。

なお、本論文中の第 2～5 章の一部は、原田潤氏および小川桂一郎氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。