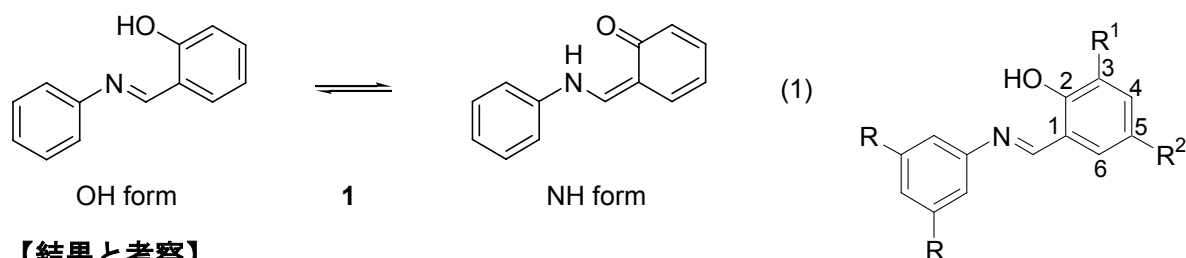


サリチリデンアニリン類のサーモクロミズム

(東大院総合) ○藤原宗賢・原田潤・小川桂一郎

【はじめに】

温度の変化に伴って可逆的に物質の色が変化する現象をサーモクロミズムという。サリチリデンアニリン類はサーモクロミズムを示す代表的な化合物として知られている。そのサーモクロミズムは、OH 体と NH 体との間の平衡[式(1)]が温度によって移動することが原因とされている。私たちは最近、サリチリデンアニリン類の飽和炭化水素溶液を冷却すると、NH 体の存在率が著しく増加することを見出し、NH 体の安定化には分子の会合が支配的な役割を果たしていることを明らかにした¹。今回、その会合体が分子間水素結合による二量体であることを示唆する結果を得たので報告する。



【結果と考察】

1. 現象の一般性

図 1 に 1 の飽和炭化水素溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。室温では OH 体由来の吸収帯($\lambda_{\max} = 338, 317, 300$, および 270 nm)だけを示すのに対して、温度を下げていくとスペクトルは著しく変化する。OH 体由来の吸収帯の吸収強度は減少し、NH 形由来の新たな吸収帯($\lambda_{\max} = 426$ および 313 nm)が出現する。この吸収スペクトルの変化は可逆的である。

このことは、プロトン互変異性平衡(式 1)が低温で NH 体に偏ったことを示している。つまり、室温では NH 体は OH 体よりも不安定であるが、低温では逆に OH 体よりも安定に存在する。

同様のスペクトル変化が、他のいくつかのサリチリデンアニリン類でも観測され、サリチリデンアニリン類の溶液のサーモクロミズムはきわめて一般的な現象であることがわかった。

上記の結果は、低温で分子が会合体を形成して、それによって NH 体が安定化されていることを示唆している。

2. 会合体形成の証拠

会合が起こっている証拠としては、つぎの 2 つの事実を挙げることができる。

第 1 に、NH 体に帰属される吸収帯の検出できる温度が、濃度に依存することである。すなわち、NH 形由来する $\lambda_{\max} = 426 \text{ nm}$ の吸収帯は、低濃度の試料($3.7 \times 10^{-5} \text{ M}$, 光路長 10 mm)では 139 K で

- 1: $R=R^1=R^2=H$
- 2: $R=H, R^1=R^2=t\text{-Bu}$
- 3: $R=t\text{-Bu}, R^1=R^2=H$
- 4: $R=H, R^1=H, R^2=t\text{-Bu}$
- 5: $R=H, R^1=t\text{-Bu}, R^2=H$

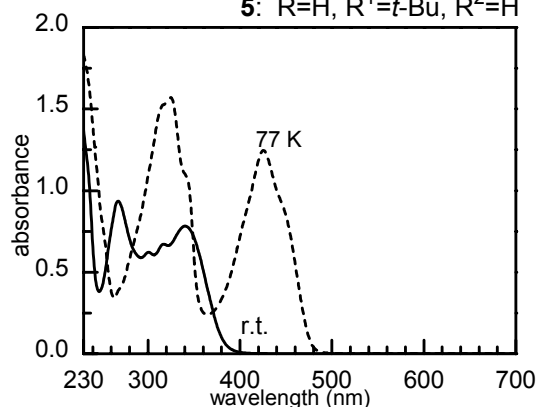


図 1 1 のイソペンタン:メチルシクロヘキサン =3:1 溶液中の吸収スペクトル, $c=7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$

出現したのに対して、本来ならば同一吸光度を示すはずの高濃度の試料 (3.7×10^{-4} M, 光路長 1 mm) では 146 K に出現した。つまり, NH 形の出現温度は, 濃度が高いほど高い。

第 2 に, *t*-ブチル基を 2 個有する化合物 **2** のスペクトルは, 低温にしても変化しない。つまり, 297 K から 77 K までの温度範囲で, **2** は OH 体としてのみ存在する。これは, *t*-ブチル基のかさ高さのために会合が阻害された結果として説明できる。

3. 会合体の構造

t-ブチル基を有していても, 置換位置によっては, スペクトルが温度変化を示すことを見出した。たとえば, アニリン側のベンゼン環に *t*-ブチル基が 2 個置換した **3** では低温にすると, NH 体が出現した。また, アルデヒド側のベンゼン環の 5 位だけに *t*-ブチル基が置換した **4** でも, NH 体が出現した[図 2-(a)]。しかし, 3 位に *t*-ブチル基が置換した **5** では, NH 体の吸収帯は認められなかった[図 2-(b)]。

以上の結果は, 会合体が分子間水素結合による二量体[図 3]であると考えれば矛盾なく説明できる。この二量体では, N-Ph 結合の捻れた NH 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 位に大きな置換基がある場合には, 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。しかし, 置換位置が 5 位, あるいは, アニリン側のベンゼン環であれば, 二量体は形成される。

会合体が上記のような構造をしていることは, ベンゼン環のねじれを抑制した **6**, **7** について調べることで, さらに確かなものとなった。すなわち, N-Ph 結合のねじれを抑制した **6** では NH 体が出現しなかったのに対して, C-Ph 結合のねじれを抑制した **7** では NH 体が出現した。

NH 体がこのような二量体を形成することによって著しく安定化されることは, 分子軌道計算からも支持された。

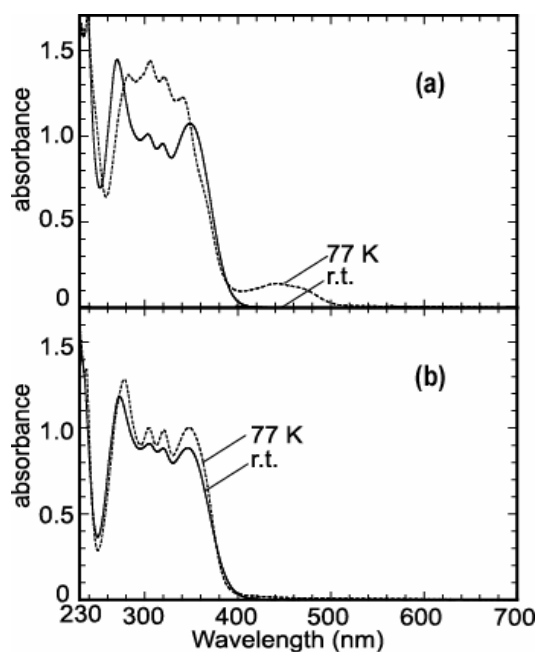


図 2 (a) **4** および (b) **5** のイソペンタン・メチルシクロヘキサン(3:1)溶液の紫外可視吸収スペクトル, (a), (b)の濃度 $c=7.5 \times 10^{-5}$ M

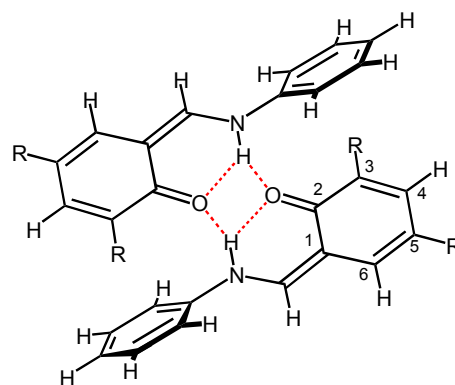
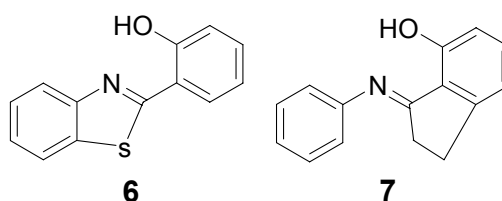


図 3 サリチリデンアニリン二量体の構造



¹ K. Ogawa, J. Harada, T. Fujiwara, and S. Yoshida, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3425 (2001).
K. Ogawa and J. Harada, *J. Mol. Struct.* **647**, 211 (2003).