慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	サリチリデンアニリン水和物結晶の脱水和転移に伴う色変化機構の解明
Sub Title	Keto-enol tautomerization of a N-salicylideneaniline derivative via a dehydration phase transition
Author	杉山, 晴紀(Sugiyama, Haruki)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	サリチリデンアニリン（SA）は結晶相において、enol（黄色） - keto（橙色）互変異性体として存在している。この互変異性平衡は分子配座に関係し、非平面型分子を含むSA結晶は（enol体の割合が多く）黄色、平面型分子を含むSA結晶は（keto体の割合が多く）橙色である場合が多い。すなわち、SA結晶は外部刺激による結晶相転移に伴って色変化を示す可能性があり、これは機能性材料として注目を集める"ソフトクリスタル"としての側面を持つ。 新規SA誘導体[(E)-3-((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-ol](1)を合成し、再結晶により得られた黄色結晶(1H)の結晶構造を決定した。1Hは一水和物であり、水分子はSA分子のフェノール基と水素結合(R44(8))を形成していた。差電子密度から水素位置を決定したところ、SA分子はenol体として存在していた。フェノール基のC-O結合距離とイミン基のN=C結合距離は、それぞれ1.353(1) Åおよび1.290(1) Åであり、これらの値も分子がenol体であることを支持している。 一方、1Hは60℃での加熱により、無水相(1A)と脱水和転移し、黄色から赤色への色変化を示した。差電子密度から水素位置を決定すると、驚くべきことにSA分子はketo体で存在しており、C-O結合およびN=C結合の距離はそれぞれ1.287(2)および1.355(2) Åへ変化していた。脱水和前後で分子配座は、非平面型（芳香環間の二面角φ = 48.51(6)°, 1H）から、平面型（φ = 16.12(6) °, 1A）へ変化していた。つまり、脱水和転移により分子配座が大きく変化し、enol体からketo体への互変異性平衡の移動し、黄色から赤色へと結晶色が変化したと考えられる。 enol体およびketo体で報告されたSA誘導体結晶は多数あるが、本研究の様に結晶相転移により互変異性平衡が大きく移動した例は少ない。これは、１のenol体とketo体の安定性に差がなく、そのために分子構造変化が化学平衡に大きく影響したと考えられる。 N-Salicylideneaniline (SA) molecules exist in the enol (yellow)-keto (orange) tautomer in the crystalline phase. The tautomeric equilibrium is related to the molecular conformations. SA crystals containing non-planar molecules are colored yellow. On the other hand, SA crystals containing planar molecules are colored orange. Therefore, SA crystals potentially exhibit color changes upon phase transitions induced by external stimuli. These crystals are called "soft crystals" and have been attracting attention as novel functional materials. A novel SA derivative [(E)-3-((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-ol] (1) was synthesized and obtained as yellow crystals (1H) by recrystallization. By X-ray crystal structure analysis, the crystal structure of 1H was determined. 1H is monohydrate crystal and contained one water molecule that formed a hydrogen bond (R44(8)) with the phenol group of the SA molecule. The hydrogen positions were determined from the difference density map, and SA molecules are in the enol form. The distance of the C-O bond of the phenol group and the N=C bond of the imine group are 1.353(1) Å and 1.290(1) Å, respectively, which values support that the molecule is in the enol form. Upon heating at 60°C, 1H dehydrated to an anhydrous phase (1A) with a color change from yellow to red. The hydrogen positions were determined from the difference density map. Surprisingly, the SA molecules exist in the keto form with the C-O and N=C bond distances of 1.287(2) and 1.355(2) Å, respectively. Through the dehydration phase transition, the molecular conformation changed from non-planar (dihedral angle between aromatic rings φ = 48.51(6)°, 1H) to planar (φ = 16.12(6)°, 1A). Thus, tautomeric equilibrium shift from enol to keto was occurred by a significant change in the molecular conformation, and the crystal color changed from yellow to red.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200172

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2021 年 1 月 20 日

2020 年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

研究代表者	所属	文学部	職名	助教（有期）（自然科学）	補助額	300 （A） 千円
	氏名	杉山 晴紀	氏名 （英語）	Haruki Sugiyama		

研究課題（日本語）

サリチリデンアニリン水和物結晶の脱水和転移に伴う色変化機構の解明

研究課題（英訳）

Keto-enol tautomerization of a N-salicylideneaniline derivative via a dehydration phase transition

１．研究成果実績の概要

サリチリデンアニリン（SA）は結晶相において、enol（黄色）ーketo（橙色）互変異性体として存在している。この互変異性平衡は分子配座に関係し、非平面型分子を含む SA 結晶は（enol 体の割合が多く）黄色、平面型分子を含む SA 結晶は（keto 体の割合が多く）橙色である場合が多い。すなわち、SA 結晶は外部刺激による結晶相転移に伴って色変化を示す可能性があり、これは機能性材料として注目を集める“ソフトクリスタル”としての側面を持つ。
新規 SA 誘導体[(E)-3-((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-ol](1)を合成し、再結晶により得られた黄色結晶(1H)の結晶構造を決定した。1H は一水和物であり、水分子は SA 分子のフェノール基と水素結合(R44(8))を形成していた。差電子密度から水素位置を決定したところ、SA 分子は enol 体として存在していた。フェノール基の C-O 結合距離とイミン基の N=C 結合距離は、それぞれ 1.353(1) Å および 1.290(1) Å であり、これらの値も分子が enol 体であることを支持している。
一方、1H は 60℃での加熱により、無水相(1A)と脱水和転移し、黄色から赤色への色変化を示した。差電子密度から水素位置を決定すると、驚くべきことに SA 分子は keto 体で存在しており、C-O 結合および N=C 結合の距離はそれぞれ 1.287(2)および 1.355(2) Å へ変化していた。脱水和前後で分子配座は、非平面型（芳香環間の二面角 ϕ ＝ 48.51(6)°，1H）から、平面型（ϕ ＝ 16.12(6)°，1A）へ変化していた。つまり、脱水和転移により分子配座が大きく変化し、enol 体から keto 体への互変異性平衡の移動し、黄色から赤色へと結晶色が変化したと考えられる。
enol 体および keto 体で報告された SA 誘導体結晶は多数あるが、本研究の様に結晶相転移により互変異性平衡が大きく移動した例は少ない。これは、1の enol 体と keto 体の安定性に差がなく、そのために分子構造変化が化学平衡に大きく影響したと考えられる。

２．研究成果実績の概要（英訳）

N-Salicylideneaniline (SA) molecules exist in the enol (yellow)-keto (orange) tautomer in the crystalline phase. The tautomeric equilibrium is related to the molecular conformations. SA crystals containing non-planar molecules are colored yellow. On the other hand, SA crystals containing planar molecules are colored orange. Therefore, SA crystals potentially exhibit color changes upon phase transitions induced by external stimuli. These crystals are called ″soft crystals″ and have been attracting attention as novel functional materials.
A novel SA derivative [(E)-3-((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-ol] (1) was synthesized and obtained as yellow crystals (1H) by recrystallization. By X-ray crystal structure analysis, the crystal structure of 1H was determined. 1H is monohydrate crystal and contained one water molecule that formed a hydrogen bond (R44(8)) with the phenol group of the SA molecule. The hydrogen positions were determined from the difference density map, and SA molecules are in the enol form. The distance of the C-O bond of the phenol group and the N=C bond of the imine group are 1.353(1) Å and 1.290(1) Å, respectively, which values support that the molecule is in the enol form.
Upon heating at 60° C, 1H dehydrated to an anhydrous phase (1A) with a color change from yellow to red. The hydrogen positions were determined from the difference density map. Surprisingly, the SA molecules exist in the keto form with the C-O and N=C bond distances of 1.287(2) and 1.355(2) Å, respectively. Through the dehydration phase transition, the molecular conformation changed from non-planar (dihedral angle between aromatic rings ϕ = 48.51(6)°, 1H) to planar (ϕ = 16.12(6)°, 1A). Thus, tautomeric equilibrium shift from enol to keto was occurred by a significant change in the molecular conformation, and the crystal color changed from yellow to red.

３．本研究課題に関する発表

発表者氏名 （著者・講演者）	発表課題名 （著書名・演題）	発表学術誌名 （著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月 （著書発行年月・講演年月）