

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Structure-Property Relationship of Multi-Chromic Metal Complexes with N-Salicylideneaminopyridine Ligands
著者(和文)	杉山晴紀
Author(English)	Haruki Sugiyama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10934号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:植草 秀裕,安藤 慎治,小松 隆之,浅井 茂雄,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10934号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	杉山 晴紀		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	植草 秀裕	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Structure-Property Relationship of Multi-Chromic Metal Complexes with *N*-Salicylideneaminopyridine Ligands」と題して七章より成り立っている。

第一章「General Introduction」では、本研究の背景として初めに、外部刺激による可逆的な色変化現象であるクロミズムについて紹介した後、有機クロミック化合物の一つであるサリチリデンアニリン(SA)が、ホトクロミズムとサーモクロミズムという、2つの結晶構造と関係したクロミズムを持つ特徴について述べている。章の最後では、サリチリデンアニリン誘導体を配位子とした金属錯体を合成し、配位子部分の色変化に加え金属錯体の柔軟な構造変化に起因する色変化を組み合わせた、ハイブリッドなクロミック物質の創成を研究目的として述べている。

第二章「Relationship Between Crystal Structures and Photochromic Properties of *N*-Salicylideneaminopyridine Derivatives」では、ピリジン環を持つ SA 誘導体、サリチリデンアミノピリジン(SAP)を新しく合成し、ホトクロミズム物性と結晶構造の関係について議論している。置換基の異なる SAP 誘導体に加え、分子間相互作用を利用した共結晶を複数合成し、それらの結晶構造決定および拡散反射スペクトルによるホトクロミズム物性の調査を行っている。得られた結果を吟味したところ、SAP 分子の二面角が大きく、また結晶中の自由空間が大きい場合にホトクロミズムが発現することを発見し、分子構造及び結晶構造のいずれもホトクロミズムとの相関があると結論付けている。

第三章「Chromic Metal Complexes Salt Formation with Acidic *N*-Salicylideneaniline Derivatives」では、SA 誘導体を対アニオンとした金属錯体塩を合成し、錯体の d-d 遷移吸収の影響を受けた新規なクロミズム色調について議論を行っている。強酸性であるスルホ基を持った SA スルホン酸を新たに設計し、中心金属の異なるいくつかのヘキサアqua金属カチオンとの塩結晶を合成された。中心金属の種類に応じた d-d 遷移吸収を加えることで、緑色などの SA 結晶では見られない新規なクロミック色調が発現させることに成功した。

第四章「Chromic Property of Metal Complexes of *N*-Salicylideneaminopyridine Derivatives」では、SAP 誘導体が直接配位した金属錯体について、配位形態の違いに応じたホトクロミズム物性の違いについて、議論している。第四章では、四面体形と八面体形の SAP 配位錯体をそれぞれ合成され、そのホトクロミズム物性と結晶構造について調査が行われている。特に、八面体ニッケル錯体は、緑色から赤色へのホトクロミズム、紫色から緑色へのサーモクロミズムの二つの SA 誘導体結晶には見られない色のクロミズムを示すことを見出した。また、固体拡散反射スペクトルの測定により、結晶色変化は SAP 配位子の光吸収と金属錯体の光吸収の組み合わせで説明できることに言及している。

第五章「Structure-Property Relationships of a Metal Complex which Shows Photochromism, Thermochromism, and Mechanochromism」では、ホトクロミズムとサーモクロミズムに加え、3つ目の色変化である摩擦によるメカノクロミズムを示す SAP 配位コバルト金属錯体について、その色変化機構に注目して議論している。本研究の難点は、摩擦後に非晶質となり、結晶構造解析による錯体構造の決定が望めないことにあった。そこで、XAFS や ESR などの分光学的な測定と、理論計算を組み合わせ、摩擦後の錯体構造に迫った。その結果、メカノクロミズムは、摩擦に起因する錯体構造の歪みが原因であることを突き止めた。

第六章「Property Switching Induced by Solid-State Chemical Reaction of Chromic Nickel(II) Complex」では、二量化反応による錯体構造の変化に利用したホトクロミズム色がスイッチするクロミック錯体について議論している。メタノールが配位したクロミック錯体は加熱により固相二量化反応を起こす。ここでは、反応前後の結晶構造を解析することで、固相二量化反応の詳細な反応機構に言及している。また、二量化反応の前後で金属錯体の d-d 吸収帯がシフトし、それに伴ってホトクロミズム色が変化したことを発見した。

第七章「General Conclusion」では、本論文を総括し、SA 誘導体である SAP が配位した金属錯体は、配位子部分でのホトクロミズムおよびサーモクロミズムに加え、金属錯体の柔軟な構造変化に伴う色調変化を取り入れ、多様な色調変化現象を可能となることを明らかにしている。また、上記のようなクロミック金属錯体は、そのクロミズムの色変化機構の違いから有機-無機ハイブリッド型のクロミック錯体と呼べ、新しいセンシング材料やスイッチング材料としての応用が期待されると言及されている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物質科学 専攻
Department of
学生氏名： 杉山 晴紀
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 植草秀裕
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this dissertation, I focused on the organic-inorganic hybrid type of chromic metal complexes including organic chromic compounds, SA derivatives, whose chromic properties depended on the molecular conformation. These chromic complex systems introduced much attractive phenomena such as multi-chromism which has great potential in applications as multi-sensing devices or multi-responsive materials.

In Chapter 1, I described the general information about photochromic materials, *N*-salicylideneaniline and the purpose of this study as 'to synthesize and reveal the property of organic-inorganic hybrid chromic metal complexes by applying SA derivative as ligands'.

In Chapter 2, the relationship between photochromic property and several structural key factors was investigated for *N*-salicylideneaminopyridine (SAP) derivatives. It was revealed that their photochromic properties related to not only molecular conformations but also crystal packing filling. In Chapter 3, chromic metal complex salts were synthesized by using *N*-salicylideneaminobenzenesulfonic acid derivatives (SABS) as counter ions. This study indicated that SA-based chromisms were easily modified by salt formations with various metal complexes.

In Chapter 4, the three kinds of chromic metal complexes were successfully synthesized using SAP derivatives as ligands. Each complex crystals presented new colored SA-based chromisms. These color tones were demonstrated by a combination of the chromic color change of SAP ligands and d-d transition in the central metal ion.

In Chapter 5, a multi-chromic metal complex was successfully synthesized and demonstrated their chromism reactions. The multi-chromic complex showed photo-, thermo-, and mechano-chromism. Photo- and thermos-chromism were ascribed by a combination of SAP-based chromisms and d-d transition. Moreover, the mechanochromism was attributed to the coordination geometry distortion change.

In Chapter 6, a chromic color tone was switched by dimerization reaction in the solid state for the chromic nickel(II) complex due to the change of d-d transition energy.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).