

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	杉山 晴紀	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	植草秀裕		准教授	沖本洋一	准教授
	審査員	安藤慎治		教授		
		小松隆之		教授		
	浅井茂雄		准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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調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という特徴について述べている。最後に、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、新規なクロミズム色調変化を示す有機-無機ハイブリット型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、X線結晶構造解析による結晶構造の決定と拡散反射スペクトルによるホトクロミズム物性の確認を行っている。SAP分子の二面角が大きく、また結晶中の自由空間( $V_{free}$ )が大きい場合にホトクロミズムが発現することを明らかにし、分子構造及び結晶構造の両者がホトクロミズム物性に関係することを述べている。

第三章「Chromic Metal Complexes Salt Formation with Acidic *N*-Salicylideneaniline Derivatives」では、SA 誘導体を対イ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、中心金属の異なる複数のヘキサアqua金属カチオンとの塩結晶を合成した。得られた結晶は、中心金属の種類に応じた d-d 遷移吸収を持ち、緑色など新規なクロミック色調が発現したことについて述べている。

第四章「Chromic Property of Metal Complexes of *N*-Salicylideneaminopyridine Derivatives」では、SAP 誘導体が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色調について、議論を行っている。四面体形と八面体形の SAP 配位錯体をそれぞれ合成し、そのホトクロミズム物性と結晶構造を明らかにしている。SAP 配位ニッケル八面体錯体は、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という、新規なクロミズム色調を示すことを見出し、固体拡散反射スペクトルの比較から、これらの色調が SAP 配位子の吸収帯と金属錯体の吸収帯の組み合わせとして説明できることを明らかにしている。

第五章「Structure-Property Relationships of a Metal Complex which Shows Photochromism, Thermo-chromism, and Mechanochromism」では、ホトクロミズムとサーモクロミズムに加え、摩擦によるメカノクロミズムを示す SAP 配位コバルト錯体について議論している。この錯体は摩擦により非晶質となり、X線結晶構造解析による構造決定が不可能であったが、XAFS や ESR などの分光測定と、DFT 理論計算を組み合わせ、メカノクロミズムが錯体構造の歪みに起因することを解明している。

第六章「Property Switching Induced by Solid-State Chemical Reaction of Chromic Nickel(II) Complex」では、化学反応による錯体構造の変化に起因し、ホトクロミズム色調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 SAP 配位ニッケル錯体が、加熱により結晶相二量化反応を起こすことを見出し、反応前後の結晶構造解析から、詳細な二量化反応機構を明らかにしている。二量化反応の前後で錯体の d-d 吸収帯はシフトし、それに伴ってホトクロミズム色調が変化することを明らかにしている。

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、多様なクロミズムを示すことが可能であることを述べている。さらに、このような有機-無機ハイブリット型のクロミック錯体は、多彩な刺激に反応する新しいセンサー材料としての応用が期待されると結論している。この成果は理學上貢献するところが大きく、博士(理學)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。